



**HAL**  
open science

# Approche expérimentale et théorique de l'inhibition de corrosion de surfaces métalliques

Pauline Cornette

► **To cite this version:**

Pauline Cornette. Approche expérimentale et théorique de l'inhibition de corrosion de surfaces métalliques. Matériaux. Université de recherche Paris-Sciences-et-Lettres, 2018. Français. NNT : . tel-01903566

**HAL Id: tel-01903566**

**<https://hal.science/tel-01903566v1>**

Submitted on 24 Oct 2018

**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.

# THÈSE DE DOCTORAT

de l'Université de recherche Paris Sciences et Lettres  
PSL Research University

Préparée à Chimie ParisTech

## Approche expérimentale et théorique de l'inhibition de corrosion de surfaces métalliques : Cas des alliages aluminium/cuivre

**Ecole doctorale n°388**

Chimie Physique et Chimie Analytique de Paris Centre

**Spécialité** : Physico-Chimie

**Soutenu par Pauline CORNETTE**  
le 23 mars 2018

Dirigée par **Dominique COSTA**

### COMPOSITION DU JURY :

Mme. DUFAURE Corinne  
CIRIMAT, Rapporteur

M. THIERRY Dominique  
Institut de la Corrosion, Rapporteur

Mme. PRADIER Claire-Marie  
LRS, Présidente du jury

M. PAUL Jean-François  
UCCS, Membre du jury

Mme. HEMERYCK Anne  
LAAS, Membre du jury

M. MARCUS Philippe  
IRCP, Encadrant





« La théorie, c'est quand on sait tout et que rien ne fonctionne.  
La pratique, c'est quand tout fonctionne et que personne ne sait pourquoi.  
Ici, nous avons réuni théorie et pratique ... »

---

---

ALBERT EINSTEIN



## Remerciements

Cette thèse a été réalisée dans l'équipe PCS (Physico Chimie des Surfaces) du laboratoire IRCP (Institut de Recherche de Chimie Paris) à Chimie Paristech.

*Je tiens tout d'abord à remercier ma directrice de thèse, Dominique Costa, pour m'avoir proposé cette aventure et avoir dirigé ces travaux. Ces remarques toujours constructives m'ont permis d'évoluer au cours de ces trois années et son soutien est d'un réel réconfort dans les périodes de doutes.*

Je remercie également Philippe Marcus pour *m'avoir accueilli au sein de l'équipe et avoir également encadré ce travail. Ses nombreux conseils scientifiques ont grandement amélioré la qualité de ce manuscrit.*

Mes remerciements vont aussi aux membres du jury pour avoir accepté d'évaluer ce travail, à Mme. Dufaure et M. Thierry pour avoir accepté d'être mes rapporteurs, à Mme Pradier pour avoir présidé ce jury, et à M. Paul et Mme Hemeryck pour avoir été mes examinateurs.

Je remercie très chaleureusement Antoine Seyeux, Sandrine Zanna et Dimitri Mercier, pour leur relecture du manuscrit et les nombreuses discussions que nous avons pu avoir sur mes résultats. Leur gentillesse et leur expertise ont permis de mener les expériences de manière efficace. Je remercie également Lorena Klein pour m'avoir formée aux techniques d'électrochimie et de recuit, sa bonne humeur et son franc-parler resteront dans ma mémoire.

Je voudrais également remercier l'ensemble des personnes du groupe PCS et de l'école en règle générale que j'ai pu côtoyer. *En particulier, les personnels d'accueil, d'entretien, et les membres de la plateforme de chimie inorganique qui m'ont accueilli chaleureusement et qui participe à la bonne ambiance régnant dans l'école.*

Mes remerciements vont également aux membres de Laboratoire de Réactivité de Surface qui *m'ont accueilli depuis quelques mois et qui suivent amusés les dernières péripéties de cette thèse.*

Je remercie mes collègues, doctorants et post-doctorants, passé et présent, dont certains sont devenus des amis : Anne-Ilham, Mohamed, Eléa, Elise, Alexandre, Emna, Hu, Luis, Marion, Rémi, Shadi, Suzanna, Marie, Zuocheng, Marie-Laure, Mattic, Franscesco, Miquele, Svetlana ... *et enfin tous ceux que je n'ai pas encore eu le temps de connaître.* Merci pour les bons moments passés au laboratoire et en dehors, *que ce soit au midi sushi ou autour d'un verre. Un grand merci en particulier au trio-fumeur qui se reconnaîtront !*

Je remercie aussi ma famille et mes amis qui m'ont toujours encouragée et soutenue sans jamais douter du fait que j'arriverai au bout. Finalement, merci à Jérôme pour m'avoir supportée et encouragée, en particulier dans ces derniers mois, je pense que tu es maintenant capable *d'expliquer mon sujet de thèse avec quasi la même précision que moi !*

Merci !



# Table des matières

<b>Introduction générale</b> .....	1
<b>Chapitre I : Contexte, objectifs et moyens de l'étude</b> .....	5
1. Contexte de l'étude.....	5
1.1 L'aluminium et ses alliages : avantages et applications.....	5
1.1.1 Généralité sur l'aluminium.....	5
1.1.2 Les alliages d'aluminium .....	6
1.2. La corrosion de l'aluminium .....	7
1.2.1 Origine de la résistance naturelle à la corrosion de l'aluminium .....	7
1.2.2 Les différentes formes de corrosion de l'aluminium .....	9
1.3 Protection contre la corrosion de l'aluminium.....	12
2. Notion de chimie quantique .....	14
2.1 Méthode Hartree-Fock .....	16
2.2 Approche de la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT) .....	20
2.2.1 Théorèmes de Hohenberg-Kohn et équation de Kohn-Sham.....	21
2.2.2 Approximation de l'énergie d'échange et de corrélation .....	24
2.2.3 Prise en compte des interactions de type van der Waals.....	25
2.3 Application de la DFT aux systèmes périodiques .....	27
2.3.1 Notion de périodicité.....	27
2.3.2 Structure périodique et DFT.....	28
2.3.3 Base d'ondes planes .....	30
2.3.4 Pseudopotentiels.....	31
2.4 Utilisation du code VASP .....	32
2.4.1 Optimisation de géométrie .....	33
2.4.2 Dynamique moléculaire .....	35
3. Méthodes expérimentales .....	36
3.1 Techniques de caractérisation chimique de surface .....	37

3.1.1 Spectroscopie de photoélectrons induits par rayon X ou XPS.....	37
3.1.2 Spectrométrie de masse d'ions secondaires à temps de vol ou ToF-SIMS.....	45
3.2 Techniques de caractérisation morphologique .....	50
3.2.1 Microscope optique numérique .....	50
3.2.2 Microscope électronique à balayage ou MEB.....	50
3.2.3 Microscopie à force atomique ou AFM .....	51
3.3 Techniques de caractérisation électrochimique.....	53
4. Conclusion.....	55
<b>Chapitre II : Etude théorique de l'aluminium et ses alliages.....</b>	<b>57</b>
1. Aluminium métal : mise au point des conditions de calcul.....	58
1.1 Atome isolé .....	58
1.2 Cristal massif d'aluminium .....	60
1.2.1 Paramètres de calcul.....	60
1.2.2 Propriétés du cristal massif .....	62
1.3 Surface d'aluminium (111) .....	64
1.3.1 Choix du modèle de la surface d'aluminium .....	64
1.3.2 Construction du modèle .....	66
1.3.3 Propriétés de la surface d'aluminium.....	73
1.3.4 Conclusion.....	75
2. Alliage Aluminium/Cuivre.....	75
2.1 Etat de l'art et position du problème .....	75
2.2 Etude du cuivre.....	78
2.3 Le cuivre comme élément d'addition dans l'aluminium.....	79
2.3.1 Validation des modèles. ....	79
2.3.2 Etude énergétique et stabilité .....	79
2.4 Ségrégation de surface.....	83
2.4.1 Ségrégation de cuivre en surface de l'aluminium (111).....	85
2.4.2 Ségrégation du cuivre en zone de Guinier-Preston .....	96
2.5 Surface Al <sub>2</sub> Cu.....	97

2.5.1 Cristal massif de $\theta$ -Al <sub>2</sub> Cu.....	98
2.5.2 Surface de $\theta$ -Al <sub>2</sub> Cu.....	99
3. Surfaces recouvertes d'un film passif.....	101
3.1 Etat de l'art sur les modèles d'oxydes d'aluminium supportés par l'aluminium.....	101
3.1.1 Elaboration d'un film d'oxyde.....	101
3.1.2 Propriétés et réactivité d'un film d'oxyde d'aluminium.....	103
3.2 Ségrégation du cuivre de l'alliage sous l'oxyde.....	104
3.2.1 Ségrégation du cuivre à l'interface alliage/oxyde.....	104
3.2.2 Ségrégation en zones de Guinier-Preston.....	114
3.3 Oxyde d'aluminium supporté par la surface $\theta$ -Al <sub>2</sub> Cu.....	117
3.4 Réactivité vis-à-vis de la molécule d'oxygène.....	122
4. Discussion et conclusion.....	124
Points clés du chapitre.....	126

**Chapitre III : Influence des lacunes d'oxygène sur les mécanismes d'initiation de la corrosion.....**

1. Etat de l'art sur la corrosion de l'aluminium.....	128
2. Etude de l'insertion de lacunes dans un film passif.....	132
2.1 Modèles d'étude.....	132
2.2 Propriétés des surfaces.....	134
2.2.1 Propriétés énergétiques et thermodynamiques.....	134
2.2.2 Analyse des charges et des distances.....	137
2.2.3 Propriétés électroniques.....	144
2.3 Réactivité vis-à-vis de de la réduction du dioxygène.....	148
3. Etude de l'insertion de chlorure au sein du film passif.....	150
3.1 Modèles d'étude.....	150
3.2 Propriétés des surfaces.....	151
3.2.1 Propriétés énergétiques et thermodynamiques.....	151
3.2.2 Propriétés électroniques.....	161
4. Conclusion.....	167
Points clés du chapitre.....	169

<b>Chapitre IV : Etude théorique de l'inhibition de la corrosion</b> .....	171
1. Etat de l'art sur les inhibiteurs de corrosion.....	172
2. Adsorption des acides carboxyliques linéaires sur une surface $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /Al.....	175
3. Caractérisation des propriétés des monocouches autoassemblées sur une surface $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /Al. ....	182
3.1 Analyse des charges de l'oxyde .....	182
3.2 Propriétés électroniques .....	183
3.3 Réactivité vis-à-vis de la réduction de O <sub>2</sub> .....	185
4. Retour sur les défauts dans l'oxyde.....	187
5. Conclusion.....	188
Points clés du chapitre.....	190

<b>Chapitre V : Caractérisation de l'adsorption d'acides carboxyliques sur les surfaces d'aluminium et d'alliage Al/Cu par XPS et ToF-SIMS</b> .....	191
1. Préparation des échantillons.....	192
2. Caractérisation de l'adsorption sur l'aluminium pur.....	193
2.1 Caractérisation chimique des surfaces d'aluminium par ToF-SIMS .....	194
2.1.1 Spectres de masses des surfaces d'aluminium pur.....	195
2.1.2 Analyse en profondeur des surfaces d'aluminium pur.....	201
2.2 Caractérisation chimique des surfaces d'aluminium pur par XPS.....	205
2.2.1 Caractérisation de la surface après polissage .....	206
2.2.2 Caractérisation de la surface après immersion dans le solvant. ....	211
2.2.3 Caractérisation de la surface après immersion dans une solution d'éthanol contenant les inhibiteurs potentiels .....	212
3. Caractérisation de l'adsorption sur l'alliage aluminium/cuivre .....	219
3.1 Caractérisation morphologique des surfaces d'aluminium/cuivre polis par MEB... 219	
3.2 Caractérisation chimique des surfaces d'aluminium/cuivre par ToF-SIMS. ....	220
3.2.1 Composition de la couche carbonée et calcul des épaisseurs d'oxydes .....	220
3.2.2 Localisation des molécules inhibitrices par rapport aux intermétalliques. ....	229
3.3 Caractérisation chimique des surfaces d'aluminium/cuivre par XPS. ....	235
3.3.1 Composition de la surface de l'alliage aluminium/cuivre.....	235
3.3.2 Calcul des épaisseurs équivalentes.....	239

3.3.3 Caractérisation de l'alliage sous la couche d'oxyde. ....	242
3.3.4 Caractérisation de la couche d'oxyde.....	244
4. Conclusion.....	248
Points clés du chapitre.....	250
<b>Chapitre VI : Influence d'une monocouche d'acides carboxyliques sur la corrosion des surfaces d'aluminium et d'aluminium-cuivre en milieu chloruré. ....</b>	<b>251</b>
1. Mécanisme de corrosion de l'aluminium et ses alliages. ....	252
2. Mesures électrochimiques de la tenue à la corrosion des surfaces. ....	256
2.1 Influence de la monocouche d'acide carboxylique sur la surface d'aluminium pur. ....	256
2.1.1 Suivi du potentiel libre de corrosion de l'aluminium.....	256
2.1.2 Courbe de polarisation de l'aluminium. ....	259
2.2 Influence de la monocouche d'acide carboxylique sur la surface de l'alliage. ....	267
3. Etude XPS d'un échantillon immergé en milieu chloruré.....	273
4. Conclusion.....	276
Points clés du chapitre.....	278
<b>Conclusion générale</b> .....	<b>279</b>
<b>Références bibliographiques</b> .....	<b>286</b>
<b>Annexe I</b> : Complément pour l'étude DFT .....	<b>308</b>
<b>Annexe II</b> : Complément pour l'étude XPS .....	<b>313</b>
<b>Annexe III</b> : Articles.....	<b>321</b>



# Introduction générale

La corrosion des surfaces métalliques est un processus physico-chimique fondamental. Cependant, les dommages liés à ce processus ont d'énormes impacts économiques et environnementaux. La corrosion coûte à elle-seule plus de 2% du produit brut mondial et elle était estimée en France en 2002 à plus d'un euro par jour et par personne<sup>1</sup>. Ce problème affecte tous les secteurs d'activité. La maîtrise de la corrosion des métaux est donc un enjeu majeur pour assurer la fiabilité, la durabilité des matériaux et le respect de l'environnement. Dans ce cadre, l'aluminium suscite un grand intérêt chez les industriels car il possède une protection naturelle contre la corrosion. De plus, c'est le métal le plus abondant sur Terre, il est léger, possède de bonne conduction thermique et électrique, et son recyclage ne demande que 5% de l'énergie nécessaire à sa fabrication<sup>2</sup>. Ces qualités physico-chimiques associées à son faible coût de fabrication font de l'aluminium l'un des métaux les plus employés dans l'industrie et ont engendré sa consommation croissante depuis les années 1950<sup>2</sup>. Aujourd'hui, la production d'aluminium a atteint plus de 50Mt par an et l'Organisation de Coopération et de Développement Économiques (OECD - Organisation for Economic Co-operation and Development) estime que la consommation mondiale d'aluminium pourrait dépasser 120Mt en 2025.

La protection contre la corrosion de l'aluminium tient du fait qu'il développe un film passif naturel à sa surface. La couche d'oxyde d'aluminium protectrice isole le métal de son environnement, ralentissant les réactions physico-chimiques des processus de corrosion et permettant la production de pièces ayant une longue durée de vie. Ainsi, des pièces d'architecture en aluminium sont retrouvées en excellent état après des décennies de service, comme dans l'église San Gioacchino à Rome<sup>2</sup>.

Cependant, comme tous les métaux, l'aluminium n'est pas invulnérable face aux différentes formes de la corrosion. En particulier, à des conditions de pH neutre et en milieu chloruré, la corrosion de l'aluminium est localisée et se produit principalement par piqûres, tandis que la corrosion généralisée se produit à pH faible ou élevé par dissolution uniforme de la couche d'oxyde protectrice. La corrosion par piqûres est considérée comme la forme de corrosion la plus dévastatrice car le matériau peut paraître en surface inaltéré alors qu'en profondeur une cavité importante peut s'être formée et entraîner la dégradation voire la perforation de la pièce. Les mécanismes de la corrosion par piqûres sont complexes et la compréhension des processus d'initiation de la corrosion restent l'un des principaux défis de la recherche dans ce domaine.

L'aluminium étant un métal ductile, dans l'industrie on utilise souvent des éléments d'alliages comme le cuivre (dans la série des 2xxx) afin d'améliorer ses caractéristiques mécaniques notamment dans les secteurs de l'automobile, l'aéronautique et le militaire. Cependant, l'ajout de ces éléments d'alliage diminue significativement la résistance à la corrosion du matériau<sup>2</sup>. Il est de plus connu que la présence d'intermétalliques dans l'alliage participe aux réactions de corrosion et engendre une dégradation accélérée du matériau. De ce fait, la compréhension de la relation entre la composition chimique et la structure du métal ou de l'alliage, et la résistance à la corrosion est un réel défi. En particulier l'impact du cuivre sur les propriétés inhibitrices de la couche d'oxyde d'alumine passive reste à clarifier.

De nombreuses stratégies ont été mises en œuvre afin de pallier ces faiblesses, et parmi elles, la modification des propriétés du milieu agressif et/ou de la surface par le dépôt d'une couche protectrice à la surface est la plus utilisée. Les inhibiteurs de corrosion organiques ou inorganiques empêchent ainsi l'accès d'espèces agressives à la surface métallique et limitent la dissolution du métal. Dans l'industrie, les chromates sont très largement employés et sont reconnus comme des inhibiteurs de corrosion efficaces. Cependant, ils sont aujourd'hui identifiés comme néfastes pour l'environnement et dangereux pour l'homme, et de nouvelles normes, comme la réglementation REACH au niveau européen, imposent de remplacer ces produits. La recherche s'oriente donc vers une chimie plus verte et plus respectueuse de l'environnement. Une alternative aux chromates consiste en l'utilisation de molécules organiques ayant à la fois la faculté de s'auto-organiser spontanément à la surface en une couche (appelée SAM – Self Assembled Monolayer) liée à la surface par des groupes fonctionnels hydrophiles et à la fois de bloquer partiellement la surface grâce une partie hydrophobe.

Dans ce cadre, les acides carboxyliques linéaires sont déclarés comme de potentiels inhibiteurs « verts » de corrosion. En effet, le groupement carboxyle permet un ancrage efficace à la surface tandis que la chaîne carbonée isole la surface du milieu agressif. Plusieurs études ont d'ailleurs démontré qu'ils forment des couches denses à la surface de l'aluminium<sup>3,4</sup>. De plus, ces molécules organiques sont peu coûteuses et présentes en grande quantité dans la nature, ils apparaissent donc comme une excellente alternative aux chromates.

Les objectifs de cette thèse sont donc multiples et s'organisent autour de trois axes : la compréhension des mécanismes d'initiation de la corrosion de l'aluminium, la compréhension de la relation entre la composition chimique / structure de l'alliage et la résistance à la corrosion des alliages aluminium/cuivre, et enfin l'étude des acides carboxyliques en tant qu'inhibiteurs de corrosion. L'originalité de cette étude repose sur la collaboration étroite entre la théorie avec les calculs utilisant la DFT et les expériences de caractérisation de surface par XPS et ToF-SIMS alliées aux études électrochimiques.

Ce manuscrit est constitué de six chapitres. Le premier chapitre est consacré à une synthèse bibliographique des alliages d'aluminium et des différentes formes de corrosion. L'origine de la résistance naturelle de l'aluminium à la corrosion sera explicitée et un état de l'art sur les inhibiteurs de corrosion sera effectué. Ce premier chapitre comprend également une description détaillée des différentes méthodes expérimentales et théoriques utilisées dans ce travail de thèse. Le manuscrit se décomposera ensuite en deux grandes parties correspondant respectivement à l'étude théorique (3 chapitres) puis à l'étude expérimentale (2 chapitres).

Le second chapitre correspond à l'étude théorique des alliages aluminium/cuivre. Dans un premier temps, une description des paramètres de calcul optimaux de l'aluminium massif et de la surface Al(111) sera réalisée. Puis, nous reproduirons l'étude de Benali<sup>5</sup> qui a modélisé la ségrégation du cuivre dans la surface de Al(111) métallique et nous construirons des surfaces caractéristiques de l'intermétallique Al<sub>2</sub>Cu présent dans tous les alliages Al/Cu. Enfin, la ségrégation du cuivre jusqu'à la formation de l'intermétallique sous une couche d'oxyde d'aluminium sera effectuée.

Le troisième chapitre porte sur l'étude théorique des mécanismes d'initiation de la corrosion. En particulier, l'influence des lacunes d'oxygène sur la stabilité d'un film d'oxyde d'aluminium vis-à-vis de la réaction cathodique et la pénétration des chlorures au sein du film passif sera explorée.

Le quatrième chapitre présente les mécanismes d'adsorption et d'auto-assemblage d'une monocouche d'acide carboxylique linéaire sur une surface d'oxyde d'aluminium. L'efficacité inhibitrice du SAM est étudiée par calcul *ab initio*.

Dans le cinquième chapitre, la composition chimique et la morphologie des surfaces d'aluminium pure et d'alliage modèle aluminium/cuivre sont caractérisées par XPS, ToF-SIMS, MEB et AFM. Les surfaces sont également analysées après traitement par des acides carboxyliques linéaires de différentes tailles.

Enfin, le sixième chapitre regroupe les études électrochimiques effectuées dans NaCl des surfaces (Al et Al-Cu) avec et sans traitement préalable par les potentiels inhibiteurs, comparant ainsi la résistance à la corrosion de toutes les surfaces étudiées. Une conclusion générale ainsi que les perspectives envisagées permettent de clore la présentation de ces travaux de thèse.

# **Chapitre I : Contexte, objectifs et moyens de l'étude**

L'objectif de ce chapitre est de définir le contexte de l'étude, les problématiques qui en découlent et les moyens mis en œuvre afin d'y répondre. Pour cela, une revue non exhaustive sur les différents travaux déjà réalisés et une description des techniques employées seront effectuées. Dans un premier temps, nous aborderons l'importance de l'aluminium dans notre vie quotidienne et ses applications, puis la corrosion et les méthodes de protection de l'aluminium et ses alliages. Dans un second temps, une présentation des méthodes quantiques et des techniques expérimentales sera réalisée.

## **1. Contexte de l'étude**

### **1.1 L'aluminium et ses alliages : avantages et applications**

#### **1.1.1 Généralité sur l'aluminium**

L'aluminium est le métal le plus abondant de la croûte terrestre. Cependant, il n'existe pas sous sa forme métallique dans la nature mais sous sa forme oxydée : l'alumine. L'alumine est le principal constituant de la bauxite et l'aluminium métallique est extrait par réduction de l'alumine. Humphrey Davy est le premier à en découvrir en 1809 par électrolyse de sels fondus d'aluminium.

L'alumine étant un oxyde très stable, sa réduction est très difficile. Il faut attendre 1886 pour qu'un procédé simple d'extraction de l'aluminium soit proposé par Charles Martin Hall et Paul Héroult, indépendamment, consistant en une dissolution électrolytique de l'alumine dans un bain fluoré à haute température (~1000 °C)<sup>6</sup>. Le procédé Hall-Héroult est toujours utilisé de nos jours.

Avec une consommation annuelle de plus de 50 millions de tonnes, l'aluminium est le deuxième métal le plus utilisé au monde après l'acier<sup>2</sup>. Son utilisation commerciale est très souvent reliée à sa légèreté, mais il possède également de nombreuses propriétés telles que : une résistance naturelle à la corrosion, une bonne conductivité thermique et électrique, une aptitude aux traitements de surface, et est facilement recyclable<sup>2</sup>. Ces atouts expliquent que sa production a connu une croissance exponentielle depuis les années 50 (voir Figure I-1) et qu'il est aujourd'hui employé dans de nombreux secteurs d'activités (transport, emballage, bâtiment, ingénierie, alimentaire...) et pour une grande variété d'applications. Ainsi que l'on en soit conscient ou non, l'aluminium est un métal moderne qui a pris une place prépondérante dans nos vies et nous sommes tous les jours en contact avec cet élément.

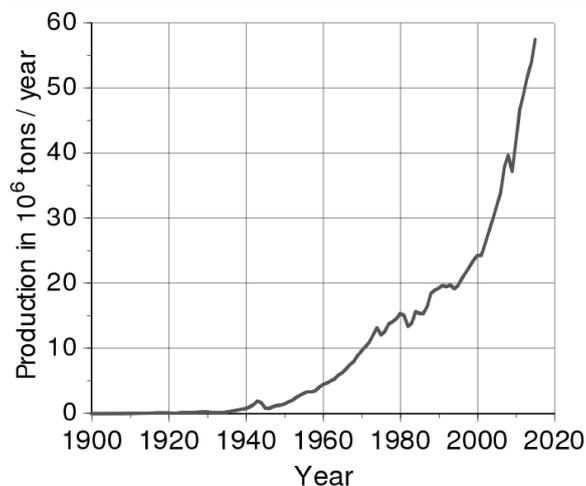


Figure I-1 : Production mondiale d'aluminium en million de tonnes par an, issu de la référence<sup>7</sup>

### 1.1.2 Les alliages d'aluminium

L'aluminium est rarement utilisé pur, des éléments d'alliage sont ajoutés (en petite quantité de 1 à 10%) afin de lui donner les caractéristiques désirées ou d'améliorer ces propriétés<sup>2</sup>. Par exemple, l'aluminium étant un métal ductile, on utilise le cuivre afin d'améliorer ses caractéristiques mécaniques.

Le contrôle de la classification des différents alliages d'aluminium est effectué par un institut américain, the American National Standards Institute (ANSI). Les alliages d'aluminium sont ainsi classés selon un code de quatre chiffres depuis 1970 : le premier chiffre permet de repérer l'élément métallique majoritaire ajouté, le deuxième chiffre est réservé aux modifications chimiques de l'alliage permettant d'améliorer certaines propriétés, enfin les deux derniers chiffres permettent d'identifier l'alliage dans la série.

Les différentes familles d'alliage d'aluminium sont donc identifiées par l'élément d'alliage majoritaire. Les éléments d'alliages sont : du cuivre pour la série des 2xxx, du manganèse pour la série des 3xxx, du silicium pour la série des 4xxx, du magnésium pour la série 5xxx, du magnésium et du silicium pour la série des 6xxx, du zinc pour la série des 7xxx et d'autres éléments d'alliage pour la série des 8xxx. La famille des 1xxx correspond aux alliages où l'aluminium est présent à 99% au minimum.

L'effet de chaque élément d'addition modifie les propriétés de l'alliage et donc leurs domaines d'applications respectifs<sup>2,8</sup>. Par exemple, dans le domaine de l'aéronautique, les alliages de la série des 2xxx, où le cuivre est l'élément d'alliage majoritaire, sont très utilisés car ils sont légers, possèdent de bonnes caractéristiques mécaniques et sont facilement usinables. Ils sont d'ailleurs les principaux composants dans la fabrication des avions chez Boeing ou Airbus<sup>9</sup>. Cependant, l'ajout de ces éléments d'alliage peut diminuer significativement la résistance à la corrosion du matériau comme c'est le cas pour le cuivre dans les alliages aluminium/cuivre.

## **1.2. La corrosion de l'aluminium**

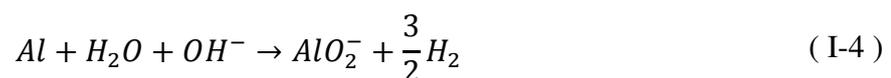
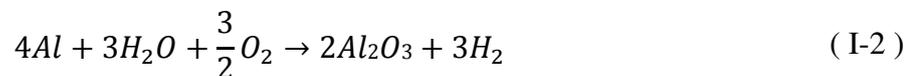
### **1.2.1 Origine de la résistance naturelle à la corrosion de l'aluminium**

La corrosion coûte à elle-seule des milliards de dollars chaque année<sup>1</sup>. Une des réponses apportées à ce problème est d'utiliser des matériaux naturellement protecteurs contre la corrosion comme l'aluminium. Cette protection tient du fait qu'il développe spontanément un film passif naturel d'oxyde d'aluminium à sa surface, dès qu'il est exposé à l'oxygène, suivant la réaction ( I-1 ). L'aluminium est donc très facilement oxydable car son potentiel d'oxydo-réduction est l'un des plus négatifs, et l'épaisseur de la couche d'alumine formée varie de quelques nanomètres à des dizaines de nanomètres<sup>2,10-13</sup>.



Cette couche recouvre tout le matériau et entrave les interactions entre le métal et l'environnement. Elle isole ainsi efficacement le matériau en empêchant les électrons produits par l'oxydation du métal d'atteindre la surface et en résistant à la dissolution<sup>8,14</sup>. Le phénomène de corrosion impliquant la dissolution de l'aluminium métallique ne peut alors se produire que si la couche d'alumine protectrice a été dissoute ou endommagée<sup>8,14</sup>.

L'importance de cette couche barrière est illustrée par le diagramme de Pourbaix<sup>15</sup> de l'aluminium. Ce diagramme d'équilibre potentiel-pH présente les domaines de stabilité thermodynamique des espèces et le sens des réactions possibles mais ne donne aucune indication quant à la cinétique des éventuelles réactions de corrosion. De plus, il est calculé pour de l'aluminium pur dans de l'eau à 25°C et non pour des alliages. On observe quatre zones sur ce diagramme dont trois sont dans le domaine de stabilité de l'eau (en pointillé). Le domaine de stabilité de l'aluminium métallique correspondant à la zone d'immunité n'est pas comprise dans le domaine de stabilité de l'eau. Au contact de l'eau, l'aluminium ne peut donc pas être sous forme métallique. La zone de passivation comprise entre les pH 3,9 et 8,6 correspond au domaine de stabilité de l'oxyde d'aluminium qui se forme selon la réaction ( I-2 ). La zone de corrosion en milieu acide à pH<3,9 correspond au domaine où l'aluminium dans l'eau va s'oxyder par la réaction ( I-3 ), alors qu'à des pH basiques (pH>8,9) l'aluminium s'oxyde via la réaction ( I-4 ). Le domaine passif de l'aluminium s'étend donc sur une large gamme de pH. Cependant dans les alliages, la présence de nouvelles phases entraîne la détérioration de la tenue à la corrosion des matériaux.



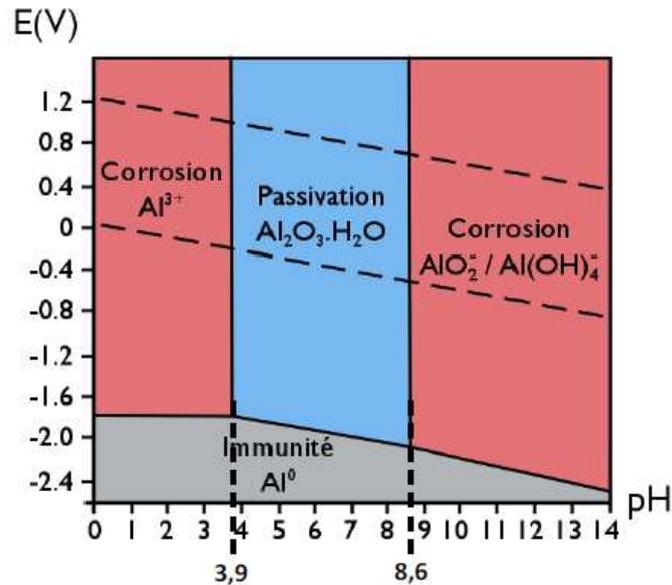


Figure I-2 : Diagramme de Pourbaix de l'aluminium pur, issu de la référence<sup>15</sup>

### 1.2.2 Les différentes formes de corrosion de l'aluminium

- Corrosion uniforme

Cette forme de corrosion attaque le matériau sur toute la surface et de manière uniforme. Dans le cas de l'aluminium, elle est observée dans des milieux très alcalins ou très acides où l'alumine peut se dissoudre (cf. diagramme de Pourbaix). Cette forme de corrosion est également appelée corrosion généralisée.

- Corrosion par piqûre

C'est une forme de corrosion localisée qui mène à la formation de cavités irrégulières sous la surface. L'aluminium étant passivé dans la plupart des systèmes d'eau naturels, il est particulièrement sensible à la corrosion localisée et la corrosion par piqûre est une des formes les plus dangereuses de la corrosion : en surface le matériau n'est quasiment pas attaqué, seul un petit point est visible, mais il peut être sérieusement endommagé en profondeur, allant jusqu'à la rupture de la pièce sous contrainte. Le mécanisme de la corrosion par piqûre est complexe et plusieurs aspects ne sont pas totalement élucidés. Cependant, la communauté scientifique s'accorde aujourd'hui sur un mécanisme en deux étapes : amorçage et propagation des piqûres<sup>2,14,16-21</sup>.

La corrosion par piqûre se développe dans des milieux contenant des chlorures. L'amorçage des piqûres met en jeu un mécanisme d'adsorption puis de pénétration des ions chlorures à travers la couche d'oxyde pour atteindre l'interface métal-oxyde<sup>14,21-23</sup> menant à la formation de cloques. A ce stade, de nombreuses piqûres sont rapidement repassivées et seul une faible quantité de piqûres amorcées se propageront et conduiront finalement à l'apparition de piqûres stables et la rupture du film passif<sup>24</sup>.

La propagation des piqûres s'explique par la combinaison de réactions anodiques et cathodiques à la surface de l'aluminium. D'une part, l'aluminium métallique est oxydé et libère ainsi des  $Al^{3+}$  qui vont former des complexes  $AlCl_4^-$  avec les chlorures du milieu, d'autre part l'eau et l'oxygène sont simultanément réduits. Ces réactions n'ont pas lieu au même endroit dans la cavité de la piqûre<sup>2</sup>. La réaction d'oxydation de l'aluminium a lieu à l'intérieur de la cavité qui joue le rôle d'anode tandis que les réactions de réduction de l'eau ou de l'oxygène ont lieu à l'extérieur de la cavité et agissent comme une cathode. Les complexes  $AlCl_4^-$  s'hydrolysent ensuite au contact de l'électrolyte pour former un précipité d'hydroxyde d'aluminium  $Al(OH)_3$ . Cette réaction libère des protons et conduit à l'acidification de la solution au fond de la cavité<sup>19,25</sup>. Le milieu devient alors très agressif car riche en protons et en chlorures, ce qui facilite la propagation de la piqûre par dissolution de l'aluminium. Le mécanisme de propagation des piqûres est donc un mécanisme d'auto-corrosion ou autocatalytique car les réactions mises en jeu permettent de générer le milieu agressif qui catalyse ces mêmes réactions. Le précipité d'hydroxyde d'aluminium peut ensuite obstruer l'entrée de la cavité et ainsi réduire ou stopper la propagation de la piqûre.

- Corrosion galvanique

Dans des milieux aqueux, la corrosion galvanique est l'une des formes les plus répandues. Lorsque deux métaux différents sont en contact dans un environnement corrosif conducteur, une pile galvanique se forme en raison de la différence de potentiel entre les deux métaux. Dans ces conditions, le métal le moins noble du couple se corrode rapidement et cet élément se dissout alors de façon accélérée par polarisation anodique.

- Corrosion caverneuse

La corrosion caverneuse, aussi appelée corrosion par effet crevasse, est due à la différence de concentration locale en oxygène entre la crevasse et la solution extérieure. La convection du

liquide dans la crevasse étant fortement freinée, la concentration en oxygène diminue rapidement et une pile d'aération différentielle entre le milieu confiné et la solution extérieure est créée. La différence de potentiel local de corrosion entre les deux milieux fait de la zone pauvre en oxygène une anode locale tandis que la réduction cathodique de l'oxygène a lieu sur la surface proche de la crevasse.

- Corrosion filiforme

La corrosion filiforme est une forme de corrosion spécifique aux métaux recouverts d'une peinture. Elle est nommée ainsi car elle forme des filaments étroits à l'interface métal-peinture (de quelques millimètres de longueur). Une cellule d'aération différentielle se crée entre la tête du filament appauvri en oxygène qui joue le rôle d'anode et se propage sous le revêtement, et la queue où la réduction de l'oxygène a lieu<sup>26</sup>. L'origine de ce type de corrosion est souvent un défaut ou une rayure mécanique du revêtement.

- Corrosion intergranulaire

La corrosion intergranulaire est une corrosion localisée au niveau des joints de grain due à la différence de potentiel entre le grain lui-même et la zone de joints de grain. Cette différence de potentiel est principalement due à la précipitation des composés intermétalliques aux joints de grain. Dans les alliages aluminium/cuivre, les particules riches en cuivre créent des zones appauvries en cuivre à leurs alentours. Un couplage galvanique se crée alors entre la zone appauvrie en cuivre et la zone riche en cuivre (i.e. grain et joint de grain). Le grain, moins noble, va se dissoudre en suivant un chemin parallèle aux joints de grains<sup>2</sup>.

- Corrosion sous contrainte

La corrosion sous contrainte se produit lorsqu'un métal est soumis à une contrainte mécanique dans un milieu corrosif. Des fissures de corrosion apparaissent donc, et dans le cas de l'aluminium, les fissures se propagent toujours le long des joints de grain. La corrosion sous contrainte a été largement étudiée, et deux mécanismes sont proposés pour l'expliquer : la propagation électrochimique ou la fragilisation par l'hydrogène<sup>2</sup>.

Comme nous l'avons vu, l'aluminium et les alliages aluminium/cuivre n'échappent à aucune forme de corrosion. Cependant en milieu neutre, ils sont beaucoup plus sensibles à la corrosion localisée telle que la corrosion par piqûres. Dans ce travail de thèse, un effort particulier sera fourni pour comprendre les mécanismes menant à la corrosion par piqûres.

### 1.3 Protection contre la corrosion de l'aluminium

L'aluminium étant l'un des métaux les plus utilisés dans l'industrie, de nombreuses stratégies ont été mises en place afin d'améliorer la tenue à la corrosion et la durabilité de ces matériaux. En particulier, l'utilisation d'inhibiteurs de corrosion est l'une des méthodes les plus efficaces pour la protection contre la corrosion. Plusieurs familles d'inhibiteurs existent, que l'on peut classer fonction de leur mode de protection comme des inhibiteurs anodiques, cathodiques ou les deux. Les d'inhibiteurs anodiques empêchent l'oxydation du métal tandis que les inhibiteurs cathodiques empêchent la réduction de  $O_2$  ou  $H_2O$ .

Dans l'industrie aéronautique, les composés à base de chromates sont largement répandus et reconnus pour former une couche protectrice sur les alliages d'aluminium<sup>27-31</sup>. En effet, l'adsorption ou l'incorporation de chrome permet de renforcer la couche d'oxyde et de « guérir » les zones défectueuses du film d'oxyde par la présence de  $Cr(OH)_3$ . De plus, la diffusion d'espèces agressives vers le substrat est limitée par la création d'une zone riche en chrome à la surface du matériau. Cependant, de nouvelles normes telles que la réglementation REACH (Enregistrement, Evaluation, Autorisation et restriction des Produit Chimiques) imposent de trouver de nouvelles méthodes d'inhibition afin de remplacer les chromates, remplissant parfaitement leur rôle de protection anticorrosion, mais néfastes pour l'environnement et dangereux pour l'homme. Une première approche fut de substituer les composés à base de chromates par des ions molybdates ( $MoO_4^{2-}$ ), tungstate ( $WO_4^{2-}$ ), phosphate ( $PO_4^{2-}$ ) et vanadate ( $VO_3^-$ ). Cependant, ils ont montré une efficacité inhibitrice bien moindre que les chromates par la formation d'un film poreux à la surface<sup>28,30,31</sup> ou une croissance lente du film protecteur avec une zone de passivité imparfaite<sup>32</sup>. Ainsi, l'industrie chimique s'oriente aujourd'hui vers la recherche d'inhibiteurs organiques plus respectueux de l'environnement.

La structure des inhibiteurs organiques comprend au minimum deux parties : un groupe de tête qui permet à la molécule de s'adsorber efficacement et de stabiliser la surface, dit « groupement ancreur », et une chaîne d'hydrocarbure suffisamment longue qui joue le rôle de barrière physique et permet d'isoler le métal du milieu agressif extérieur, dit « groupement espaceur ». Enfin un groupement fonctionnel terminal qui détermine les propriétés de la surface fonctionnalisée peut éventuellement être ajouté. La Figure I-3 illustre la structure des inhibiteurs organiques.

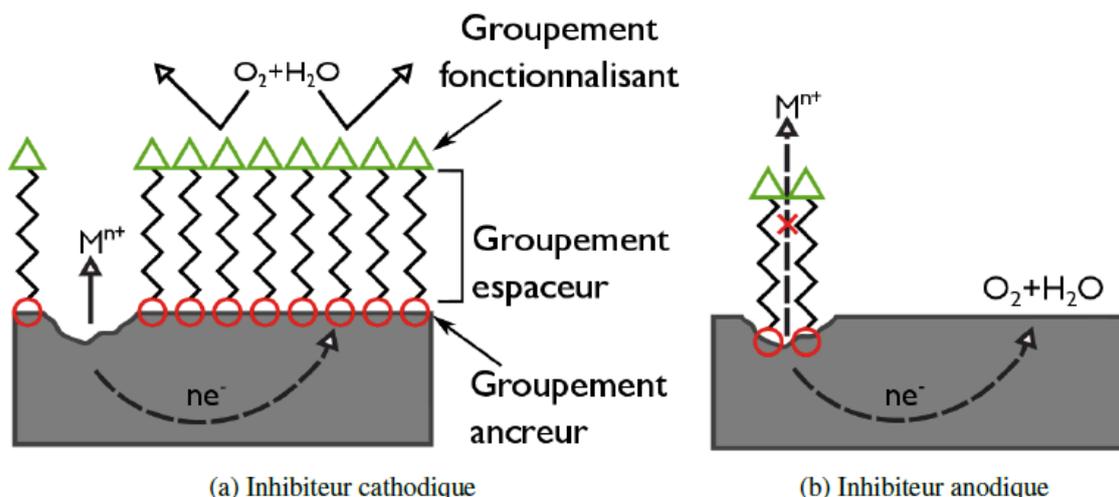


Figure I-3 : Couche barrière formée par les inhibiteurs issu de la référence<sup>33</sup>.

Les inhibiteurs organiques sont, la plupart du temps, constitués d'hétéroatomes (tels que S, N, O etc..) capable d'interagir avec le métal via une liaison  $\pi$  ou  $\sigma$ . Cependant, les surfaces métalliques (et notamment l'aluminium) sont souvent recouvertes d'oxyde, et l'adsorption sur de telles surfaces induit donc la création d'une liaison covalente via une réaction acide-base. Ainsi un « bon » groupement ancreur serait une molécule susceptible de réagir avec une surface métallique et une surface d'oxyde. Dans la littérature, les groupements ancreurs des inhibiteurs organiques sont des groupements carboxyliques  $\text{COOH}$ , phosphoniques  $\text{PO}(\text{OH})_2$ , amines  $\text{NH}_2$  ou thiols  $\text{SH}$ . Ils ont en commun un hétéroatome avec une ou plusieurs paires d'électrons non liants, susceptibles d'être engagés dans une liaison avec la surface électrophile.

Dans le cas de l'aluminium, plusieurs travaux se sont consacrés à la caractérisation à l'échelle atomique de l'adsorption de molécules organiques sur des films d'oxyde natifs<sup>34-44</sup> et sur le substrat métallique<sup>45-49</sup>. Plus particulièrement, il est connu que les acides carboxyliques forment des couches denses sur l'aluminium métallique et sur les polymorphes d'alumine<sup>3,50-56</sup>. Parmi le vaste de choix d'acide carboxylique disponible dans la nature, les acides carboxyliques linéaires  $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{COOH}$  représentent une famille de molécules intéressantes et sont également déclarés comme de potentiels inhibiteurs de corrosion de l'aluminium<sup>3,4,57-60</sup>. En effet, la structure de ces molécules correspond parfaitement à la structure des inhibiteurs organiques avec la partie hydrophile de la molécule, le groupement  $\text{COO}^-$ , qui permet un ancrage efficace à la surface grâce à la formation de liaison covalente et, la partie hydrophobe, la chaîne carbonée, qui inhibe l'insertion de chlorure et la dissolution du métal grâce à la formation d'une couche dense hydrophobe à la surface.

Citons notamment les travaux de Van der Brand et al.<sup>61,62</sup> qui ont prouvé par des études XPS et FT-IRRAS que l'acide myristique (n=11) a la capacité de déplacer une partie de la contamination organique et de s'ancrer efficacement sur l'oxyde d'aluminium via des liaisons covalentes avec la surface. Les spectres infra-rouges montrant les fréquences de vibrations symétrique et asymétrique du groupement COO<sup>-</sup>, ils en ont déduit que les oxygènes sont à des distances différentes de la surface et que l'orientation des molécules est perpendiculaire à la surface. L'étude théorique et expérimentale de Yin et al.<sup>60</sup> a démontré que les molécules d'acide myristique sont capables de former un film stable, dense et superhydrophobe à la surface de l'aluminium. En conséquence, le film inhibe efficacement la corrosion de l'aluminium. L'adsorption et la formation d'une monocouche d'acide stéarique (n=17) sur l'aluminium a également été mis en évidence<sup>3,4,63,64</sup>, ainsi que les propriétés inhibitrices de cette couche<sup>59,60</sup>. Cependant, l'orientation de ces molécules sur la surface est encore débattue dans la littérature<sup>4</sup>.

Les acides carboxyliques linéaires sont des molécules biosourcées, non toxiques, peu coûteuses et facilement biodégradables. Ils sont donc des candidats idéals pour être des inhibiteurs « verts » et des molécules de choix pour le remplacement des chromates. Cependant, les mécanismes d'adsorption et l'assemblage des molécules sur la surface doivent encore être élucidés. La réactivité des molécules et les propriétés inhibitrices qui en découlent, sont liées aux mécanismes d'interaction et aux phénomènes d'adsorption sur les surfaces. L'efficacité inhibitrice étant fortement liée à la structure électronique du substrat et de la molécule, les calculs théoriques peuvent apporter de précieux renseignements pour étudier ces propriétés. Dans la partie suivante, une description des méthodes quantiques est effectuée afin de comprendre l'apport de cette méthode aux problématiques soulevées dans cette première partie.

## **2. Notion de chimie quantique**

L'une des équations les plus importantes de la physique et de la mécanique quantique est l'équation ( I-5 ) de Erwin Schrödinger proposée en 1925<sup>65</sup>. C'est l'équation à résoudre pour décrire un système à plusieurs corps (noyau et électron) qui permettrait d'obtenir toutes les informations sur la structure électronique du système. Ce n'est malheureusement réalisable que dans le cas de l'hydrogène car sa résolution analytique est impossible pour des atomes faisant intervenir plus de deux particules. C'est le problème à N corps.

$$\hat{H}\Psi = E\Psi \quad (\text{I-5})$$

Dans cette équation dont la forme est indépendante du temps,  $\hat{H}$  est l'opérateur Hamiltonien,  $\Psi$  est la fonction d'onde et  $E$  l'énergie du système. Pour un système à  $N$  noyaux et  $n$  électrons, l'opérateur Hamiltonien est défini par :

$$\hat{H} = - \overbrace{\sum_I^N \frac{1}{2M_I} \nabla_I^2}^{E_c \text{ noyau}} - \underbrace{\sum_i^n \frac{1}{2} \nabla_i^2}_{E_c e^-} - \overbrace{\sum_I^N \sum_i^n \frac{Z_I}{r_{Ii}}}_{E_p \text{ noyau}/e^-} + \underbrace{\sum_{J>I}^N \frac{Z_I Z_J}{R_{IJ}}}_{E_p \text{ noyau/noyau}} + \underbrace{\sum_{j>i}^n \frac{1}{r_{ij}}}_{E_p e^-/e^-} \quad (\text{I-6})$$

Les deux premiers termes représentent respectivement l'énergie cinétique des noyaux et des électrons. Le troisième exprime l'attraction électrostatique noyau/électron. Les deux derniers représentent, quant à eux, les répulsions noyau/noyau et électron/électron.  $M_I$  est la masse du noyau  $I$ , de charge  $Z_I$  ;  $R_{IJ}$  la distance qui sépare les noyaux  $I$  et  $J$ ,  $r_{ij}$  la distance qui sépare les électrons  $i$  et  $j$ , et enfin  $r_{Ii}$  la distance qui sépare le noyau  $I$  de l'électron  $i$ .

Cette équation étant impossible à résoudre pour plus de deux corps dans la pratique, une première approximation est proposée en 1927 pour la simplifier. C'est l'approximation de Born et Oppenheimer<sup>66</sup> qui consiste à séparer le mouvement des noyaux de celui des électrons. En effet, la vitesse des noyaux étant très inférieure à celle des électrons ( $\sim 1836$  fois), il est posé que les noyaux sont fixes. Le premier terme de l'équation ( I-6 ) devient alors négligeable, tandis que le quatrième terme devient constant,  $R_{IJ}$  devenant un paramètre. L'équation de Schrödinger est donc réduite à l'équation électronique de Schrödinger et s'écrit :

$$\hat{H}_{el} \Psi_{el} = E_{el} \Psi_{el} \quad (\text{I-7})$$

Tandis que l'Hamiltonien électronique est réduit à :

$$\hat{H}_{el} = - \sum_i^n \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_I^N \sum_i^n \frac{Z_I}{r_{Ii}} + \sum_{j>i}^n \frac{1}{r_{ij}} \quad (\text{I-8})$$

La résolution de l'équation électronique de Schrödinger, nous permet alors d'avoir accès à la fonction d'onde électronique  $\Psi_{el}$  ainsi qu'à l'énergie électronique  $E_{el}$ .

Afin de simplifier l'écriture, l'Hamiltonien électronique est généralement exprimé comme la somme d'un opérateur monoélectronique  $\hat{h}_1$  et biélectronique  $\hat{h}_{12}$  qui s'écrivent :

$$\hat{h}_1(i) = -\frac{1}{2}\nabla_i^2 - \sum_I^N \sum_i^n \frac{Z_I}{r_{Ii}}$$

$$\hat{h}_{12}(i,j) = \frac{1}{r_{ij}}$$

Soit

$$\hat{H}_{el} = -\sum_i^n \hat{h}_1(i) + \sum_{j>i}^n \hat{h}_{12}(i,j) \quad (\text{I-9})$$

Au final, l'énergie totale du système s'écrit :

$$E_{total} = E_{el} + E_{nuc} \quad (\text{I-10})$$

Avec

$$E_{nuc} = -\overbrace{\sum_I^N \frac{1}{2M_I} \nabla_I^2}^{\sim 0} + \sum_{J>I}^N \frac{Z_I Z_J}{R_{IJ}} = \sum_{J>I}^N \frac{Z_I Z_J}{R_{IJ}} \quad (\text{I-11})$$

Dans le but de résoudre le problème à N corps, plusieurs méthodes d'approximation ont été développées afin de rendre possible une résolution numérique de l'équation de Schrödinger.

## 2.1 Méthode Hartree-Fock

La méthode Hartree-Fock<sup>67-70</sup> (HF) est une approche développée en 1928-1930. Elle n'a pas été utilisée dans le cadre de cette thèse mais elle a une importance historique car elle est le point de départ de nombreuses méthodes ab initio en chimie quantique. Elle consiste à écrire la fonction d'onde électronique comme un produit de fonctions d'onde monoélectroniques. Le mouvement de l'électron est ainsi décorrélé des autres électrons. L'électron se déplace donc non seulement à l'intérieur d'un potentiel créé par les noyaux, mais également dans le potentiel moyen de tous les autres électrons. Les électrons possédant un caractère fermionique, la fonction d'onde à n électrons peut donc être écrite en un déterminant de Slater<sup>71</sup>  $\Phi_0$  qui se développe en un produit antisymétrique de n fonctions d'onde monoélectroniques  $\psi_i(q_i)$ .

$$\Psi_{el} \approx \Phi_0 = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{bmatrix} \psi_1(q_1) & \psi_2(q_1) & \cdots & \psi_n(q_1) \\ \psi_1(q_2) & \psi_2(q_2) & \cdots & \psi_n(q_2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \psi_1(q_n) & \psi_2(q_n) & \cdots & \psi_n(q_n) \end{bmatrix} \quad (\text{I-12})$$

La normalisation de la fonction est effectuée par le préfacteur  $\frac{1}{\sqrt{N!}}$ . Les spinorbitales  $\psi_i(q_i)$  peuvent alors être décomposée en une orbitale spatiale  $\varphi(r)$  et une des deux fonctions de spin  $\sigma(+1/2) = \alpha$  ou  $\sigma(-1/2) = \beta$ . L'énergie d'un système à l'état fondamental s'écrit comme :

$$E_0 = \frac{\langle \Phi_0 | \hat{H}_{el} | \Phi_0 \rangle}{\langle \Phi_0 | \Phi_0 \rangle} \geq E_0^{exacte} \quad (I-13)$$

En choisissant un ensemble d'orbitales spatiales orthonormées ( $\langle \varphi_i | \varphi_j \rangle = \delta_{ij}$ ), on démontre alors facilement que  $\langle \Phi_0 | \Phi_0 \rangle = 1$ . L'équation ( I-13 ) est résolue par la méthode variationnelle qui consiste en l'optimisation d'un jeu de spinorbitales  $\psi_i$  de manière à arriver à  $\frac{\delta E_0}{\delta \psi_i} = 0, \forall \psi_i$ . Après développement du déterminant de Slater  $\Phi_0$ , l'énergie à l'état fondamental peut donc être exprimée par :

$$E_0 = \langle \Phi_0 | \hat{H}_{el} | \Phi_0 \rangle$$

$$\text{Soit } E_0 = \sum_i \langle \psi_i | \hat{h}_1 | \psi_i \rangle + \frac{1}{2} \sum_{ij} \left[ \overbrace{\langle \psi_i \psi_j | \hat{h}_{12} | \psi_i \psi_j \rangle}^{\text{Intégrale de coulomb}} - \underbrace{\langle \psi_i \psi_j | \hat{h}_{12} | \psi_j \psi_i \rangle}_{\text{Intégrale d'échange}} \right] \quad (I-14)$$

Le théorème de Brillouin indique qu'une monoexcitation  $\Phi_1$ , construite en substituant une orbitale  $\varphi_i$  par  $\varphi_\alpha$  dans  $\Phi_0$  (avec la même fonction de spin), n'interagit pas avec  $\Phi_0$  optimisée variationnellement. En l'introduisant, on a alors  $\langle \Phi_1 | \hat{H}_{el} | \Phi_0 \rangle = 0$  et on peut écrire :

$$\langle \psi_\alpha | \hat{h}_1 | \psi_i \rangle + \sum_{i \neq j} [\langle \psi_\alpha \psi_j | \hat{h}_{12} | \psi_i \psi_j \rangle - \langle \psi_\alpha \psi_j | \hat{h}_{12} | \psi_j \psi_i \rangle] = 0 \quad (I-15)$$

On définit, en explicitant les intégrales et en intégrant la partie spin, les opérateurs de Coulomb  $\hat{J}_j$  et de d'échange  $\hat{K}_j$ . L'équation ( I-15 ) s'écrit alors :

$$\hat{J}_j \varphi_i(1) = \varphi_i(1) \int dr_2 \varphi_j^*(2) \hat{h}_{12} \varphi_j(2)$$

$$\hat{K}_j \varphi_i(1) = \varphi_i(1) \int dr_2 \varphi_j^*(2) \hat{h}_{12} \varphi_i(2)$$

$$\int dr_1 \varphi_\alpha^*(1) \left\{ \hat{h}_1 + \sum_{i \neq j} [\hat{J}_j - \hat{K}_j \delta_{ij}] \right\} \varphi_i(1) = 0 \quad (\text{I-16})$$

Avec  $\delta_{ij}$  correspondant à la partie spin des orbitales  $\psi_i$  et  $\psi_j$ . L'opérateur de Fock monoélectronique est alors défini tel que :

$$\hat{F} = \hat{h}_1 + \sum_j [\hat{J}_j - \hat{K}_j \delta_{ij}] \quad (\text{I-17})$$

On remarque alors que l'opérateur de Fock agit différemment sur les spinorbitales de spin  $\alpha$  et sur les spinorbitales de spin  $\beta$ , d'où :

$$\hat{F}^\alpha \varphi_i^\alpha = \sum_j \varepsilon_{ji}^\alpha \varphi_j^\alpha$$

$$\hat{F}^\beta \varphi_i^\beta = \sum_j \varepsilon_{ji}^\beta \varphi_j^\beta$$

Avec

$$\hat{F}^\alpha = \hat{h}_1 + \sum_{j=1}^{n_\alpha} [\hat{J}_j^\alpha - \hat{K}_j^\alpha] + \sum_{j=1}^{n_\beta} \hat{J}_j^\beta$$

$$\hat{F}^\beta = \hat{h}_1 + \sum_{j=1}^{n_\beta} [\hat{J}_j^\beta - \hat{K}_j^\beta] + \sum_{j=1}^{n_\alpha} \hat{J}_j^\alpha$$

$\hat{F}^\alpha$  et  $\hat{F}^\beta$  n'agissent respectivement que sur les spinorbitales de spin  $\alpha$  et  $\beta$ . Il est possible de stocker les  $\varepsilon_{ij} = \langle \varphi_j | \hat{F} | \varphi_i \rangle$  dans une matrice  $\varepsilon$ , que l'on diagonalise ensuite à l'aide d'une transformation unitaire. On obtient finalement les équations de Hartree-Fock non restreintes (UHF - Unrestricted Hartree-Fock) :

$$\hat{F}^\alpha \varphi_i^\alpha = \varepsilon_i^\alpha \varphi_i^\alpha \text{ avec } i \in [1, n_\alpha]$$

$$\hat{F}^\beta \varphi_i^\beta = \varepsilon_i^\beta \varphi_i^\beta \text{ avec } i \in [1, n_\beta]$$

Il devient possible de diviser le nombre d'équations à résoudre par deux en considérant un système à couche fermée : une orbitale spatiale suffit donc à décrire deux spinorbitales de spins opposés. On obtient finalement les équations d'Hartree-Fock restreintes (RHF - Restricted Hartree-Fock) qui s'expriment selon :

$$\hat{F}\varphi_i = \varepsilon_i\varphi_i \quad (\text{I-18})$$

Avec

$$\hat{F} = \hat{h}_1 + \sum_j^{n/2} [2\hat{J}_j - \hat{K}_j] \quad (\text{I-19})$$

Au début des années 1950, Roothaan<sup>72</sup> et Hall<sup>73</sup> développent indépendamment l'approche proposée par Lennard-Jones<sup>74</sup> qui propose une approximation de la fonction d'onde spatiale d'un électron par la combinaison linéaire des orbitales atomiques (LCAO– Linear Combination of Atomic Orbitals). Les orbitales moléculaires  $\varphi_i$  sont donc construites comme une combinaison de fonctions de bases  $\chi_\mu$  centrées sur l'atome :

$$\varphi_i = \sum_{\mu=1}^M c_{\mu i} \chi_\mu \quad (\text{I-20})$$

L'équation de Hartree-Fock ( I-18 ) peut alors se réécrire sous la forme :

$$\hat{F} \sum_{\mu=1}^M c_{\mu i} \chi_\mu = \varepsilon_i \sum_{\mu=1}^M c_{\mu i} \chi_\mu \quad (\text{I-21})$$

Les équations de Roothaan-Hall correspondent donc à l'écriture matricielle de l'équation ( I-21 ) qui s'exprime :

$$(F)(C) = (S)(C)(\varepsilon) \quad (\text{I-22})$$

Avec

$$F_{\mu\nu} = \langle \chi_\mu | \hat{F} | \chi_\nu \rangle$$

$$S_{\mu\nu} = \langle \chi_\mu | \chi_\nu \rangle$$

(F) et (S) sont respectivement la matrice de Fock et la matrice recouvrement. On remarque que l'opérateur de Fock dépend des orbitales utilisées pour construire la matrice de Fock correspondante (i.e. ses propres valeurs propres). Une méthode de résolution itérative est alors utilisée afin de résoudre ces équations. Les spinorbitales sont optimisées afin de minimiser l'énergie par rapport au déterminant de Slater correspondant, en tenant compte de l'influence moyenne des autres électrons. Le résultat de ces nouvelles spinorbitales crée un nouvel opérateur de Fock. L'équation est donc résolue par la méthode de résolution du champ auto-cohérent (self-consistent field method SCF), une méthode itérative où l'opérateur de Fock est mis à jour à chaque itération grâce aux orbitales calculées à l'itération précédente.

Le calcul s'arrête lorsqu'une convergence satisfaisante sur l'énergie est obtenue, à savoir que  $E_{i+1} - E_i \leq \Delta E_{max}$ , avec  $\Delta E_{max}$  le critère de convergence d'énergie définit pour le calcul. La boucle SCF se termine et on obtient alors l'énergie et la fonction d'onde correspondante à l'état fondamental (voir Annexe I).

Cette méthode reste insuffisante pour décrire les propriétés chimiques d'un système car l'énergie calculée ne correspond pas à l'énergie exacte du système. En effet, elle ne prend pas en compte la description de l'interaction simultanée entre les électrons des couches de valence responsable des liaisons interatomiques (effet de corrélation du mouvement entre les électrons). La probabilité que deux électrons se trouvent au même endroit malgré la répulsion électrostatique, est trop grande. De plus, l'énergie dépend aussi de la taille de la base de fonctions définit au début du calcul (i.e. nombre de fonctions centrées sur les atomes). Ainsi, une taille de base plus grande donne une énergie plus précise du système (par rapport à la « limite Hartree-Fock »), mais le coût calculatoire sera plus important (voir Annexe I). On appelle « énergie de corrélation » la différence ( I-23 ) qui exprime que l'énergie obtenue par la méthode HF est au minimum différente de l'énergie exacte du système d'une valeur correspondant à l'énergie de corrélation des électrons. Cette méthode donne donc des résultats satisfaisants seulement si l'effet de corrélation des électrons est négligeable devant les effets d'échanges.

$$E_{\text{corrélation}} = E_{\text{exacte}} - E_{\text{limite HF}} \quad (\text{I-23})$$

## 2.2 Approche de la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT)

La résolution du problème à N corps n'a pas été permise par la méthode HF cependant elle a mis en avant les termes à décrire : l'énergie d'échange et l'énergie de corrélation. La DFT permet de contourner en partie ces difficultés et c'est pourquoi elle est devenue un outil de choix en chimie quantique. Elle associe une grande précision à un faible coût de calcul. De plus, elle permet d'étudier des systèmes plus grands que la méthode HF. Cependant, son utilisation ne s'est généralisée qu'à partir du milieu des années 1990 (voir Figure I-4), grâce notamment aux progrès faits sur la description des termes d'échange et de corrélation.

La première pierre de cette méthode a été posée en 1927 par Thomas<sup>75</sup> et Fermi<sup>76</sup> indépendamment. Ils ont proposé de déterminer, à partir de la fonctionnelle de la densité électronique, les propriétés de l'état fondamental d'un système composé d'électrons en interaction avec des noyaux fixes.

Ce modèle à l'avantage de simplifier grandement l'approche quantique d'un système à  $n$  électrons, en ne faisant intervenir que 3 variables, au lieu des  $3n$  variables nécessaires dans l'approche HF. Cependant, il ne permettait pas d'étudier des systèmes polyatomiques et ne donnait que des résultats approximatifs dans l'étude des atomes à cause de la mauvaise description de l'énergie cinétique. Il faudra attendre les années 1960 pour qu'une théorie démontre que la densité électronique peut être utilisée pour résoudre exactement l'équation de Schrödinger.

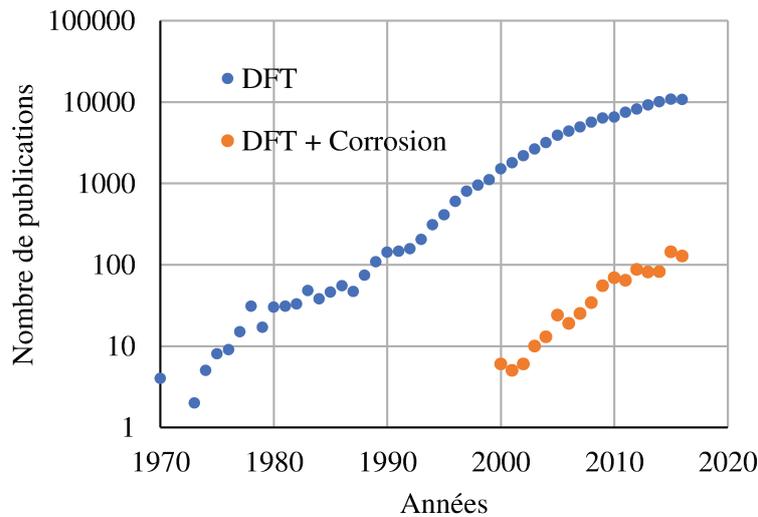


Figure I-4 : Evolution du nombre de publications portant sur la DFT ou sur la DFT et la corrosion sur les 50 dernières années.

### 2.2.1 Théorèmes de Hohenberg-Kohn et équation de Kohn-Sham

En 1964<sup>77</sup>, Hohenberg et Kohn proposent un premier théorème qui indique que la densité électronique suffit pour obtenir la description de toutes les propriétés d'un système dans son état fondamental. Il existe donc une correspondance entre la densité électronique d'un système et son énergie, et l'énergie de ce système peut alors être donnée par :

$$E[\rho(r)] = F_{HK}[\rho(r)] + \int \rho(r)v_{ext}(r)dr \quad (I-24)$$

Où  $F_{HK}[\rho(r)]$  est la fonctionnelle universelle qui ne dépend pas des systèmes et contient toutes les contributions électroniques du système,  $T_e$  l'énergie cinétique électronique et  $V_{ee}$  l'énergie potentielle d'interaction électrons-électrons (équation ( I-25 )).  $v_{ext}(r)$  correspond quant à lui au potentiel externe créé par les noyaux (équation ( I-26 )).

$$F_{HK}[\rho(r)] = T_e[\rho(r)] + V_{ee}[\rho(r)] \quad (I-25)$$

$$v_{ext}(r) = - \sum_i \sum_I \frac{Z_I}{\|r_i - R_I\|} \quad (I-26)$$

Dans un second théorème, ils ont démontré que l'énergie de l'état fondamental du système peut être calculée en appliquant le principe variationnel à  $\rho(r)$  et non aux spinorbitales. Ainsi, l'énergie fondamentale du système est la valeur qui minimise  $E[\rho(r)]$ , soit :

$$E_0 = E[\rho_0(r)] = \min E[\rho(r)] \quad (I-27)$$

Cependant, ne connaissant aucune information sur l'écriture de la fonction universelle  $F_{HK}[\rho(r)]$ , ce théorème ne permet pas de résoudre l'équation ( I-24 ). C'est pourquoi, en 1965, Kohn et Sham<sup>78</sup> proposent la résolution de cette équation par l'utilisation d'un système fictif, possédant la même densité électronique que le système réel, mais dans lequel les électrons n'interagissent pas entre eux. Il devient alors possible de réduire la résolution du problème à celle d'un système de  $n$  équations monoélectroniques couplées. L'opérateur monoélectronique de Kohn-Sham est ainsi défini, en unité atomique, par l'équation :

$$\hat{H}_{KS} = -\frac{1}{2} \nabla_i^2 + v_{ext}[\rho(r)] + v_H[\rho(r)] + v_{xc}[\rho(r)] \quad (I-28)$$

Avec  $v_{ext}[\rho(r)]$  le potentiel défini à l'équation ( I-26 ),  $v_H[\rho(r)]$  le potentiel de Hartree représentant le potentiel de répulsion coulombique dû à la distribution de densité électronique (équation ( I-29 )) et  $v_{xc}[\rho(r)]$  le potentiel d'échange et corrélation défini en fonction de l'énergie d'échange et corrélation (équation ( I-30 )).

$$v_H[\rho(r)] = \int \frac{\rho(r')}{\|r - r'\|} dr' \quad (I-29)$$

$$v_{xc}[\rho(r)] = \frac{\partial E_{xc}[\rho(r)]}{\partial [\rho(r)]} \quad (I-30)$$

Grâce à l'introduction d'un jeu d'orbitales  $\psi_i$  de Kohn-Sham, on peut résoudre l'équation aux valeurs propres :

$$\hat{H}_{KS}\psi_i = \varepsilon_i\psi_i \quad (I-31)$$

La résolution de cette équation est obtenue de la même manière que la résolution de l'équation aux valeurs propres de la méthode HF, soit par une séquence itérative SCF. De plus, à partir du jeu d'orbitales de Kohn-Sham, il est possible d'obtenir la densité électronique exacte à l'état fondamental par :

$$\rho_0(r) = \sum_{i=1}^n |\psi_i|^2 \quad (\text{I-32})$$

L'énergie totale du système est exprimée par l'équation ( I-33 ), avec  $T_{KS}[\rho(r)]$  l'énergie cinétique des électrons du système fictif,  $J[\rho(r)]$  l'énergie d'interaction coulombienne classique calculée par l'équation ( I-34 ) et  $v_{ext}(r)$  le potentiel externe créé par les noyaux.

$$E_{KS}[\rho(r)] = T_{KS}[\rho(r)] + \int \rho(r)v_{ext}(r)dr + J[\rho(r)] + E_{xc}[\rho(r)] \quad (\text{I-33})$$

$$J[\rho(r)] = \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|} drdr' \quad (\text{I-34})$$

L'énergie d'échange et de corrélation est représenté par  $E_{xc}[\rho(r)]$ . L'interaction d'échange représente la répulsion existante entre deux électrons ayant le même spin. En effet, deux électrons ayant le même état quantique ne peuvent se trouver au même endroit (principe de Pauli<sup>79</sup>). L'interaction de corrélation décrit pour sa part le fait que les positions des électrons sont également corrélées par leur répulsion coulombique : deux électrons de même charge ne peuvent se trouver au même endroit. L'énergie d'échange et de corrélation inclut donc les aspects quantiques des interactions électrons-électrons et l'énergie d'auto-interaction classique. Le terme d'énergie d'échange et de corrélation prend également en compte la correction du terme de l'énergie cinétique entre le système sans interaction fictif et le système réel. En effet, même si les deux systèmes ont la même densité, l'énergie cinétique déterminée pour le système d'électrons sans interaction est différente de l'énergie cinétique du système réel.

Il est important de noter qu'à ce stade tous les termes du calcul de l'énergie totale peuvent être évalués sauf le terme lié à l'énergie d'échange et de corrélation. La résolution du problème nécessite donc de passer par des approximations de l'expression du terme d'échange et de corrélation.

### 2.2.2 Approximation de l'énergie d'échange et de corrélation

Une des limites de la DFT est l'expression exacte du terme de l'énergie d'échange et de corrélation de l'hamiltonien. Or plus on le connaît précisément, plus la densité électronique sera connue avec précision, plus l'énergie sera proche de l'énergie exacte. Comme précédemment ce terme peut être explicité par une fonctionnelle de densité électronique, donnant sous une forme locale l'équation ( I-35 ), avec  $\varepsilon_{xc}[\rho(r)]$  une fonctionnelle donnant l'énergie d'échange et corrélation pour un volume élémentaire de l'espace ayant pour densité électronique  $\rho(r)$ . Cela implique donc qu'il est nécessaire de trouver une expression pour cette fonctionnelle qui se rapproche le plus de l'expression exacte. Plusieurs approximations existent à ce jour.

$$E_{xc}[\rho(r)] = \int \varepsilon_{xc}[\rho(r)] dr \quad (\text{I-35})$$

#### Approximation de la densité locale

La plus simple est l'approche LDA (local density approximation) qui consiste à considérer la densité comme celle d'un gaz d'électrons homogènes, le terme d'échange et de corrélation ne dépend donc que de la valeur locale de la densité électronique. L'énergie d'échange et de corrélation pour un gaz d'électrons homogène est exprimée par :

$$E_{xc}^{LDA}[\rho(r)] = \int \rho(r) \varepsilon_{xc}^{LDA}[\rho(r)] dr \quad (\text{I-36})$$

Avec  $\varepsilon_{xc}^{LDA}[\rho(r)]$  qui représente l'énergie d'échange et de corrélation par électron pour un gaz homogène d'électrons de densité  $\rho(r)$ , paramétrée pour différentes valeurs de la densité électronique à partir de calculs Monte-Carlo quantiques<sup>80,81</sup>.

La densité électronique est donc considérée comme homogène, ce qui permet une bonne approche de l'énergie d'échange et de corrélation pour des systèmes isotropes ou lorsque la densité varie peu. Cependant, elle reste trop approximative pour des systèmes chimiques d'intérêt car elle décrit mal certaines propriétés comme : le gap des isolants et des semi-conducteurs, les énergies de liaisons intramoléculaires (surestimation), les longueurs de liaisons (sous-estimation), les fréquences de vibrations des petits systèmes, ou encore l'énergie de cohésion des solides (surestimation).

## Approximation du gradient généralisé

Une seconde approximation est l'approche GGA (generalised gradient approximation) qui considère un gaz d'électrons non-uniforme, ce qui revient à définir que l'énergie d'échange-corrélation dépend non seulement de la densité électronique mais également de son gradient. Le terme d'énergie d'échange et de corrélation s'exprime donc selon l'équation ( I-37 ). En pratique, les fonctionnelles les plus utilisées sont BLYP<sup>82,83</sup>, PW91<sup>84</sup> et PBE<sup>85,86</sup>. La prise en compte de l'inhomogénéité de la densité électronique permet d'obtenir de meilleurs résultats dans la description des liaisons chimiques mais donne des résultats moyens concernant les propriétés électroniques des semi-conducteurs, notamment en sous-estimant leur bande d'énergie interdite (Band Gap). Notons qu'il existe des fonctionnelles dites « hybrides », dont une fraction d'échange est calculée exactement par la méthode HF pour être introduite dans une fonctionnelle de type GGA.

$$E_{xc}^{GGA}[\rho(r)] = \int \rho(r) \varepsilon_{xc}^{GGA}[\rho(r), \nabla\rho(r)] dr \quad (\text{I-37})$$

### 2.2.3 Prise en compte des interactions de type van der Waals

Il est connu que la DFT décrit mal les interactions de van der Waals (vdW) qui joue un rôle important, notamment dans l'assemblage de couche moléculaire ou l'adsorption et les interactions molécules/surface. En effet, la description correcte de ces interactions inclue une fluctuation rapide de la distribution de charge qui n'est pas prise en compte dans la DFT. Afin de combler cette lacune, plusieurs méthodes ont été développées : la méthode de Grimme<sup>87,88</sup>, la méthode de Tkatchenko et Scheffler<sup>89,90</sup>, et les méthodes vdW-DF<sup>91,92</sup>.

Les méthodes de Grimme et de Tkatchenko et Scheffler incluent une correction de l'énergie totale en ajoutant une contribution de dispersion. L'énergie est ainsi calculée par :

$$E = E_{KS} + E_{disp} \quad (\text{I-38})$$

Avec

$$E_{disp} = -S_6 \sum_i^{N-1} \sum_{j=i+1}^N \frac{C_6^{ij}}{R_{ij}^6} F_{dmp}(R_{ij}) \quad (\text{I-39})$$

$E_{disp}$  est donc le terme de dispersion de l'énergie qui est défini avec  $S_6$  le facteur d'échelle,  $R_{ij}$  la distance interatomique,  $N$  le nombre d'atome dans le système,  $F_{dmp}(R_{ij})$  la fonction d'amortissement et  $C_6^{ij}$  le coefficient de dispersion, tels que:

$$F_{dmp}(R_{ij}) = \frac{1}{1 - e^{-d(\frac{R_{ij}}{R-1})}} \quad (I-40)$$

$$C_6^{ij} = \sqrt{C_6^i C_6^j} \quad (I-41)$$

Dans le cas de la méthode Grimme (DFT-D), les coefficients  $C_6$  et  $R$  sont obtenus de manière empirique. La détermination du coefficient  $C_6$  est faite à partir du potentiel d'ionisation atomique ( $I_p$ ) et de la polarisabilité dipolaire statique  $\alpha$  de l'atome (voir équation ( I-42 )). Dans le cadre de ce travail, c'est la méthode que nous avons employée et les valeurs des coefficients sont issues de la référence<sup>87</sup>.

Dans le cas de la méthode de Tkatchenko et Scheffler (DFT-vdW), les coefficients  $C_6$  et  $R$  sont obtenus à partir de la densité électronique. Les coefficients  $C_6^{ij}$  sont déterminés en fonction des polarisabilités dipolaires statiques  $\alpha$  et  $\beta$  des atomes (voir équation ( I-43 )), elles-mêmes exprimées à partir de la densité électronique.

Enfin, les méthodes vdW-DF sont basées sur la décomposition du terme d'échange et de corrélation  $E_{xc}$  en plusieurs termes : un terme d'échange  $E_x^{GGA}$ , un terme de corrélation  $E_c^{GGA/LDA}$  et un dernier terme de corrélation non local  $E_c^{nl}$  prenant en compte les interactions vdW (voir équation ( I-44 )).

$$C_6^a = 0,05 N I_p^a \alpha^a \quad (I-42)$$

$$C_6^{ij} = \frac{3}{\pi} \int \alpha_i(i\omega) \beta_j(i\omega) d\omega \quad (I-43)$$

$$E_{xc}[\rho(r)] = E_x^{GGA}[\rho(r)] + E_c^{GGA/LDA}[\rho(r)] + E_c^{nl}[\rho(r)] \quad (I-44)$$

## 2.3 Application de la DFT aux systèmes périodiques

Une grande partie des matériaux (et notamment les métaux), qu'ils soient naturels ou artificiels, sont à l'état solide sous forme cristalline. Ainsi, les atomes constitutifs de ces matériaux sont ordonnés de manière régulière à petite ou grande échelle.

### 2.3.1 Notion de périodicité

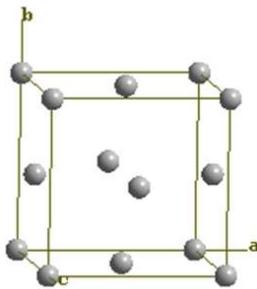
Les atomes composant un cristal étant ordonnés à petite ou grande distance, la structure du cristal est décrite par une unité élémentaire, appelé maille. Cette maille permet de reconstituer l'empilement des atomes dans le cristal par translation dans les trois directions de l'espace. Ces trois vecteurs de translation  $a_1$ ,  $a_2$  et  $a_3$  forment les paramètres de maille. Pour un empilement donné, plusieurs tailles et motifs de maille peuvent être définis et chaque maille est susceptible de recomposer le réseau cristallin. On définit alors, de manière universelle, la maille possédant le plus petit volume (correspondant souvent au motif géométrique le plus simple) comme la maille primitive ou maille simple (voir Figure I-5). On a donc :

$$V_{prim} = |(a_1 \times a_2) \cdot a_3| \quad (I-45)$$

Dans ce cas, les positions des atomes dans la maille sont définies par une combinaison linéaire des vecteurs  $a_1$ ,  $a_2$  et  $a_3$  et l'atome  $i$  aura alors comme coordonnées :

$$r_i = x_i a_1 + y_i a_2 + z_i a_3 \quad (I-46)$$

Avec  $\{x_i, y_i, z_i\} \in [0,1]^3$ . Dans le cas de l'aluminium, les positions des quatre atomes de la maille primitive sont :



$$\begin{aligned} r_{Al_1} &= 0 \times a_1 + 0 \times a_2 + 0 \times a_3 \\ r_{Al_2} &= \frac{1}{2} \times a_1 + \frac{1}{2} \times a_2 + 0 \times a_3 \\ r_{Al_3} &= \frac{1}{2} \times a_1 + 0 \times a_2 + \frac{1}{2} \times a_3 \\ r_{Al_4} &= 0 \times a_1 + \frac{1}{2} \times a_2 + \frac{1}{2} \times a_3 \end{aligned} \quad (I-47)$$

Figure I-5 : Maille primitive de l'aluminium contenant quatre atomes (structure cubique face centrée) et positions des atomes.

### 2.3.2 Structure périodique et DFT

Nous avons vu que la maille primitive, comportant un nombre fini d'atomes, reproduit dans toutes les directions de l'espace le solide cristallin, qui est par définition un système périodique infini. Le potentiel agissant sur les électrons du système doit donc lui aussi être périodique, et on définit avec  $T$  un vecteur translation du réseau que :

$$V(r + T) = V(r) \quad (\text{I-48})$$

La fonction d'onde peut, elle aussi, être décrite en définissant un opérateur de translation  $\hat{T}$  telle que :

$$\psi(r + T) = \hat{T}\psi(r) \quad (\text{I-49})$$

Enfin, la périodicité du système implique que l'hamiltonien soit lui aussi périodique. L'opérateur d'énergie cinétique étant invariant quel que soit la translation, on peut écrire :

$$\hat{T}\hat{H}(r)\psi(r) = \hat{H}(r + T)\psi(r + T) = \hat{H}(r)\hat{T}\psi(r) \quad (\text{I-50})$$

Felix Bloch propose en 1928 un théorème qui exprime que les fonctions propres peuvent être choisies comme le produit d'une onde plane par une fonction  $\psi(r)$ , soit l'équation ( I-51 ) avec  $k$  qui correspond à un vecteur du réseau réciproque qui peut être exprimé comme une combinaison linéaire des vecteurs de base  $b_i$  du réseau réciproque par  $k = k_1 b_1 + k_2 b_2 + k_3 b_3$  avec  $\{k_1, k_2, k_3\} \in \mathbb{Z}^3$ .

$$\psi(r + T) = \hat{T}\psi(r) = \exp(ik \cdot T)\psi(r) \quad (\text{I-51})$$

Les vecteurs de bases du réseau réciproque sont définis tels que chaque vecteur  $b_i$  soit orthogonal à  $a_j$  et  $a_k$  :

$$b_i = 2\pi \frac{a_j \times a_k}{a_i \cdot (a_j \times a_k)} \quad (\text{I-52})$$

Pour une supercellule, le motif du modèle périodique est composé de plusieurs mailles primitives répétées  $N_i$  fois selon la direction  $a_i$ . Les conditions aux limites périodiques, (conditions de Born Von Karman) impliquent alors que les fonctions de Bloch obéissent à la relation :

$$\psi(r + N_j a_j) = \exp(i N_j k \cdot a_j) \psi(r) = \psi(r)$$

Ce qui implique que 
$$\exp(i N_j k \cdot a_j) = 1 \quad (I-53)$$

Soit 
$$k_j = \frac{l_j}{N_j} \text{ avec } l_j \in \mathbb{N}$$

De ce fait, les vecteurs  $k$  sont réels. Soit un vecteur général  $k$  au sein de la maille réciproque, tel que :

$$k = \sum_{i=1}^3 \frac{n_i b_i}{N_i} \text{ avec } \frac{n_i}{N_i} < 1 \text{ et } n_i \in \mathbb{N} \quad (I-54)$$

Plusieurs valeurs propres peuvent donc satisfaire le théorème de Bloch ( I-51 ) pour une même valeur de  $k$ . Il convient donc d'indexer les valeurs propres de l'hamiltonien  $\hat{H}$  par un indice  $n$ , soit  $\psi_n^k(r)$ .

Le nombre de point  $k$  est équivalent à  $N$  le nombre de mailles dans le cristal ( $N = N_1 N_2 N_3$ ). L'augmentation de la taille de la maille implique que les points  $k$  se rapprochent les uns des autres et  $k$  devient continu lorsque le nombre de mailles dans le cristal tend vers l'infini.  $k$  peut donc prendre toutes les valeurs possibles dans l'espace réciproque.

Il est possible d'exprimer la fonction d'onde  $\psi_n^k(r)$  comme une combinaison linéaire de fonctions de Bloch  $\psi_n^k(r)$  de la même manière que dans l'approche LCAO, telle que :

$$\psi_n^k(r) = \sum_{\mu} c_{\mu n}^k \chi_{\mu}^k(r) \quad (I-55)$$

Les coefficients  $c_{\mu n}^k$  sont déterminés par la méthode variationnelle, en résolvant l'ensemble d'équation matricielle ( I-56 ), avec  $(H^k)$  la matrice hamiltonienne dans l'ensemble de base des fonctions  $\psi_n^k(r)$ ,  $(C^k)$  la matrice de coefficients  $c_{\mu n}^k$ ,  $(S^k)$  la matrice de recouvrement et  $(E^k)$  la matrice diagonale des valeurs propres d'une seule particule  $\epsilon_n^k$ .

$$(H^k)(C^k) = (S^k)(C^k)(E^k) \quad (I-56)$$

### 2.3.3 Base d'ondes planes

Dans des approximations (LCAO) basées sur la fonction d'onde de type Hartree-Fock comme dans la DFT, plusieurs types de bases existent pour exprimer les fonctions de Bloch : les bases localisées ou les bases d'ondes planes. On définit ainsi une base d'orbitales permettant de décrire le mieux possible les orbitales moléculaires et donc la fonction d'onde. Si cette base est complète alors la fonction d'onde est décrite exactement. Dans la pratique, il est absolument nécessaire de faire une troncature approximative des fonctions de base car les bases utilisées sont finies. Le choix des bases a une forte influence sur le temps de calcul. Plus la base est petite moins les ressources nécessaires pour calculer les intégrales seront importantes. On gagne donc en temps de calcul mais on perd en précision. Il faudra toujours jouer entre le choix d'une base assez grande pour bien décrire le système et son temps de calcul.

Dans le cas des bases localisées, on utilise des fonctions centrées sur les atomes possédant une certaine vraisemblance physique. Il existe deux principales fonctions de base : les orbitales de type Slater (STO – Slater Type Orbital) et celle de type gaussiennes (GTO – Gaussian Type Orbital). Les orbitales moléculaires sont ainsi décrites comme des combinaisons linéaires de plusieurs orbitales atomiques. Cependant, l'utilisation de bases localisées engendre un grand nombre d'erreur de calcul. En effet, lorsque deux atomes se rapprochent trop, les bases décrivant les orbitales se superposent ce qui conduit à une surévaluation de certaines propriétés et notamment de l'énergie de liaison. Afin d'éviter les erreurs dues aux superpositions de base, nous avons utilisés les bases à ondes planes dans ce travail de thèse.

Dans un système périodique, les ondes planes (PW – Plane Wave) sont exprimées par :

$$\chi_{K_n}^k(r) = \frac{1}{\sqrt{NV_{prism}}} \exp(ir(k + K_n)) \quad (I-57)$$

$K_n$  représente un vecteur du réseau réciproque, N le nombre de maille dans le système et  $V_{prism}$  le volume de la maille primitive ( I-45 ). L'équation de la fonction d'onde ( I-55 ) peut alors s'écrire :

$$\psi_i^k(r) = \sum_n^m c_{in}^k(K_n) \chi_{K_n}^k(r) \quad (\text{I-58})$$

Dans cette équation,  $m$  représente le nombre d'ondes planes composant la base. Cette base est en principe infinie. Cependant comme nous l'avons vu, dans la pratique, les bases sont tronquées pour rendre le calcul de diagonalisation de l'hamiltonien possible. Dans ce cas, la qualité de la base utilisée est évaluée par :

$$(k + K_n)^2 \leq E_{cutoff} \quad (\text{I-59})$$

Avec  $E_{cutoff}$  le cutoff de l'énergie cinétique. Dans le calcul, seuls les électrons libres qui ont une énergie cinétique inférieure à  $E_{cutoff}$  sont considérés. Dans ce cas, la base qui décrira le plus précisément la fonction d'onde est la base avec la plus grande valeur de  $E_{cutoff}$ . Dans la pratique, la valeur de  $E_{cutoff}$  est choisie afin d'avoir une précision de calcul suffisante pour des temps de calcul réalistes.

### 2.3.4 Pseudopotentiels

L'utilisation des pseudopotentiels est basée sur le fait qu'une grande majorité des propriétés physiques et chimiques des matériaux ne dépendent que du comportement des électrons de valence. Les pseudopotentiels sont souvent utilisés pour décrire les éléments de la deuxième et troisième ligne du tableau périodique comportant un grand nombre d'électrons. Ils ont été introduits pour la première fois en 1935 par Hellmann<sup>93</sup> et découlent de l'approximation des cœurs gelés. Le traitement explicite des électrons des couches profondes de l'atome est remplacé par un pseudopotentiel qui décrit les électrons de cœur par un potentiel fictif n'interagissant qu'avec les électrons de valence. Ce pseudopotentiel substitue le potentiel dans les équations de de Kohn-Sham et inclue : l'interaction du noyau avec les électrons de cœur, le potentiel de Hartree provenant des électrons de cœur et une composante d'échange-corrélation entre les électrons de cœur et les électrons de valence. Il peut également prendre en compte des effets relativistes si nécessaire. On considère ainsi le potentiel global engendré par le système composé du noyau et des électrons des couches profondes, et seuls les électrons de valence sont traités explicitement. Le coût calculatoire s'en voit diminuer significativement.

La méthode la plus utilisée pour générer des pseudopotentiels, et notamment avec le code VASP, est la méthode qui combine des pseudopotentiels et des ondes augmentées linéaires (PAW - Projector Augmented-Wave Potential)<sup>94,95</sup>. Cette approche repose sur le souci de limiter le nombre de fonctions de bases qui décrivent la fonction d'onde caractéristique d'un solide. Elle consiste à simplifier la description des électrons de cœur et ceux des orbitales de valence, en séparant l'espace en deux zones qui sont modélisées par deux fonctions d'onde différentes. Les fonctions d'onde des zones de cœur sont de types atomiques partielles car, contrairement aux ondes planes, celles-ci permettent une description plus précise d'un grand nombre d'électrons dans un faible volume. La zone des orbitales de valences composée d'une faible densité électronique est, quant à elle, décrite par des ondes planes qui permettent de restreindre le temps de calcul.

## **2.4 Utilisation du code VASP**

Tous les résultats obtenus dans ce travail sont issus de calculs effectués avec le code VASP<sup>96-98</sup> (Vienna Ab-initio Simulation Package). Basé sur la DFT, ce code de calcul est particulièrement adapté à l'étude de systèmes périodiques. Plusieurs options de fonctionnelles, d'approximations de l'énergie d'échange et de corrélation et de pseudopotentiels sont implémentés dans VASP. Pour cette étude, tous les calculs ont été effectués avec l'approximation du gradient conjugué<sup>99</sup> (GGA), la fonctionnelle PBE<sup>100</sup> et les pseudopotentiels de type PAW.

La résolution des équations de Kohn-Sham s'effectue sur une grille de point  $k$  appartenant à la zone de Brillouin définie comme la maille primitive dans l'espace réciproque (et non sur la totalité de l'espace réciproque). La méthode de Monkhorst et Pack<sup>101</sup> permet de générer la grille de point  $k$  dans le code VASP à partir d'un nombre de point  $k$  déterminé par l'utilisateur dans les trois directions de l'espace réciproque. En pratique, on s'assure de la convergence de l'énergie totale pour un nombre de point  $k$  suffisant dès les premiers calculs sur un système. En particulier pour les métaux, une meilleure description de la région proche de la surface de Fermi est obtenue pour un « grand » nombre de point  $k$ . Cependant la méthode de Methfessel-Paxton<sup>102</sup> implémentée dans VASP, permet de diminuer le nombre de points  $k$  nécessaires à l'étude de tels systèmes.

Dans le code VASP, la résolution des équations de Kohn-Sham s'effectue selon une procédure SCF (voir Figure I-6). Une nouvelle densité  $\rho'_{in}$  est donc calculée après chaque étape par la combinaison linéaire des densités calculées à l'étape précédente :

$$\rho'_{in} = \sum_i \alpha_i \rho_{in} \quad (\text{I-60})$$

### 2.4.1 Optimisation de géométrie

La configuration la plus stable du système est obtenue par une procédure itérative en déplaçant les atomes de leurs coordonnées initiales jusqu'à la minimisation des forces agissant entre les noyaux. Le principe de l'optimisation de géométrie consiste donc à trouver le minimum de la surface d'énergie potentiel du système. Le théorème d'Hellmann-Feynman<sup>103</sup> permet de calculer les forces internes agissant sur les noyaux grâce à l'équation ( I-61 ) qui indique que la dérivée de l'énergie totale du système par rapport à un paramètre  $\lambda$  s'écrit :

$$\frac{dE_\lambda}{d\lambda} = \left\langle \psi(\lambda) \left| \frac{d\hat{H}(\lambda)}{d\lambda} \right| \psi(\lambda) \right\rangle \quad (\text{I-61})$$

Ce théorème implique que la force interne agissant sur l'atome I à l'état fondamental peut être obtenue par :

$$F_I = -\frac{dE(R_I)}{dR_I} = -\left\langle \psi(\lambda) \left| \frac{d\hat{H}(\lambda)}{d\lambda} \right| \psi(\lambda) \right\rangle \quad (\text{I-62})$$

Le processus itératif continue tant que les forces internes sont plus grandes que la valeur déterminée par l'utilisateur. Le code VASP minimise donc les forces en utilisant la méthode du gradient conjugué jusqu'à la configuration la plus stable (voir Figure I-7).

Il est important de mentionner que le point de départ (coordonnée des atomes) du calcul doit être intelligemment choisi. En effet, le processus itératif peut conduire à l'obtention d'un minimum local et non global de l'énergie du système. De plus, la température n'est pas prise en compte dans la méthode d'optimisation. Toutes les configurations stables sont obtenues pour une température proche de 0K. Cependant, il est possible d'intégrer ce paramètre lors de dynamiques moléculaires.

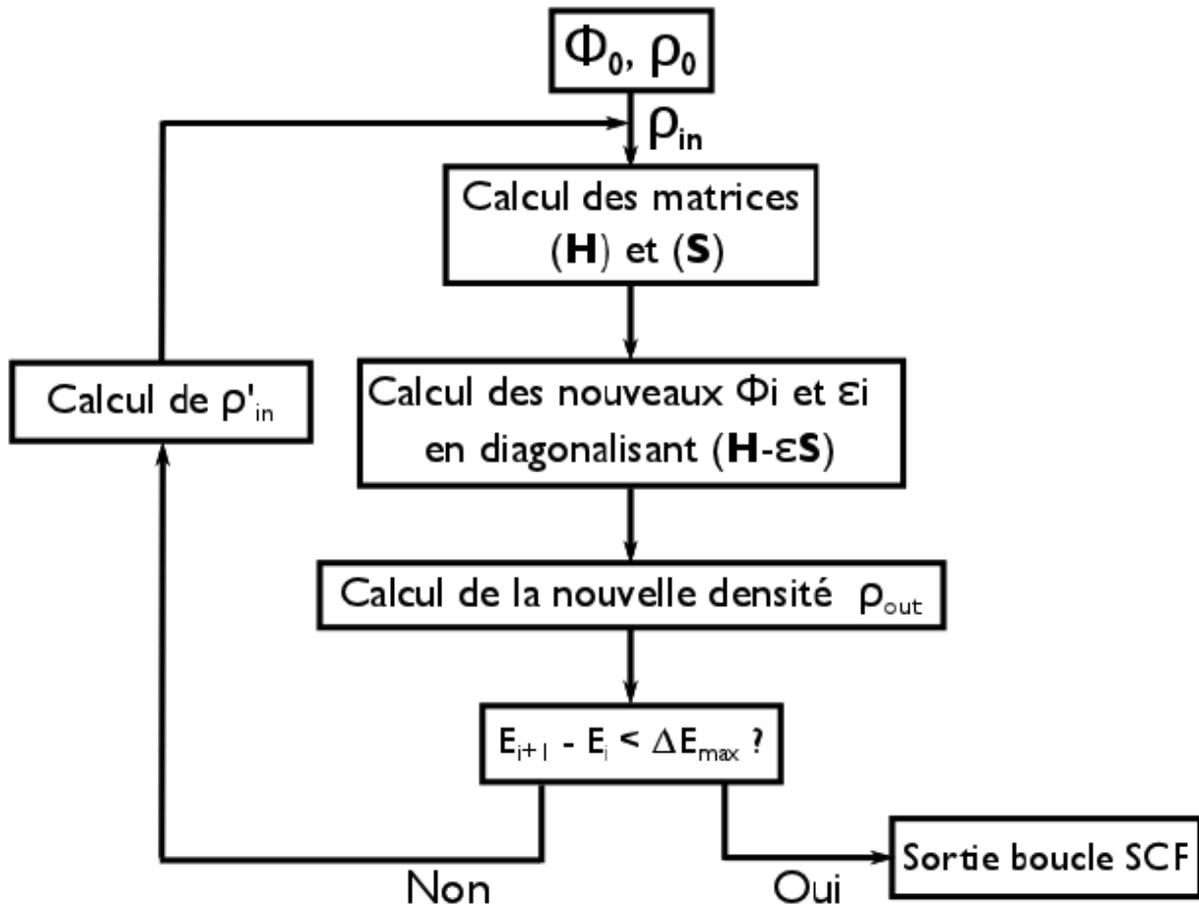


Figure I-6 : Détermination de l'état fondamentale par la procédure SCF (issu de la référence<sup>33</sup>)

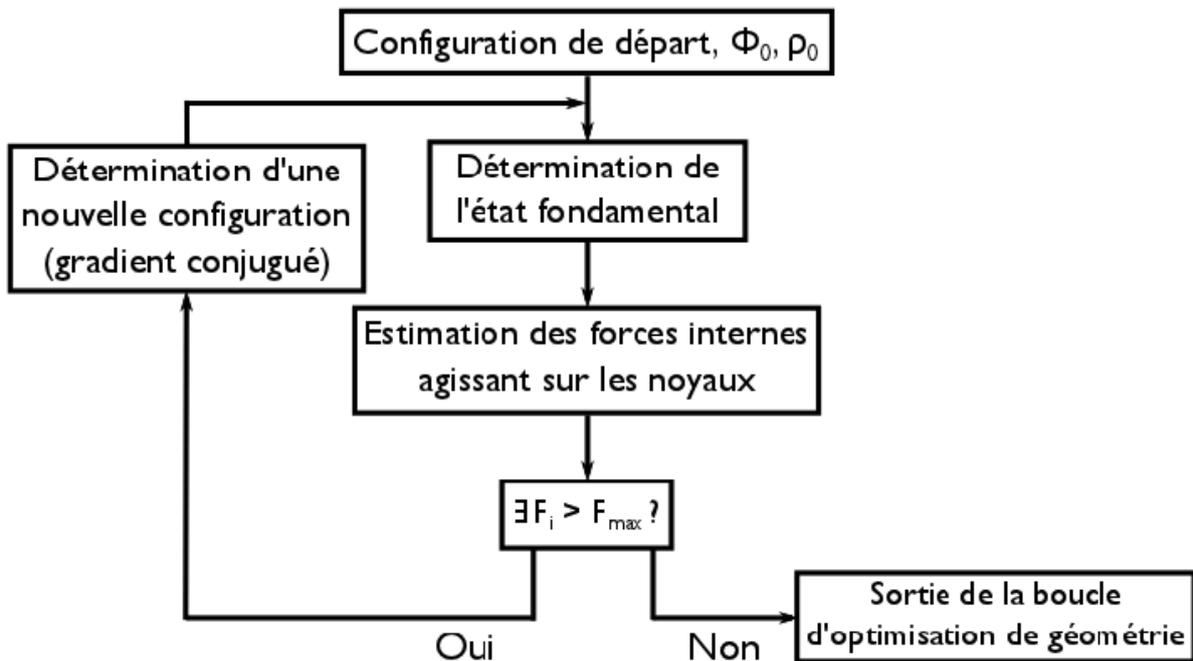


Figure I-7 : Procédure d'optimisation de géométrie (issu de la référence<sup>33</sup>).

### 2.4.2 Dynamique moléculaire

Le principe de la dynamique moléculaire consiste à suivre l'évolution des positions et des vitesses de chaque particule au cours du temps. Cette méthode permet donc de déterminer la trajectoire de chaque particule  $N$  du système. En condition standard, les dynamiques moléculaires sont menées dans un ensemble canonique. Deux types d'ensemble peuvent être utilisés : la dynamique « NVE » ou la dynamique « NVT ». Dans le premier cas, le système comprend un nombre de particule  $N$  dans un volume  $V$  à une énergie constante  $E$ . Ce cas correspond au cas idéal où le système est isolé dans l'ensemble microcanonique NVE. Dans le second cas, le système de  $N$  particules dans un volume  $V$  évolue en présence d'un thermostat  $T$  et l'énergie  $E$  varie librement. La dynamique moléculaire s'effectue donc dans l'ensemble canonique NVT.

Les méthodes de dynamique moléculaire permettent d'obtenir les différentes configurations successives du système en appliquant les lois de la mécanique classique et notamment la seconde loi de Newton ( I-63 ) qui exprime la relation entre les forces extérieures  $F_i$  appliquées à la particule  $i$  en fonction de la masse  $m_i$  de la particule et de sa position  $r_i$ .

$$\frac{d^2 r_i}{dt^2} = \frac{F_i}{M_i} \quad (\text{I-63})$$

La conservation du système permet d'écrire que pour une particule  $j$ , on a :

$$m_j \frac{d^2 r_j}{dt^2} = F_j(\{r_i\}) = -\nabla U(\{r_i\}) \quad (\text{I-64})$$

Cette équation exprime que le potentiel  $U(\{r_i\})$  représentant les interactions entre les  $N$  atomes du système est l'inverse de  $F_j$  la résultante des forces appliquées par toutes les particules  $i$  sur la particule  $j$ . Dans la pratique, la résolution de ces équations est permise par la discrétisation du temps et le choix de l'intervalle de temps  $\Delta t$  est particulièrement important. En effet, l'intervalle de temps doit être suffisamment petit pour permettre l'observation d'évènements courts mais également suffisamment grand pour une diminution des temps de calculs.

Deux approches sont possibles pour déterminer l'expression du potentiel  $U(\{r_i\})$ . La première approche consiste à déterminer la valeur du potentiel à partir de valeurs expérimentales et de calculs ab initio. Le potentiel est donc fixé empiriquement. La seconde approche consiste à déterminer directement la valeur du potentiel à partir des calculs ab initio.

Dans le cas de la première approche, la force qui s'exerce entre deux particules est approximée par une force de rappel classique. Ces dynamiques moléculaires sont considérées comme des dynamiques « classiques » qui utilisent les champs de forces. Elles permettent l'étude de système plus important au détriment de la description de la réactivité et ceci pour des temps longs de calcul. Notons cependant que certains champs de force comme ReaxFF, EVB ou RWFF, permettent la rupture et la formation de liaisons.

Dans la seconde approche, les dynamiques sont dites ab initio et les propriétés électroniques sont décrites explicitement, permettant l'étude de la réactivité du système mais pour des coûts calculatoires importants. Ces dynamiques peuvent être séparées en deux catégories : les dynamiques de type Born-Oppenheimer et les dynamiques de type Car-Parinello. Dans ce travail, seules des dynamiques de types Born-Oppenheimer ont été effectuées. Dans ce cas, l'équation ( I-62 ) permet de calculer l'interaction entre noyaux et grâce à ces forces interatomiques, les positions des atomes sont calculées à chaque pas par un algorithme de Verlet<sup>104,105</sup>.

### **3. Méthodes expérimentales**

Cette section s'attache à décrire les différentes techniques expérimentales employées dans cette thèse. Les principes généraux de chaque technique seront donc explicités. Ces techniques expérimentales peuvent être divisées en trois groupes en fonction de leurs types de caractérisation :

- Les techniques de caractérisation chimique de surface (XPS et ToF-SIMS)
- Les techniques de caractérisation morphologique (AFM et MEB couplé à l'EDX)
- Les techniques de caractérisation électrochimique et de résistance à la corrosion (suivi du potentiel libre de corrosion et courbe de polarisation)

### 3.1 Techniques de caractérisation chimique de surface

#### 3.1.1 Spectroscopie de photoélectrons induits par rayon X ou XPS

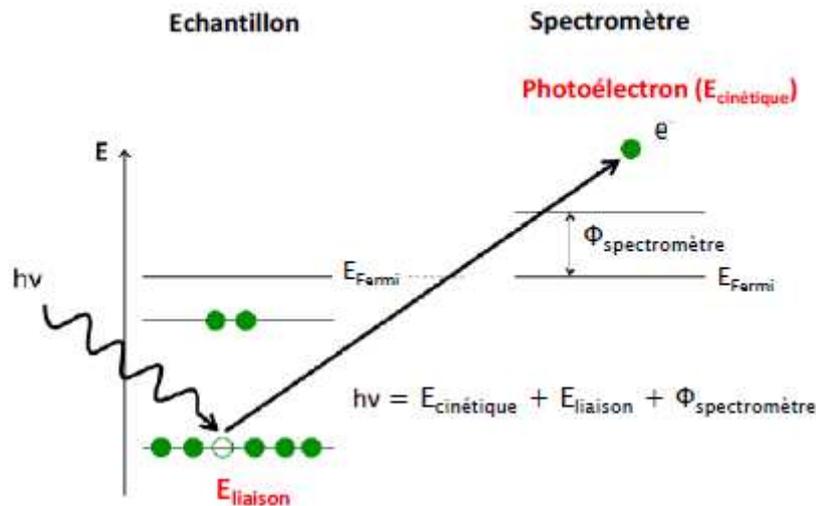
La spectroscopie des photoélectrons XPS (X-ray Photoelectron Spectroscopy) est une technique d'analyse de surface inventée dans les années 1960. Elle était autrefois appelée spectroscopie d'électron pour l'analyse chimique (ESCA - Electron Spectroscopy for Chemical Analysis). Elle a valu à son inventeur Kai Siegbahn le prix Nobel de physique en 1981. Cette technique permet l'obtention d'information chimique à l'extrême surface de l'échantillon, jusqu'à une profondeur 10 nm. C'est une technique non destructive qui permet de déterminer de façon quantitative la composition chimique de la surface, l'environnement chimique de chaque élément et qui donne accès à l'épaisseur des couches en surface. Cependant, la limite de détection de l'analyse XPS est de l'ordre de 1%at. ce qui ne permet pas de détecter des éléments présents à l'état de traces.

##### 3.1.1.1 Principe de l'XPS

L'analyse XPS repose sur l'analyse des électrons émis lors de l'interaction d'un rayon X avec la matière de l'échantillon. Une source de rayon X monochromatique, possédant une énergie constante  $h\nu$  (dans notre cas, cathode en aluminium  $AlK\alpha = 1486,6\text{eV}$ ), irradie la surface de l'échantillon. Lors de l'adsorption d'un photon sur la surface, l'atome reçoit une quantité d'énergie  $h\nu$  (où  $h$  est la constante de Planck et  $\nu$  la fréquence de radiation). Il en résulte, entre autres, l'émission d'un électron qui permet à l'atome de retrouver son état de stabilité initial. L'énergie cinétique de cet électron, appelé photoélectron, est ensuite mesurée par un analyseur et un détecteur<sup>106</sup>. Le schéma de principe de l'analyse XPS est présenté en Figure I-8. La loi de conservation de l'énergie nous permet alors d'écrire :

$$E_{totale} = h\nu_{RX} = E_{cinétique} + E_{liaison} + \Phi_{spectromètre} \quad (\text{I-65})$$

Avec  $h\nu_{RX}$  l'énergie connue du faisceau de rayonnement X,  $E_{cinétique}$  l'énergie cinétique du photoélectron mesurée,  $E_{liaison}$  l'énergie de liaison initiale de l'électron dans l'orbitale de laquelle il est issu, et  $\Phi_{spectromètre}$  le travail de sortie des électrons du spectromètre. Le travail de sortie des électrons du spectromètre est mesuré grâce à l'utilisation d'étalon (par exemple l'or) et sa valeur est de 4,3eV dans notre cas.

Figure I-8 : Schéma de principe de l'XPS issu de la référence<sup>107</sup>.

L'équation ( I-65 ) permet alors aisément de remonter à l'énergie de liaison de l'électron à la surface de l'échantillon qui est caractéristique de l'élément auquel l'électron est arraché et de son environnement chimique (degrés d'oxydation et liaison chimique).

### 3.1.1.2 Déplacement chimique

La technique XPS permet donc d'obtenir des informations sur la nature de l'élément mais également sur son environnement chimique grâce aux variations d'énergie cinétique et donc d'énergie de liaison des électrons constitutifs de la surface. Ces variations d'énergie de liaison aussi nommées déplacement chimique sont observées sur les spectres issus de l'analyse.

L'analyse XPS permet d'obtenir un spectre du nombre d'électrons détectés en fonction de leur énergie de liaison. Chaque élément émet un ensemble de pics XPS présentant des énergies de liaisons caractéristiques. Ainsi le spectre général d'une analyse XPS donne directement accès à la nature des éléments constitutifs de la surface. Par exemple, pour un échantillon d'aluminium poli, le spectre général nous indique que la surface est constituée de trois éléments : l'aluminium, l'oxygène et le carbone (voir Figure I-9).

L'analyse XPS permet également d'obtenir des informations sur l'environnement chimique ainsi que sur le degré d'oxydation de l'élément. Pour cela il faut étudier le déplacement chimique des éléments et celui-ci est directement relié aux variations de l'énergie de liaison des photoélectrons émis, provoqué par la charge de l'atome associé dans la liaison chimique.

Ainsi, dans le cas d'un élément oxydé, le photoélectron émis possède une énergie de liaison plus élevée (i.e. une énergie cinétique plus faible) que l'élément neutre. En effet, lorsque deux atomes mettent en commun leur électron de valence pour former une liaison, ceux-ci forment une barrière de potentiel que les électrons de cœur, émis lors de l'analyse XPS, doivent traverser. Leurs énergies de liaison sont donc modifiées en conséquence. Dans le cas où l'élément est engagé dans une liaison avec un atome plus électronégatif (cas d'un élément oxydé) alors le nuage électronique présent autour de l'élément est moins dense. L'interaction photoélectron-noyau est donc plus importante et il est plus difficile d'arracher un électron de cœur. L'énergie de liaison du photoélectron émis est donc déplacée vers les plus hautes énergies. Le raisonnement inverse est également applicable. Si l'élément est engagé dans une liaison avec un atome moins électronégatif alors la densité électronique autour de l'élément est plus importante et l'interaction photoélectron-noyau est plus faible, ce qui conduit à une diminution de l'énergie de liaison du photoélectron. Il est donc possible de distinguer un métal de son oxyde (voir Figure I-9).

Avec les mêmes raisonnements, il est facile de montrer qu'un photoélectron issu d'un niveau de cœur plus proche du noyau possède une énergie de liaison plus élevée qu'un photoélectron issu d'une couche de cœur externe.

De plus, le nombre d'électrons détecté pour chaque énergie de liaison est directement relié à la concentration de cet élément sur la surface analysée. Il est donc possible de déterminer la composition des surfaces analysées ainsi que l'épaisseur des couches d'oxydes.

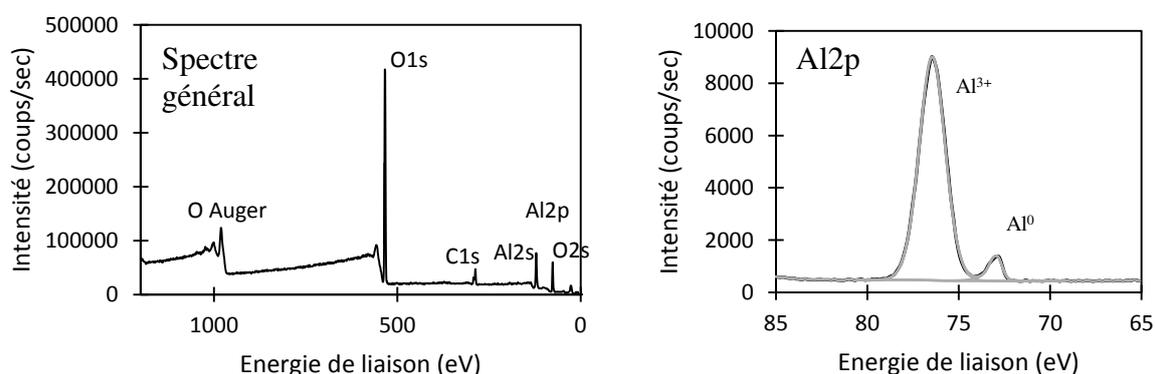


Figure I-9 : Spectre général (à gauche) et spectre du niveau de cœur Al2p (à droite) de l'aluminium pur poli.

### 3.1.1.3 Instrumentation

L'appareil utilisé est un spectromètre ESCALAB 250, de la marque Thermo Electron Corporation, (voir Figure I-10). Celui-ci se compose de quatre chambres principales :

- Un sas d'introduction, qui permet le passage rapide de la pression atmosphérique à un vide de l'ordre de  $10^{-6}$  mbar.
- Une première chambre de préparation qui permet de décaper ou chauffer l'échantillon, sous une pression de  $10^{-9}$  mbar, à laquelle est connecté un spectromètre de masse et un LEED (Low Energy Electron Diffraction).
- Une seconde chambre de préparation à laquelle est connectée une boîte à gants.
- Une chambre d'analyse, sous ultravide ( $10^{-9}$  à  $10^{-10}$  mbar), dans laquelle se trouve une caméra pour sélectionner la zone à analyser, une source de rayon X et un analyseur hémisphérique.

La source de rayons X utilisée est une source Al  $K\alpha$  monochromatique, d'énergie 1486,6eV. L'angle entre la surface de l'échantillon et la direction dans laquelle les photoélectrons sont collectés est de  $90^\circ$ .

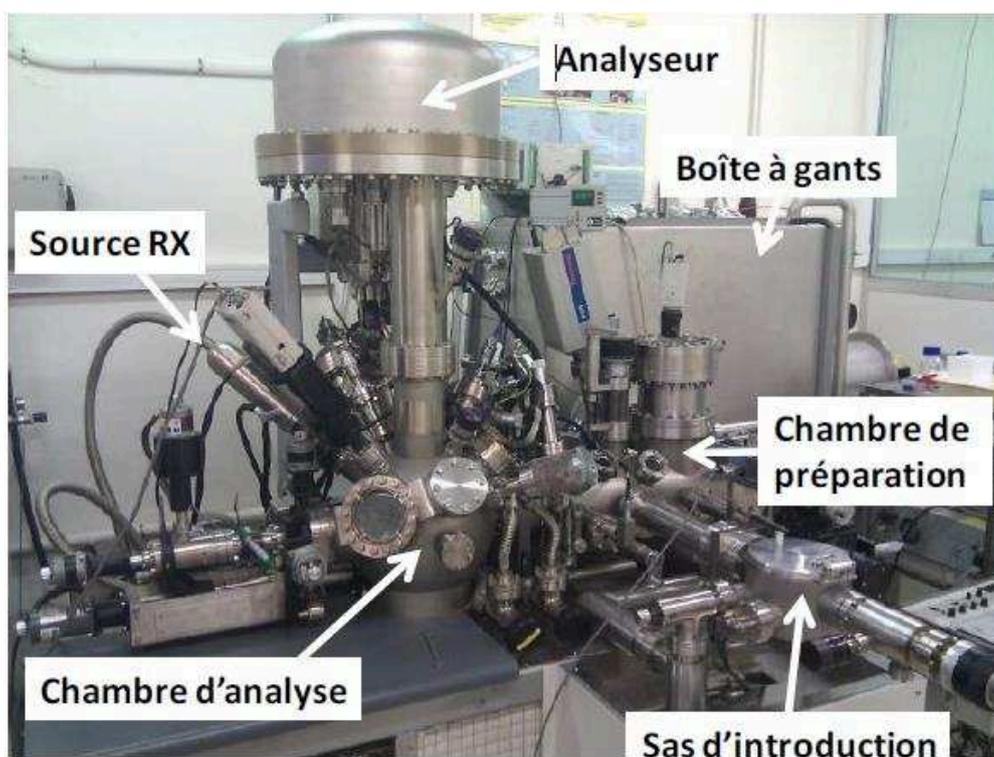


Figure I-10 : Spectromètre Thermo ESCALAB 250 utilisé pour les analyses XPS.

Avant le passage dans l'analyseur hémisphérique, les photoélectrons sont focalisés grâce à un système de lentilles électrostatiques appliquant un potentiel retardateur. Lors du passage dans l'analyseur hémisphérique, le photoélectron est soumis à un champ électrique  $E$  créé par la différence de potentiel entre les deux plaques hémisphériques de l'analyseur et seuls les photoélectrons possédant une énergie cinétique comprise dans la gamme d'énergie cinétique imposée par le champ électrique sortiront de l'analyseur.

Deux méthodes permettent ensuite de balayer l'ensemble des énergies cinétiques. Dans le mode CAE (Constant Analyzer Energy), le mode le plus utilisé, le potentiel au sein de l'analyseur reste constant et seul le système de lentilles électrostatiques effectue le balayage en énergie. Le potentiel retardateur imposé par l'utilisateur sélectionne donc l'énergie à laquelle seront accélérés ou retardés les électrons avant leur entrée dans l'analyseur. Cette énergie également appelée énergie de passage a une grande influence sur la résolution en énergie des spectres et sur la transmission des électrons à l'analyseur. Ainsi, les spectres à haute résolution sont obtenus pour des énergies de passage faible de l'ordre de 20eV, tandis qu'on favorise une meilleure transmission des électrons à l'analyseur pour des énergies de l'ordre de 100eV aux dépens de la résolution en énergie. Dans cette étude, les spectres généraux sont acquis avec une énergie de passage de 100eV afin d'identifier les éléments présents à la surface tandis que les spectres des niveaux de cœurs sont obtenus avec une énergie de passage de 20eV. Le mode CRR (Constant Retard Ratio) est quant à lui généralement employé dans l'étude des photoélectrons Auger. Dans ce mode, les potentiels de l'analyseur et du retardateur varient afin de garder constant le ratio vitesse de l'électron à la sortie du système de lentilles/potentiel de l'analyseur. Ce mode permet de mettre en évidence des pics de faible intensité.

Enfin, à la sortie de l'analyseur les photoélectrons sont analysés et amplifiés par six channeltrons qui permettent un gain de l'ordre de  $10^8$ . Sur les spectres, l'intensité du signal est exprimée en coups par seconde.

#### **3.1.1.4 Traitement des spectres XPS**

Des informations quantitatives précises sont obtenues grâce à la décomposition des spectres XPS en une somme de contributions élémentaires. Chaque contribution correspond à un état chimique de l'élément considéré. La difficulté de la décomposition des spectres provient de plusieurs phénomènes secondaires d'interaction rayonnement-matière qui interviennent lors de l'excitation par les rayons X et viennent complexifier le spectre.

Ces phénomènes secondaires peuvent être :

- Les raies provenant de la désexcitation par émission des électrons Auger. Lors du processus de photoémission, une lacune électronique dans un niveau de cœur est créée sur l'atome photoionisé. Cette lacune peut être comblée par un électron d'une énergie supérieure. L'énergie ainsi libérée peut alors être émise sous forme de photons (fluorescence) ou peut servir à éjecter un autre électron de cœur qui est nommé l'électron Auger. Ces raies sont indépendantes du rayonnement incident et possèdent une énergie cinétique propre.
- Les électrons affectés par des pertes inélastiques d'énergie à la sortie de l'échantillon analysé qui contribuent au fond continu. Ces pertes d'énergie cinétique du photoélectron peuvent provenir de l'excitation collective des électrons de conduction, notamment pour des surfaces à caractère métallique, qui donnent lieu à des pics satellites appelés plasmons, et/ou aux satellites de type shake-up et shake-off qui sont issus de l'excitation d'un second électron qui simultanément au premier électron subit une transition vers un niveau électronique discret (shake-up) ou vers le continuum d'énergie (shake-off).
- Les électrons émis par la radiation de Bremsstrahlung contribuent également au fond continu : lors du passage d'un électron au voisinage du noyau, il subit une accélération qui peut causer l'émission d'un photon, c'est le rayonnement de freinage.

Dans cette étude, la soustraction du bruit de fond est effectuée par la méthode de Shirley. Une fois le bruit de fond soustrait, il devient possible de décomposer les différents signaux XPS en une somme de pics individuels. Cette décomposition spectrale est effectuée via le logiciel Advantage (Thermo Fisher Scientific).

### **3.1.1.5 Aspect quantitatif**

Après la décomposition des spectres effectuée, il devient possible de les traiter quantitativement. En effet, l'intensité de chaque pic (proportionnelle à l'aire sous la courbe) est reliée à la quantité d'éléments émetteurs et suit une loi de type Beer-Lambert, où  $\lambda$  représente un coefficient d'atténuation et  $\theta$  l'angle d'émergence :

$$\frac{I}{I_0} = \exp\left(\frac{-d}{\lambda \sin\theta}\right) \quad (\text{I-66})$$

Plus précisément, l'intensité des photoélectrons émis par un élément X dans une matrice M à une profondeur z, notée  $I_x^M$  est donnée dans le cas général par :

$$I_x^M = k A(\theta) F \sigma_x T(E_c) \int D_x^M(z) \exp\left(\frac{-z}{\lambda_x^M \sin\theta}\right) dz \quad (\text{I-67})$$

Avec k la constante caractéristique du spectromètre ne dépendant pas de l'élément considéré,  $A(\theta)$  l'aire de l'échantillon analysé,  $A(\theta) = A' / \sin\theta$ ,  $A'$  étant l'aire analysée avec un angle d'émission des photoélectrons de  $\theta$  par rapport à la surface de l'échantillon ( $\text{cm}^2$ ), F le flux de photons ( $\text{s}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$ ),  $T(E_c)$  le facteur de transmission de l'analyseur dépendant de l'énergie cinétique de l'élément X analysé,  $\sigma_x$  la section efficace de photoionisation pour un élément X et un niveau de cœur donné ( $\text{cm}^2$ ),  $\lambda_x^M$  le libre parcours moyen inélastique des photoélectrons de X dans la matrice M (cm) et  $D_x^M$  la densité de l'élément X dans la matrice M considérée à la profondeur considérée ( $\text{at} \cdot \text{cm}^{-3}$ ).

L'intégration de l'équation ( I-67 ) se fait grâce à un modèle représentant la surface étudiée. Dans le cas de l'aluminium, la surface métallique est toujours recouverte d'une couche d'oxyde. Le modèle pris en compte dans cette étude sera alors au minimum un modèle bicouche, présenté sur la Figure I-11. Dans ce modèle, on suppose que la couche d'oxyde est homogène et continue, et que l'épaisseur de l'aluminium métallique est infinie pour l'XPS, c'est-à-dire beaucoup plus grande que le libre parcours moyen inélastique des électrons dans la couche. En effet, on peut voir que l'intensité du signal est proportionnelle à  $\exp\left(\frac{-d}{\lambda}\right)$ , on a donc 95% du signal qui provient d'une profondeur inférieure ou égale à  $3\lambda$  ( $\lambda$  étant généralement de l'ordre de 3nm), ce qui correspond à une profondeur analysée de l'ordre de 10nm. La Figure I-12 issue de la référence<sup>108</sup> illustre ce phénomène d'atténuation en montrant la probabilité qu'un électron soit émis de la surface en fonction de la profondeur d'émission d. Or dans notre cas, l'épaisseur de la couche métallique est bien supérieure à 10nm, d'où la notion d'épaisseur "infinie" des couches métalliques pour l'XPS. Dès lors en intégrant l'équation ( I-67 ) sur les épaisseurs de chaque matrice, on obtient :

$$I_{Al}^{oxyde} = k A(\theta) F T_{Al} \sigma_{Al} \lambda_{Al}^{oxyde} D_{Al}^{oxyde} \sin\theta \left[ 1 - \exp\left(\frac{-d_{ox}}{\lambda_{Al}^{oxyde} \sin\theta}\right) \right] \quad (\text{I-68})$$

$$I_{Al}^{métal} = k A(\theta) F T_{Al} \sigma_{Al} \lambda_{Al}^{métal} D_{Al}^{métal} \sin\theta \exp\left(\frac{-d_{ox}}{\lambda_{Al}^{oxyde} \sin\theta}\right) \quad (\text{I-69})$$

Le rapport de ces deux équations nous donne accès à l'épaisseur de la couche d'oxyde grâce à l'équation :

$$d_{ox} = \lambda_{Al}^{oxyde} \sin\theta \ln \left( 1 + \frac{D_{Al}^{m\u00e9tal} \lambda_{Al}^{m\u00e9tal} I_{Al}^{oxyde}}{D_{Al}^{oxyde} \lambda_{Al}^{oxyde} I_{Al}^{m\u00e9tal}} \right) \quad (I-70)$$

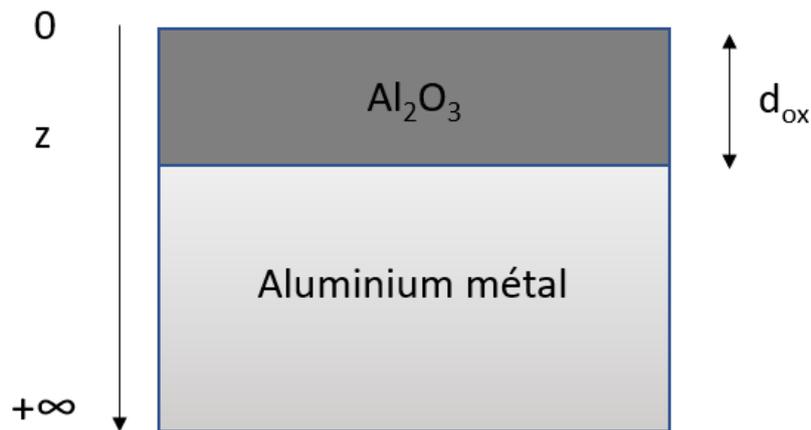


Figure I-11 : Mod\u00e8le utilis\u00e9 pour le calcul des \u00e9paisseurs d'oxyde.

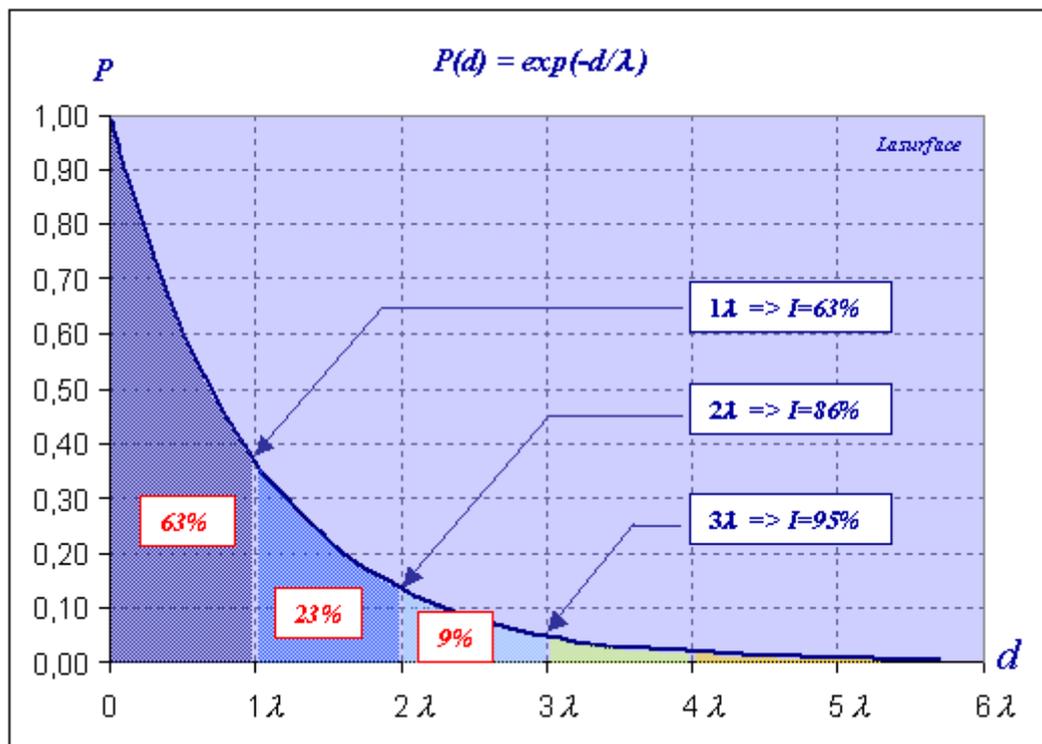


Figure I-12 : Probabilit\u00e9 que l'\u00e9lectron arrive en surface de l'\u00e9chantillon en fonction de sa profondeur d'\u00e9mission ( $d$ ). 95% des \u00e9lectrons analys\u00e9s par XPS proviennent d'une profondeur  $\leq 3\lambda$ .

### **3.1.2 Spectrométrie de masse d'ions secondaires à temps de vol ou ToF-SIMS**

Le ToF-SIMS est une technique d'analyse physico-chimique basée sur le principe du SIMS statique (Spectrométrie de Masse d'Ion Secondaire) couplée à un analyseur de masse à temps de vol (Time of Flight). C'est une technique d'analyse chimique de surface extrêmement sensible dont la limite de détection est de l'ordre du ppm (partie par million). Elle permet donc de détecter des éléments, des molécules ou des isotopes à l'état de trace. De plus, le ToF-SIMS possède une bonne résolution latérale et permet ainsi d'imager la distribution des différentes espèces chimiques à la surface. Cependant, elle n'est généralement pas employée pour des études quantitatives qui nécessitent un étalonnage préalable de l'appareil par des échantillons de référence ayant une composition chimique proche de l'échantillon à caractériser.

#### **3.1.2.1 Principe du ToF-SIMS**

Le schéma de principe du ToF-SIMS est présenté en Figure I-13. Dans une analyse SIMS, des ions primaires sont utilisés pour bombarder la surface de l'échantillon afin d'émettre des particules secondaires. Parmi les différentes particules secondaires émises (électrons, espèces neutres, atomes, molécules, ions ou cluster), seules les espèces chargées (les ions secondaires) sont détectées et filtrées en masse par le spectromètre. Cependant, toutes les espèces chargées (atomes ou fragments de molécules) sont détectées en parallèle et le spectre de masse obtenu par ce procédé permet donc une analyse chimique élémentaire et moléculaire détaillée de la surface<sup>109,110</sup>.

Lorsque le faisceau d'ions primaires ( $\text{Bi}^+$ ) d'une énergie de quelque keV bombarde la surface, l'énergie des particules est transférée au matériau par un processus de collision. L'impact des ions primaires sur la surface est à l'origine d'une "cascade de collisions" entre les atomes des premières couches (voir Figure I-14). Certaines de ces collisions permettent l'éjection de particules de la surface et se traduisent par l'émission d'atomes (ou fragments moléculaires), parmi lesquels certains sont ionisés. Plus de 95% des particules secondaires émises proviennent des deux premières monocouches de l'échantillon<sup>110</sup> (soit d'une épaisseur  $\sim 1\text{nm}$ ).

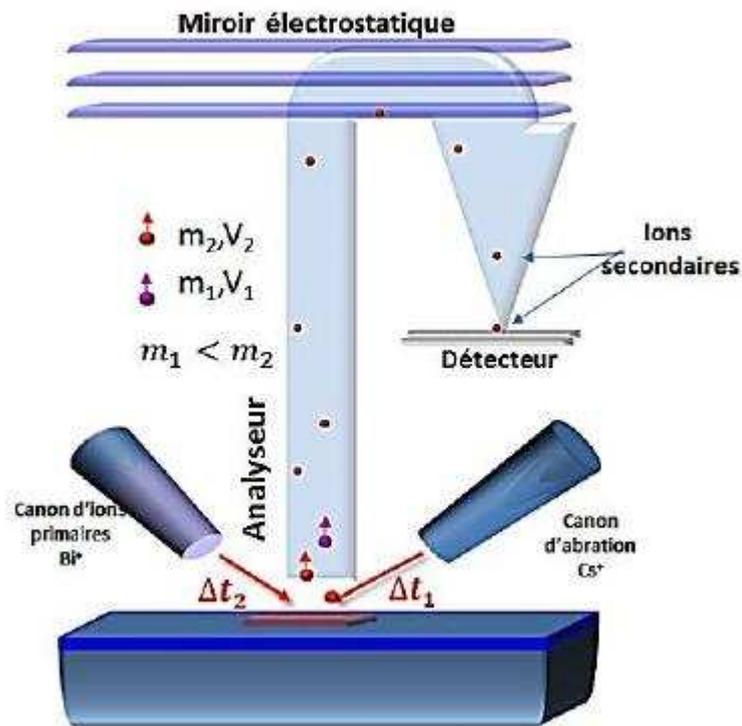


Figure I-13 : Schéma de principe du ToF-SIMS<sup>111</sup>.

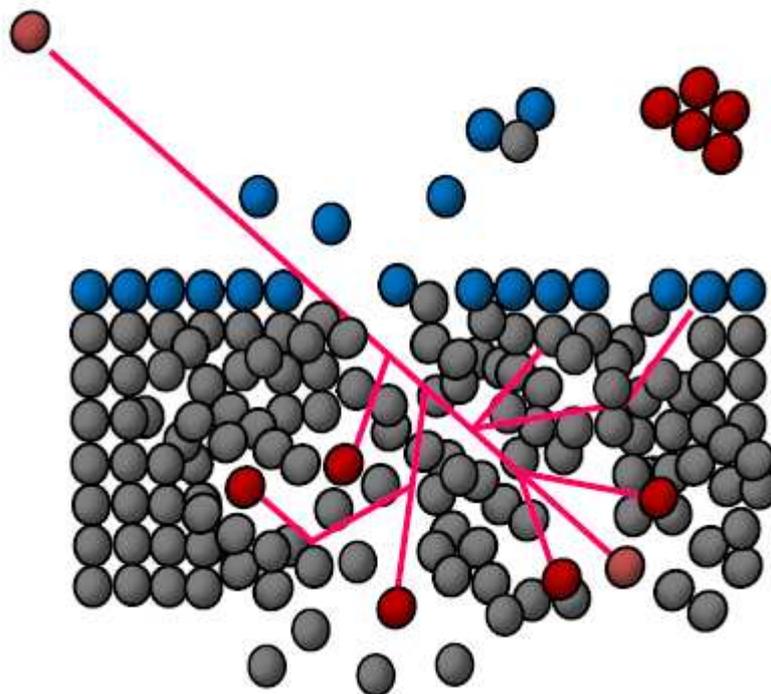


Figure I-14 : Cascade en collision lors du bombardement de la surface<sup>112</sup>.

Comme mentionné ci-dessus, l'analyse quantitative utilisant la technique SIMS est difficile. Notamment, le rendement de pulvérisation cathodique (i.e. quantité de particules émises sous l'impact des ions primaires) ne peut pas être connu avec précision. Ce paramètre dépend de nombreux facteurs dont la masse, l'énergie et l'angle d'incidence du faisceau primaire, et la distribution angulaire des particules secondaires. De plus, la nature chimique et la structure du matériau analysé ont une forte influence sur le rendement d'ionisation (i.e. nombre d'ions émis). Ce phénomène est connu sous le nom « d'effet de matrice ». En particulier, le même élément montre différents rendements d'ions secondaires dans différents environnements chimiques (par exemple dans un oxyde ou dans un métal). L'intensité des signaux mesurés sera alors proportionnelle à la concentration de l'élément à la surface seulement si la même matrice est analysée. Un autre paramètre qui limite l'analyse quantitative est la différence de probabilité d'ionisation de différents éléments. En effet, parmi les particules secondaires, seules les particules ionisées sont détectées et analysées. Par conséquent, les particules neutres ne participent pas au spectre final. Dans ce cas, l'intensité des signaux mesurés n'est pas proportionnelle à la concentration des éléments en surface et certains éléments peuvent présenter une intensité élevée tandis qu'ils ne sont présents sur la surface qu'à l'état de trace. Un autre problème provient de l'état électronique du matériau analysé. Comme l'ionisation se produit à proximité de l'émission des particules de la surface, la matrice participe au processus d'ionisation. Par conséquent, son état électronique influence fortement l'ionisation de la particule émise<sup>110</sup>.

Après émission, les ions secondaires sont plongés dans un champ électrique intense entre l'échantillon et la base de l'analyseur. Ils sont donc accélérés à une même énergie cinétique par la tension dite « tension d'accélération »  $V_{acc}$ . Ils entrent ensuite dans l'analyseur où ils sont séparés en masse grâce au temps dit de « temps de vol » qu'ils mettent à parcourir la longueur  $L$  de l'analyseur. On a ainsi l'équation ( I-71 ) correspondant à l'énergie cinétique de tous les ions à l'entrée de l'analyseur :

$$E_c = qV_{acc} \quad (I-71)$$

Avec  $q$  la charge de l'ion et  $V_{acc}$  la tension d'accélération. Or, dans l'analyseur, l'énergie cinétique satisfait également la relation :

$$E_c = \frac{1}{2}mv^2 \quad (\text{I-72})$$

Avec  $m$  la masse de l'ion et  $v$  sa vitesse. On a donc accès à la vitesse de l'ion en fonction de sa masse  $m$  et sa charge  $q$  et cette vitesse est directement reliée au temps de vol dans l'analyseur par :

$$t_{vol} = \frac{L}{v} \quad (\text{I-73})$$

Soit

$$t_{vol} = L \sqrt{\frac{m}{2qV_{acc}}} \quad (\text{I-74})$$

L'analyseur ToF permet ainsi de mesurer le temps de vol entre le pulse d'ions primaires et l'arrivée des ions secondaires, et de séparer les ions en fonction de leur ratio  $m/q$ . On observe ainsi que pour une même charge, les ions plus légers arriveront plus vite que les ions plus lourds.

### 3.1.2.2 Instrumentation et mode d'analyse

L'appareil utilisé dans cette thèse est le spectromètre ToF-SIMS 5 fourni par ION-TOF GmbH présenté sur la Figure I-15. Il est composé notamment d'un sas d'introduction permettant le passage de l'échantillon à une pression de  $10^{-6}$  mbar et d'une chambre d'analyse à une pression d'environ  $10^{-10}$  mbar dans laquelle se trouve également une caméra pour sélectionner la zone à analyser. Dans le cadre de cette thèse, la boîte à gant n'a pas été utilisée. Le canon d'ions primaires ( $\text{Bi}^+$ ) permet le bombardement de la surface par des ions ou des clusters de bismuth à une énergie de 25 keV pour l'analyse et le canon d'ions  $\text{Cs}^+$  permet d'éroder la surface pour des analyses en profondeur.

En fonction de l'information souhaitée, différents modes d'analyse existent. Dans certains cas on favorisera la résolution en masse (spectroscopie et profil en profondeur), dans d'autre cas, on favorisera la résolution latérale (imagerie chimique). Les trois modes de travail sont :

- Le mode spectroscopique qui permet une analyse élémentaire ou isotopique de la surface via l'acquisition des spectres de masse et pour lequel la résolution en masse est excellente ( $\frac{\Delta m}{m} \geq 10000$ ).

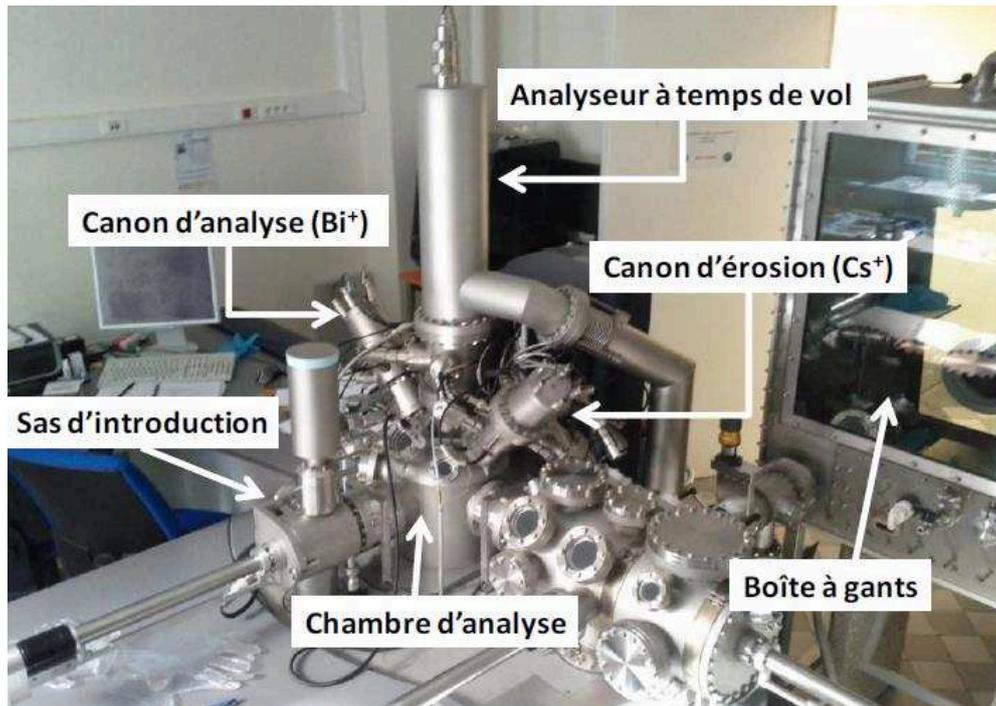


Figure I-15 : Spectromètre ToF-SIMS<sup>107</sup>.

- Le mode imagerie qui permet de réaliser des images chimiques de la surface en focalisant et en balayant le faisceau d'ions primaires sur celle-ci. L'intensité du faisceau d'ions  $\text{Bi}^+$  est alors très réduite afin de limiter la zone perturbée par les ions ce qui donne accès à une bonne résolution latérale. La meilleure résolution latérale sur cet appareil est de l'ordre de 110nm. Cependant, la résolution en masse est significativement dégradée par rapport au mode spectroscopique<sup>113</sup>.
- Le mode profil qui permet d'obtenir des profils en profondeur de l'échantillon. Dans ce mode, deux canons à ions sont utilisés alternativement (mode Dual Beam<sup>114</sup>). Le canon d'érosion  $\text{Cs}^+$  permet de créer un cratère à la surface de l'échantillon, et le canon d'analyse  $\text{Bi}^+$  permet d'analyser le fond de ce cratère. L'alternance de cycles d'analyse et d'érosion permet l'obtention de la composition de l'échantillon couche par couche. Des spectres de masses étant réalisés à chaque profondeur, la résolution en masse est conservée. Un profil en profondeur est donc obtenu et celui-ci exprime l'intensité de chaque ion en fonction du temps de décapage. A la fin de la mesure, la profondeur totale du cratère est mesurée par profilométrie mécanique permettant la conversion du temps de décapage en profondeur (nm).

L'ensemble des données de ce travail est ensuite traité grâce au logiciel commercial IonSpec©.

## **3.2 Techniques de caractérisation morphologique**

### **3.2.1 Microscope optique numérique**

Le microscope optique utilisé dans ce travail est un microscope numérique VHX 5000 de la société Keyence©. Des images avec un grossissement allant de 500 à 5000 sont obtenues grâce à un objectif VH-Z500T. Ce microscope est capable de reconstruire numériquement des images en trois dimensions suivant les axes X, Y et Z. Il peut également faire des images de grandes dimensions grâce à un contrôle automatique de la platine de support. Plusieurs images de la surface sont ainsi obtenues et recombinaées afin d'acquérir une image d'une dimension d'environ dix centimètres de côté.

### **3.2.2 Microscope électronique à balayage ou MEB**

La microscopie électronique à balayage a été utilisée comme technique supplémentaire pour visualiser la surface des alliages aluminium/cuivre. Elle permet d'analyser l'échantillon sur une très grande profondeur de champ (de l'ordre de la centaine de microns) à un grossissement plus important que celui du microscope optique, et donne ainsi accès à des images des surfaces étudiées en haute résolution. Couplée à une analyse EDX (Energy Dispersive X-ray Spectroscopy), elle a la particularité d'offrir également une information sur la composition chimique de la surface.

L'analyse MEB est une technique d'imagerie dont le principe consiste à projeter un faisceau d'électrons primaires focalisé et monocinétique à la surface des échantillons et à récolter les électrons émis par collision élastique ou inélastique. Deux types d'électrons peuvent être émis de la surface : les électrons secondaires et les électrons rétrodiffusés. Les électrons secondaires sont des électrons de basse énergie résultant de collisions inélastiques avec les couches superficielles de surface. La variation d'électrons secondaires récoltés est donc directement reliée à la variation de la topographie de la surface. Ils permettent ainsi l'acquisition d'images de haute résolution où la morphologie de la surface est bien visible. Les électrons rétrodiffusés (de plus haute énergie) sont quant à eux réfléchis par collisions quasi-élastiques avec les atomes de l'échantillon. Les atomes plus lourds réémettant plus d'électrons rétrodiffusés que les atomes légers, ils permettent l'obtention d'une image beaucoup plus sensible à la composition chimique et aux différentes phases présentes. Les deux types d'électrons émis correspondent donc aux deux modes d'imagerie du MEB.

L'interaction entre les électrons et la matière produit également des rayons X qui sont analysés par un spectromètre à dispersion d'énergie et permettent l'analyse chimique semi-quantitative de la surface dans le cas d'une analyse EDX.

Les images MEB ont été réalisées au laboratoire LISE (Laboratoire Interfaces et Systèmes Electrochimiques, UMR 8235 à l'UPMC) avec l'aide de Françoise Pillier sur un MEB équipé d'un canon à émission de champ SEM-FEG (Field Emission Gun) Ultra-55 ZEISS. Les observations ont été réalisées dans des conditions standards. La tension d'accélération des électrons est de 15 kV, le courant du faisceau d'électrons est de l'ordre de 180 pA et la pression à l'intérieur de l'enceinte est inférieure à  $10^{-6}$  mbar.

### 3.2.3 Microscopie à force atomique ou AFM

La microscopie à force atomique (AFM - Atomic Force Microscopy) est une technique de microscopie à champ proche basée sur la mesure des forces attractives ou répulsives entre une pointe fine et la surface de l'échantillon. Son principe consiste à cartographier la surface en balayant la surface de l'échantillon avec la pointe et en mesurant la force d'interaction locale entre les atomes de la pointe et les atomes de la surface. Un profil morphologique de la surface est ainsi reconstitué. Puisque l'AFM est basée sur des mesures de forces, il n'est pas nécessaire que l'échantillon soit électriquement conducteur, ce qui rend la technique AFM très attrayante et applicable à n'importe quel échantillon (contrairement à la technique STM - Scanning Tunneling Microscope). La Figure I-16 présente le schéma de principe de l'interaction entre la pointe de l'AFM et la surface étudiée.

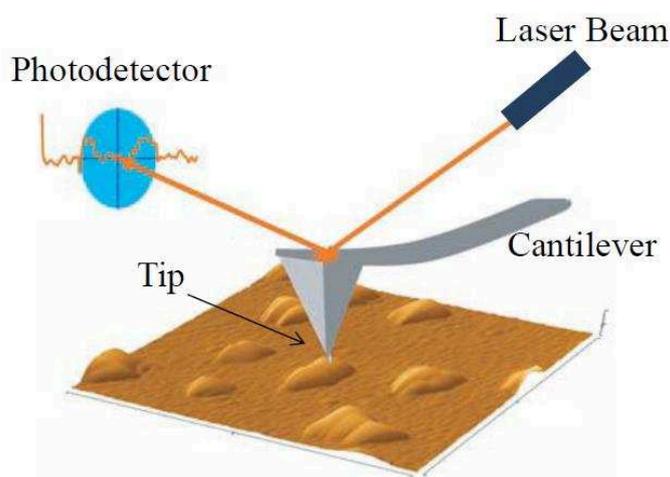


Figure I-16 : Schéma de principe de l'interaction pointe AFM/surface de l'échantillon<sup>110</sup>.

La pointe est fixée à un microlevier ou "cantilever", la mesure de la force d'interaction attractive ou répulsive s'effectue par la mesure de la déviation du microlevier. En effet, le balayage de la surface engendre des flexions du microlevier qui sont mesurées grâce à la déflexion d'un faisceau laser réfléchi à l'arrière de celui-ci sur une photodiode. Les déplacements verticaux et horizontaux du faisceau laser se produisent par la flexion du microlevier engendrée par la topographie et la friction (forces latérales) de la surface. L'interaction entre la pointe et l'échantillon dépend de la distance qui les sépare. La sonde (pointe) doit interagir avec le champ de force associé à la surface de l'échantillon. L'interaction peut alors être attractive ou négative et dépend majoritairement des forces de Van der Waals entre la pointe et la surface. Notons cependant que les forces de capillarité et d'adhésion peuvent compliquer l'interaction entre la pointe et l'échantillon. Plusieurs régimes peuvent alors être définis correspondant aux différents modes d'utilisation de l'AFM. Le mode « sans contact » correspond à une distance entre la pointe et la surface entre des dizaines et des centaines d'angströms. Les forces entre la pointe et l'échantillon sont alors attractives. Ce mode est très délicat à gérer et est majoritairement utilisé sous vide.

Dans le mode « contact », la pointe est en interaction physique avec la surface et les forces sont donc répulsives. Dans ce cas, le microlevier est traité comme un ressort de Hooke et la flexion du microlevier est proportionnelle à la force exercée sur la pointe. Ce mode peut être effectué à « hauteur constante » ou à « force constante ». Dans le premier, la hauteur de la pointe est fixe, tandis que dans le second, la force exercée sur le microlevier est fixe. Bien que la résolution atomique soit en principe atteignable avec le mode « hauteur constante », le mode « force constante » est préféré, en raison de la possibilité d'imager les surfaces avec une plus grande variabilité de hauteur.

Dans le mode « contact intermittent » (tapping), le microlevier oscille proche de sa fréquence de résonance de façon sinusoïdale. Dès lors, les forces entre la pointe et la surface engendrent des modifications dans l'amplitude, la phase et la fréquence de résonance du microlevier. La hauteur entre la pointe et la surface est contrôlée en maintenant l'amplitude des oscillations constante selon le balayage. La pointe balaye alors une surface sélectionnée et l'image topographique est le produit de la tension nécessaire pour garder l'amplitude de l'oscillation constante par la sensibilité du piézoélectrique ( $\text{nm.V}^{-1}$ ). L'avantage de ce mode est que les forces appliquées sont faibles et provoquent moins de dommages sur les échantillons que le mode contact.

Dans cette étude, seul le mode contact intermittent a été utilisé. Les mesures ont été réalisées à l'air avec le Nano-Observer AFM de la compagnie CSI. Des microleviers (cantilever) en silicium fournis par Applied NanoStructures sont utilisés avec une force constante de 25-75 N.m<sup>-1</sup> et une fréquence de résonance comprise entre 200 et 400 kHz. Le rayon de courbure de l'extrémité des pointes est inférieur à 5 nm. Le logiciel utilisé permettant de contrôler le microscope, d'enregistrer et de traiter les données est le logiciel NanoSolution fourni par CSI. Dans certains cas, les images ont été retravaillées avec le logiciel Gwyddion libre d'accès.

### 3.3 Techniques de caractérisation électrochimique

Les techniques précédentes permettent de caractériser la morphologie et la composition chimique des surfaces étudiées mais seules les mesures électrochimiques permettent d'évaluer leurs tenues à la corrosion. L'électrochimie est notamment un outil de choix pour caractériser la résistance à la corrosion de molécules organiques<sup>2</sup>.

Dans ce travail, toutes les mesures électrochimiques ont été réalisées grâce à un montage classique à trois électrodes, manufacturé à Chimie ParisTech, présenté et schématisé en Figure I-17.

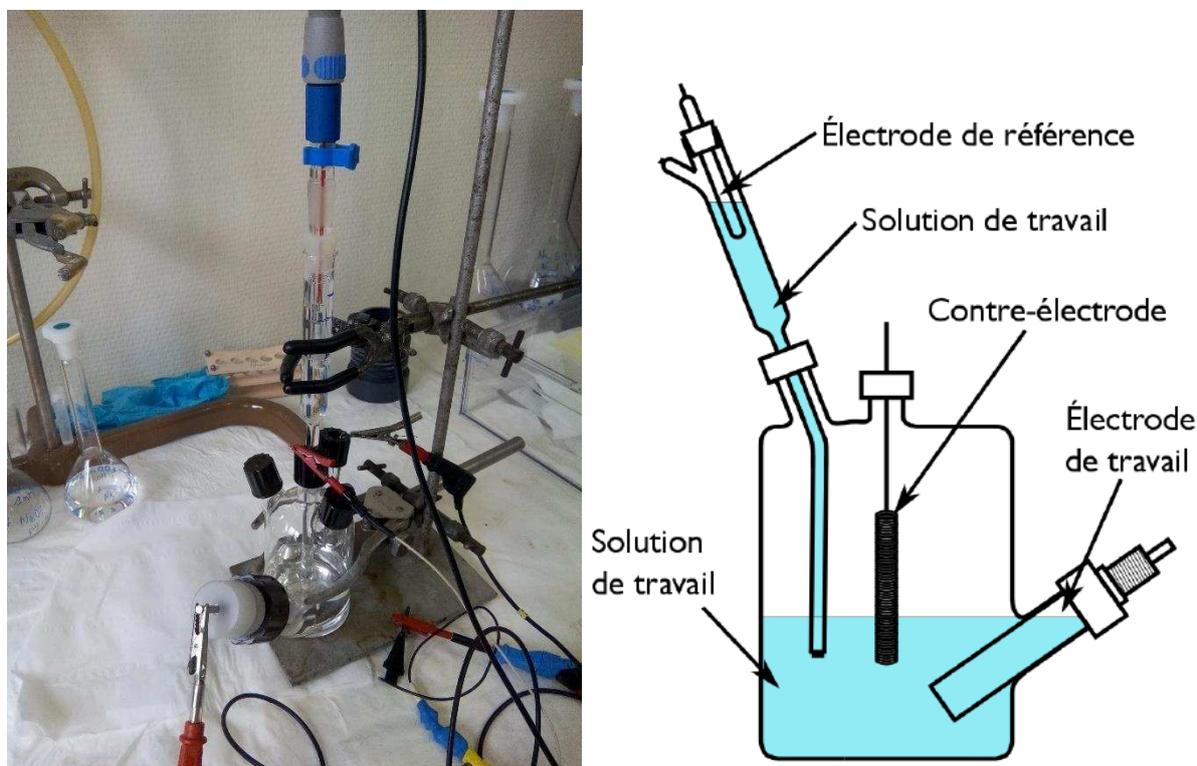


Figure I-17 : Cellule électrochimique et schéma<sup>33</sup> du montage à trois électrodes.

Ce montage comprend :

- Une électrode de travail, correspondant à l'échantillon étudié où se déroule les réactions électrochimiques, maintenue dans un porte échantillon en Néo-Flon (Kel-F). L'étanchéité entre l'échantillon et l'électrolyte est assurée par un joint torique en Viton. La surface de travail est de  $0,29\text{cm}^2$ .
- Une électrode au Calomel Saturée en KCl (ECS ou SCE) (+ 0,248 V/ENH Electrode normale à hydrogène) est utilisée comme électrode de référence. Celle-ci n'est pas en contact direct avec le milieu, mais est connectée via une allonge remplie de l'électrolyte et munie d'un verre fritté à son extrémité. L'utilisation de cette allonge évite la contamination de l'électrode par les espèces présentes dans le milieu réactionnel.
- Une contre-électrode, constituée d'un fil de platine se présentant sous la forme d'un fil enroulé sur lui-même, de manière à former une surface au moins 10 fois supérieure à celle de l'électrode de travail.

Ces électrodes sont placées dans une cellule à trois entrées contenant environ 100mL de solution d'électrolyte. La distance entre chaque électrode est d'environ 2 cm et le diamètre de la section transversale de la cellule est d'environ 6 cm. Dans cette étude, l'électrolyte choisi est une solution aqueuse de NaCl concentrée à 0,1M connue pour être agressive vis-à-vis de l'aluminium et ses alliages. L'acquisition des signaux est assurée et contrôlée par un potentiostat/galvanostat PGSTAT30 de la société Autolab. Le traitement des données est effectué avec le logiciel GPES (Global Purpose Electrochemical System) fourni par Autolab.

Deux types de mesures ont été réalisées : des mesures de chronopotentiométrie ou potentiel à circuit ouvert (OCP - Open Circuit Potentiel), et de voltampérométrie linéaire. Dans le cas des mesures de chronopotentiométrie, les échantillons sont immergés dans l'électrolyte et le potentiel libre (aussi appelé potentiel de corrosion,  $E_{\text{corr}}$ , ou potentiel d'abandon) est mesuré au cours du temps grâce au potentiostat agissant comme un voltmètre, sur des périodes allant de la demi-heure à la journée. Cette mesure facile à mettre en œuvre, nous permet d'avoir accès au déplacement du potentiel de corrosion entre des échantillons traités ou non. Cependant, elle ne renseigne pas sur l'augmentation ou la diminution des vitesses des réactions cathodiques et/ou anodiques à la surface de l'échantillon. Pour pouvoir conclure sur ces évolutions, l'utilisation de la technique de voltampérométrie linéaire doit être employée.

Dans le cas de la voltampérométrie linéaire ou polarisation potentiodynamique, un balayage en différence de potentiels est appliqué entre l'électrode de travail et l'électrode de référence, et le courant circulant entre l'électrode de travail et la contre-électrode est mesuré. Le balayage s'effectue en partant de potentiels cathodiques et en allant vers les potentiels anodiques à une vitesse de 1 mV/s. Suivant le potentiel appliqué entre l'électrode de travail et l'électrode de référence, l'électrode de travail jouera le rôle de cathode ou d'anode (vice-versa pour l'électrode de référence). Ces mesures permettent d'évaluer les courants de corrosion et les valeurs des résistances à la polarisation. De cette manière, il est possible d'apprécier l'évolution des réactions anodique et cathodique en présence ou absence de potentiel inhibiteur de corrosion sur les échantillons.

#### **4. Conclusion**

Ce premier chapitre a permis d'exposer certaines généralités sur l'aluminium et ses alliages, la corrosion et les moyens de protection contre la corrosion mis en œuvre. De plus, une description explicite des techniques théoriques et expérimentales du laboratoire a été présentée.

Il apparaît que l'aluminium est un métal naturellement protecteur contre la corrosion car il développe spontanément une couche d'oxyde à sa surface qui inhibe l'oxydation du métal et l'insertion d'ions agressifs, en formant une couche barrière entre le métal et son environnement. Cependant, en milieu aqueux neutre, l'aluminium est sensible à la corrosion par piqûre et les mécanismes menant à la dégradation du matériau sont complexes. Plusieurs aspects ne sont pas totalement élucidés. En particulier, les propriétés électroniques et la stabilité du film d'oxyde d'alumine vis-à-vis de la réaction cathodique, et les mécanismes d'adsorption et de pénétration des chlorures dans ce film correspondant aux premières étapes de la corrosion restent à définir.

De plus, l'aluminium est rarement utilisé pur et les alliages aluminium/cuivre sont très employés dans l'industrie notamment pour leurs bonnes propriétés mécaniques. Toutefois, l'ajout d'éléments d'alliage réduit significativement la résistance à la corrosion de ces matériaux, et même si c'est un fait largement étudié dans la littérature, la compréhension de la relation entre la composition chimique du métal et la résistance à la corrosion reste à clarifier, spécialement au niveau de l'impact du cuivre sur les propriétés inhibitrices de la couche d'alumine passive.

Enfin de nombreux moyens ont déjà été mis en œuvre afin de limiter les dommages liés à la corrosion et allonger le temps de vie de ces matériaux. En particulier, les inhibiteurs de corrosion à base de chromates sont déjà très employés dans l'industrie. Cependant, de nouvelles normes imposent de trouver de nouvelles méthodes d'inhibition plus respectueuses de l'environnement. Dans cette optique, les acides carboxyliques linéaires apparaissent comme de potentiels inhibiteurs de corrosion car ils sont connus pour former des couches denses sur les polymorphes d'aluminium. Cependant, les mécanismes d'adsorption, l'assemblage des molécules sur la surface et les propriétés inhibitrices de telles couches doivent encore être élucidés.

Ce travail de thèse porte donc sur ces trois axes de recherche et de nombreux verrous restent à lever. Les méthodes de chimie quantique nous permettront de comprendre à l'échelle atomique les mécanismes mis en jeu dans l'inhibition de la corrosion tandis que les méthodes expérimentales nous permettront de caractériser les différents matériaux et d'évaluer les propriétés des couches inhibitrices. La combinaison de méthodes quantiques et expérimentales confère à ce travail une grande originalité, cependant dans un souci de clarté les premiers chapitres recourent aux études théoriques et les derniers les études expérimentales. Un état de l'art sur chaque axe de recherche sera également repris dans les chapitres correspondants afin d'approfondir les connaissances passées en revue dans ce chapitre.

# Chapitre II : Etude théorique de l'aluminium et ses alliages

L'aluminium pur est un métal malléable et ductile. Sa caractéristique la plus importante est sa faible densité de 2,7 à 20°C qui en fait un métal très léger.<sup>115</sup> Il est également très oxydable. A l'air une couche d'oxyde d'aluminium  $\text{Al}_2\text{O}_3$  protectrice se forme.<sup>116</sup> L'essor de l'utilisation de l'aluminium est en grande partie dû à ses nombreuses caractéristiques physico-chimiques.

Citons quelques applications de l'aluminium. C'est un élément léger. Cette caractéristique en fait un matériau très utilisé dans des applications aéronautiques et spatiales, dans l'agriculture et dans l'industrie automobile.<sup>9</sup> De plus son excellente conductivité électrique<sup>24</sup> lui permet de remplacer le cuivre dans les lignes à haute tension. Son fort pouvoir caloporteur<sup>24</sup> explique également sa présence dans les dispositifs de refroidissement. L'aluminium a surtout une bonne tenue à la corrosion que ce soit en milieu atmosphérique, marin, urbain ou industriel<sup>14</sup>. Alliées à sa faible densité, ces caractéristiques ont favorisé un développement des applications technologiques industrielles et courantes. L'aluminium est aussi utilisé dans des traitements de surface pour la protection de certains alliages ou de décoration du métal par anodisation par exemple. Enfin son recyclage est attractif tant sur le plan énergétique qu'économique, la refusion ne représentant que 5% de l'énergie nécessaire à l'élaboration du métal à partir du minerai.<sup>117</sup>

Les alliages aluminium/cuivre possèdent de bonnes caractéristiques mécaniques et leur aptitude de tenue à chaud en font des candidats idéals pour des applications dans l'aéronautique et le spatial. Toutefois, lors de leur passivation un enrichissement en cuivre sous le film passif ou à l'interface métal/oxyde est observé. L'influence de la concentration en cuivre sur les propriétés de protection du film passif est encore une des questions ouvertes aujourd'hui. C'est cependant une propriété difficile à étudier expérimentalement. Les calculs théoriques peuvent donc apporter des indications précieuses sur l'effet d'un enrichissement local en cuivre sur le caractère protecteur du film passif. Le but de ce chapitre est donc d'élaborer et de caractériser par la DFT des modèles de surfaces d'alliages aluminium-cuivre, non recouverts et recouverts d'un film passif, et d'explorer le lien entre la composition de l'alliage sous le film passif et la résistance à la corrosion.

Dans une première partie, méthodologique, nous avons considéré l'aluminium métallique et le cuivre métallique afin d'étudier les paramètres et les conditions de calcul définitivement adoptés dans l'ensemble de la thèse. Les volumes, les surfaces d'alliages aluminium/cuivre et de phases solides ont ensuite été modélisés. Différentes concentrations, localisation et organisation du cuivre dans l'alliage sont considérées. Pour chaque modèle élaboré, les propriétés énergétiques (cohésion, énergie de diffusion du cuivre vers la surface de l'alliage), géométriques (distances inter couches), et électroniques (transferts de charge, travail de sortie) sont calculées. Dans ces deux premières parties, nous nous sommes appuyés principalement sur les travaux de Benali.<sup>5</sup> Enfin, afin d'identifier l'influence de la composition de l'alliage dans les premières couches sous le film passif, sur la résistance à la corrosion, la réactivité des différentes surfaces élaborées vis-à-vis de la molécule de dioxygène est abordée.

## **1. Aluminium métal : mise au point des conditions de calcul**

### **1.1 Atome isolé**

Dans un premier temps, nous avons considéré l'atome isolé. Les données sur l'élément aluminium nous seront utiles pour décrire les propriétés de l'aluminium métal. Une étude sur la dimension de la taille de cellule a été réalisée dans le but d'éliminer les interactions entre l'aluminium et ses images périodiques.

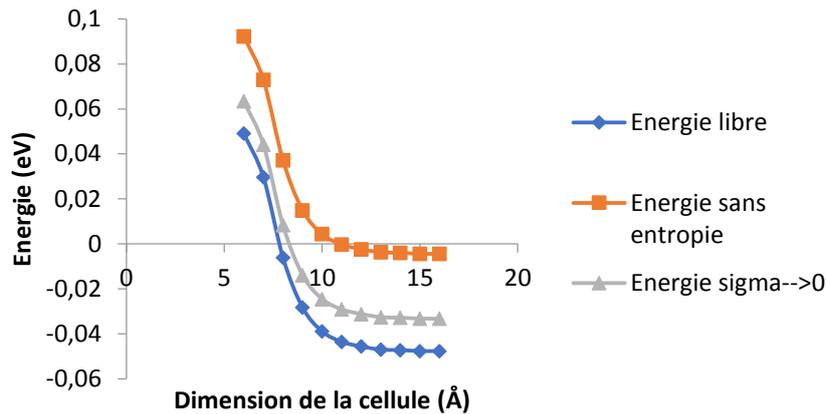


Figure II-1: Convergence de l'énergie en fonction de la taille de la cellule.

On observe que la convergence de l'énergie est atteinte pour une dimension de cellule de 12Å de côté. (Voir Figure II-1) Trois paramètres peuvent affecter les valeurs de l'énergie : la brisure de la symétrie de la cellule, la prise en compte du spin et le paramètre de smearing  $\sigma$ . Ces paramètres sont d'autant plus importants qu'ils ont un impact non négligeable sur la description de la dégénérescence des orbitales p et d. Plusieurs tests ont été effectués avec des boîtes de simulation de 12\*12\*12 ou 14\*13\*12 et différentes valeurs de smearing allant de 0,1 à 0,01. Sur la Figure II-2, on observe la levée de dégénérescence des orbitales pour des calculs effectués dans une cellule de symétrie brisée (14\*13\*12), avec la prise en compte du spin et une valeur de smearing de 0,01. La valeur de l'énergie totale calculée est donc de -0,313eV ce qui est proche de la valeur calculée dans la littérature.<sup>5</sup>

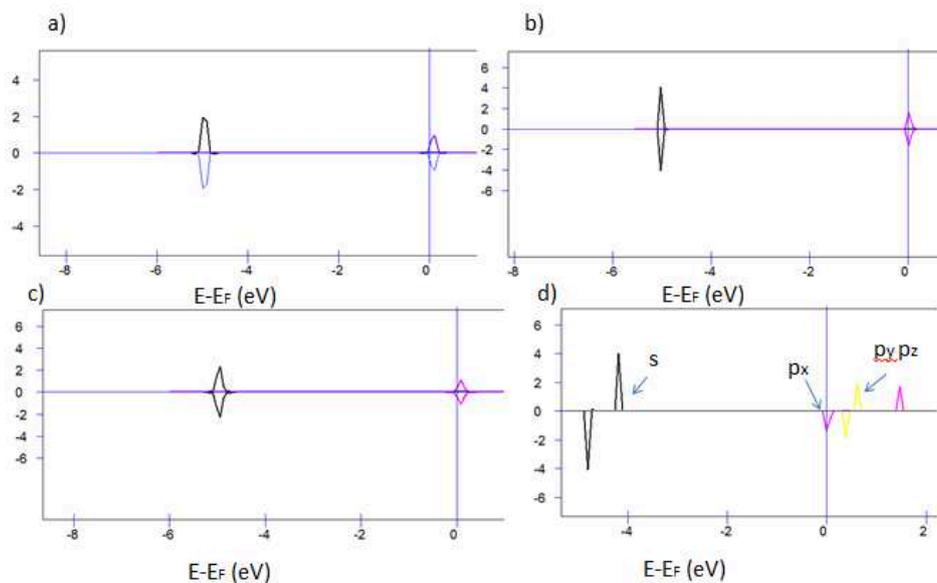


Figure II-2 : Densités d'états pour l'atome d'aluminium isolé avec la fonctionnelle PBE a) taille de la cellule 12\*12\*12  $\sigma=0,1$  b) 12\*12\*12  $\sigma=0,01$  c) 14\*13\*12  $\sigma=0,1$  d) 14\*13\*12  $\sigma=0,01$

## 1.2 Cristal massif d'aluminium

L'aluminium métallique a une structure cubique face centrée. Les propriétés de l'aluminium massif ont donc été modélisées dans des cellules de symétrie cubique. Dans notre travail, la méthode de Monkhorst-Pack<sup>101</sup> a été utilisée pour générer la grille de points K dans l'espace réciproque. Dans un premier temps, il est nécessaire de rechercher les paramètres de calculs optimaux afin de modéliser au mieux les propriétés de l'aluminium massif. Il existe trois paramètres majeurs qui ont un impact important sur la précision et le temps des calculs : le nombre de points K, la valeur de l'énergie de coupure ( $E_{cut}$ ) et le smearing.

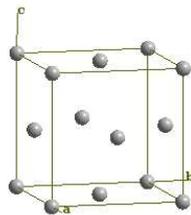


Figure II-3 : Structure de la maille élémentaire d'aluminium métallique composée de 4 atomes

### 1.2.1 Paramètres de calcul

#### Points K

Afin d'obtenir une représentation correcte de la structure et de l'énergie électronique, il est important d'avoir une grille de points K suffisante. En effet, la précision de la description des énergies des états occupés pour tous les points K dans l'espace réciproque est fonction du maillage de la zone de Brillouin. La Figure II-4 montre la valeur de l'énergie totale de l'aluminium en fonction de la grille de points K. On observe une convergence de l'énergie pour un maillage  $12*12*12$ . Les fluctuations de l'énergie sont ensuite inférieures à 5meV.

#### Energie de coupure

Le second paramètre important pour la précision des calculs est l'énergie de coupure ( $E_{cut}$ ). Il est nécessaire de trouver la valeur optimale de  $E_{cut}$  afin de minimiser les erreurs sur l'énergie de cohésion du cristal massif qui sont de l'ordre de 10meV pour la valeur par défaut fournie par VASP (qui est le maximum des rayons de coupure des atomes composant la cellule). La Figure II-5 reporte la convergence de l'énergie de cohésion de la cellule de l'aluminium en fonction de différentes valeurs de  $E_{cut}$ . La convergence est obtenue pour une valeur de  $E_{cut}=450eV$  avec une différence inférieure à 5meV pour les calculs suivants.

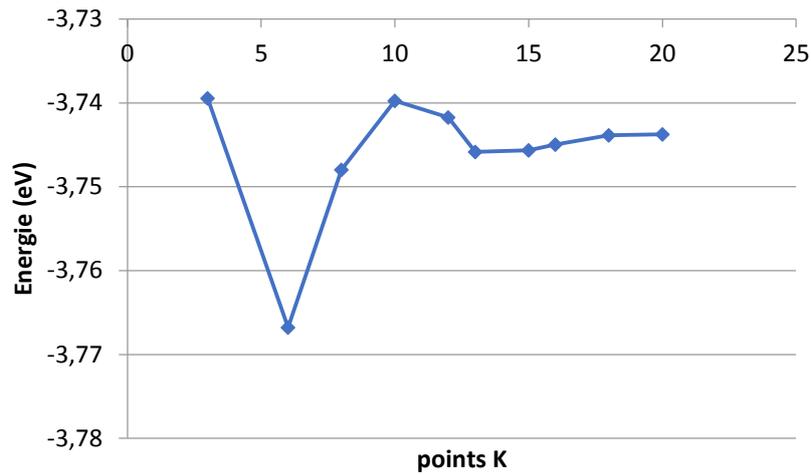


Figure II-4 : Energie totale de cellule de 4 atomes d'aluminium en fonction du nombre de points K

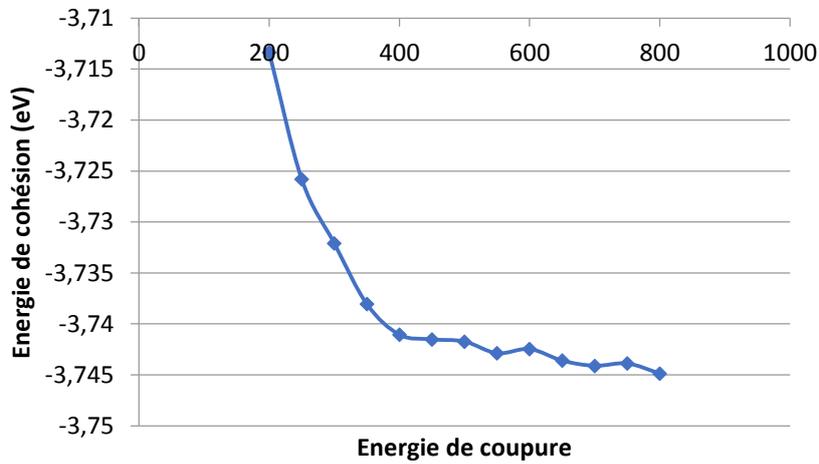


Figure II-5 : Evolution de l'énergie de cohésion par atome d'aluminium en fonction des valeurs de l'énergie de coupure.

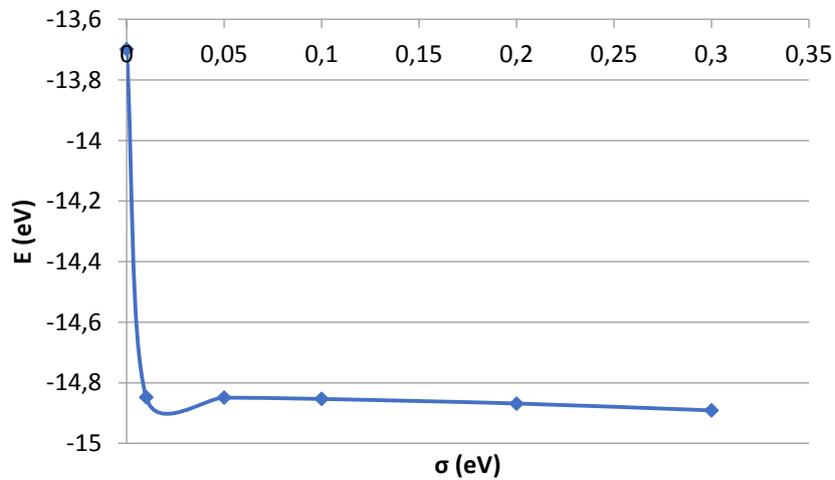


Figure II-6 : Evolution de l'énergie totale du cristal d'aluminium en fonction des valeurs du smearing  $\sigma$ .

## Smearing

Le dernier paramètre à étudier est la valeur du smearing  $\sigma$ . Nous constatons que la valeur de l'énergie totale du cristal massif n'est que très peu impactée par la valeur du smearing. (Voir Figure II-6) En effet les variations sont de l'ordre de 5meV quand le  $\sigma$  est inférieur à 0,3eV. Afin de minimiser les temps de calcul et maximiser la précision sur les énergies nous décidons donc de prendre un smearing de type Methflessel-Paxton de  $\sigma=0,1\text{eV}$  avec une énergie de coupure de 500eV, une grille de points K de  $12*12*12$  pour le cristal massif.

### 1.2.2 Propriétés du cristal massif

Tous les calculs ont été réalisés avec les paramètres de calcul précédemment optimisés. Ils sont réalisés avec un algorithme de type gradient conjugué<sup>99</sup> et un critère de convergence des forces inférieur à  $0,001\text{eV}/\text{\AA}$ . Afin de mieux déterminer les propriétés énergétiques de l'aluminium massif et de pouvoir les comparer à la littérature, les calculs ont été effectués avec les fonctionnelles PBE, PBE+D et rev-PBE. Les différents paramètres optimisés, le paramètre de maille  $a_0$ , l'énergie de cohésion et le module d'élasticité  $B_0$ , en fonction de la fonctionnelle sont reportés dans le Tableau II-1.

Il est à noter que pour ce travail nous avons pris en compte différentes tailles de cellule (4, 32 et 108 atomes). Aucune influence notable n'est observée sur les résultats. Nous pouvons comparer par exemple dans le Tableau II-2 les résultats obtenus avec PBE.

Tableau II-1 : Propriétés du cristal cfc d'aluminium comparées à des résultats expérimentaux et à d'autres calculs issus de la littérature.

Références	fonctionnelle	$a_0$ (Å)	Energie de cohésion (eV)	Module $B_0$ (GPa)
118-120	Expérience	4,05/4,04	-3,39/-3,43	69/76/77
121	Rev-PBE	4,06	-3,44	-
5	PBE	4,04	-3,43	80
122	LDA	3,97	-3,64	81
123	PBE	4,04	-3,60	78
124	PBE	4,04	-3,65	75
125	GGA	4,05	-3,54	73
118	GGA	4,09	-3,52	73
Ce travail	PBE	4,04	-3,43	72
Ce travail	PBE+D	4,05	-3,69	68
Ce travail	Rev-PBE	4,07	-3,42	68

Tableau II-2 : Comparaison des propriétés obtenues avec la fonctionnelle PBE pour différentes tailles de cellules

Nombre d'atomes dans la maille	a0 (Å)	Energie de cohésion (eV)
4	4,044	-3,44
32	4,044	-3,42
108	4,040	-3,43

L'énergie de cohésion du cristal parfait est l'énergie nécessaire pour former un cristal à partir d'un atome isolé. Elle est définie par :

$$E_{\text{coh}} = \frac{E_{\text{tot}}(\text{Al}_N) - N \times E_{\text{tot}}(\text{Al}_{\text{atome}})}{N} \quad (\text{II-1})$$

Dans cette équation,  $E_{\text{tot}}(\text{Al}_N)$  correspond à l'énergie totale du cristal et  $E_{\text{tot}}(\text{Al}_{\text{atome}})$  à celle de l'atome isolé avec  $N$ , le nombre d'atomes dans cellule. Le module d'élasticité  $B_0$  est la constante qui relie la variation de volume associée à une compression isostatique d'un matériau isotrope. Il est défini par l'équation :

$$B_0 = -V_0 \times \frac{\Delta P}{\Delta V} \quad (\text{II-2})$$

Dans cette équation,  $V_0$  représente le volume à l'équilibre,  $\Delta P$  la variation de pression et  $\Delta V$  la variation de volume. Les valeurs à l'équilibre de  $B_0$  ont été obtenues en simulant 10 cellules cubiques dont les variations de volume sont comprises entre 1% et 10%, donc proches du volume d'équilibre. Nous avons également pu nous assurer que nous avions bien le bon volume à l'équilibre en reportant l'énergie totale de la cellule par rapport au volume de la cellule. (Voir Figure II-7)

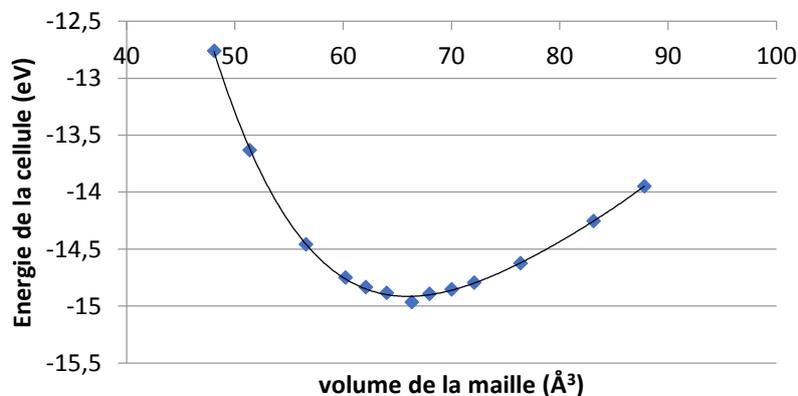


Figure II-7 : Convergence de l'énergie totale de la cellule de 4 atomes d'aluminium en fonction du volume de la maille

En comparant nos résultats aux résultats expérimentaux, nous trouvons une bonne correspondance tant au niveau du paramètre de maille, de l'énergie de cohésion que du module. Il est connu qu'en prenant en compte la correction sur les forces de VdW<sup>126</sup> dans les calculs (PBE+D), l'énergie de cohésion sera surestimée (en valeur absolue). Ici la surestimation est de +8,1% ce qui est inférieur aux résultats d'autres calculs avec la même fonctionnelle. (11% pour la référence<sup>5</sup>). Même si les corrections de type VdW ne sont pas nécessaires dans les calculs sur un cristal massif, lors de l'étude de l'adsorption de molécules et l'auto-organisation de celles-ci sur une surface, elles sont nécessaires. Nous utiliserons donc la fonctionnelle PBE+D, tout en sachant qu'elle surestime les énergies de cohésion dans le métal.

### **1.3 Surface d'aluminium (111)**

Les conditions aux limites périodiques peuvent permettre d'étudier les surfaces et les phénomènes de surface tels que la ségrégation et l'adsorption. La surface (111) a été choisie car elle est la plus stable et donc bien représentative d'un échantillon d'aluminium. La cellule de simulation est reproduite dans les trois dimensions de l'espace. Lors de la création d'une surface, il est important de s'assurer que le nombre de couches de vide à prendre au-dessus de la surface est suffisant pour éliminer les interactions du slab de la cellule avec ces images périodiques. De plus, l'épaisseur de la couche de métal doit être suffisante pour reproduire les propriétés en volume (dans le centre de la couche de métal) ainsi que les propriétés de surface (énergie, relaxation, travail de sortie). Nous avons testé la convergence des énergies de surface avec le nombre de couches et comparé les distances inter-planaires calculées après relaxation et des valeurs expérimentales.

#### **1.3.1 Choix du modèle de la surface d'aluminium**

Afin de modéliser la surface (111) de l'aluminium, plusieurs méthodes peuvent être utilisées. Nous pouvons construire des slabs symétriques et asymétriques comme cela est montré dans la Figure II-8.

##### **Modèle symétrique**

Un slab symétrique correspond au gel des couches centrales du slab, les autres plans atomiques étant libres de relaxer. Les modèles symétriques sont très utilisés pour l'étude des surfaces nues.<sup>122-124</sup>

Pour un modèle symétrique, l'énergie de surface est obtenue par l'équation :

$$\sigma_{\text{sym}} = \frac{1}{2A} \times (E_{\text{tot}}^{\text{slab}} - NE_{\text{tot}}^{\text{bulk}}) \quad (\text{II-3})$$

$E_{\text{tot}}^{\text{slab}}$  correspond à l'énergie totale de la cellule de simulation du slab,  $E_{\text{tot}}^{\text{bulk}}$  correspond à l'énergie de cohésion du bulk, N le nombre d'atomes dans la cellule et A l'aire de la surface. La création d'un slab correspondant à la construction de deux surfaces identiques, un facteur  $\frac{1}{2}$  permet d'obtenir l'énergie pour une surface.

### Modèle asymétrique

Dans un slab asymétrique, une partie des couches profondes du slab est rigide et les autres plans de surface sont relaxés. La détermination du nombre de couches rigides et relaxées, pour faire converger les propriétés de la surface et conserver les propriétés du bulk, est donc la première étape de la validation du modèle.

L'utilisation d'un modèle asymétrique permet de diminuer les temps de calcul puisque nous avons moins de relaxation de couches mais la détermination des propriétés de surface est parfois plus délicate. Cette méthode est couramment utilisée lors de l'adsorption d'espèces chimiques sur des surfaces.<sup>5,127,128</sup>

Avec ce modèle, l'équation de l'énergie de surface est :

$$\sigma_{\text{asym}} = \sigma_{\text{asym}}^{\text{urlx}} + \Delta E_{\text{slab}}^{\text{rlx}} \quad (\text{II-4})$$

$$\text{avec } \Delta E_{\text{slab}}^{\text{rlx}} = E_{\text{slab}}^{\text{rlx}} - E_{\text{slab}}^{\text{urlx}}$$

Dans ce cas,  $\sigma_{\text{asym}}^{\text{urlx}}$  correspond à l'énergie de surface calculée avec l'équation d'un modèle symétrique pour un slab non relaxé.  $E_{\text{slab}}^{\text{rlx}}$  et  $E_{\text{slab}}^{\text{urlx}}$  sont respectivement les énergies du slab relaxé et non relaxé. L'énergie du slab non relaxé est calculée en utilisant le paramètre de maille du cristal massif.

Dans les deux cas, la première étape est de déterminer le nombre de couches rigides et relaxées afin que les propriétés de volume et de surface ne soient plus affectées. Nous nous intéresserons néanmoins particulièrement au modèle de slab asymétrique car ceux-ci seront utilisés ultérieurement pour l'adsorption de molécules organiques.

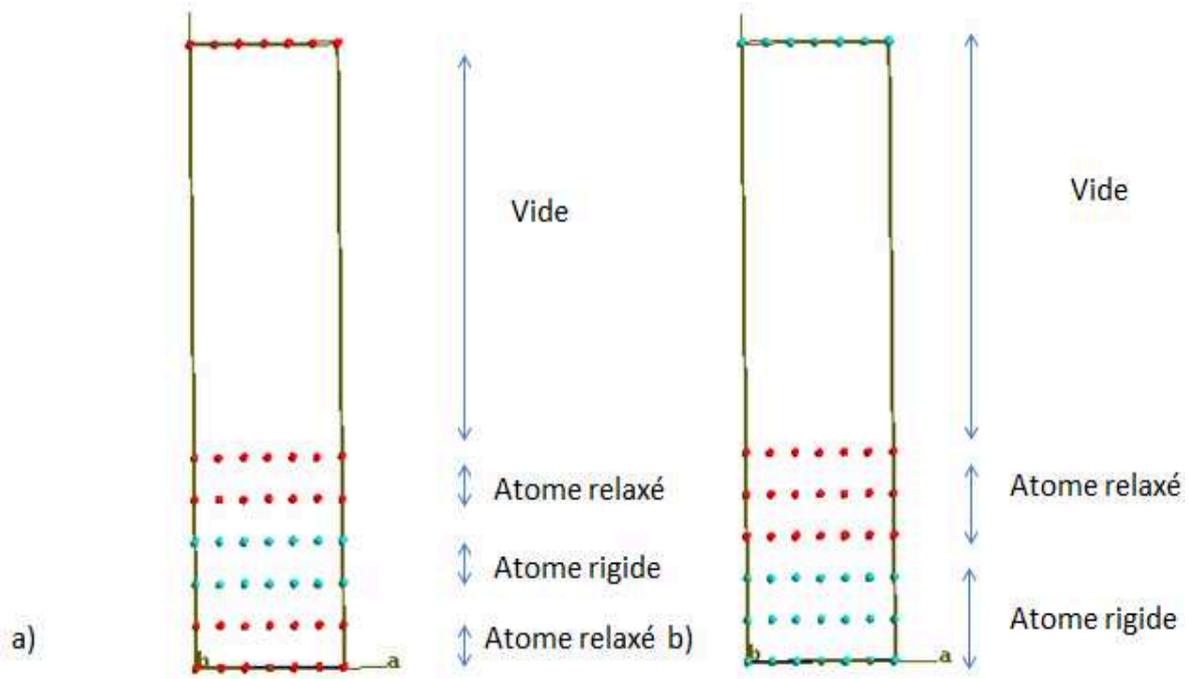


Figure II-8 : a) Slab symétrique b) Slab asymétrique. Les atomes bleus sont fixés au paramètre de maille et les atomes rouges sont libres de relaxés.

### 1.3.2 Construction du modèle

Afin de déterminer une énergie de surface de façon précise, plusieurs méthodes peuvent être employées. Plusieurs études<sup>129,130</sup> ont démontré que l'évaluation de l'énergie de surface par des calculs séparés de l'énergie du slab et du cristal massif conduit à une divergence de l'énergie en fonction du nombre de couches dans le slab. Certaines études montrent que la préservation des conditions de calcul entre le calcul de l'énergie de cohésion et l'énergie de surface est suffisante pour obtenir une énergie de surface correcte. Mais l'aluminium est connu pour avoir une énergie de surface particulièrement divergente avec le nombre de plan dans le slab. Boettger<sup>129,131</sup> approxime l'énergie de cohésion en volume (bulk) à une différence d'énergie entre deux slabs différents d'un plan d'atome. D'autres études déduisent l'énergie du cristal massif par extrapolation de l'énergie des slabs en fonction du nombre de couches pour préserver la cohérence des calculs.<sup>130</sup> L'approche, que nous allons choisir, est celle de Da Silva<sup>123</sup> où le calcul de l'énergie du cristal massif s'obtient par extrapolation de l'énergie de plusieurs slabs avec un nombre de plans différents et avec les mêmes paramètres notamment la même zone de Brillouin.

Comme pour l'aluminium massif, les calculs ont été réalisés avec l'approximation du gradient conjugué (GGA). La fonctionnelle utilisée est PBE+D afin de prendre en compte les interactions faibles de type Van der Waals. Une énergie de coupure de 500eV, la méthode de Methfessel-Paxton avec un smearing de  $\sigma=0,1\text{eV}$  et un nombre de points K  $12*12*1$  ont été employés. Nous modélisons des cellules cubiques dont les côtés a et b correspondent à une structure  $3\times 3$ .

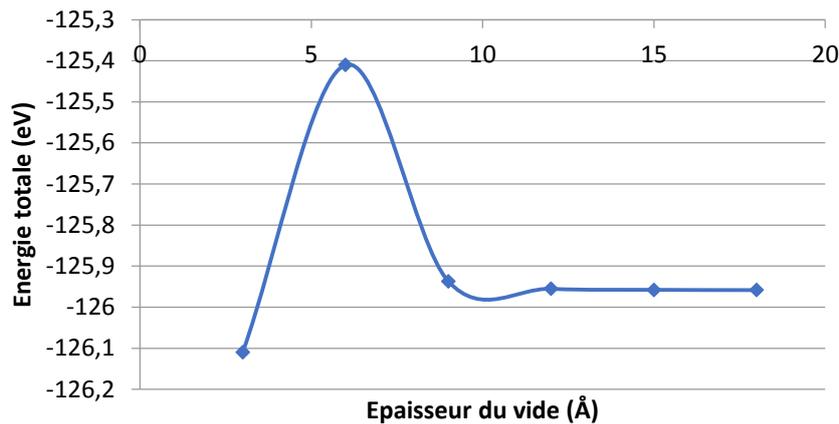


Figure II-9 : Evolution de l'énergie total d'un slab de 3 couches d'aluminium en fonction de l'épaisseur du vide.

### Couche de vide

L'apparition d'un champ dipolaire à longue portée peut survenir quand l'épaisseur du vide n'est pas suffisante. Nous avons donc fait varier l'épaisseur du vide pour un slab de 3 couches (Figure II-9). Nous observons qu'à partir de  $9\text{Å}$  l'énergie totale de la cellule de simulation est convergée avec une erreur de moins de  $5\text{meV}$ . Nous avons donc choisi pour la suite de nos calculs une épaisseur de vide de  $20\text{Å}$  pour s'assurer de l'élimination du couplage électrostatique entre la surface d'étude (surface recouverte) et la surface figée (bas du slab).

Nous pouvons également observer le potentiel électrostatique d'un slab de 6 couches obtenu avec un vide de  $30\text{Å}$  dans la Figure II-10. Afin d'améliorer la valeur de  $V_\infty$  obtenue, il est nécessaire d'utiliser dans VASP la correction dipolaire selon z qui inhibe l'apparition d'un champ dipolaire à longue distance induisant une interaction fictive entre le haut et le bas du slab. La création d'un potentiel électrostatique fictif entre la surface relaxée et son image périodique à la base du slab est donc dissipée. On remarque que le potentiel du vide est constant. Nous n'avons donc pas d'interaction électrostatique entre nos deux surfaces (bas et haut du slab) selon la périodicité sur z.

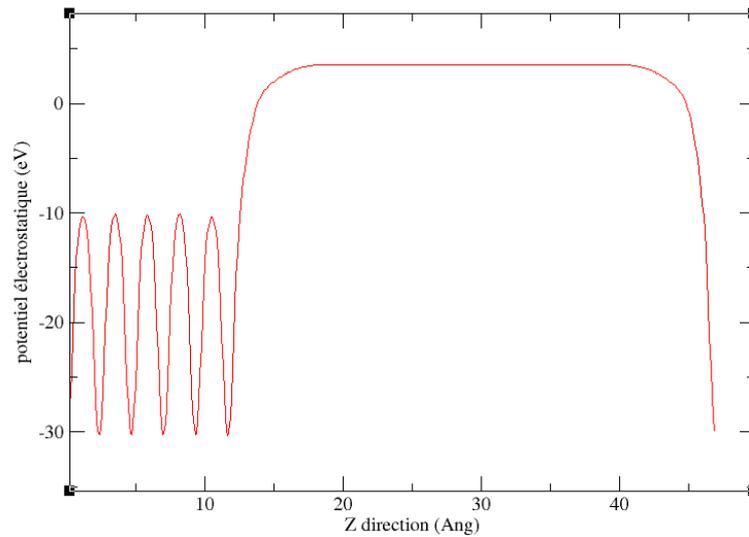


Figure II-10 : Potentiel électrostatique moyen d'un empilement de 6 couches d'aluminium (111) dans la direction z perpendiculaire à la surface.

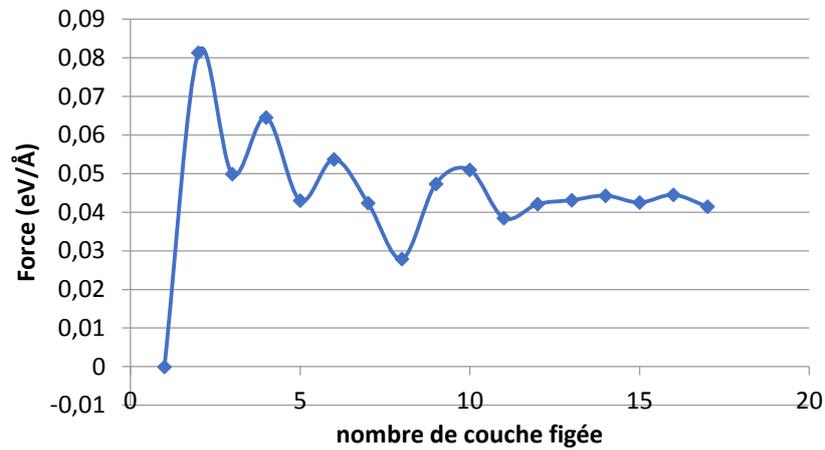


Figure II-11 : Evolution de la valeur de la force sur la dernière couche rigide en fonction du nombre de couche figée.

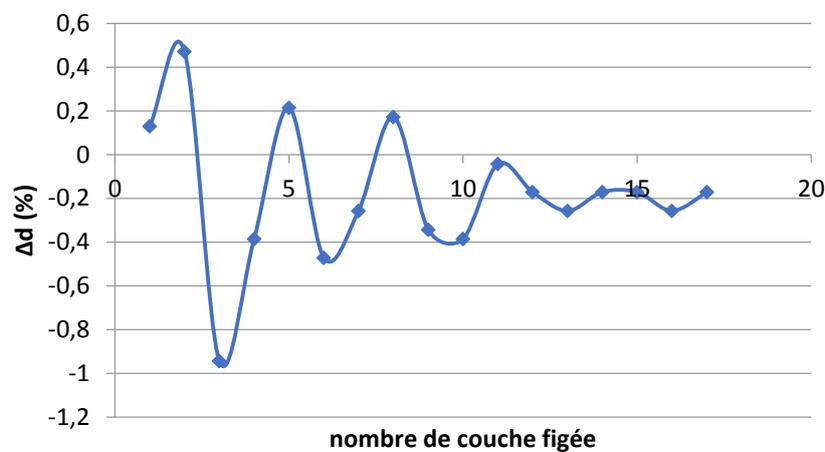


Figure II-12 : Evolution des distances inter-planaires entre la dernière couche rigide et la première couche relaxée en fonction du nombre de couches figées.

### Couche fixe

Nous venons de déterminer l'épaisseur du vide à considérer pour éliminer toutes les interactions électrostatiques. Il nous reste donc à connaître le nombre de couches figées et relaxées. Pour connaître le nombre de couches figées, nous fixons à 2 le nombre de couches libres de relaxer et nous augmentons le nombre de plans fixes. Les deux critères de convergence sont : la valeur de la force sur la dernière couche rigide et la variation de la distance inter-planaire entre la dernière couche rigide et la première couche relaxée. Ces valeurs ne doivent pas être influencées par le nombre de couches fixes.

Les Figure II-11 et Figure II-12 montrent respectivement la convergence de la force et de la variation de la distance inter-planaire pour un nombre de 4 couches figées. La variation de la distance inter-planaire est calculée en pourcentage par rapport à  $d_0$  la distance entre deux plans dans le bulk. Les différentes données sont obtenues par l'équation :

$$\Delta d_{i,i+1} = 100 * \left( \frac{d_{i,i+1} - d_0}{d_0} \right) \quad (\text{II-5})$$

Les variations de distance entre les couches rigides et libres sont inférieures à 1%. De plus, nous observons la convergence de la force à  $0,01 \text{ eV/\AA}$ . Il nous faut maintenant rechercher le nombre de couches libres nécessaires à une bonne description des propriétés de surface.

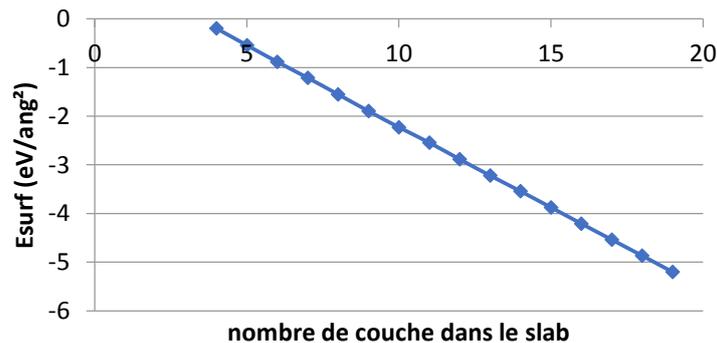


Figure II-13 : Evolution de l'énergie de surface en fonction du nombre de couches dans le slab avec l'équation du modèle asymétrique.

### Couche libre

Nous savons qu'un minimum de 3 couches fixes est nécessaire à la description des propriétés du cristal massif. Nous augmentons donc le nombre de couches libres jusqu'à convergence de l'énergie de surface et de la distance inter-planaire.

Comme expliqué précédemment, il a été observé que l'énergie de surface de l'aluminium diverge avec le nombre de couches. Si nous passons par le calcul de l'énergie de surface, comme exprimé dans le paragraphe modèle asymétrique, l'énergie de surface varie linéairement avec le nombre de couches. (Voir Figure II-13) Si nous utilisons la méthode de Boettger<sup>131</sup>, nous observons bien le caractère oscillatoire de l'énergie de surface de l'aluminium. (Figure II-14) Dans ce cas, l'énergie de cohésion est approximée par un incrément d'énergie.

$$\Delta E(n) = E_n - E_{n-1} \quad (\text{II-6})$$

L'énergie de surface se calcule donc avec la formule :

$$\sigma(n) = \frac{1}{2} [E_n - n\Delta E(n)] \quad (\text{II-7})$$

La méthode retenue pour l'étude des surfaces d'aluminium est la méthode de Da Silva<sup>123</sup> où l'énergie de cohésion est extrapolée par rapport aux différents calculs des slabs. La cohérence entre l'énergie de cohésion et l'énergie de surface est donc optimale. Cette alternative est possible car la définition de l'énergie de surface implique que :

$$E_{slab}^N \approx 2\sigma + NE_{coh} \quad (\text{II-8})$$

L'énergie totale d'un slab  $E_{slab}^N$  est donc directement fonction du nombre de couches  $N$ . La pente de la courbe correspond donc à l'énergie de cohésion. Nous utilisons ensuite l'équation classique pour obtenir les énergies de surface.

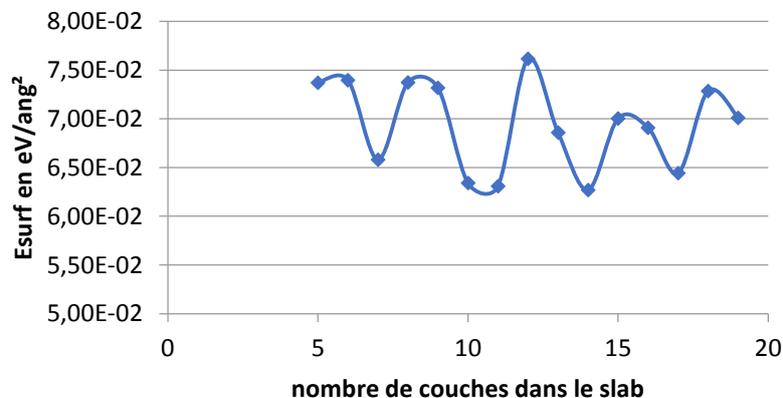


Figure II-14 : Evolution de l'énergie de surface en fonction du nombre de couches dans le slab calculée avec la méthode de Boettger.

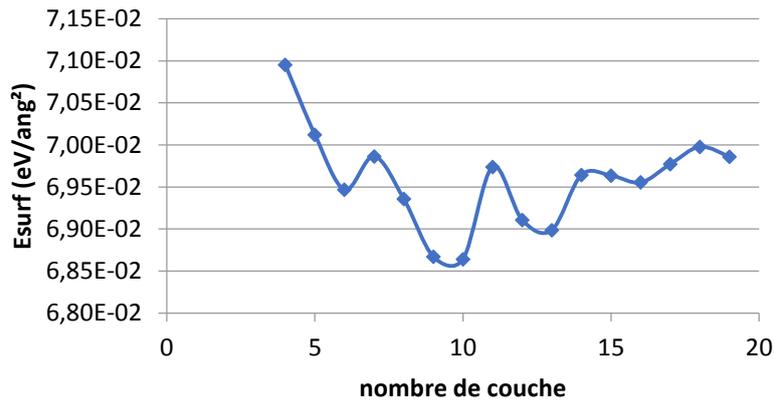


Figure II-15 : Evolution de l'énergie de surface en fonction du nombre de couche dans le slab avec la méthode de Da Silva.

Avec cette méthode l'énergie de surface converge. (Figure II-15) Les variations étant inférieures à  $0,05\text{eV}/\text{\AA}^2$  après 6 couches, nous considérons l'énergie de surface comme convergée avec 3 couches fixes et 3 couches libres de relaxer. L'analyse des propriétés de surface, notamment la variation inter-planaire des couches libres de relaxer à l'interface libre/fixe, montre les mêmes résultats.

Nous pouvons voir, sur la Figure II-16, les différentes distances inter-planaires prises en compte pour nos modèles. En rouge les plans sont figés et en bleu les plans sont relaxés. La distance  $\Delta d_{(1-2)}$  correspond à la distance entre le dernier plan figé et le premier plan relaxé. La variation de la distance inter-planaire est calculée en pourcentage par rapport à  $d_0$ , la distance entre deux plans dans le bulk. Les différentes données sont obtenues par l'équation :

$$\Delta d_{i,i+1} = 100 * \left( \frac{d_{i,i+1} - d_0}{d_0} \right) \quad (\text{II-9})$$

On s'aperçoit sur la Figure II-17 que les variations des distances sont de moins de 1% quand le nombre de couches est supérieur à 6.

Une étude similaire a été faite sur les couches de surface. La variation des distances entre plan de surface est très faible au-delà de 6 couches également, moins de 0,5%. C'est donc un argument supplémentaire dans le choix du nombre de couches. Un slab de 6 couches avec 3 couches figées et 3 couches relaxées permet d'obtenir un bon compromis entre l'effet de la relaxation, la convergence de l'énergie de surface et des temps de calcul raisonnables.

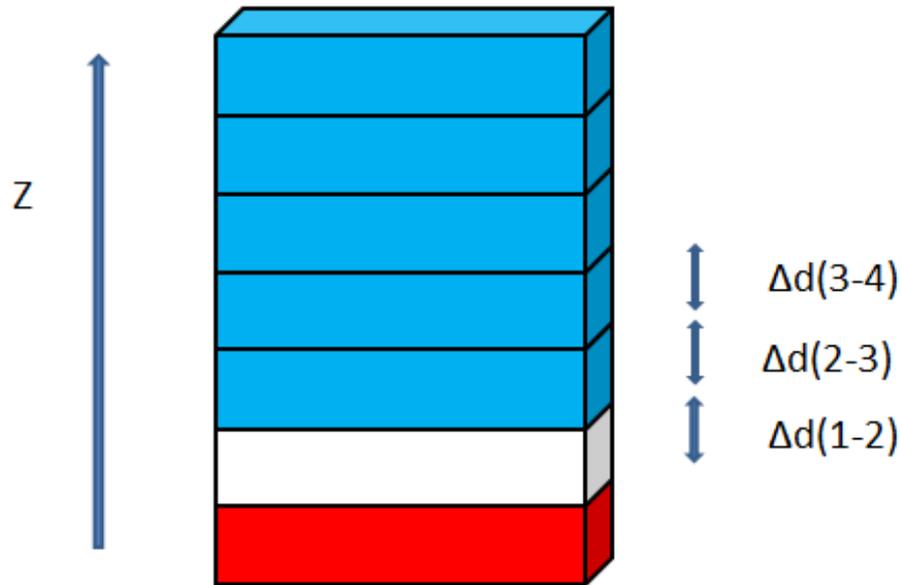


Figure II-16 : Contraction de surface pour différents nombres de plans atomiques. Illustration des distances inter-planaires métalliques (rouge plan gelé, bleu plan libre de relaxer)

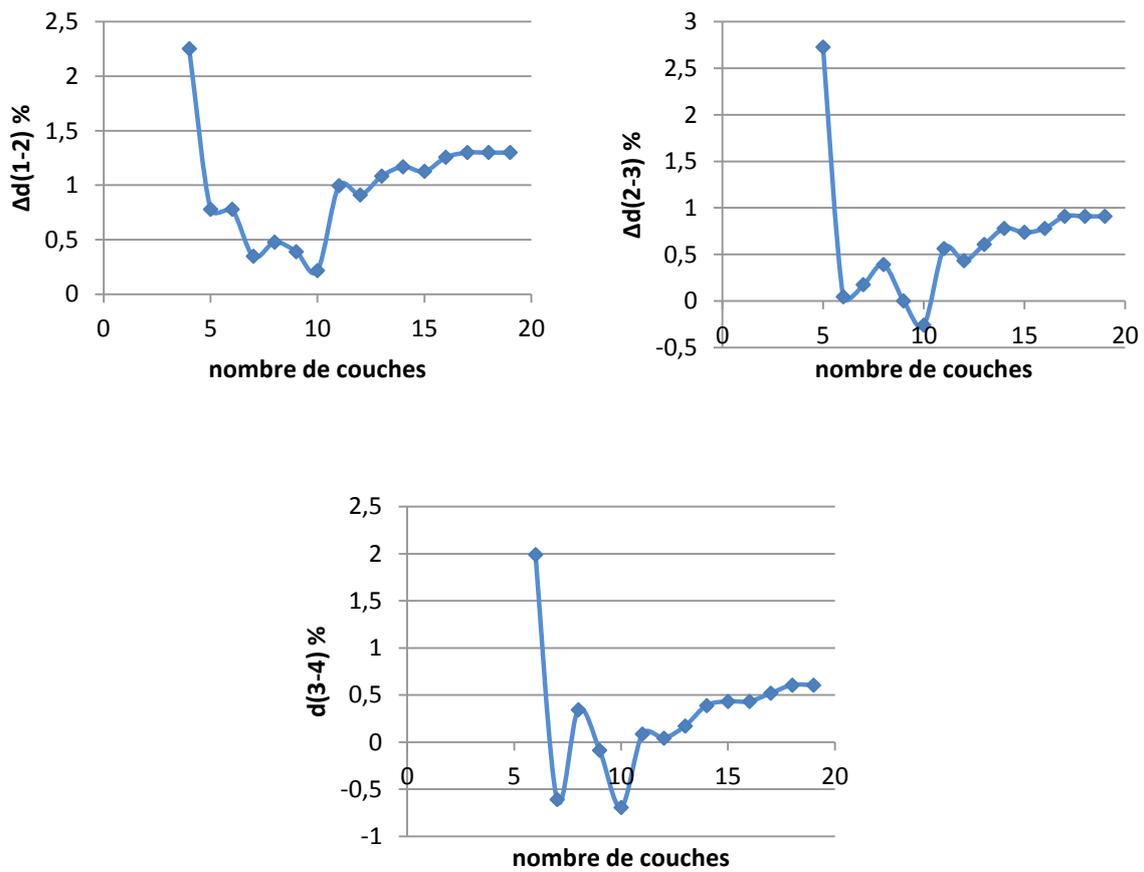


Figure II-17 : Evolution des différentes distances inter-planaires en fonction du nombre de couches dans le slab d'aluminium.

### 1.3.3 Propriétés de la surface d'aluminium

Notre modèle se compose donc d'un slab asymétrique dont 3 couches sont gelées et 3 couches sont libres. Les trois descripteurs des propriétés de surface sont l'énergie de surface, les variations des distances inter-planaires et le travail de sortie. Nous montrons dans cette partie que les résultats obtenus sont comparables aux données expérimentales et théoriques. Tous les résultats obtenus sont décrits dans le Tableau II-3.

#### Energie de surface

Généralement, on observe que la fonctionnelle GGA sous-estime fortement l'énergie de surface. Mais la fonctionnelle PBE+D donne des résultats en meilleur accord avec les valeurs expérimentales. Dans notre étude, l'énergie de surface est très proche des valeurs expérimentales. Les faibles différences entre l'expérience et la théorie peuvent être expliquées par l'incertitude au niveau de la mesure liée aux impuretés de surface.

#### Travail de sortie des électrons

Le travail de sortie correspond à l'énergie à fournir à un électron situé au niveau de Fermi pour l'arracher du métal et le mettre au niveau du vide. Il est obtenu par l'équation :

$$\Phi = V_{\infty} - E_F \quad (\text{II-10})$$

Dans cette équation,  $V_{\infty}$  correspond au potentiel électrostatique et  $E_F$  à l'énergie de Fermi de l'aluminium dans le slab. Le travail de sortie est une donnée très importante dans l'étude de l'adsorption de molécules sur les surfaces.<sup>123</sup> En effet lorsqu'il y a adsorption ou substitution, la surface ou l'adsorbat peuvent se polariser.<sup>132</sup> De nombreuses études ont montré que l'électronégativité de la molécule par rapport au substrat joue un rôle important sur la diminution ou l'augmentation du travail de sortie. Globalement, si l'électronégativité de l'adsorbat est plus faible que celle de la surface, on observe une diminution du travail de sortie. Ainsi les travaux décrivant l'adsorption de sodium sur l'aluminium ou de xénon sur du platine démontrent cet effet.<sup>133</sup> Au contraire, un adsorbat à plus forte électronégativité augmente le travail de sortie comme l'adsorption du chlore sur la surface d'aluminium (111). Dans tous les cas, un transfert électronique est observé : du substrat vers l'adsorbat pour une augmentation du travail et de l'adsorbat vers le substrat pour une diminution, ce qui induit une augmentation du dipôle de surface.

Nous pouvons observer le travail de sortie en fonction du nombre de couches dans le slab (voir Figure II-18). Nous remarquons peu de variation de cette valeur en fonction du nombre de couche. Le choix de 6 couches d'aluminium reste donc une bonne option. De plus ces valeurs sont en adéquation avec la bibliographie et les données expérimentales.

### Distance inter-planaire

Les distances inter-planaires peuvent être mesurées expérimentalement avec une grande précision grâce au LEED (Low Energy Electron Diffraction). La différence de position des plans atomiques est due à la différence de densité électronique entre les couches de surface et celles en volume. Les résultats de cette étude sont en bon accord avec les résultats expérimentaux et la bibliographie. Les faibles valeurs de  $\Delta d$  montrent bien la convergence des distances par rapport à celles du bulk.

Tableau II-3 : Propriétés de la surface d'aluminium (111) comparées aux résultats expérimentaux issus de la littérature et à des calculs théoriques. Energie de surface  $\sigma$ , travail de sortie  $\phi$  et distance inter-planaire  $\Delta d$ .

Méthode	$\sigma$ (eV/Å <sup>2</sup> )	$\phi$ (eV)	$\Delta d_{1-2}$ (%)	$\Delta d_{2-3}$ (%)	$\Delta d_{3-4}$ (%)	Référence
PAW/PBE+D	0,0695	4,1	+0,78	+0,04	+1,99	Ce travail
PAW/PBE+D	0,0674	4,04	+2,52	+0,59	+1,34	<sup>5</sup>
PAW/PBE	0,0487	4,04	+1,38	+0,34	+1,19	<sup>5</sup>
PAW/PBE+D	0,0687	4,01	+1,92	+0,29	+1,15	<sup>5</sup>
PAW/PBE+D	0,0687	4,01	+2,26	+0,59	+1,38	<sup>5</sup>
PAW/PBE			+2,35	+2,31	+2,36	<sup>121</sup>
AE/GGA	0,0512	4,06	+1,15	-0,05	+0,46	<sup>124</sup>
Expérience	0,071					<sup>134</sup>
Expérience	0,072	4,24				<sup>135</sup>
Expérience		4,48				<sup>136</sup>
LEED (300K)			+1,8±0,3	+0,1±0,7		<sup>137</sup>
LEED (160K)			+1,7±0,3	+0,5±0,7		<sup>137</sup>

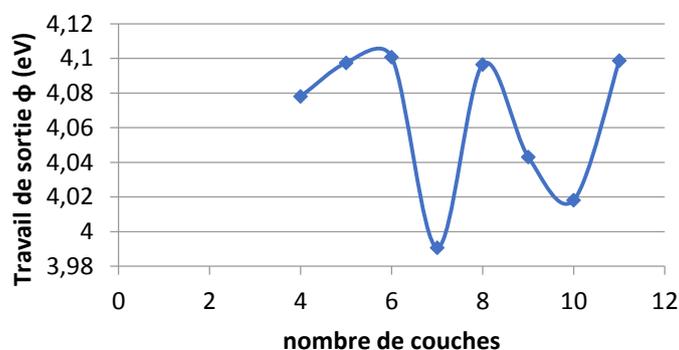


Figure II-18 : Evolution du travail de sortie de la surface d'aluminium (111) en fonction du nombre de couches d'aluminium dans le slab.

### **1.3.4 Conclusion**

L'étude systématique de l'énergie de surface, du travail de sortie et des distances interplanaires a mené à l'obtention d'un modèle de surface d'aluminium (111) en bon accord avec la bibliographie. Ce chapitre a permis d'introduire l'aluminium comme système de base utilisé ensuite comme référence dans les chapitres suivants. L'étude des paramètres nous assure également une bonne précision pour des temps de calcul raisonnables. Le modèle asymétrique est utilisé dans la suite de ce travail. Il convient maintenant de construire des modèles d'alliage représentatifs.

## **2. Alliage Aluminium/Cuivre**

Les alliages d'aluminium/cuivre correspondent à ceux de la série des alliages 2000. Citons les plus connus comme le 2017 ou duralumin utilisé pour ses bonnes aptitudes d'usinage ou l'alliage 2024 présentant de meilleures caractéristiques mécaniques notamment une bonne tenue à la ténacité et à la propagation de fissure grâce à un taux plus élevé en magnésium. Leurs bonnes caractéristiques mécaniques obtenues par durcissement structural en font des candidats idéaux pour des applications dans l'aéronautique et le spatial. Les bonnes propriétés mécaniques, électriques et thermiques du cuivre suscitent un intérêt en microélectronique grâce aux joints de Cu/Al largement employés dans les systèmes à courant continu élevé en tant que transmetteurs de courant. A plus ou moins long terme ils pourraient remplacer les joints Au/Al comme inter-connecteurs haute puissance.<sup>138,139</sup> Ces caractéristiques physico-chimiques font des alliages Al/Cu un large domaine d'étude depuis les années 80. La majorité des résultats de cette partie nous a permis de construire nos propres modèles d'alliages en reproduisant l'étude de Benali<sup>5</sup> mais en apportant un éclairage sur la corrosion.

### **2.1 Etat de l'art et position du problème**

La formation d'alliage métallique est obtenue par fusion de deux éléments, la chaleur entraînant la formation de défauts dans la matière. L'élément allié peut donc se substituer ou s'insérer dans le métal de base ce qui donne lieu à deux types de solution solide : les solutions solides d'insertion ou les solutions solides de substitution. Selon les règles de Hume-Rothery,<sup>140</sup> qui rendent compte de la possibilité de solubilité de deux éléments selon leur taille, leur structure, leur électronégativité et leur valence, le cuivre est un bon candidat pour former une solution solide avec l'aluminium.

Dans le cas des alliages Al/Cu où le métal de base est l'aluminium, les atomes de cuivre ne sont pas suffisamment petits pour s'insérer dans les sites vacants. On parlera donc de solution solide de substitution, les atomes de cuivre alliés se substituant aux atomes d'aluminium constituant la maille du cristal.

Lors du refroidissement, le diagramme de phase binaire Al/Cu indique qu'entre 500 et 580°C à basse concentration de cuivre (4% en masse comme dans l'alliage 2024), l'alliage est monophasé (voir Figure II-19). Il s'agit de la solution solide de substitution appelé phase  $\alpha$ . En dessous de 500°C, on observe l'apparition d'une seconde phase en plus de la phase  $\alpha$ , la phase  $\theta$ -Al<sub>2</sub>Cu.<sup>141</sup> Cette phase est de plus en plus importante au fur et à mesure du refroidissement. A la température ambiante, la phase  $\theta$  a, à l'équilibre, un pourcentage massique de 7% pour 93% de phase  $\alpha$ . Si on augmente la concentration de cuivre, la phase  $\theta$  est observée à l'équilibre. Le cuivre précipitera d'abord sous forme de zone de Guinier-Preston (GP) et ensuite sous la phase  $\theta$  en passant par une phase métastable appelé  $\theta'$ .<sup>5</sup>

Les différentes phases solides d'alliages d'aluminium ont pu être étudiées théoriquement depuis les années 80. L'étude de Hoshino et al<sup>142</sup> a notamment démontré qu'à cause de la forte hybridation des orbitales sp de l'aluminium et d de l'atome de transition dans des alliages de types Al-M (où M est le métal de transition), la stabilité dépend des interactions à moyenne portée des atomes M. Les auteurs ont donc montré que l'énergie d'interaction entre deux impuretés va dépendre de la distance les séparant. Dans le cas des alliages Al-Cu, l'énergie d'interaction Cu-Cu tend vers 0 si la distance  $d_{Cu-Cu}$  est supérieure à 5,5Å.

La détermination expérimentale des structures des zones GP a été difficile à cause de leurs petites tailles.<sup>143</sup> De plus lors du recuit, les zones GP changent de structure passant d'une zone GP1 à GP2. La diffraction des rayons X a permis de suggérer que les zones GP1 sont composées d'une monocouche de cuivre en (100) dans la matrice d'Al tandis que les zones GP2 sont composées de bicouches Cu (100) séparées par trois couches de Al(100) dans la matrice d'Al.<sup>144</sup> La structure des zones GP1 a également pu être observée lors de l'utilisation de détecteurs annulaires grands angles en champ sombre (HAADF) et de technique de diffusion diffuse.<sup>145,146</sup> Les zones GP2 étant rarement observées expérimentalement, les zones GP1 sont considérées plus stables.<sup>147</sup>

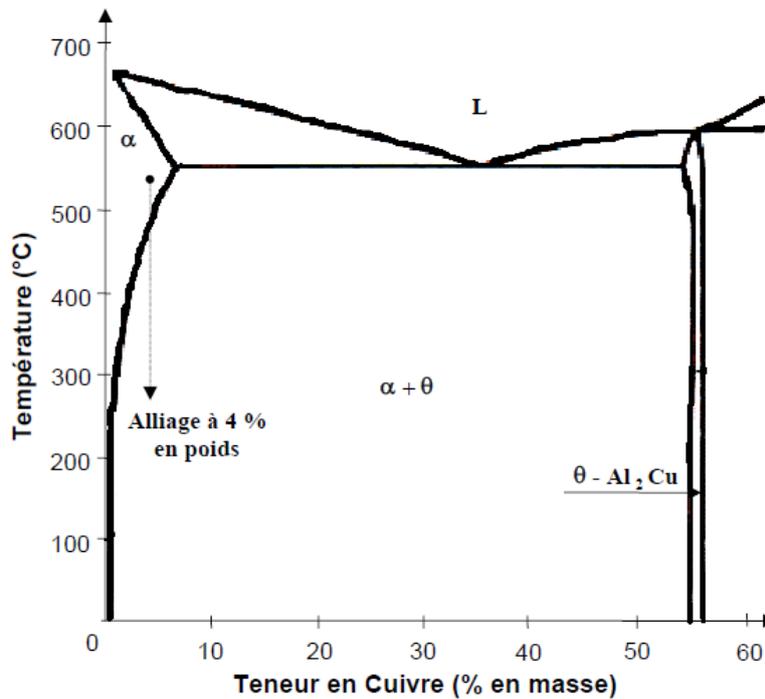


Figure II-19 : Diagramme de phase de l'alliage aluminium/cuivre entre 0 et 60% massique en cuivre. (issu des références<sup>148,149</sup>)

Plusieurs études théoriques par la méthode DFT ont traité des microstructures de phase d'alliage en surface notamment des zones GP.<sup>150,151</sup> Les méthodes de calculs ont été validées par la très bonne corrélation entre les données expérimentales et les études théoriques sur la croissance de la phase  $\text{Al}_2\text{Cu}$ - $\theta$  de Vaithyanathan et al<sup>152</sup> en multi-échelle suivie de plusieurs études de Wolverton et al<sup>153-156</sup> en ab initio. Certaines études ont analysé la structure atomique et les enthalpies de formation de couches mixtes.<sup>157-159</sup> En particulier dans l'étude de Wang et al<sup>160</sup>, les zones GP sont formées via le regroupement de plaquettes de cuivre pour construire de supermailles de couches mixtes Al-Cu. Leurs travaux montrent que l'énergie de formation des supercellules diminue linéairement avec la concentration en cuivre que ce soit pour des bicouches ou des monocouches de cuivre. En outre, les auteurs ont montré que les monocouches étaient toujours plus stables. Wolverton et al.<sup>154</sup> sont arrivés aux mêmes conclusions. L'augmentation de l'énergie équivaudrait à la diminution des distances Cu-Cu. De plus, Zhou et al<sup>138</sup> ont corrélé l'anisotropie à la nature électronique des composés intermétalliques Al-Cu : la densité de charge dans la zone des noyaux de cuivre étant plus élevée que dans la zone interstitielle. De surcroit, la forte directionnalité des liaisons entre atomes de cuivre proches voisins a été démontrée tandis que les liaisons directionnelles entre atome de cuivre et aluminium sont faibles.

Nous verrons d'abord une étude succincte sur le cuivre isolé afin de valider pour le cuivre les paramètres de calcul utilisés pour l'aluminium. Ensuite, nous effectuerons une étude sur les défauts ponctuels de cuivre dans la matrice d'aluminium correspondant à la phase  $\alpha$ . Enfin nous étudierons la ségrégation du cuivre en surface dans la matrice d'aluminium jusqu'à la formation d'une surface  $\theta$ -Al<sub>2</sub>Cu. Ce travail s'est en grande partie appuyé sur les résultats de Benali<sup>5</sup> pour les surfaces nues et pour les zones GP, dont l'idée est une augmentation de la stabilité du système par une ségrégation multicouche au lieu d'une ségrégation monocouche.

## 2.2 Etude du cuivre

Le but de cette partie est de valider les paramètres utilisés pour l'aluminium sur le système du cuivre. Nous allons donc étudier le cristal massif du cuivre avec un smearing de 0,1, une énergie de coupure de 500eV et une grille de points K de 12 12 12. Une comparaison avec les données de la littérature et de l'expérience (Tableau II-4), nous permettra de valider ces paramètres.

En comparant nos résultats aux résultats expérimentaux, nous trouvons une bonne correspondance tant au niveau du paramètre de maille, de l'énergie de cohésion que du module. Comme pour l'aluminium, il est connu qu'en prenant en compte la correction sur les forces de VdW dans les calculs (PBE+D), l'énergie de cohésion sera surestimée (en valeur absolue). Cette étude sur les propriétés du cristal massif permet de valider l'utilisation des mêmes paramètres pour l'aluminium et le cuivre.

Tableau II-4 : Comparaison des propriétés du cristal massif de cuivre avec les données de la littérature.

Références	Fonctionnelle	$a_0$ (Å)	Energie de cohésion (eV)	Module $B_0$ (GPa)
<sup>119</sup>	Expérience	3,61	-3,49	137
<sup>5</sup>	PBE/PAW (p <sup>6</sup> d <sup>10</sup> s <sup>1</sup> )	3,63	-3,49	163
<sup>5</sup>	PBE/PAW (d <sup>10</sup> s <sup>1</sup> )	3,64	-3,46	142
<sup>161</sup>	Pseudopotentiel	3,97	-3,76	140
<sup>123</sup>	Tous électrons	3,63	-3,51	142
Ce travail	PBE(d <sup>10</sup> p <sup>1</sup> )	3,63	-3,48	135
Ce travail	PBE+D(d <sup>10</sup> p <sup>1</sup> )	3,58	-3,89	139

### **2.3 Le cuivre comme élément d'addition dans l'aluminium**

Nous allons nous intéresser à la dilution du cuivre dans la matrice d'aluminium. Comme nous l'avons vu précédemment, il s'agit d'une solution solide de substitution. Les défauts ponctuels de cuivre dans un cristal d'aluminium sont donc obtenus par substitution d'un Al par un Cu. La démarche employée est celle de Benali<sup>5</sup> qui avait réalisé des surfaces d'alliages aluminium-cuivre.

#### **2.3.1 Validation des modèles**

Nous allons nous attacher à décrire la dilution du cuivre dans l'aluminium en utilisant les mêmes paramètres que pour l'aluminium massif. Pour cela, nous avons choisi un bulk d'aluminium de 32 atomes optimisé.

Afin de valider les modèles, il est nécessaire d'étudier la concentration maximale du cuivre dans la matrice d'aluminium. Nous substituons donc aléatoirement un Al par un Cu dans le bulk de 32 atomes jusqu'à une concentration en Cu de 50%. Une aussi grande concentration de cuivre n'a pas de réalité physique car dans la série des 2000, la concentration massique en cuivre est de 2 à 6%. Mais ces calculs servent de point de départ pour étudier la déformation en volume de la maille (Figure II-20). Nous laissons donc la maille relaxer jusqu'à l'équilibre. Lors des différents processus thermomécaniques, le durcissement structural s'accompagne généralement d'une déformation locale en volume inférieure à 2% ce qui correspond à des distances interatomiques inférieures de 1,4% (voir Figure II-21). Les modèles calculés qui présenteront ces caractéristiques seront donc approuvés.

Nous observons que pour des concentrations en cuivre inférieures à 12%, le volume et les distances interatomiques sont inférieures respectivement de 2 et 1,4%. Les modèles à basse concentration de cuivre sont donc des modèles réalistes d'alliages Al-Cu.

#### **2.3.2 Etude énergétique et stabilité**

L'étude de la dilution de cuivre dans la matrice correspond à l'étude de la phase  $\alpha$  de l'alliage Al-Cu. Cette solution solide est présente jusqu'à environ 7% en masse de cuivre soit 3,2%at (voir diagramme de phase Figure II-19). Les modèles d'alliage ayant une concentration supérieure ne sont donc pas représentatifs de cette phase, mais il est intéressant de modéliser des zones avec un fort enrichissement en cuivre.

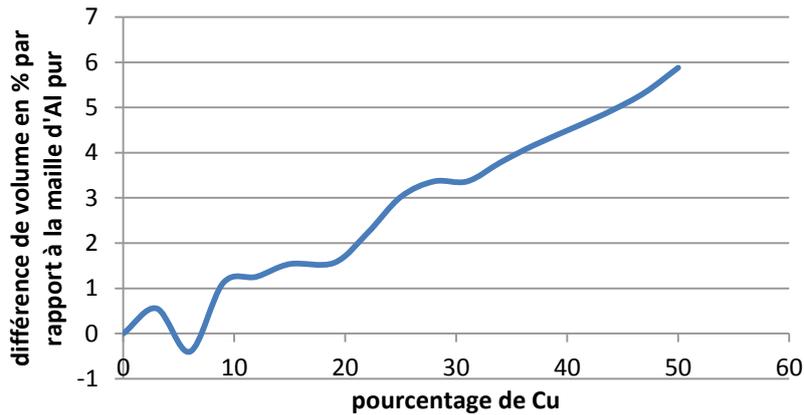


Figure II-20 : Evolution du volume de la maille par substitution d'un aluminium par un cuivre en fonction du nombre d'atomes de cuivre dans le cristal

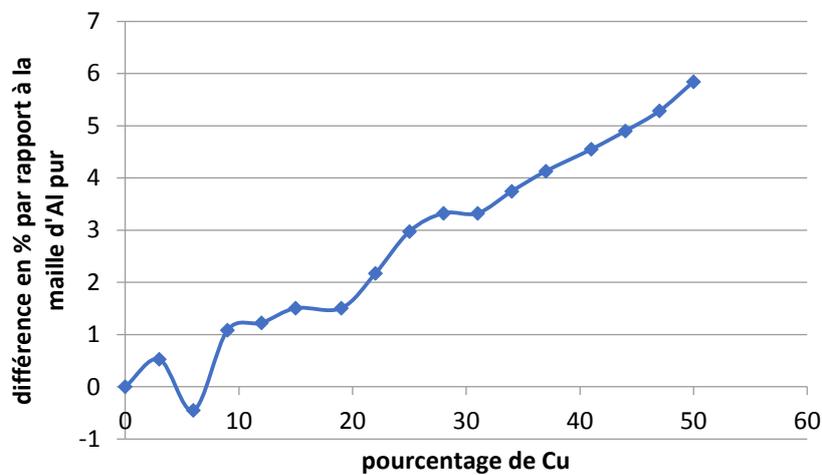


Figure II-21 : Evolution des distances interatomiques en fonction du nombre d'atomes de cuivre dans le cristal.

Nous souhaitons déterminer la limite de dilution du cuivre, son influence et sa portée dans une matrice d'aluminium. Nous allons donc étudier des modèles de cristaux d'aluminium de 32, 64 et 108 atomes dont un atome d'aluminium est substitué par un atome de cuivre. Les concentrations en cuivre correspondantes sont donc de 3,13%at, 1,56%at et 0,92%at (soit 6,9%wt, 3,6%wt et 2,2%wt). De telles concentrations en cuivre permettent de rester dans la gamme où la phase  $\alpha$  est majoritaire. Les cellules de 32 atomes correspondent à une cellule de Bravais de 4 atomes multiplié par  $2 \times 2 \times 2$  dans les 3 directions. Une cellule de 108 atome correspond à une cellule de Bravais multipliée par  $3 \times 3 \times 3$  et une cellule de 64 correspond à une cellule de Bravais multipliée par  $4 \times 2 \times 2$ . Les points K correspondant sont donc  $6 \times 6 \times 6$  pour 32 atomes,  $3 \times 6 \times 6$  pour 64 atomes et  $4 \times 4 \times 4$  pour 108 atomes. Nous allons calculer l'enthalpie de mélange  $\Delta H_m$  à 0K dans la limite de dilution du cuivre. Cette enthalpie peut être assimilée à une énergie de formation à 0K.

$$\Delta H_m(x) = E_c(Al_{(1-x)}Cu_x) - (1-x)E_c(Al) - xE_c(Cu) \quad (\text{II-11})$$

Dans cette équation  $E_c(Al_{(1-x)}Cu_x)$  correspond à l'énergie de cohésion par atome de la solution solide,  $E_c(Cu)$  et  $E_c(Al)$  font référence respectivement à l'énergie de cohésion par atome du cuivre et de l'aluminium dans des phases pures et  $x$  le pourcentage de cuivre. Les résultats sont présentés dans le Tableau II-5 et dans la Figure II-22.

Tableau II-5 :  $\Delta H_m(x)$  Enthalpie de mélange des alliages  $Al_{(1-x)}Cu_x$  en fonction de la concentration  $x$  en cuivre en meV par atome dans la limite de dilution du cuivre.

x (%at)	0,92	1,56	3,12
N (Al + Cu)	107+1	63+1	31+1
$\Delta H_m(x)$	-1,48	-2,31	-4,42

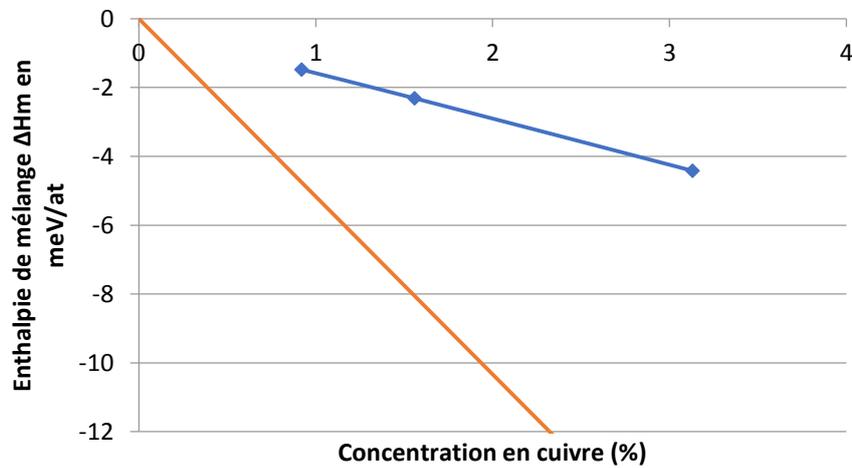


Figure II-22: Enthalpie de mélange en meV/at en fonction de la concentration en cuivre en pourcentage atomique en bleu. En rouge la courbe de l'énergie de formation de  $Al_2Cu-\theta$ . (zoom de la zone)

Dans le Tableau II-5, nous observons que les enthalpies de mélange ou de formation sont toutes négatives. L'alliage formera donc, à  $T=0K$  et à basse concentration en cuivre, une solution solide  $\alpha$ . Les valeurs étant de l'ordre du meV, la formation de solution solide est néanmoins faiblement exothermique. Sur la Figure II-22, nous pouvons voir que la solution solide est moins stable que  $Al_2Cu-\theta$ . De plus, les valeurs de l'enthalpie de mélange pour des concentrations en cuivre plus élevées (non montré sur cette figure) sont plus faibles. On favorise donc également la démixtion en phase  $\alpha$  par rapport à la formation d'une solution solide à plus forte concentration. Thermodynamiquement on a l'équation :

$$\Delta G_m = \Delta H_m - T\Delta S_m + \Delta E_{ZPE} \quad (\text{II-12})$$

Le mélange est stable si  $\Delta G_m$  est négatif.  $\Delta S_m$  correspondant à l'entropie de mélange, est toujours positif car on crée de l'entropie lors du mélange.  $\Delta E_{ZPE}$  correspond à l'énergie vibrationnelle à 0K. Cette valeur est évaluée par la différence entre un calcul de phonon de l'alliage et du bulk sans impureté. La valeur de cette énergie pour un bulk de 3,12% est de 1,17meV donc beaucoup plus faible que  $\Delta H_m$ . Cette donnée peut donc être négligée dans nos calculs car plus la taille du bulk augmente plus la valeur diminue. Les faibles valeurs de  $\Delta H_m$  montrent qu'à basse concentration de cuivre, c'est l'entropie de mélange qui stabilise la solution solide  $\alpha$  ce qui se traduit sur le diagramme de phase expérimental par l'étranglement de cette phase à basse température et son élargissement en augmentant la température. Dans cette gamme de concentration, la variation quasi-linéaire de  $\Delta H_m$  en fonction de ces concentrations en cuivre nous indique que les atomes de cuivre peuvent-être considérés comme indépendants. Dans ce cas ils peuvent être considérés comme des « impuretés isolées » dans la matrice d'aluminium (il est bien entendu que ce sont des éléments de l'alliage et non des impuretés dans l'alliage). On a alors l'équation :

$$\Delta H_m(x) = x \Delta H_{imp} \quad (\text{II-13})$$

Dans cette équation  $x$  représente la concentration en cuivre et  $\Delta H_{imp}$  l'enthalpie par atome d'une impureté diluée qui est définie à dilution infinie par :

$$\begin{aligned} \Delta H_{imp} &= \lim_{x \rightarrow 0} \left( \frac{1}{x} \Delta H_m(x) \right) = \mu_{Cu}(x \rightarrow 0) - \mu_{Cu}(x = 1) \\ &= \mu_{Cu}(x \rightarrow 0) - E_c(Cu) \end{aligned} \quad (\text{II-14})$$

Où  $\mu_{Cu}(x)$  est le potentiel chimique ou l'enthalpie partielle par atome de cuivre dans l'alliage  $Al_{(1-x)}Cu_x$  à la concentration  $x$ . Les valeurs calculées avec l'équation précédente de  $\Delta H_{imp}$  sont reportées dans le Tableau II-6. Nous pouvons observer une très bonne correspondance avec les calculs de Benali<sup>5</sup> et Wolverton<sup>154,162</sup>.  $\Delta H_{imp}$  prend donc une valeur de -140meV avec une précision de  $\pm 1$ meV. Tous les calculs ayant été effectués avec la même précision, la valeur constante de  $\Delta H_{imp}$  démontre que les atomes de cuivre sont indépendants les uns des autres. Les observations de Koringa<sup>163</sup> et Kohn<sup>164</sup> qui montrent que les atomes de cuivre sont indépendants si la distance les séparant est supérieure à 5,5Å sont également confirmées par ces résultats. Dans nos modèles à la concentration la plus haute en cuivre (3,12%), deux atomes de cuivre sont séparés par une distance de 8,05Å.

L'étude de la relaxation du volume des cellules et de la distance des premiers voisins du cuivre (voir Tableau II-7) montre une forte contraction des cellules et des distances Al-Cu. La contraction est d'autant plus importante que la concentration en cuivre augmente. La relaxation de la sphère des premiers atomes d'aluminium voisins proche de l'impureté de cuivre, introduit par la substitution d'un aluminium par un cuivre, suggère une forte interaction Al-Cu.

Tableau II-6 : Enthalpie par atome d'une impureté à dilution infini  $\Delta H_{imp}$  dans l'alliage  $Al_{(1-x)}Cu_x$ .

x (%)	0,92	1,56	3,12	Références
$\Delta H_{imp}$ (meV)	-140	-140	-141	Ce travail
	-141	-140	-141	<sup>5</sup>
		-120		<sup>162</sup>

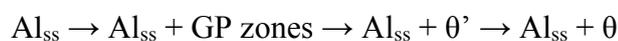
Tableau II-7 : Etude de la variation de volume des cellules  $\frac{V-V_0}{V_0}$  et de la variation des distances entre le cuivre et ses premiers voisins  $\frac{d-d_0}{d_0}$

x (%)	0,92	1,56	3,12
$\frac{d-d_0}{d_0}$ (%)	-0,44	-0,17	-0,45
$\frac{V-V_0}{V_0}$ (%)	-0,28	-0,50	-2,11

L'étude de la dilution du cuivre par substitution dans une matrice d'aluminium nous montre une faible tendance à la formation de solution solide en l'absence de phase ordonnée. Nous avons également pu voir une forte relaxation des premiers voisins du cuivre. Néanmoins le cristal d'aluminium sera stabilisé par l'insertion du cuivre ( $\Delta H_m$  négatif) ce qui indique que la démixion n'est pas favorisée. Ces résultats montrent une grande cohérence avec l'étude de Benali<sup>5</sup>. Dans le chapitre suivant, nous allons nous intéresser à la ségrégation du cuivre en surface d'aluminium à différentes concentrations.

## 2.4 Ségrégation de surface

Comme expliqué précédemment, l'augmentation de la concentration en cuivre dans une solution solide  $\alpha$  entraîne la formation de petits agrégats de cuivre dans le plan (100), puis la formation de zones de Guinier Preston (GP) et enfin l'apparition du composé  $\theta$ -Al<sub>2</sub>Cu par dissolution et transfert de cuivre de la phase  $\theta'$  instable. Ce mécanisme peut se décrire comme la séquence de transformation suivante :



Dans cette séquence,  $Al_{ss}$  représente la solution solide d'aluminium, GP les zones de Guinier Preston et  $\theta'$  et  $\theta$  les phases de précipitation. Les zones GP sont donc des précurseurs de la phase  $\theta$  stable à plus haute concentration en cuivre.

La surface (111) est la plus stable de l'aluminium mais la formation de tels agrégats de cuivre au niveau de cette surface pourrait modifier significativement ses propriétés. Nous allons donc nous attacher à décrire la ségrégation du cuivre en surface en fonction de sa concentration et de sa position par rapport à la surface.

Généralement, l'énergie de ségrégation correspond à la force motrice de surface. Elle est définie comme étant la variation d'énergie par atome de cuivre qui résulte de l'échange d'un ou plusieurs atomes de cuivre dans une couche de volume transférés au niveau de la surface. La surface est définie comme le premier plan de surface et les plans sous-jacents. Elle est calculée par :

$$E_{seg}(c_1) = \frac{E(c_1, x) - \lim_{l \rightarrow \infty} E(c_1, x)}{c_1} \quad (II-15)$$

Où  $c_1$  est la concentration en cuivre dans la couche 1 et  $E(c_1, x)$  l'énergie totale d'un alliage semi-infini  $Al_{(1-x)}Cu_x$  à une concentration  $c_1$  en cuivre dans une couche 1. L'énergie de ségrégation tend vers 0 quand  $l$  tend vers l'infini. La Figure II-23 illustre le bilan énergétique du calcul de l'énergie de ségrégation.

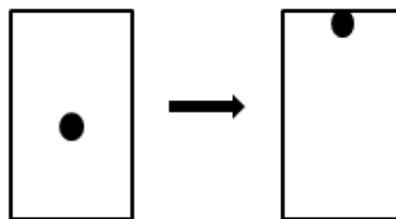


Figure II-23 : Schéma illustrant le bilan énergétique pour le calcul de l'énergie de ségrégation

Nous allons nous intéresser à la ségrégation du cuivre dans l'aluminium de la limite de dilution jusqu'à  $c_1=100\%$  soit une monocouche complète de cuivre. Nous explorerons ainsi les quatre premières couches de la surface (111) de l'aluminium.

### 2.4.1 Ségrégation de cuivre en surface de l'aluminium (111)

La ségrégation du cuivre en surface d'aluminium a été modélisée en substituant un atome d'aluminium par un atome de cuivre dans une couche donnée de la surface Al(111). Nous avons ensuite augmenté la concentration en cuivre dans cette couche jusqu'à une couche pleine de cuivre et fait varier sa position par rapport à la surface. (Voir Figure II-24) Nous avons donc pu étudier les effets d'ordre et de ségrégation dans une couche.

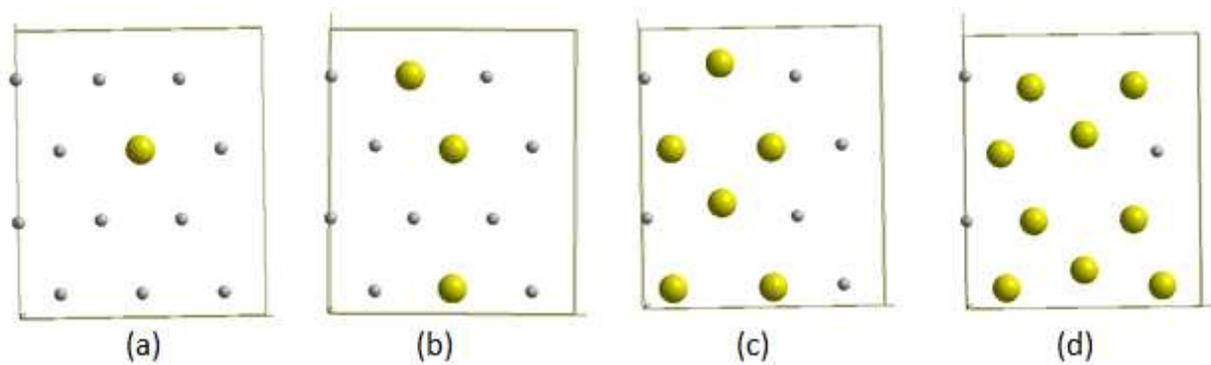


Figure II-24: Concentration de cuivre dans une couche donnée l d'aluminium vue de dessus a) limite de dilution 1/12 b) 1/4 c) 1/2 d) 3/4 de cuivre par couche, en gris l'aluminium et en jaune le cuivre.

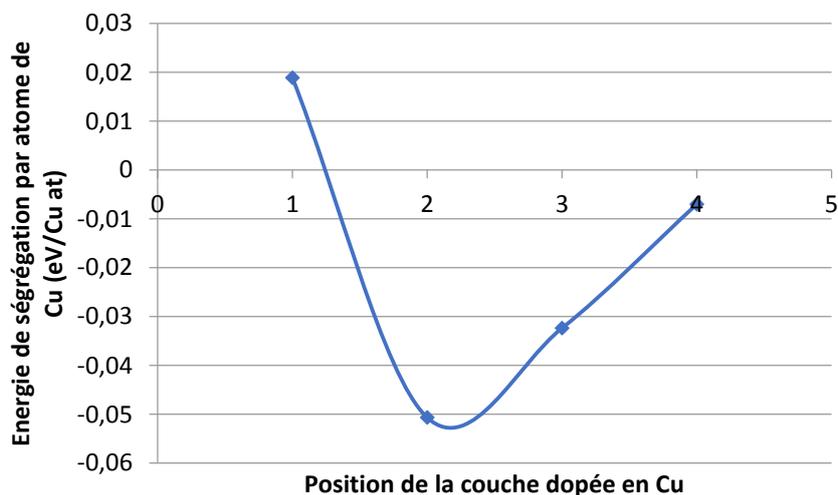


Figure II-25 : Evolution de l'énergie de ségrégation du cuivre à dilution infinie sur une surface d'aluminium (111) (slab de 9 couches) en fonction de la position l de la couche dans le slab après relaxation.

### 2.4.1.1 Ségrégation du cuivre à la limite de dilution infinie dans l'aluminium (111)

A la plus faible concentration en cuivre (voir Figure II-24a), nous avons substitué un atome par couche et enterré cet atome jusqu'à la couche  $l=4$ . La concentration équivalente est donc de  $c_l=1/12$  ou 8% par couche ou 0,93% en volume. Nous sommes à la limite de dilution infinie du cuivre. Les atomes peuvent être considérés indépendants les uns des autres car la distance entre deux atomes de cuivre est supérieure à 5,5Å. L'énergie de ségrégation s'écrit donc :

$$E_{seg} \left( \frac{N_l}{N} \right) = \frac{E_{slab}(N_l) - E_{slab}(0)}{N_l} + \mu_{Al}(x_{Al} \rightarrow 1) - \mu_{Cu}(x_{Cu} \rightarrow 0) \quad (\text{II-16})$$

Dans cette équation,  $N$  correspond au nombre total d'atomes par couche,  $N_l$  est le nombre d'atomes de cuivre par couche,  $E_{slab}(N_l)$  est l'énergie totale du slab à  $N_l$  atome de cuivre,  $\mu_{Al}$  est le potentiel chimique de l'aluminium dans l'aluminium (ici  $\mu_{Al}(x_{Al} \rightarrow 1)$  est équivalent à  $E_{coh}(Al)$ ) et  $\mu_{Cu}(x_{Cu} \rightarrow 0)$  le potentiel chimique du cuivre à dilution infinie dans l'alliage  $Al_{(1-x)}Cu_x$ , celui-ci a été calculé au paragraphe précédent. La Figure II-25 montre l'évolution de l'énergie de ségrégation du cuivre à dilution infinie sur une surface (111) d'aluminium par rapport à la position  $l$  de la couche dopée. L'énergie de ségrégation positive pour la couche de surface nous indique que cette position n'est pas stable. Les positions en sous-surface et en sous-sous-surface sont quant à elles plus stables que dans le volume. La position  $l=4$  de la couche dopée peut être considérée comme la position en volume (valeur proche de 0). Cette hypothèse est confirmée par le calcul de cette énergie sans vide qui diffère de quelques meV.

L'énergie de surface des positions étudiées suit la même tendance. Les incertitudes liées aux oscillations dues aux effets de taille quantique sont de l'ordre de 5meV, les valeurs que nous obtenons sont donc significatives.<sup>124</sup> Nos résultats sont en bon accord avec des études précédentes.<sup>5</sup> A dilution infinie, la ségrégation du cuivre en sous-surface et sous-sous-surface sur une surface (111) d'aluminium est donc favorisée.

La force motrice de ségrégation peut être décomposée en trois contributions : l'effet d'excès de cohésion, l'effet d'alliage et l'effet de taille, correspondant à trois forces motrices différentes : la force motrice de surface, la force motrice de mélange et la force motrice liée aux contraintes élastiques.<sup>165-167</sup>

-La force motrice de surface est proportionnelle à la différence des énergies de surface des métaux purs, celle-ci facilite la ségrégation en surface de l'atome d'aluminium ayant l'énergie de surface la plus faible. Elle est estimée à environ  $-230\text{meV/at}$ .

-L'effet d'alliage ou la force motrice de mélange est évalué par le calcul des interactions effectives de paires. Elle est proportionnelle à l'énergie de mélange non relaxée. Dans un modèle d'interaction de paires aux premiers voisins, elle peut être estimée à  $-150\text{meV/at}$ . La valeur négative indique que le mélange est favorisé, il n'y a pas de tendance à la démixtion, les atomes de surface seront donc des aluminiums.

-La force motrice liée aux contraintes élastiques est due à la différence de taille entre les deux atomes du mélange, évaluée à 7% (plutôt faible), on s'attend à ce que cette force motrice soit très faible. A la dilution infinie, cette force favorise toujours la ségrégation du soluté dans le solvant, dans notre cas le cuivre en surface. Par la théorie de l'élasticité linéaire, elle peut être évaluée à environ  $100\text{meV/at}$ .

La seule force favorisant la ségrégation du cuivre en surface est la troisième force correspondant aux contraintes élastiques. Cette force est non négligeable mais ne suffit pas à compenser l'effet des deux premières forces. La stabilité du cuivre en sous-surface et en sous-sous-surface résulte donc d'un couplage des effets dus à la surface et des effets dus au mélange dans l'alliage.

#### **2.4.1.2 Ségrégation du cuivre au-dessus de la limite de dilution infinie dans la surface (111)**

Dans cette partie, nous avons substitué plus d'un atome d'aluminium par un atome de cuivre et enterré les couches dopées jusqu'à la couche  $l=4$ . Nous avons ainsi pu étudier les effets d'ordre et d'alliage sur la ségrégation pour un nombre d'atome de cuivre de 3, 6, 9 et 12 atomes ordonnés par couche soit des concentrations respectives en cuivre de  $\frac{1}{4}$ ,  $\frac{1}{2}$ ,  $\frac{3}{4}$  et 100% par couche dopée. (Voir Figure II-24). Dans ces conditions nous sommes au-delà de la limite de dilution infinie, les atomes de cuivre interagissent entre eux. L'énergie de ségrégation va fortement dépendre de la tendance du cuivre à former des agrégats dans une couche donnée, celle-ci étant reliée directement à la concentration en cuivre par couche.

## Energie

La couche dopée en position  $l=4$  est considérée comme la configuration représentative du volume pour toutes les concentrations en cuivre. L'étude de l'énergie de ségrégation dans cette couche nous indique la tendance du cuivre à la ségrégation en volume pour une concentration donnée. La Figure II-26 montre l'évolution de l'énergie de ségrégation calculée avec l'équation ( II-16 ) du précédent paragraphe en fonction de la concentration en cuivre dans la couche de volume. Nous observons que lorsque la concentration est supérieure à 50% dans la couche de volume, le cuivre a tendance à ségréger (énergie d'interaction négative). Il y a donc formation d'agrégats. Ce comportement est similaire à la ségrégation du cuivre dans des zones de Guinier-Preston bien qu'ici la ségrégation ait lieu dans les plans (111) et non (100). Les observations expérimentales ont en effet démontré que la ségrégation du cuivre dans les plans (100) de la phase AlCu- $\alpha$  formait les zones GP<sup>144</sup>. La présence d'agrégats entraîne la modification de la référence énergétique utilisée dans le calcul de l'énergie de ségrégation. L'énergie de référence du massif doit être celle entraînant la formation de l'agrégat soit la référence en volume. L'énergie de ségrégation se calcule donc :

$$E_{seg} \left( \frac{N_l}{N} \right) = \frac{E_{slab}(N_l) - E_{slab}(N_{l_b})}{N_l} \quad (\text{II-17})$$

Dans cette équation  $N_l$  correspond au nombre d'atomes de cuivre dans la couche  $l$ ,  $N$  le nombre d'atome par couche,  $E_{slab}(N_l)$  l'énergie du slab où le cuivre est dans la couche  $l$  et  $E_{slab}(N_{l_b})$  l'énergie du slab où le cuivre est enterré dans la couche  $l_b$ ,  $l_b$  étant suffisamment grand afin de converger vers la valeur du cristal.  $l_b = 4$  est considéré comme la configuration de la phase condensée représentative du volume. L'évolution de l'énergie de ségrégation en surface (111) d'aluminium par rapport à la position  $l$  et la concentration de la couche dopée est reportée sur la Figure II-27. Toutes les énergies de ségrégation ont été calculées avec l'équation précédente sauf pour la concentration  $c_l=1/12$  correspondant à la limite de dilution infinie. La ségrégation en position de sous-sous-surface ( $l=3$ ) est toujours favorable (énergie négative) même à forte concentration. On peut ainsi estimer que cette configuration correspond à une zone GP locale dans le plan (111) stabilisée dans la couche de sous-sous-surface. Pour des concentrations inférieures à 50% par couche la position de sous-surface est également stable. Deux positions sont donc favorisées à ces concentrations. On observe également que la ségrégation de cuivre en surface est toujours défavorable quelle que soit la concentration. Ces résultats sont en bon accord avec l'étude de Benali<sup>5</sup>.

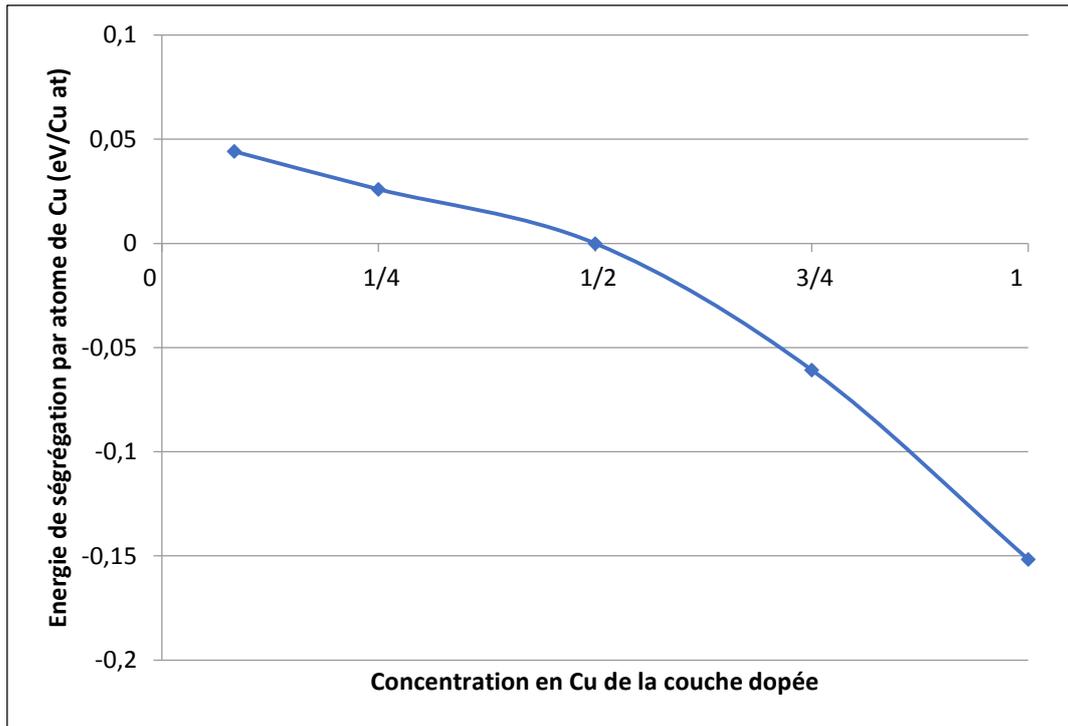


Figure II-26 : Energie de ségrégation du cuivre en fonction de la concentration en cuivre exprimé en pourcentage dans la couche 4 représentative du volume.

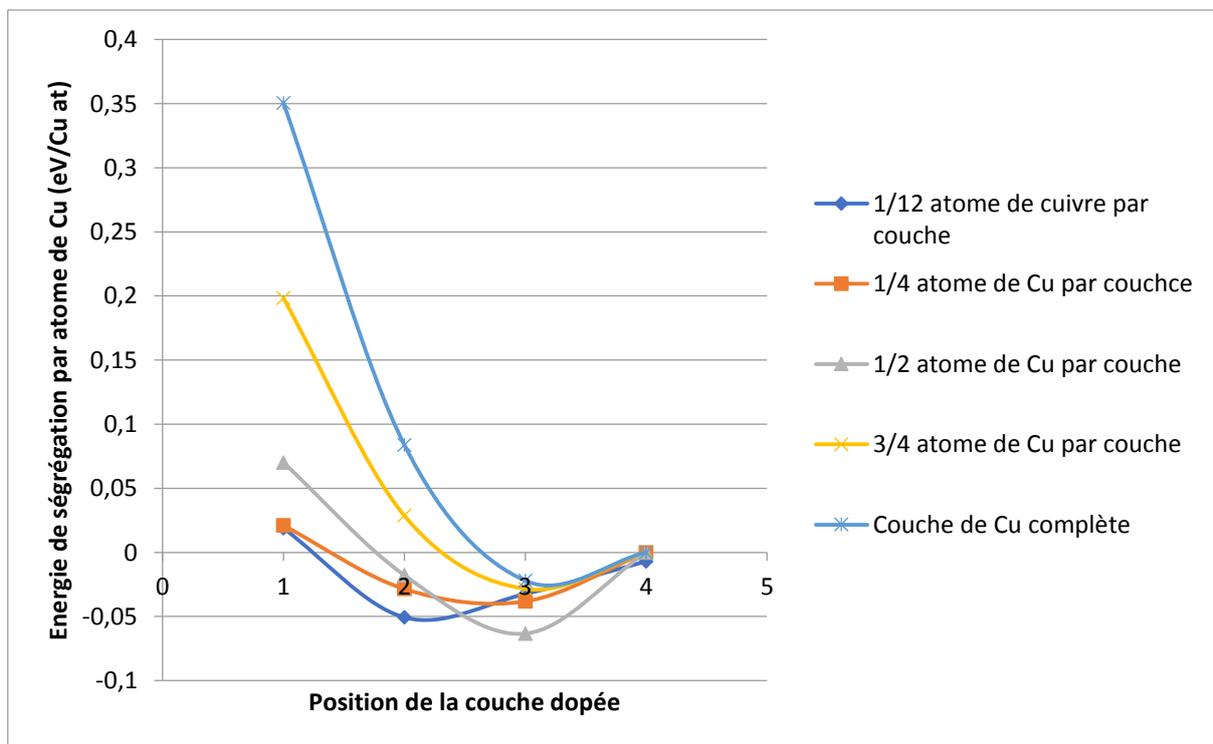


Figure II-27 : Evolution de l'énergie de ségrégation du cuivre en surface d'aluminium (111) à différentes concentrations selon la position de la couche dopée (l).

**Distance**

Nous avons donc mis en évidence un phénomène de ségrégation en sous-surface pour des concentrations inférieures à 50% et en sous-sous-surface pour des concentrations supérieures à 50% par couche. Nous observons également de fortes relaxations dues à l'interaction Cu-Cu. Les contractions des distances à l'intérieur et à l'extérieur des couches pour des concentrations  $c_1=3/12$  et  $c_1=9/12$  soit 25%at et 75%at de cuivre par couche sont montrées dans les Figure II-28 et Figure II-29 pour les positions en surface, sous-surface et sous-sous-surface. Les plus fortes contractions sont observées dans la direction verticale.

Pour une couche dopée à 25%, les atomes de cuivre s'enterrent de 0,3Å en surface par rapport aux autres atomes aluminium de la couche en surface. En sous-surface ils s'enterrent de 0,1Å et 0,03Å si la couche dopée est en sous-sous-surface. La contraction des distances entre la couche dopée et les couches d'aluminium voisines sont de 0,11Å si la couche dopée est en surface et 0,12Å si la couche dopée est en sous-surface ou sous-sous-surface. Pour une couche dopée à 75%, les atomes de cuivre s'enterrent de 0,3Å en surface par rapport aux autres atomes aluminium de la couche en surface. En sous-surface ils s'enterrent de 0,1Å et 0,01Å si la couche dopée est en sous-sous-surface. La contraction des distances entre la couche dopée et les couches d'aluminium voisines est de 0,31Å si la couche dopée est en surface et 0,26Å si la couche dopée est en sous-surface ou sous-sous-surface. On observe donc une contraction plus forte avec les premiers voisins si la concentration de Cu dans la couche dopée est élevée.

Pour une concentration de 25% de la couche enrichie, les contractions des distances entre les premiers et seconds voisins aluminium ne sont plus que de 0,04Å si la couche dopée est en surface et 0,02Å si la couche dopée est en sous-surface ou sous-sous-surface. Indépendamment de la position de la couche cuivrée, nous n'observons ensuite plus de contraction à une distance de plus de deux couches de la couche enrichie en cuivre. Pour une concentration de 75%, on observe une relaxation des distances entre les premiers et seconds voisins aluminium de 0,03Å si la couche contenant du cuivre est en surface et 0,04Å si la couche dopée est en sous-surface ou sous-sous-surface. On observe ensuite une nouvelle contraction de 0,01Å entre les seconds et troisièmes voisins indépendamment de la position de la couche enrichie. Puis une nouvelle relaxation entre les troisièmes et quatrièmes voisins de 0,01Å. Dans les couches suivantes nous ne constatons plus ce phénomène de contraction-relaxation. L'effet oscillatoire est donc significatif jusqu'aux deux couches voisines.

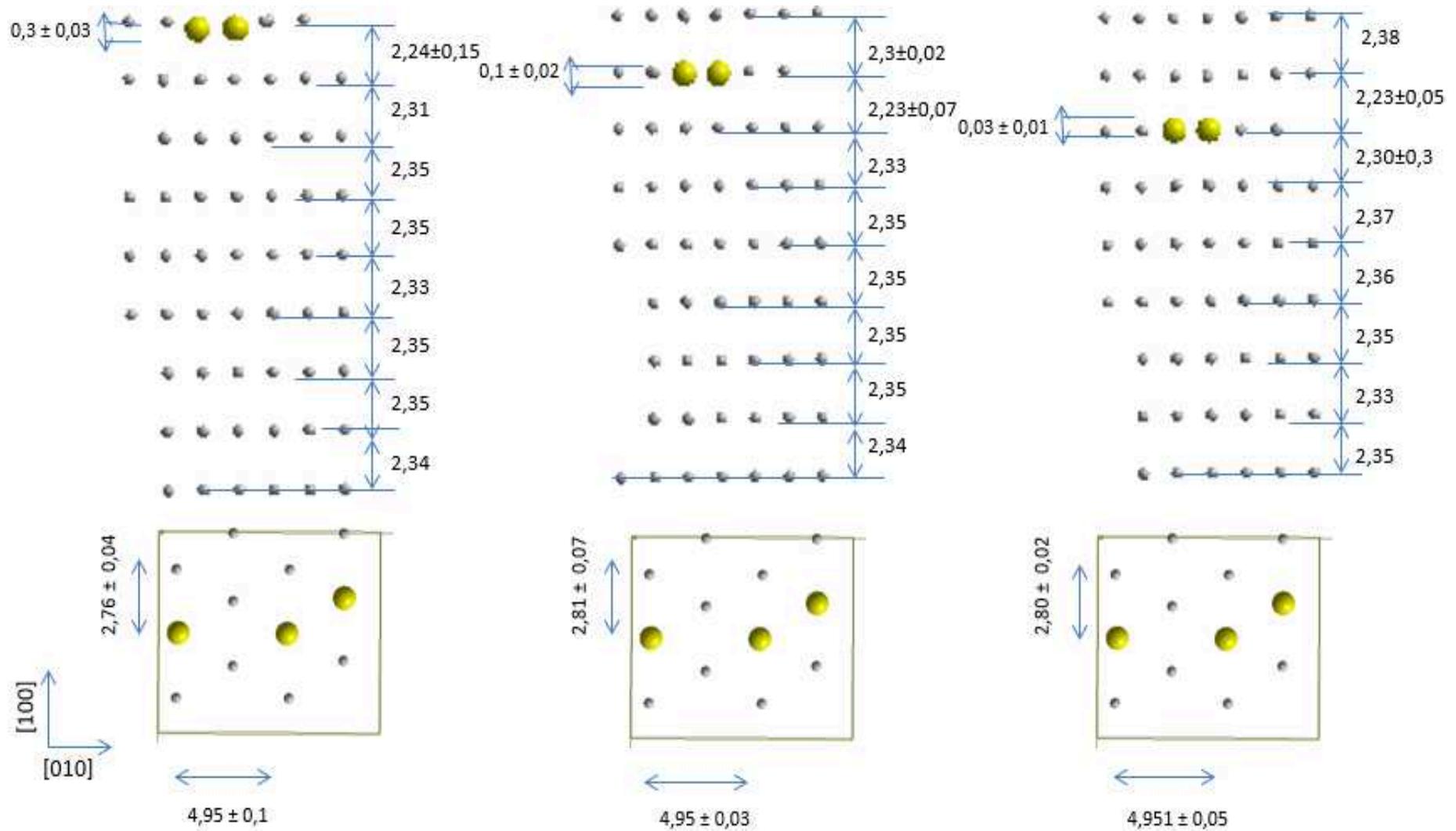


Figure II-28: Géométrie relaxée du modèle d'alliage de concentration en cuivre  $c_1=1/4$ . La couche enrichie se positionne en surface (à gauche), en sous-surface (au milieu) et en sous-sous-surface (à droite). Toutes les distances sont en Angström. Les sphères grises représentent les atomes d'aluminium et les sphères jaunes les atomes de cuivre.

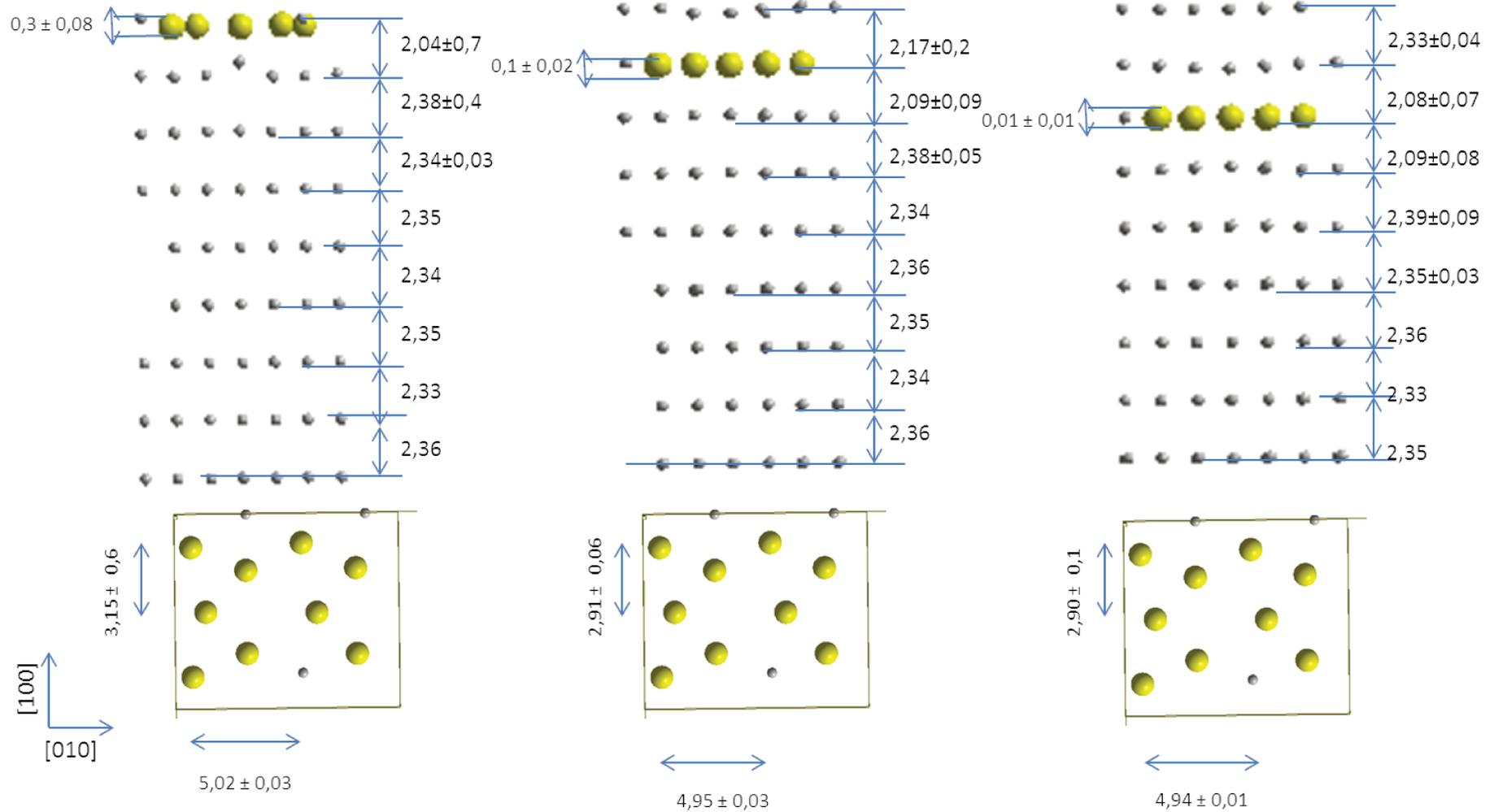


Figure II-29 : Géométrie relaxée du modèle d'alliage de concentration en cuivre  $c_{Cu}=3/4$ . La couche enrichie se positionne en surface (à gauche), en sous-surface (au milieu) et en sous-sous-surface (à droite). Toutes les distances sont en Angström. Les sphères grises représentent les atomes d'aluminium et les sphères jaunes les atomes de cuivres.

Indépendamment de la position de la couche dopée, l'augmentation de la concentration en cuivre induit une augmentation des relaxations des premiers voisins certainement due à la modification des interactions de paires effectives par rapport au volume. Les effets de contraction-relaxation des distances ne sont donc reliés ni à la stabilité énergétique du slab ni à la position de la couche dopée mais seulement à la concentration de cette couche.

Les pseudo-oscillations observées inter-couches sont un phénomène bien connu : les oscillations de Friedel.<sup>168</sup> Cet effet sur les distances correspond donc à une oscillation des charges écrantant les défauts induits par la couche enrichie. Nous observons plus particulièrement ces oscillations dans le cas d'une monocouche complète de cuivre.

La Figure II-30 représente la variation de la distance inter-couches en pourcentage par rapport à la distance dans le cristal massif d'aluminium en fonction des distances entre couches. On observe des contractions importantes jusqu'à deux couches suivant la couche dopée. Si la position de la couche est en  $l=3$ , les couches  $l=1, 2, 4$  et  $5$  vont être impactées. La contraction de 16% entre la couche enrichie et la couche de premiers voisins aluminium si la couche dopée est en  $l=1$  est typique pour une distance dans le massif d'aluminium de  $d_{\text{rig}}=2,325\text{\AA}$ . Cette distance est légèrement plus faible de 14% si le cuivre est en  $l=2$  ou  $l=3$ . Cette tendance est plus forte du côté de la surface car la possibilité de déformer les distances est supérieure en raison de la coordinance plus faible des atomes de surface. Si la couche est en  $l=1$ , on observe alors plus de variation au-delà des seconds voisins grâce à la stabilisation de la relaxation par cet effet de surface. Les distances suivantes entre second et troisième voisins pour les positions des couches enrichies  $l=2$  et  $l=3$  sont de l'ordre de 1%.

### **Travail de sortie des électrons**

Nous avons vu précédemment que la perturbation est locale. Dans ce cadre, il est très intéressant de calculer le travail de sortie. Il est par contre très difficilement mesurable pour des couches qui sont mixtes entre l'aluminium et le cuivre. Les transferts ne s'effectuant pas dans le même sens, nous mesurons un travail de sortie dans deux milieux différents, milieu tout cuivre et milieu tout aluminium.

De plus, nous avons vu qu'à partir de deux substitutions dans la couche, il existe une interaction entre les deux atomes. Nous allons donc calculer le travail de sortie pour des cas particuliers : à la limite de dilution infinie et pour une monocouche complète de cuivre.

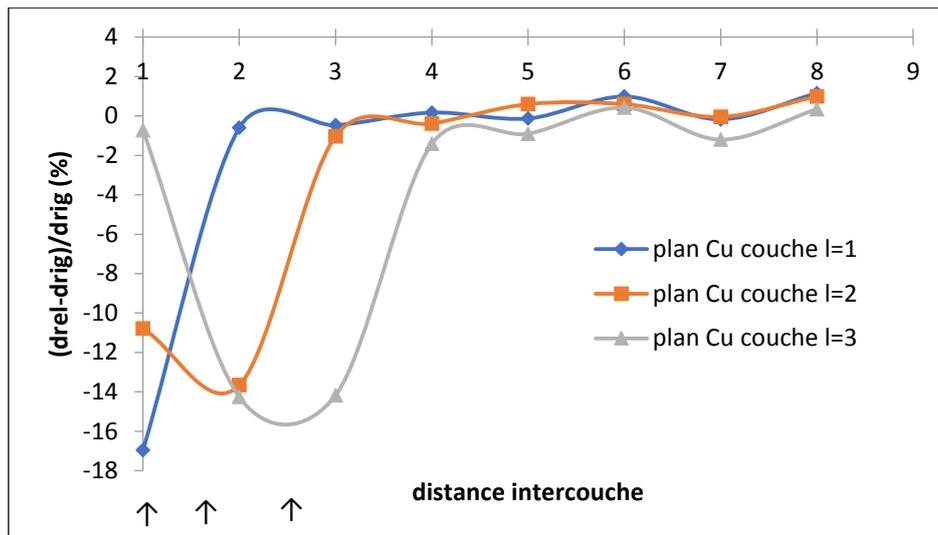


Figure II-30 : Evolution de la distance inter-couche relaxée  $d_{rel}$  en fonction de la distance dans le cristal massif  $d_{rig}$  pour une couche complète de cuivre en fonction de sa position. Pour la distance inter-couche, le point 1 correspond à la distance  $d_{12}$ , le point 2 correspond à la distance  $d_{23}$ , le point 3 à la distance  $d_{34}$  etc... Les flèches indiquent la position des couches enrichies en cuivre.

On observe dans le Tableau II-8 le travail de sortie des électrons pour un slab contenant un seul atome de cuivre (limite de dilution infinie) et pour une monocouche complète de cuivre en fonction de la position de cette couche dans le slab. On remarque qu'il n'y a pas d'effet notable sur le travail pour un seul cuivre par couche. Les différences étant de l'ordre du meV, le travail de sortie peut être assimilé à celui de l'aluminium pur. Par contre, si la monocouche est enterrée dans les couches  $l=1$  et  $l=2$ , le travail de sortie augmente par rapport à l'aluminium pur. Puis si la couche s'enterre plus profondément dans le slab, la valeur tend vers le travail de sortie de l'aluminium. Comme expliqué précédemment, un adsorbat à plus forte électronégativité augmente le travail de sortie. C'est notre cas quand le cuivre est positionné en couche  $l=1$ , le travail de sortie électronique augmente donc. Nous n'observons ensuite plus d'effet de la monocouche sur le travail de sortie. Ce résultat nous conforte dans le fait que la couche  $l=4$  peut être considérée comme la couche représentative du bulk.

Nous avons donc mis en évidence un phénomène de ségrégation en sous-surface pour des concentrations inférieures à 50% et en sous-sous-surface pour des concentrations supérieures à 50% par couche avec des effets de relaxation importants à proximité des atomes de cuivre. On observe également que seule la monocouche de cuivre impacte le travail de sortie électronique. Cette étude a montré que les résultats de Benali<sup>5</sup> sont reproductibles et nous a permis de construire nos propres modèles.

Tableau II-8 : Travail de sortie des électrons (eV) en fonction de la position de la couche dopée et de la concentration de cuivre dans la couche. Un cuivre par couche correspond à la limite de dilution infinie.

Position l de la couche dopée	Travail de sortie (eV)	
	Un cuivre par couche	Monocouche de cuivre
Aluminium pur	3,98	3,98
l=1	3,99	4,30
l=2	3,98	4,16
l=3	3,98	3,88
l=4	3,98	3,94

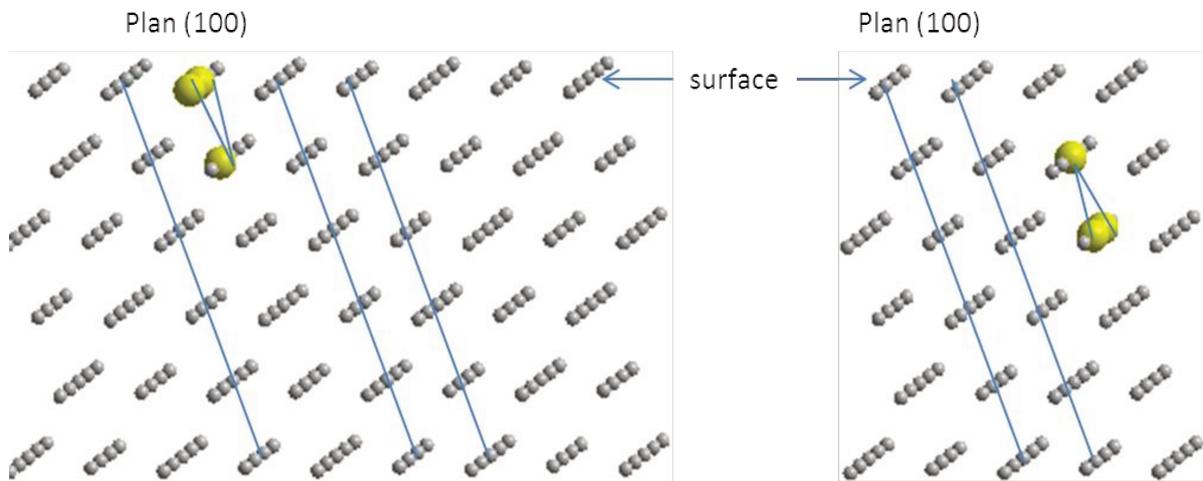


Figure II-31: Atome petit gris : aluminium. Atome gros jaune : cuivre. A gauche, la modélisation d'une zone GP1 en surface dans la configuration 1. A droite la modélisation d'une zone GP2 enterrée en sous-surface dans la configuration 2. Les plans (100) sont représentés par les traits pleins.

Tableau II-9 : Energie de ségrégation en eV/at des agrégats de cuivre dans un slab (111) d'aluminium en fonction de la position des couches dopées : position 1 en surface et sous-surface, position 2 en sous-surface et sous-sous-surface et en fonction de la configuration : la couche dopée possédant le plus de cuivre est proche de la surface pour la configuration 1 et symétriquement pour la configuration 2.

Configuration	Zone GP	Position 1	Position 2
Configuration 1	GP1	-0,078	-0,129
	GP2	0,102	0,044
Configuration 2	GP1	-0,085	-0,125
	GP2	0,082	0,049

### 2.4.2 Ségrégation du cuivre en zone de Guinier-Preston

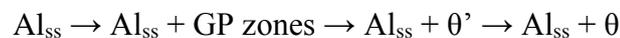
Les études expérimentales ont suggéré que les zones GP1 sont composées d'une monocouche de cuivre en (100) dans la matrice d'Al tandis que les zones GP2 sont composées de bicouches Cu (100) séparées par trois couches de Al(100) dans la matrice d'Al.<sup>144-146,160</sup> Nous étudions les zones GP par la formation de petits clusters de 3 atomes de cuivre selon le plan (100) dans une surface d'aluminium (111). Dans les zones GP1, les clusters de Cu sont séparés par 7 plans d'Al tandis que pour les zones GP2, ils sont séparés par 3 plans. Nous considérons également deux configurations : la configuration 1 où les deux atomes de cuivre sont dans un plan proche de la surface et le dernier atome dans le plan en dessous et la configuration 2 où l'atome de cuivre est dans le plan le plus proche de la surface et les deux autres dans le plan sous-jacent. (Voir Figure II-31) La configuration 2 est donc la symétrique de la configuration 1. L'influence de la surface a été étudiée en enterrant les agrégats de cuivre dans le slab (position 1 et position 2) pour les deux configurations. Les calculs ont tous été effectués avec la fonctionnelle GGA PBE+D et un slab de 9 couches.

Le Tableau II-9 présente les résultats obtenus pour les énergies de ségrégation (en eV) par atome de cuivre des zones GP1 et GP2 calculées à partir de l'équation ( II-16 ) à la limite de dilution en fonction de leur position en profondeur par rapport à la surface et de leur configuration. Les résultats obtenus soulignent clairement que les zones GP1 sont beaucoup plus stables que les zones GP2 quelle que soit la configuration ou la position. Les zones GP1 ayant toujours des énergies négatives, la ségrégation se fera préférentiellement dans ces zones. Ce résultat est en bon accord avec les données de la littérature<sup>160,162</sup> qui ont suggéré que les zones GP1 étaient plus stables car elles étaient plus facilement observables. De plus, ces résultats indiquent que pour les deux types de clusters la position enterrée sous la surface est plus stable que la position de surface (quelle que soit la configuration). Nous avons donc une stabilisation du système lors d'une ségrégation multicouche en sous-surface et sous-sous-surface. La position la plus favorable est la zone GP1 en configuration 1 et en position 2 donc la couche la plus dopée est en sous-surface avec une énergie de ségrégation de -129meV/at. Par comparaison, nous avons calculé l'énergie de ségrégation par atome de cuivre d'une impureté diluée dans la même position (sous-surface). L'énergie de ségrégation est d'environ -50meV/at contre -130meV/at pour la zone GP1. L'énergie est donc plus élevée d'environ 80meV/at, confirmant la tendance à la ségrégation de cuivre en zone GP1. Nous observons néanmoins que les énergies de ségrégation dépendent peu de la configuration.

Ainsi ces résultats démontrent une forte tendance à la ségrégation sous forme de GP1 en dessous de la couche de surface. Les observations sont similaires à celle de la référence<sup>5</sup>. La dernière étape de la séquence de transformation est l'apparition du composé  $\theta$ -Al<sub>2</sub>Cu.

## 2.5 Surface Al<sub>2</sub>Cu

Comme nous l'avons vu précédemment, l'augmentation de la concentration en cuivre dans une solution solide  $\alpha$  entraîne la formation de petits agrégats de cuivre dans le plan (100), puis la formation de zone de Guinier Preston (GP) et enfin l'apparition du composé  $\theta$ -Al<sub>2</sub>Cu par dissolution et transfert de cuivre de la phase  $\theta'$  instable. Ce mécanisme peut se décrire comme la séquence de transformations suivante :



La phase  $\theta$ -Al<sub>2</sub>Cu est donc la dernière étape de cette séquence de transformation. Elle est thermodynamiquement la plus stable même à haute température. Toutefois, la phase  $\theta'$ -Al<sub>2</sub>Cu est favorisée cinétiquement, elle apparaît donc avant la phase  $\theta$ -Al<sub>2</sub>Cu.<sup>153</sup> L'étude de la croissance et de la solidification des complexes intermétalliques a été l'objet de nombreuses recherches.<sup>139,169-175</sup> Les premières études sur Al<sub>2</sub>Cu ont été menées par Friauf<sup>176</sup>. Il a décrit le complexe comme un cristal tétragonal de groupe d'espace I4/mcm. Ensuite, Jiang et al<sup>174</sup> ont montré que la formation de  $\theta$ -Al<sub>2</sub>Cu est contrôlée par diffusion des atomes aux interfaces et aux joints de grain. Chen et al<sup>177</sup> ont prouvé par microscopie à effet tunnel que la phase tétragonale  $\theta$ -Al<sub>2</sub>Cu est le complexe avec la plus basse énergie de formation et donc le premier à se former. Haidara et al<sup>178</sup> ont confirmé cette étude en ajoutant que le complexe se formait quelle que soit la composition initiale de l'alliage. D'autre part, les directions préférentielles de croissance des dendrites ont suscité un grand intérêt.<sup>179-183</sup> Ces études ont montré que la direction de solidification des alliages ne dépendait pas uniquement de la composition de celui-ci mais également des paramètres de solidification tel que le gradient de température par exemple.<sup>184,185</sup>

Ainsi la littérature s'accorde aujourd'hui sur une orientation préférentielle de croissance selon la direction (001). Les récentes études expérimentales et théoriques de Ledieu et al<sup>186,187</sup> et Gao et al<sup>180</sup> constatent une reconstruction de la surface exposée (001) de  $a(2\sqrt{2} \times \sqrt{2})R45^\circ$ . De plus les récentes études de Marin et al<sup>188,189</sup> ont permis de démontrer que l'intermétallique Al<sub>2</sub>Cu se formait à l'interface alliage/oxyde. Une couche d'oxyde d'aluminium<sup>190</sup> est donc présente en surface de l'intermétallique.

Dans un premier temps, nous étudierons les propriétés du cristal massif  $\theta$ -Al<sub>2</sub>Cu afin de valider nos paramètres de calcul et de les comparer aux données bibliographiques. Puis nous modéliserons différentes surfaces afin de déterminer celle qui est la plus stable.

### 2.5.1 Cristal massif de $\theta$ -Al<sub>2</sub>Cu

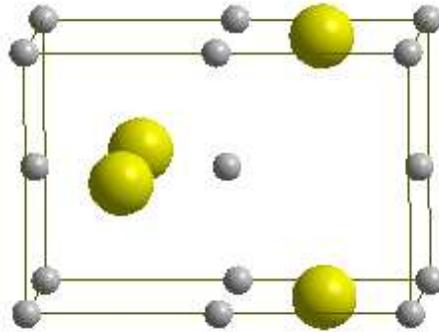


Figure II-32: Phase  $\theta$ -Al<sub>2</sub>Cu.

Afin de valider nos paramètres de calcul, nous avons calculé les propriétés de la phase massive  $\theta$ -Al<sub>2</sub>Cu et nous les avons comparées aux résultats expérimentaux et théoriques. Les résultats inclus dans le Tableau II-10 montrent une très bonne correspondance au niveau énergétique tant avec les données expérimentales que théoriques. De même pour les paramètres structuraux, ceux-ci sont en bon accord avec les données de la littérature. La fonctionnelle PBE+D dans ce travail donne même de meilleurs résultats concernant les paramètres structuraux et énergétiques comparés aux résultats théoriques précédents. Ces résultats permettent de valider nos paramètres de calcul pour le bulk de  $\theta$ -Al<sub>2</sub>Cu.

Tableau II-10: Comparaison des paramètres énergétiques et cristallographiques de  $\theta$ -Al<sub>2</sub>Cu. Les résultats incluent des données calculées et expérimentales.

Méthode	$\Delta H_{\text{form}}$ (meV/at)	a (Å)	c (Å)	Références
GGA PBE+D	-167	6,068	4,877	Ce travail
GGA US-PP	-166	6,08	4,882	155
GGA PW91		6,08	4,88	191
Expérimental	-139	6,066	4,871	192
Expérimental	-164	6,066	4,87	193
GGA PBE	-168,94	6,067	4,877	138
Expérimental	-163,76	6,067	4,877	194
GGA PBE		6,05	4,82	195
Expérimental		6,06	4,87	196

### 2.5.2 Surface de $\theta$ -Al<sub>2</sub>Cu

Afin de compléter notre étude, nous avons modélisé trois surfaces de  $\theta$ -Al<sub>2</sub>Cu : la surface (111), la surface (001) et la surface (110). Nous modélisons la surface (111) afin de garder une cohérence avec la surface d'aluminium pur. Néanmoins, la surface la plus stable est normalement la surface la plus dense. La surface (001) apparaît donc comme la surface préférentielle. Cependant, la littérature nous indique qu'une des orientations préférentielles de la croissance de la phase Al<sub>2</sub>Cu pourrait être selon le plan (110).<sup>180</sup> Nous allons donc comparer les énergies des surfaces pour déterminer laquelle est la plus stable.

Afin de comprendre plus en détail la nature des atomes et l'influence de la surface, nous allons nous intéresser au calcul des charges atomiques. Il existe plusieurs méthodes permettant d'évaluer la charge électronique intrinsèque d'un atome mais la plus fiable et universelle est celle développée dans les années 90 par Richard Bader.<sup>88</sup> Elle permet de diviser les molécules en atomes en définissant l'atome comme une densité de charge. La densité de charge est au minimum entre deux atomes et au maximum sur l'atome, ce minimum correspond à la bordure naturelle de l'atome. Cette définition de la limite de l'atome nous permet d'analyser la charge de l'atome comprise dans un volume de Bader. Cette approximation de la charge est souvent très proche de la réalité même si les électrons sont fortement délocalisés comme dans nos systèmes métalliques. Il est cependant nécessaire de bien définir avec précision la grille qui coupera l'espace dans le CHGCAR. En effet, une grille trop petite ne rendrait pas compte de la charge totale de l'atome. La grille choisie pour l'étude est 300x300x600.

Les résultats sont ainsi présentés dans le Tableau II-11 pour les propriétés des différentes surfaces,  $\sigma$  représentant l'énergie de surface et  $\phi$  le travail de sortie des électrons. Nous observons que la surface (001) est bien la plus stable énergétiquement. Son énergie de surface est la plus faible, la création de cette surface nécessitera donc moins d'énergie. De plus, les résultats sur cette surface sont en bon accord avec les travaux de Yang<sup>197</sup> au niveau du travail de sortie. Celui-ci avait indiqué, en étudiant différents intermétalliques aluminium-cuivre, que plus la concentration en cuivre augmente, plus le travail de sortie augmente.

Nous avons donc validé les paramètres de calcul pour modéliser la surface de  $\theta$ -Al<sub>2</sub>Cu (001) et les propriétés de celle-ci sont cohérentes avec les données de la littérature.

Le Tableau II-12 présente les charges électroniques des atomes. La charge  $Q$  représente la charge électronique moyenne portée par les atomes du plan et  $\Delta Q$  représente la différence de charge avec les atomes dans le bulk. Le tableau présente donc les résultats en fonction de la position du plan atomique avec la surface. On observe ainsi que les couches d'atomes sous la couche de surface (que ce soit une terminaison Al ou une terminaison Cu) sont faiblement impactées par la surface. Leur différence de charge, comparée à la charge des atomes dans le bulk est faible, contrairement au plan de surface. Les atomes d'aluminium de surface ont un déficit de charge de  $-0,8e$  par rapport au bulk et les atomes de cuivre un gain d'électron de  $1,6e$ . Le seul plan impacté par la création de la surface est donc la première couche avec une différence de charge de  $0,8$  électron par atome, ce qui équivaut à une densité de charge surfacique de  $0,1e/\text{\AA}^2$ . Cette densité de charge surfacique est faible mais pourrait avoir un impact non négligeable sur la stabilité d'un oxyde supporté.

C'est le but du prochain paragraphe qui mettra en évidence le rôle de la structure de l'oxyde d'aluminium, ses propriétés et sa stabilité sur la séquence de transformation mise en lumière dans cette première partie.

Tableau II-11: Propriétés des surfaces de l'alliage  $\text{Al}_2\text{Cu}$  : l'énergie de surfaces  $\sigma$  et le travail de sortie des électrons  $\phi$ .

Méthode	Surface	$\sigma$ (eV/Å <sup>2</sup> )	$\phi$ (eV)	Références
PAW/PBE+D	110	0,233	4,21	Ce travail
PAW/PBE+D	111	0,242	4,25	Ce travail
PAW/PBE+D	001	0,205	4,23	Ce travail
PAW/PW91	001		4,2	<sup>197</sup>

Tableau II-12: Charge moyenne  $Q$  (e/at) des atomes par plan de la surface (001) de  $\text{Al}_2\text{Cu}$  et différence de charge  $\Delta Q$  (e/at) par rapport à la charge des atomes dans le bulk calculé avec la méthode de Bader.

Surface selon z	Type d'atome par plan	Charge nette $Q$ (e/at)	Différence de charge $\Delta Q$ (e/at)
	Al de surface	0,65	-0,76
	Cu	-2,65	0,17
	Al	1,40	-0,01
	Cu	-2,90	-0,08
	Al	1,44	0,03
	Cu	-2,93	-0,11
	Al	1,36	-0,05
	Cu de surface	-1,21	1,62

### 3. Surfaces recouvertes d'un film passif

Comme expliqué précédemment, la résistance naturelle de l'aluminium à la corrosion est principalement due à la présence en surface du métal d'un film d'oxyde naturel et invisible à l'œil dit film « passif », dont l'épaisseur est nanométrique. Il est composé d'une structure bicouche : la couche, en contact avec le métal, composée d'alumine  $\text{Al}_2\text{O}_3$  est appelée « couche barrière ». Cette couche est recouverte d'un film d'hydroxyde poreux dont la composition, la structure et l'épaisseur varient en fonction des conditions du milieu. Son épaisseur dépend notamment de la température du milieu. On appelle la couche d'alumine couche « barrière » car elle a la propriété d'être un excellent isolant en inhibant le transport d'électrons.<sup>121</sup> Cette partie du chapitre permettra de mettre en évidence les différents films passifs qui ont été modélisés sur l'aluminium à ce jour et d'étudier la ségrégation du cuivre sous ce film et la stabilité de la couche passivante.

#### 3.1 Etat de l'art sur les modèles d'oxydes d'aluminium supportés par l'aluminium

En raison de son importance tant dans la catalyse que dans la corrosion, de nombreux efforts expérimentaux et théoriques sont portés sur la compréhension fondamentale des couches d'oxyde d'aluminium.<sup>198-208</sup> A ce jour, il existe plusieurs modèles d'oxydes d'aluminium supportés.<sup>121,209,210</sup> Ces modèles ont été élaborés dans le but de comprendre, en particulier, la croissance initiale du film et les phénomènes de corrosion.

##### 3.1.1 Elaboration d'un film d'oxyde

Le premier modèle présenté, élaboré au sein de l'IRCP, est construit en considérant une approche bottom-up.<sup>121</sup> Les parties oxyde et hydroxyde sont modélisées indépendamment l'une de l'autre et les interfaces métal/oxyde et oxyde/hydroxyde sont donc étudiées séparément. Le modèle de l'alumine  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  est un modèle non-spinelle lacunaire<sup>211</sup> issu de la déshydroxylation d'un modèle de Boehmite. Les calculs DFT ont permis de démontrer qu'une interface  $\text{Al}/\text{Al}_2\text{O}_3$  composée de 80% d'aluminium par rapport au métal est la plus stable. Un modèle hydroxylé a été développé en utilisant la relation topotactique entre la boehmite  $\text{AlOOH}$  et l'alumine  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ . Le taux d'hydroxylation obtenu après recuit est en bon accord avec les études expérimentales.<sup>212</sup> Ce premier modèle (voir Figure II-33) a permis de mettre en évidence l'importance de l'épaisseur de la couche d'alumine sur l'inhibition du transfert électronique vers  $\text{O}_2$ .

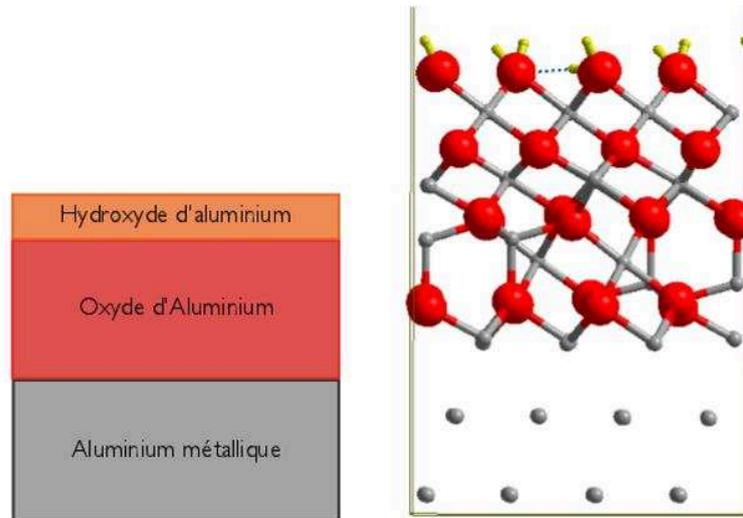


Figure II-33: Modèle AlOOH/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Al. (issu des références<sup>33,121,128</sup>)

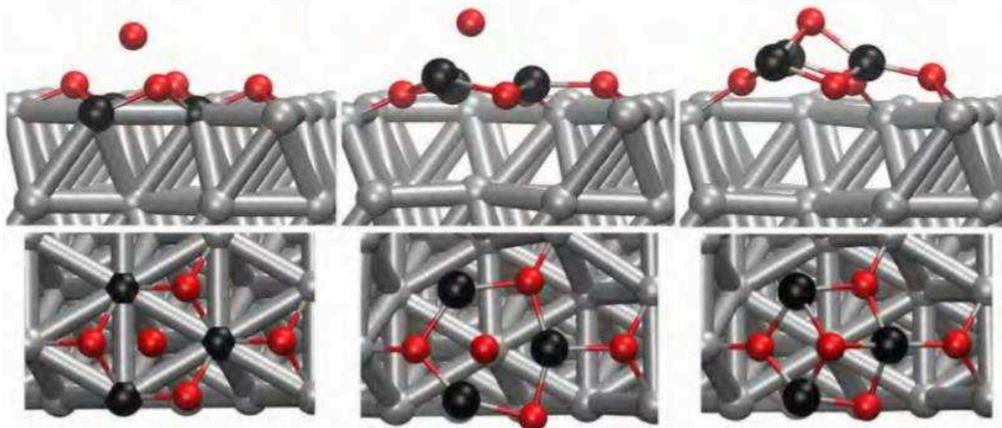


Figure II-34: Mécanisme d'extraction de l'aluminium en trois étapes, vu de dessus et de côté. (issu de la référence<sup>213</sup>)

Une seconde façon de construire un film est d'oxyder une surface d'aluminium (111). Lanthony et al<sup>210</sup> ont mis en évidence un processus d'extraction de l'aluminium après une première phase d'adsorption de l'oxygène en îlot sur la surface. Les îlots d'atomes d'oxygène de surface, composés d'au moins trois atomes, interagissent avec les atomes d'aluminium juste en dessous de la surface, les tirent hors de leurs positions initiales et les stabilisent au-dessus des îlots d'oxygène (voir Figure II-34). Ce mécanisme est exothermique et sans barrière. Le système évolue donc dans ce sens sans contraintes énergétiques. Le film d'oxyde se forme donc au fur et à mesure jusqu'à une double couche d'oxygène sans contrainte. Ce film est stable énergétiquement et thermiquement. Même si le film reste réactif vis-à-vis de l'oxygène, les auteurs indiquent que l'oxydation supplémentaire du film est activée thermiquement. L'hydroxylation du film est modélisée par adsorption et dissociation de molécules d'eau en surface du film. Un OH s'adsorbant sur un aluminium et le proton restant de la molécule d'eau sur l'oxygène adjacent en cohérence avec les données de la littérature.<sup>214-216</sup>

Le dernier modèle présenté est un modèle de Al/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>- $\alpha$  de Baran et al.<sup>209</sup> Ce modèle est construit comme un oxyde  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (0001) supporté par la surface Al(111). Les calculs DFT ont permis de montrer qu'une terminaison aluminium de l'oxyde est thermodynamiquement plus stable. Les auteurs ont modélisé plusieurs épaisseurs d'oxyde, allant de 2 à 11 couches. Cette étude a permis de mettre en évidence que le film d'oxyde d'aluminium a une épaisseur limite. Au-delà de 9 couches, la molécule d'oxygène ne peut plus s'adsorber à la surface et les processus d'oxydation sont inhibés.

### 3.1.2 Propriétés et réactivité d'un film d'oxyde d'aluminium

Les propriétés du film d'oxyde ont été étudiées principalement dans deux articles<sup>121,209</sup> et donnent des résultats cohérents avec les études expérimentales.<sup>199,202,217-219</sup> En premier lieu, ils ont estimé une épaisseur limite de l'oxyde supporté sur Al(111) de 18Å en bon accord avec les expériences<sup>11</sup>. Ces études ont également montré un transfert de charge électronique à travers l'oxyde entre une molécule d'oxygène sonde et la partie aluminium métallique. Il est important de noter qu'un film non supporté n'est pas réactif vis à vis de la sonde puisque les électrons transférés proviennent du métal.

De plus, les auteurs ont mis en évidence que les énergies d'adsorption de l'oxygène diminuent avec le nombre de couche dans l'oxyde. Ainsi, un film ultrafin de 5Å d'épaisseur est réactif vis-à-vis de l'oxygène grâce à une reconstruction et une métallisation de l'oxyde tandis qu'un film de 10Å garde une structure polaire avec un gap électronique de 3,4eV et un travail de sortie supérieur à l'aluminium pur de 1,6eV. En outre, les auteurs ont étudié l'énergie libre de Gibbs de la surface en fonction de la pression d'O<sub>2</sub>. L'énergie diminue en augmentant la pression. Aussi l'adsorption d'oxygène est toujours favorisée si le film se compose de moins de cinq plans atomiques. Enfin, ils ont également évalué le potentiel de Mott en fonction de l'épaisseur du film d'oxyde. Ce potentiel électrique permet d'abaisser la barrière d'énergie pour la migration des cations ou des anions adsorbés sur la surface à travers le film. Il rend compte de la différence de potentiel entre les niveaux de l'oxygène adsorbé en surface et ceux de l'interface métal oxyde. Les films étant hydroxylés, on peut considérer que les niveaux de la surface sont bien les niveaux d'oxygène adsorbé. Le potentiel de Mott augmente avec le nombre de plans jusqu'à une valeur limite de neuf plans atomiques. Le potentiel chute ensuite drastiquement. Ces résultats prouvent que l'oxydation du film est donc permise tant au niveau électronique, thermodynamique qu'énergétique jusqu'à une valeur seuil de l'épaisseur.

Les propriétés et la réactivité d'un film d'oxyde supporté par l'aluminium sont aujourd'hui bien connues. Par contre, la ségrégation du cuivre sous cet oxyde n'a encore jamais été étudiée de façon théorique. Ce chapitre va donc s'atteler à décrire la ségrégation du cuivre sous un film passif en suivant la même séquence de transformation que le chapitre précédent.

### **3.2 Ségrégation du cuivre de l'alliage sous l'oxyde**

Dans cette partie, nous nous sommes attachés à étudier l'interface de l'alliage avec un film d'oxyde de 9Å d'épaisseur, appelé « protecteur » dans les travaux précédents sur l'aluminium, car suffisamment épais pour inhiber la réduction de l'oxygène. La concentration en cuivre dans le métal sous le film a été étudiée. De plus, la ségrégation du cuivre à l'interface alliage/oxyde a été modélisée en substituant un atome d'aluminium par un atome de cuivre dans une couche donnée de la surface (111) sous l'oxyde. Nous avons ensuite augmenté la concentration en cuivre dans cette couche jusqu'à une couche complète de cuivre et fait varier sa position en profondeur par rapport à l'interface métal/oxyde. Afin de préciser notre étude, nous avons augmenté la concentration en cuivre atome par atome au début. Nous avons donc pu étudier les effets d'ordre et de ségrégation dans une couche de la surface supportant l'oxyde, de la limite de dilution infinie jusqu'à une couche pleine de cuivre. Tous les calculs ont été effectués avec un nombre de points  $K 3*3*1$ .

#### **3.2.1 Ségrégation du cuivre à l'interface alliage/oxyde**

Dans cette partie, nous avons substitué un atome d'aluminium par un atome de cuivre et enterré les couches dopées jusqu'à la couche  $l=4$ . La couche  $l=1$  représente ainsi la première couche de l'interface métallique proche de l'oxyde, la couche  $l=2$  la couche de sous interface du métal selon  $-z$  et  $l=3$  la troisième couche du métal. Nous avons ainsi pu étudier les effets d'ordre et d'alliage sur la ségrégation pour un nombre d'atomes de cuivre de 1, 2, 3, 4, 5, 10 et 12 atomes ordonnés par couche soit des concentrations respectives en cuivre de 8, 16, 25, 33, 42, 83 et 100%at par couche dopée. Lorsqu'il y a plus d'un atome de cuivre, nous sommes au-delà de la limite de dilution infinie, et les atomes de cuivre interagissent entre eux. Nous allons étudier l'énergie de ségrégation en fonction de la concentration en cuivre par couche.

**Energie**

La couche dopée en position  $l=4$  est considérée comme la configuration représentative du volume pour toutes les concentrations en cuivre. L'étude de l'énergie de ségrégation dans cette couche nous indique la tendance du cuivre à la ségrégation en volume pour une concentration donnée. La Figure II-35 montre l'évolution de l'énergie de ségrégation calculée avec l'équation utilisée pour la limite de dilution infinie ( II-16 ) en fonction de la concentration en cuivre dans la couche de volume. Nous observons que pour quelle que soit la concentration en cuivre, celui-ci a tendance à ségréger (énergie d'interaction négative). Il y a donc formation d'agrégats. La présence d'agrégats entraîne la modification de la référence énergétique utilisée dans le calcul de l'énergie de ségrégation. L'énergie de référence du massif doit être celle entraînant la formation de l'agrégat soit la référence en volume. L'énergie de ségrégation que nous utiliserons sera donc celle de l'équation ( II-17 ) au-delà de la limite de dilution infinie.

L'évolution de l'énergie de ségrégation à l'interface métal/oxyde par rapport à la position  $l$  de la couche dopée sous l'oxyde à différentes concentrations est reportée sur la Figure II-36. La ségrégation en position d'interface ( $l=1$ ), juste sous la couche d'aluminium du film d'oxyde, est toujours favorable (énergie négative) même à forte concentration. Pour des concentrations supérieures à 8% par couche, soit deux atomes de cuivre, la position de sous-interface est également stable. Deux positions sont donc favorisées à ces concentrations. On observe également que la ségrégation de cuivre en sous-sous-interface ( $l=3$ ) est toujours défavorable quelle que soit la concentration sauf pour une monocouche complète de cuivre.

Nous avons donc mis en évidence un phénomène de ségrégation à l'interface pour toutes les concentrations et en sous-interface pour des concentrations supérieures à 8% par couche. Il est intéressant de noter qu'en présence de l'oxyde les positions stables se sont déplacées vers l'interface. La dernière couche de l'oxyde, sur la surface métallique, est un plan d'aluminium qui stabiliserait donc les atomes de cuivre proches de l'interface. La position la plus stable à la limite de dilution (soit un atome de cuivre) étant celle du plan  $l=1$ , on peut supposer que les atomes de cuivre se placent préférentiellement à l'interface jusqu'à une concentration limite de 50% en cuivre dans la couche où le second plan commencerait à être peuplé en cuivre. Les énergies de ségrégation au-delà de cette concentration sont identiques pour la couche  $l=1$  et  $l=2$ . Ce phénomène serait favorable à la formation de zones GP en surface, notamment les GP1 où les deux atomes de cuivre sont dans la couche plus proche de l'interface. Nous vérifierons dans le prochain paragraphe si la formation de zones GP est favorisée en présence d'oxyde.

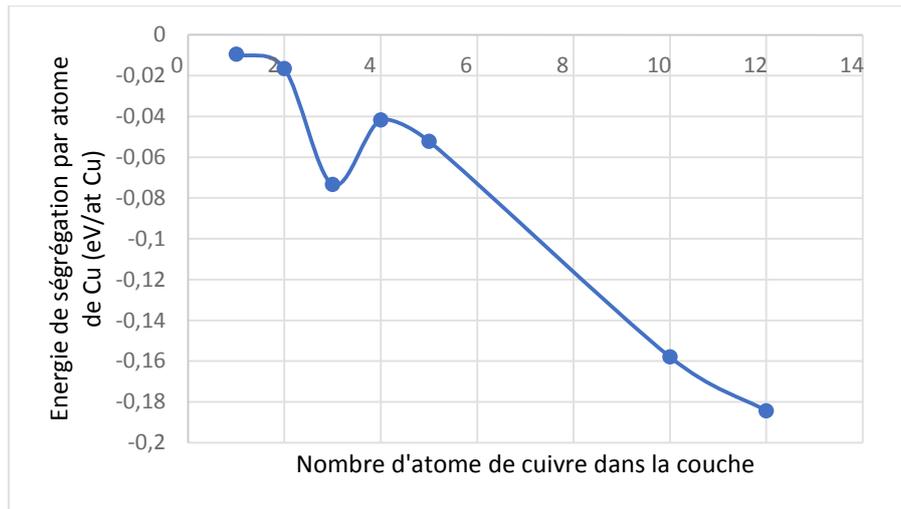


Figure II-35 : Energie de ségrégation du cuivre en fonction de la concentration en cuivre dans la couche  $l=4$  métallique représentative du volume en présence de l'oxyde. Le nombre total d'atome par couche est de 12 atomes.

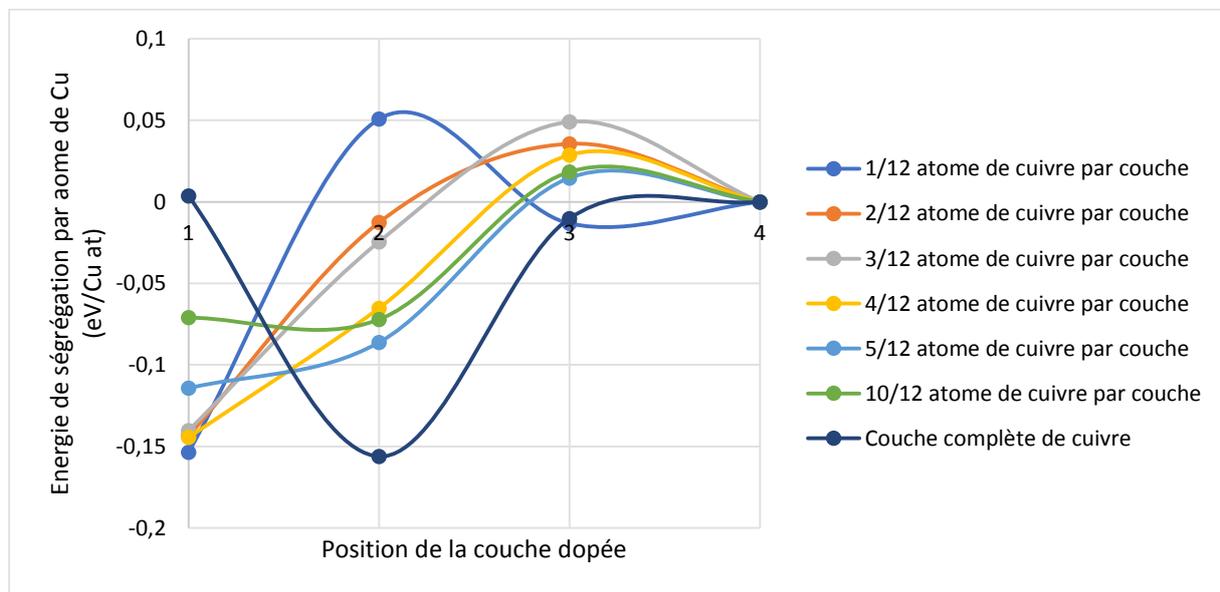


Figure II-36: Evolution de l'énergie de ségrégation du cuivre à l'interface métal/oxyde à différentes concentrations selon la position de la couche dopée sous l'oxyde (1).

### Distance

Contrairement à la surface sans oxyde, nous n'observons pas de forte relaxation de la position des atomes. La relaxation dans le plan de la couche dopée entre le cuivre et les atomes d'aluminium voisins est quasi-inexistante même à forte concentration. Nous observons par contre une relaxation plus forte dans la direction verticale. La Figure II-37 montre ainsi l'évolution des distances inter-couche en fonction de leurs positions dans le slab. Ainsi la couche  $d_{i-1}$  correspond à la distance oxyde métal, la couche  $d_{1-2}$  la distance entre l'interface  $l=1$  et la sous-interface  $l=2$ , la couche  $d_{2-3}$  entre  $l=2$  et  $l=3$  et la couche  $d_{3-4}$  entre  $l=3$  et  $l=4$ .

La Figure II-37a représente les distances inter-couches en fonction de la concentration en cuivre dans la couche dopée positionnée à l'interface, soit  $l=1$ . Il est intéressant de noter que seule la distance oxyde-métal dans l'aluminium pur est contractée par rapport au métal sans oxyde. Seule la première couche métallique de l'aluminium est donc impactée par l'oxyde supporté. On observe que les distances oxyde-métal (couche  $d_{i-1}$ ) et la distance entre la première couche et la seconde couche métallique (couche  $d_{1-2}$ ) sont contractées par rapport à l'aluminium. La contraction de ces distances est d'autant plus grande que la concentration en cuivre dans la couche dopée augmente. La contraction de la distance métal-oxyde passe donc de  $0,06\text{\AA}$  (ou 1,3%) à la limite de dilution infinie à  $0,28\text{\AA}$  (ou 12%) pour une couche pleine de cuivre. La contraction de la distance dans le métal, de la couche dopée vers les premiers voisins ( $l=1$  à  $l=2$  soit couche  $d_{1-2}$ ), est encore plus forte passant de  $0,01\text{\AA}$  ou 0,4% à la limite de dilution infini à  $0,32\text{\AA}$  ou 14% pour une couche pleine.

L'effet de la contraction est donc plus accentué du côté du métal que de l'oxyde. Par contre pour les seconds (couche  $d_{2-3}$ ) et troisièmes voisins (couche  $d_{3-4}$ ) la distance est presque équivalente à celle dans l'aluminium pur quelle que soit la concentration en cuivre. On constate donc que l'effet de l'enrichissement en cuivre sur les distances inter-couches ne touche principalement que les premiers voisins. Nous ne remarquons donc plus le phénomène d'oscillation de Friedel observé pour une surface métallique sans la couche d'oxyde. Il n'y a pas relaxation puis contraction des différentes couches métalliques. Les défauts induits par l'enrichissement en cuivre sont donc écartés dès les premiers voisins.

La Figure II-37b, c et d représente les distances inter-couches quand la couche dopée est respectivement en sous-interface ( $l=2$ ), sous-sous-interface ( $l=3$ ) et dans la couche  $l=4$ . On remarque, dans chaque cas, que seules les distances concernant les premiers voisins de la couche dopée sont contractées. On observe également que, comme quand la couche enrichie est en  $l=1$ , les distances sont fonction de la concentration en cuivre. Plus la concentration en cuivre est grande, plus les distances inter-couches sont faibles. La contraction est donc toujours plus importante si la couche est dopée à 100% en cuivre et les défauts induits par l'enrichissement sont écartés dès les premiers voisins.

Nous avons donc mis en évidence un phénomène de ségrégation préférentiellement à l'interface métal/oxyde à faible concentration en cuivre, puis en sous-interface quand la concentration en cuivre dépasse 80% par couche, avec des effets de contraction importants proches des atomes de cuivre.

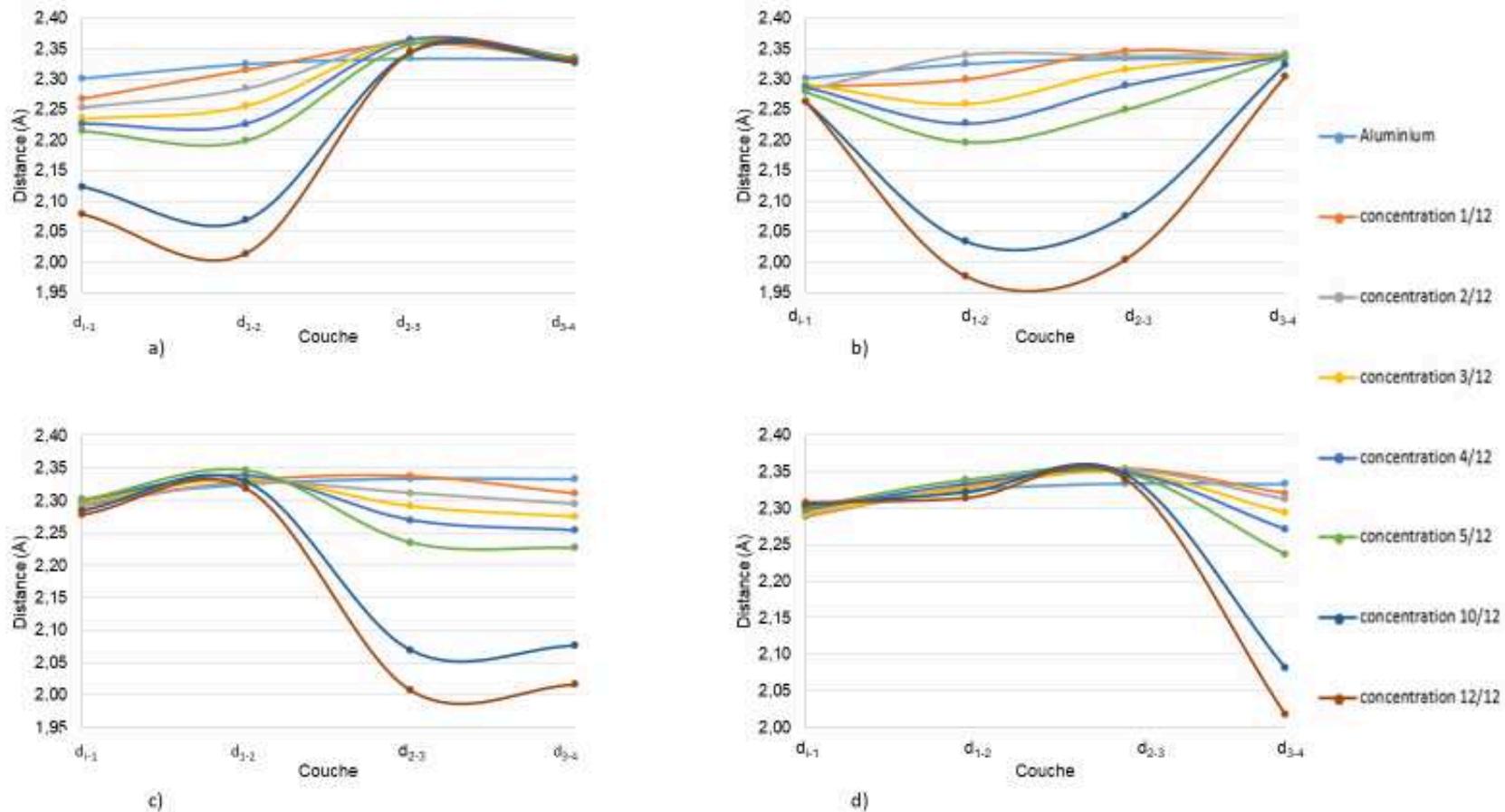


Figure II-37: Evolution des distances inter-couches en fonction de leurs positions dans le slab et de la concentration en cuivre dans la couche l dopée. Ainsi la couche  $d_{i-1}$  correspond à la distance oxyde-métal, la couche  $d_{1-2}$  à la distance entre l'interface l=1 et la couche située sous l'interface en l=2, la couche  $d_{2-3}$  entre l=2 et l=3 et la couche  $d_{3-4}$  entre l=3 et l=4. a) la couche dopée est en surface du métal b) la couche dopée est en sous-surface du métal c) la couche dopée est en position l=3 d) la couche dopée est en position l=4

## Charges

Nous avons vu que le cuivre ségrége préférentiellement à l'interface et sous l'interface avec des effets de contraction importants sur les couches voisines. Il est intéressant de voir si cet effet significatif sur les distances inter-couches l'est aussi sur les charges dans l'oxyde.

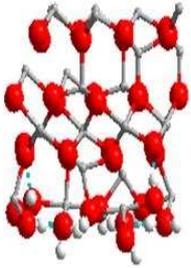
Pour cela nous nous sommes placés dans le cas extrême où nous avons une monocouche complète de cuivre sous l'oxyde enterrée plus ou moins profondément. Les résultats sur la charge sont présentés dans le Tableau II-13. La charge moyenne en électron par atome est représentée pour les différentes couches de l'oxyde. On observe que seule la charge de la couche d'aluminium d'interface, soit les aluminiums juste au-dessus du métal, est impactée.

Cependant, on remarque que si la couche dopée est enterrée trop profondément, en couche  $l=3$  et  $l=4$ , la charge tend à revenir à la charge initiale des atomes d'aluminium d'interface quand le métal est de l'aluminium pur. Les seconds voisins subissent peu d'effet sur la charge. On observe que leur charge n'est modifiée que de  $0,05e/at$ . Ainsi comme pour les distances, seul le plan voisin du plan dopé voit sa charge significativement modifiée, de  $0,34e/at$ .

Dans la configuration la plus stable (couche de Cu à l'interface métal/oxyde), nous observons dans la Figure II-38 l'évolution de la charge par atome du premier plan métallique sous l'oxyde en fonction de la concentration en cuivre dans ce plan. La charge évolue quasi-linéairement avec la concentration, car plus on substitue d'aluminium par du cuivre plus on ajoute de charges positives (la valeur en  $e/at$  étant négative, la charge est positive). Un cuivre apporte donc environ  $-0,04e/at$  quand la couche contient jusqu'à 50% de cuivre. Ensuite, chaque atome de cuivre apporte  $-0,06e/at$  jusqu'à 80% de cuivre puis  $-0,1e/at$  entre 80 et 100%.

Nous observons également l'évolution de la charge par atome dans la couche d'aluminium d'interface de l'oxyde en fonction de la concentration (voir Figure II-38). Le même effet sur la charge que précédemment est observé. Ainsi jusqu'à 50% de cuivre dans la couche dopée, les aluminiums d'interface écrantent la charge des atomes de cuivre en s'oxydant de  $0,02e/at$  puis de  $0,03e/at$  au-delà de 50%. Il est intéressant de noter que seuls les aluminiums d'interface sont impactés par l'effet de charge. Les autres couches de l'oxyde ne subissent aucun effet. La perturbation est donc très locale. Seuls les aluminiums premiers voisins sont chargés même à forte concentration.

Tableau II-13: Charge moyenne en électron par atome des différentes couches de l'oxyde pour une couche complète de cuivre enterrée dans les différentes couches du métal et quand le métal est de l'aluminium pur.

Figure Oxyde	Plan dopé	Aluminium pur	Couche l=1	Couche l=2	Couche l=3	Couche l=4
	Couche					
	Al interface	1,64	1,98	1,59	1,66	1,63
	O 1e couche	-1,71	-1,70	-1,71	-1,71	-1,71
	Al 1e couche	2,45	2,45	2,45	2,45	2,45
	O 2e couche	-1,64	-1,64	-1,64	-1,65	-1,64
	Al 2e couche	2,48	2,48	2,48	2,48	2,48
	O 3e couche	-1,64	-1,63	-1,63	-1,63	-1,64
	Al surface	2,47	2,47	2,47	2,47	2,47
	O surface	-1,43	-1,42	-1,42	-1,42	-1,42
H surface	0,63	0,62	0,62	0,62	0,62	

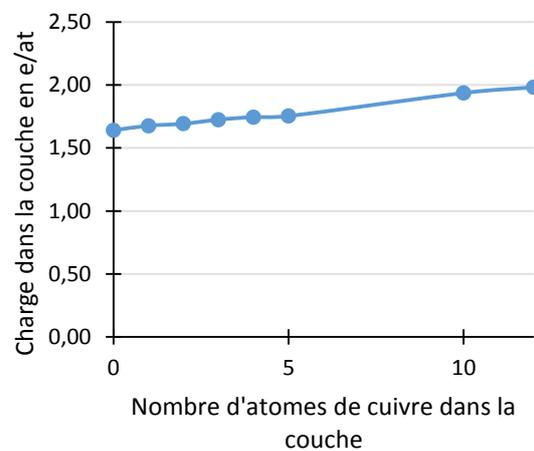
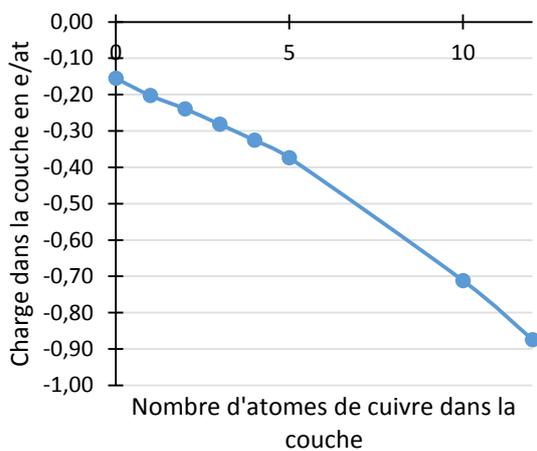


Figure II-38: Evolution de la charge en électron par atome du premier plan métallique, couche l=1 (à gauche) et des aluminiums d'interface de l'oxyde (à droite) en fonction de la concentration de cuivre dans la couche l=1 dopée du métal. (Chaque couche contient 12 atomes)

### Travail de sortie des électrons

Nous avons vu précédemment que la perturbation due à la présence de cuivre est très locale. Seuls les premiers voisins sont impactés tant sur la charge que sur les distances. Nous avons vu qu'à partir de deux substitutions dans la couche, les atomes de cuivres ne sont plus indépendants. Il existe une interaction entre les deux atomes. Nous allons donc calculer le travail de sortie pour des cas particuliers : à la limite de dilution infinie et pour une monocouche complète de cuivre. On observe dans la Figure II-39 le travail de sortie des électrons pour un slab contenant un seul atome de cuivre (limite de dilution infinie) et pour une monocouche complète de cuivre en fonction de l'enterrement de cette couche dans le slab.

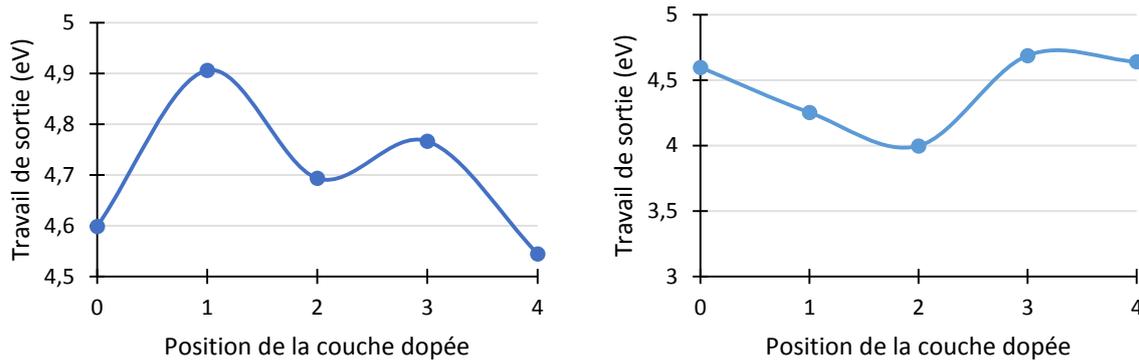


Figure II-39: Travail de sortie (eV) des alliages à la limite de dilution infinie à gauche et pour une monocouche complète de cuivre à droite en fonction de la position de la couche dopée. La position 1 correspond à la couche  $l=1$ , la position 2 à  $l=2$ , la position 3 à  $l=3$ , la position 4 à  $l=4$  et la position 0 correspond à l'aluminium pur.

On remarque que le travail de sortie augmente par rapport à l'aluminium pur (recouvert d'un film passif) si un seul cuivre est en position  $l=1$ ,  $l=2$  ou  $l=3$ . Tandis que le travail de sortie diminue légèrement pour la couche  $l=4$ . Pour une monocouche complète de cuivre, on observe un comportement différent. Si la monocouche est enterrée dans les couches  $l=1$  et  $l=2$ , le travail de sortie diminue par rapport à l'aluminium pur. Puis si la couche s'enterre plus profondément dans le slab, la valeur tend vers le travail de sortie de l'aluminium. Il est intéressant de noter que ces résultats sont très différents de ceux obtenus pour la surface sans oxyde. Ainsi la présence d'un seul cuivre ne modifierait pas le travail de sortie par rapport à l'aluminium pur tandis que la monocouche positionnée dans les couches  $l=1$  et  $l=2$  augmentait le travail de sortie. La présence de l'oxyde modifie donc significativement le travail de sortie pour les alliages.

La diminution du travail de sortie pour une monocouche de cuivre dans les premières couches du métal résulte de la création d'un champ attractif entre les aluminiums d'interface de l'oxyde qui se chargent positivement et les cuivres du plan métallique qui sont négatifs. Ce champ permet donc d'attirer les électrons vers l'interface métal/oxyde ce qui entraîne la diminution du travail de sortie. Au contraire, l'augmentation du travail en présence d'un seul cuivre dans la couche provient du fait que le plan métallique reste neutre. Aucune charge n'est créée et les aluminiums d'interface ne sont que peu impactés (figure II-38). Il n'y a donc pas de transfert de charge par unité de surface. Cependant, le cuivre crée des liaisons covalentes fortes avec les aluminiums du plan et  $\Delta H$  est inférieur à 0, le slab est donc très stable, plus que l'aluminium pur. Une stabilisation par les liaisons covalentes peut être envisagée. Les électrons seraient donc piégés dans ces liaisons et aucun champ ne favoriserait leur sortie de la surface.

On peut ajouter que la présence de l'oxyde a minimisé la perturbation engendrée par l'enrichissement en cuivre. On observe donc que la modification des charges et des distances ne touche plus que la couche voisine de la couche dopée et non les deux premières couches voisines. Le film passif joue également un rôle important dans la stabilisation des cuivres à l'interface (et non en sous-surface). Cependant la modification du travail de sortie est plus importante en présence de l'oxyde.

### **Densité d'état**

L'étude des densités d'états électroniques ou DOS (density of state) rend compte de l'occupation électronique des états en fonction de leurs énergies pour un matériau spécifique. On peut ainsi connaître la position en énergie de la HOMO (la plus haute orbitale moléculaire occupée) ou bande de valence pour une surface et la LUMO (la plus basse orbitale moléculaire vacante) ou bande de conduction pour une surface et déterminer le gap. Pour un matériau semi-conducteur le gap n'est pas très grand et l'énergie de Fermi se situe entre les énergies de ces deux bandes. Sur les DOS, l'énergie est communément rapportée à l'énergie du niveau de Fermi, les états occupés auront donc une énergie négative ou nulle tandis que les états vacants auront une énergie positive. Si l'on compare plusieurs matériaux différents, on rapporte les énergies des états au niveau du vide soit le niveau de Fermi additionné au travail de sortie.

La Figure II-40 montre les DOS de différentes couches de l'oxyde supporté par de l'aluminium pur, un alliage avec un seul cuivre ou une monocouche de cuivre sous le film. Les figures a et b montrent respectivement les DOS des couches OH de surface et du plan d'aluminium d'interface supporté par l'aluminium pur. Ces courbes sont quasi-identiques en présence d'un cuivre ou d'une monocouche de cuivre sous le film. Ces DOS rapportées à l'énergie de Fermi montrent que la couche d'hydroxyde de surface présente un gap puisqu'on n'observe pas d'états au niveau de l'énergie de Fermi (zéro sur ces courbes) contrairement au plan d'aluminium d'interface qui présente un grand nombre d'états dans cette région. Les atomes d'aluminium du plan d'interface sont donc métallisés.

Les Figure II-40 c, d et e présentent les DOS rapportées à l'énergie de Fermi de la couche d'oxyde interne supportée respectivement par un plan d'aluminium pur, un plan contenant un cuivre et un plan contenant une monocouche de cuivre. On observe que toutes ces courbes ont la même forme.

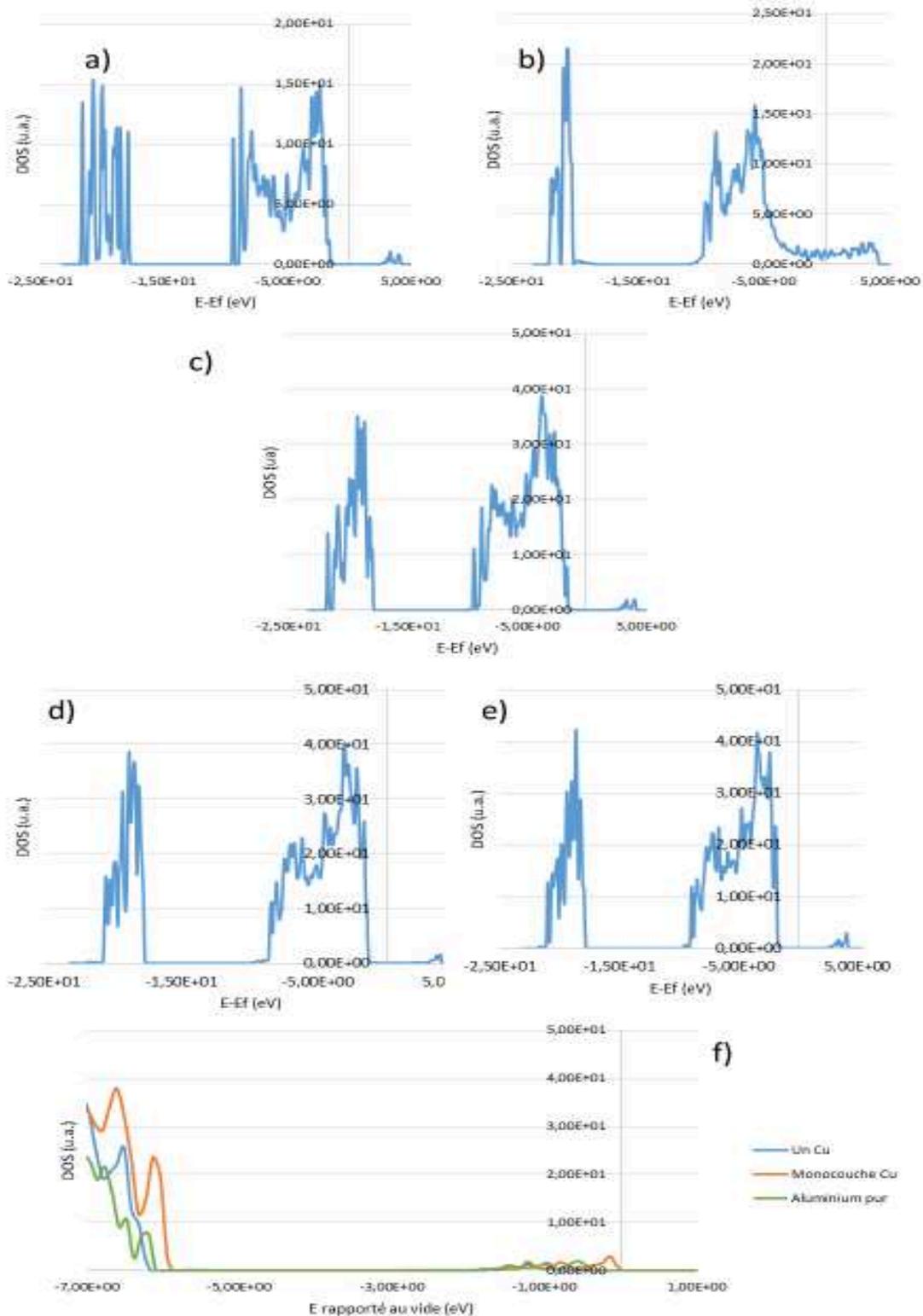


Figure II-40: DOS totale de la couche a) de OH de surface supporté par l'aluminium b) d'interface supporté par l'aluminium c) couche interne de l'oxyde supporté par l'aluminium pur d) couche interne de l'oxyde supporté par l'alliage avec un cuivre d) couche interne de l'oxyde supporté par une monocouche de cuivre f) comparaison des bandes de valence de la couche interne de l'oxyde supporté par l'aluminium pur, un cuivre et une monocouche de cuivre. (u.a. unités arbitraires)

Afin de pouvoir les comparer, nous avons effectué un zoom sur la partie haute de la bande de valence et rapporté les DOS au niveau du vide (voir Figure II-40f). On observe que la bande de valence la plus basse en énergie est celle de l'oxyde supporté par un seul cuivre puis celle de l'aluminium et enfin celle de la couche de cuivre. La bande de valence de l'oxyde peut être stabilisée ou déstabilisée lors de l'interaction avec l'alliage. Nous avons observé que dans le cas d'un transfert de charge du métal vers l'oxyde, la bande de valence est déstabilisée. En présence d'un atome de cuivre, une stabilisation est observée. Nous l'attribuons à la formation de liaisons covalentes Cu-Al qui auraient pour effet de piéger les électrons tandis que la monocouche de cuivre déstabilise les liaisons Al/Cu par transfert de charge vers l'oxyde et la bande de valence se trouve plus haute en énergie que celle de l'aluminium pur (les niveaux électroniques de l'oxyde se remplissant).

Le gap en énergie suit également la même tendance avec un gap de 4,37eV pour la monocouche de cuivre, 4,48eV pour l'aluminium pur et 4,53eV pour l'oxyde supporté par un cuivre seul. L'augmentation du cuivre sous le film passif diminue donc le travail de sortie et le gap par transfert de charge vers l'oxyde. Ce processus pourrait favoriser la réaction cathodique (transfert électronique du métal vers une molécule présente au-dessus de la surface de l'oxyde).

### **3.2.2 Ségrégation en zones de Guinier-Preston**

Les résultats précédents ont démontré une forte tendance à la ségrégation sous forme de GP1 en dessous de la couche de surface Al(111). Nous n'étudierons donc que les GP1 car ces zones sont beaucoup plus stables que les GP2.

Nous reprenons l'idée développée par Benali<sup>5</sup> qui indique une augmentation de la stabilité du système par une ségrégation multicouche au lieu d'une ségrégation monocouche. Ainsi nous modélisons les zones GP par la formation de petits clusters de 3 atomes de cuivre selon le plan (100) pour une surface d'aluminium (111) sous le film passif. Dans les zones GP1, les clusters de 3 atomes de cuivre selon le plan (100) sont séparés par 7 plans d'Al. Nous considérons également deux configurations : la configuration 1 où les deux atomes de cuivre sont dans un plan proche de l'interface métal/oxyde et le dernier atome dans le plan en dessous et la configuration 2 où l'atome de cuivre est dans le plan le plus proche de l'interface et les deux autres dans le plan sous-jacent. (Voir Figure II-31) La configuration 2 est donc la symétrique de la configuration 1. L'influence de l'oxyde a été étudiée en enterrant les agrégats de cuivre dans le slab (position 1 et position 2) pour les deux configurations.

**Energie**

Le Tableau II-14 présente les résultats obtenus pour les énergies de ségrégation (en eV) par atome de cuivre des zones GP1 calculées à partir de l'équation ( II-16 ) à la limite de dilution en fonction de leur position en profondeur par rapport à l'interface et de leur configuration. Ces résultats soulignent clairement que les zones GP1 sont beaucoup plus stables en position 1 qu'en position 2, quelle que soit la configuration. La position proche de l'interface est donc plus stable par rapport à la position de sous-interface de 40meV pour la configuration 1 et de 20meV pour la configuration 2. De plus, la configuration 1 est également toujours plus stable que la configuration 2. Ainsi la configuration 1 est plus stable pour la position 1 de 40meV/at et d'environ 30meV pour la position 2. Nous avons donc une stabilisation du système lors d'une ségrégation multicouche proche de l'interface. La position la plus favorable est la configuration 1 en position 1, donc la couche la plus dopée est proche de l'interface métal/oxyde avec une énergie de ségrégation de -157meV/at.

Il est intéressant de noter que les positions les plus stables ont changé par rapport à la surface nue et, comme lors de l'étude de la ségrégation monocouche, se sont déplacées vers l'interface métal/oxyde. Par comparaison, nous avons calculé l'énergie de ségrégation en volume pour les deux configurations. On observe également que ces configurations sont moins stables que celles de l'interface. La stabilité augmente donc si les multicouches sont plus proches de l'interface. La dernière couche de l'oxyde qui est un plan d'aluminium stabiliserait les atomes de cuivre proches de la surface. Par similitude, l'énergie de trois atomes de cuivre dans une monocouche sous l'oxyde est de -140meV tandis que pour la plus stable ici elle vaut -160meV. La ségrégation en multicouche est donc plus favorisée par rapport à la monocouche. Ainsi ces résultats démontrent une forte tendance à la ségrégation sous forme de GP1 en position 1 et configuration 1 juste en dessous de l'interface métal/oxyde.

Tableau II-14 : Energie de ségrégation en eV/at des agrégats de cuivre dans un slab d'aluminium supportant un oxyde en fonction de la position des couches dopées : position 1 en surface et sous-surface, position 2 en sous-surface et sous-sous-surface, en volume et en fonction de la configuration (la couche dopée possédant le plus de cuivre est proche de la surface pour la configuration 1 et symétriquement pour la configuration 2).

Configuration	Position 1	Position 2	En volume
Configuration 1	-0,157	-0,117	-0,062
Configuration 2	-0,114	-0,091	-0,064

**Charges et distances**

Une analyse de Bader est effectuée sur la position la plus stable (position 1) pour les deux configurations. Comme pour la ségrégation en monocouche, nous n'observons pas de forte relaxation des atomes. La relaxation dans le plan des couches dopées entre les atomes de cuivre et les aluminiums voisins est quasi-nulle. De plus, la contraction dans la direction verticale n'impacte que les couches les plus proches des couches dopées dans le métal. Au-delà du plan voisin les distances inter-couches sont similaires à celles de l'aluminium pur.

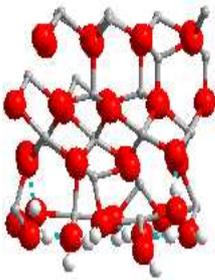
Ainsi, seules les distances oxyde/métal et première couche de métal/ seconde couche sont réellement impactées pour les deux configurations. Cependant la contraction des distances reste faible. Les résultats sont montrés dans le Tableau II-15. On n'observe aucune relaxation particulière au sein de l'oxyde. Les distances inter-couches dans l'oxyde restent inchangées par rapport à l'aluminium pur.

Les résultats sur la charge moyenne en électron par atome des couches d'oxyde sont présentés dans le Tableau II-16. On observe que les cuivres n'ont pas d'impact sur la charge dans l'oxyde, celle-ci étant identique à l'aluminium pur. Seule la première couche métallique est légèrement déstabilisée par la présence de cuivre. Les atomes d'aluminium premiers voisins des atomes de cuivre dans le métal sont les seuls impactés par le surplus de charge des atomes de cuivre. Les différences n'étant pas significatives par rapport à l'aluminium pur, on peut en déduire que la présence de cuivre même proche de l'oxyde n'a pas d'effet sur la géométrie et la charge dans le film passif et ceci quelle que soit la configuration.

Tableau II-15: Distances inter-couches dans une zone GP1 en position 1.

Distances	Aluminium pur (Å)	Configuration 1 (Å)	Configuration 2 (Å)
Oxyde/métal	2,3	2,29	2,28
Couche1/couche2	2,33	2,29	2,29
Couche2/couche3	2,33	2,33	2,32
Couche3/couche4	2,33	2,33	2,33

Tableau II-16: Charge moyenne en électron par atome des différentes couches de l'oxyde pour une zone GP1 en configuration 1 et 2 et quand le métal est de l'aluminium pur.

Figure Oxyde	Plan dopé	Aluminium pur	Configuration 1	Configuration 2
	Couche			
	Al métal	-0,16	-0,18	-0,15
	Al interface	1,64	1,65	1,64
	O 1e couche	-1,71	-1,70	-1,70
	Al 1e couche	2,45	2,45	2,45
	O 2e couche	-1,64	-1,64	-1,64
	Al 2e couche	2,48	2,47	2,47
	O 3e couche	-1,64	-1,64	-1,64
	Al surface	2,47	2,46	2,46
	O surface	-1,43	-1,44	-1,43
	H surface	0,63	0,63	0,63

### Travail de sortie des électrons

Nous avons vu précédemment, comme pour la ségrégation en monocouche, que la perturbation est très locale. Seuls les premiers voisins sont impactés tant sur la charge que sur les distances. Le travail de sortie des électrons pour la GP1 en position 1 pour les configurations 1 et 2 est respectivement de 4,70eV et 4,77eV. Ces valeurs sont équivalentes à celle calculée pour la monocouche de trois atomes de cuivre et supérieures à la valeur de l'aluminium pur (4,60eV). L'augmentation du travail en présence de cuivre dans la couche provient du fait que le plan métallique reste quasi-neutre. Aucune charge n'est créée et les aluminiums d'interface ne sont que peu impactés. Il n'y a donc pas de transfert de charge par unité de surface. Cependant, le cuivre crée des liaisons covalentes fortes avec les aluminiums du plan et  $\Delta H$  est inférieur à 0, le slab est donc très stable, plus que l'aluminium pur. Une stabilisation par les liaisons covalentes est donc également envisagée entre les cuivres et les aluminiums des plans dopés. On observe donc que la concentration de cuivre en volume dans les zones GP1 n'est pas suffisante pour impacter les propriétés du film d'oxyde. Remarquons que la ségrégation en multicouche est favorisée par rapport à la ségrégation en monocouche. Seule la monocouche complète de cuivre commence à avoir un effet sur le film passif.

### 3.3 Oxyde d'aluminium supporté par la surface $\theta$ -Al<sub>2</sub>Cu

La phase  $\theta$ -Al<sub>2</sub>Cu est la dernière étape de la séquence de transformation. Nous avons vu précédemment que cette phase est thermodynamiquement stable. Les étapes précédentes de transformation n'ont pas révélé de relaxation ou de reconstruction du film d'oxyde.

Cette partie s'attache à étudier le devenir d'un film d'oxyde dit « protecteur » sur l'intermétallique correspondant à plus de 33% de cuivre. L'oxyde est supporté par la terminaison aluminium de la surface  $\theta$ -Al<sub>2</sub>Cu afin de garder une cohérence avec le dernier plan d'atome du film. De plus, la position la plus stable pour une monocouche de cuivre est en sous-surface. Les énergies des slab (1x1) avec une terminaison métallique tout cuivre ou tout aluminium, ont été comparées sans optimisation afin de prendre en compte les énergies liées à la position des atomes seulement, et non d'autres évènements comme la diffusion d'atome. Il apparait que la terminaison tout aluminium est plus stable de 75eV que la terminaison tout cuivre. Cette surface a donc été choisie pour cette étude.

### Structure du film passif

Afin que la différence de taille entre la structure de l'oxyde et celle du métal ne soit pas trop importante, une sur-structure a été construite. La nouvelle cellule correspond donc à une cellule 5x1 pour la phase métallique sur laquelle repose une cellule de 4x1 de l'oxyde, soit une cellule de 40,02\*8,05Å de large. L'inadéquation entre les deux structures est de -6% (contraction de l'oxyde) dans la direction a et + 0,02% dans la direction b. La Figure II-41 représente la cellule finale de l'oxyde d'aluminium supporté par la surface  $\theta$ -Al<sub>2</sub>Cu (001). Dans un premier temps seul l'oxyde a été optimisé dans la cellule correspondant au composé intermétallique. Tous les calculs, correspondant à cette nouvelle cellule, ont été effectués avec un nombre de points K 1\*1\*1.

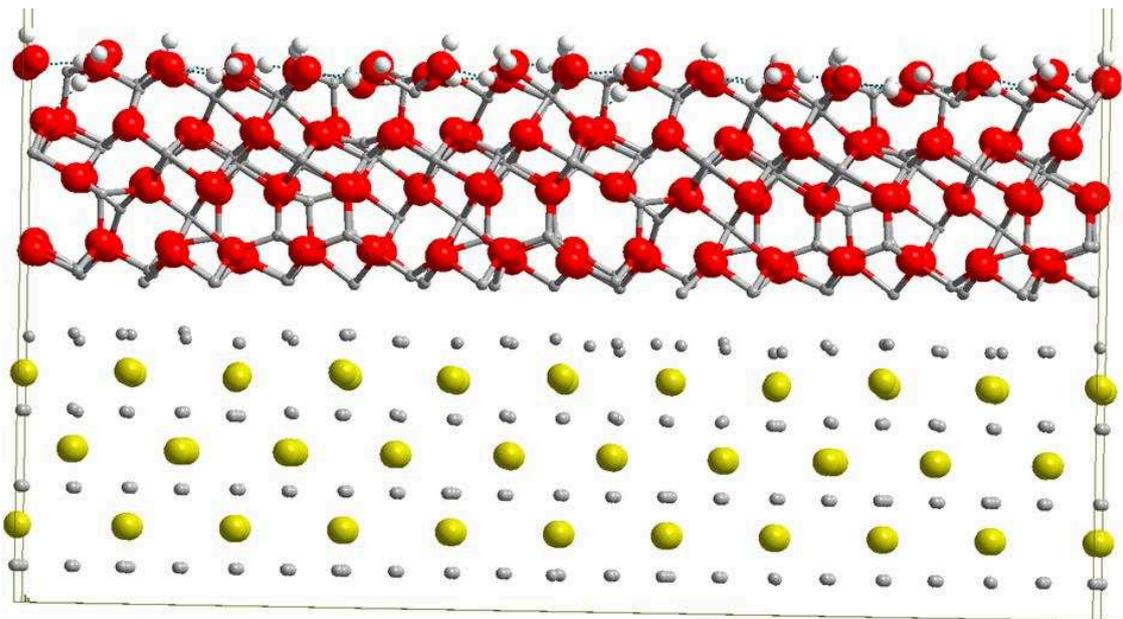


Figure II-41: Cellule de l'oxyde d'aluminium supporté sur  $\theta$ -Al<sub>2</sub>Cu (001).

## Charges

Le Tableau II-17 montre les charges moyennes par plan atomique au sein de l'oxyde en électron par atome. Par comparaison les charges moyennes en présence de l'aluminium pur ont été reportées. On observe que les charges ne sont que peu modifiées au sein du film. Seuls les aluminiums d'interface se métallisent et voient leurs charges diminuer de  $0,3e/at$  en moyenne. Cette modification est principalement due à la présence de l'intermétallique sous le film d'oxyde.

On observe ainsi dans le Tableau II-18 que pour la partie métallique, les charges augmentent par rapport à la surface nue. Cette différence de charge au sein de la partie métallique n'est significative que pour le premier plan d'atomes (aluminium). Ensuite les charges tendent à revenir aux charges présentes sur la surface sans oxyde. Tout se passe comme si les aluminiums d'interface transféraient des charges aux aluminiums du plan métallique sous-jacents. On remarque donc que le premier plan du métal s'oxyde légèrement de  $+8e$  au total pour les transférer aux aluminiums d'interface qui se métallisent au total de  $-12e$ , les électrons supplémentaires provenant majoritairement de la couche d'aluminium enterrée plus profondément. Seule l'interface métal/oxyde est donc impactée par la présence de l'intermétallique sous le film passif.

## Distances

On observe que ces charges n'ont pas un impact direct sur les distances inter-couches dans la partie métallique. Les distances inter-couches reportées dans le Tableau II-18 montrent que la différence avec le métal nu n'est au maximum que de  $0,06\text{\AA}$  soit moins de 4%. La partie métallique du slab est donc relativement proche de la surface nue. La seule différence notable provient du plan d'aluminium de surface proche de l'oxyde qui voit les positions de ses atomes réparties sur  $0,4\text{\AA}$  selon  $z$ .

Le même phénomène est observé au sein de l'oxyde. Les distances inter-couches ne sont pas modifiées. L'épaisseur totale de l'oxyde ne varie donc pas par rapport à la surface tout aluminium. Seule la distance métal/oxyde est légèrement diminuée passant de  $2,28\text{\AA}$  pour une surface d'aluminium pur à  $2,22\text{\AA}$  en moyenne sur  $\text{Al}_2\text{Cu}$  (001). Cette différence est très faible mais indique que la modification des charges à l'interface métal/oxyde a une légère influence sur la distance inter-couches.

Tableau II-17 : Comparaison des charges moyennes (e/at) au sein du film passif quand l'oxyde est supporté par l'aluminium pur ou par l'intermétallique Al<sub>2</sub>Cu.

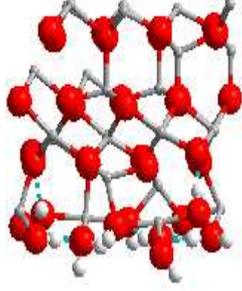
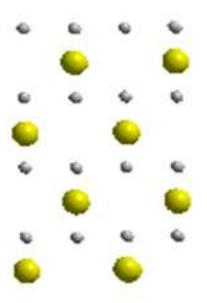
Figure Oxyde	Métal		
	Couche		
	Al interface	Aluminium pur	Al <sub>2</sub> Cu
	O 1e couche	1,64	1,34
	Al 1e couche	-1,71	-1,70
	O 2e couche	2,45	2,45
	Al 2e couche	-1,64	-1,64
	O 3e couche	2,48	2,46
	Al surface	-1,64	-1,65
	O surface	2,47	2,47
	H surface	-1,43	-1,53
	0,63	0,65	

Tableau II-18: Comparaison des distances moyenne entre plan et des charges moyenne par atome de la surface  $\theta$ -Al<sub>2</sub>Cu (001) avec et sans oxyde.

Surface selon z	Type d'atome par plan	Surface sans oxyde		Surface avec oxyde	
		Charge Q (e/at)	Distance entre couche (Å)	Charge Q (e/at)	Distance entre couche (Å)
	Al de surface ou sous l'interface	0,65	-	0,78	-
	Cu	-2,65	1,45	-2,68	1,40
	Al	1,40	1,45	1,45	1,44
	Cu	-2,90	1,45	-2,87	1,44
	Al	1,44	1,45	1,43	1,42
	Cu	-2,93	1,45	-2,95	1,44
	Al	1,36	1,45	1,28	1,51
	Cu de surface	-1,21	1,45	-1,29	1,40

### Travail de sortie des électrons

Même si nous n'observons pas de modifications drastiques sur les charges et les distances au sein de l'oxyde, la présence de l'intermétallique Al<sub>2</sub>Cu a un impact significatif sur le travail de sortie. Celui-ci avait une valeur de 4,23eV pour la surface nue tandis qu'en présence de l'oxyde, il s'écroule à 3,47eV. On observe donc une polarisation de la surface métallique et de l'oxyde. Le travail de sortie diminuant, le transfert s'effectue de l'oxyde vers la surface métallique comme l'ont indiqué les charges. L'augmentation du dipôle de surface allant de la surface métallique vers l'oxyde crée un champ attractif. Les électrons sont donc attirés vers la surface de l'oxyde.

**Densité d'état**

Cet impact des charges influant sur le travail de sortie devrait également se retrouver dans l'étude des densités d'états. La Figure II-42a montre la DOS de l'oxyde interne supporté par la surface (001) de  $\text{Al}_2\text{Cu}$ . On observe que la courbe a la même allure que pour l'oxyde supporté par l'aluminium pur. Cependant le gap énergétique est plus faible, il vaut 2,81 eV. Les densités d'état des couches d'interface et des OH de surface sont les mêmes que pour l'aluminium pur. On observe également que l'interface est métallisée et que les couches de surface présentent un gap. (Non montré ici se référer à la Figure II-40 pour les observer)

Afin de pouvoir comparer les différentes densités d'états, nous avons effectué un zoom sur la partie bande de valence et rapporté les DOS au niveau du vide (voir Figure II-42b). On observe que la bande de valence la plus basse en énergie est celle de l'oxyde supporté avec un seul cuivre puis celle de l'aluminium suivi de celle de la couche de cuivre et enfin celle de  $\text{Al}_2\text{Cu}$ . Comme dit précédemment, nous avons un phénomène de stabilisation de l'énergie via les liaisons covalentes entre cuivre et aluminium en présence d'un seul cuivre tandis que la monocouche de cuivre déstabilise les liaisons par transfert de charge et la bande de valence se trouve plus haute en énergie que celle de l'aluminium pur. De même pour la surface de  $\text{Al}_2\text{Cu}$ , les transferts de charge étant plus importants vers l'oxyde, la bande de valence est beaucoup plus haute en énergie. La tendance est également marquée au niveau du gap, avec un gap de 2,81eV pour  $\text{Al}_2\text{Cu}$ , de 4,37eV pour la monocouche de cuivre, 4,48eV pour l'aluminium pur et 4,53eV pour l'oxyde supporté avec un seul cuivre.

L'augmentation importante de la concentration de cuivre sous le film d'oxyde est bien un facteur important de la déstabilisation électronique de celui-ci. Elle diminue le travail de sortie et le gap par transfert de charge vers l'oxyde. Cependant seules les particules intermétalliques avec un pourcentage élevé de cuivre ont un impact électronique significatif. Dans la partie suivante, nous allons voir si la différence observée sur les propriétés électroniques permet un transfert de charge à la molécule d'oxygène, et ce qui faciliterait l'initiation de la réaction cathodique de la corrosion.

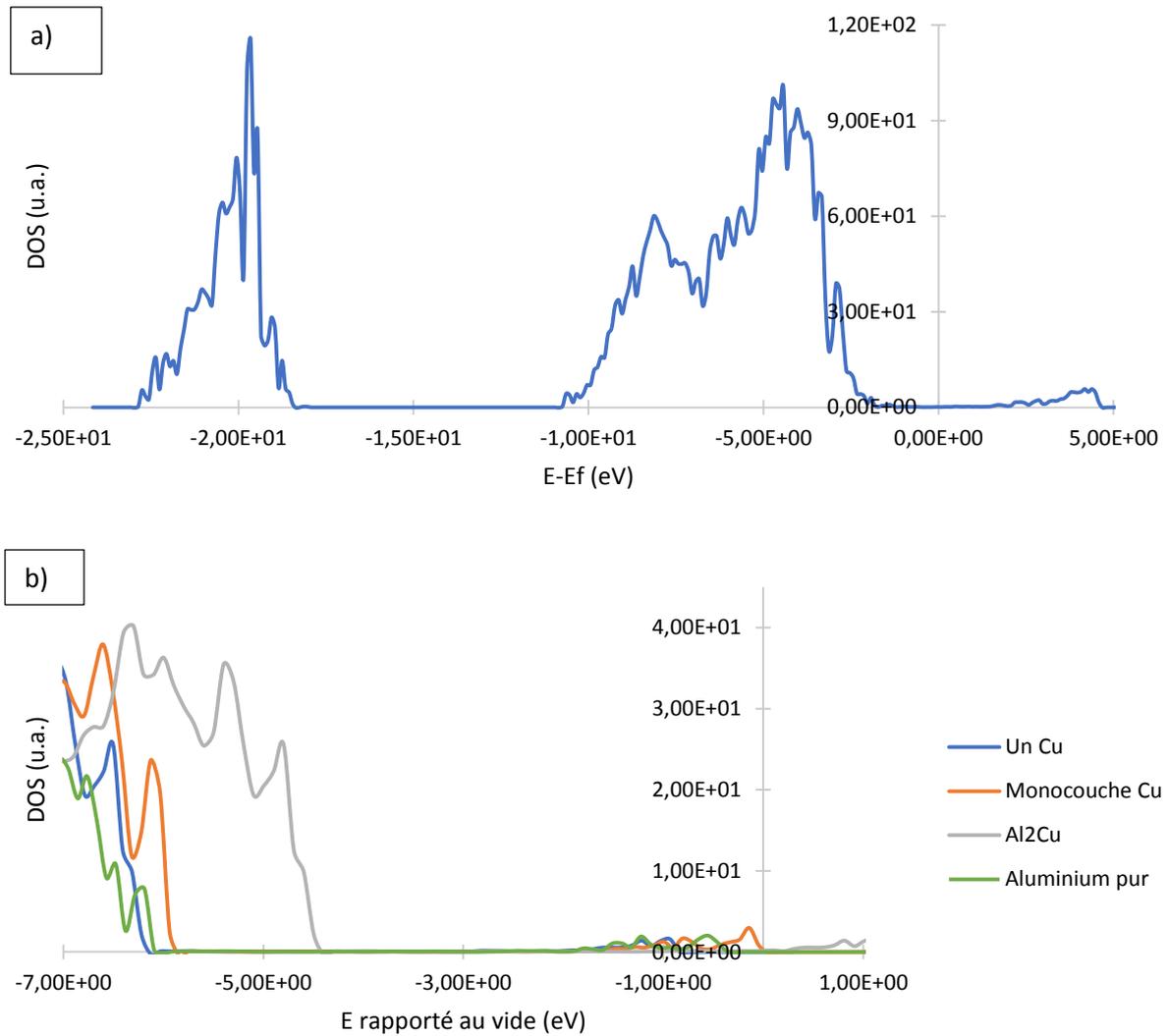


Figure II-42: Densité d'état électronique a) de l'oxyde supporté par Al<sub>2</sub>Cu en fonction de l'énergie de Fermi b) Comparaison des densités d'état de l'oxyde interne en fonction de l'énergie rapportée au niveau du vide.

### 3.4 Réactivité vis-à-vis de la molécule d'oxygène

Afin de comprendre le rôle du cuivre sur la stabilité du film passif et ses possibles effets sur la réduction de l'oxygène (première étape de la réaction cathodique nécessaire au processus de corrosion), nous avons étudié la réactivité des films d'oxyde supportés par l'alliage vis-à-vis de la molécule O<sub>2</sub>. Tous les résultats sont récapitulés dans le Tableau II-19. Tous les films correspondants aux alliages d'aluminium/cuivre ne sont pas réactifs vis-à-vis de O<sub>2</sub>. En effet, même si la présence de cuivre a un effet sur la valeur du travail de sortie électronique, les valeurs de  $\phi_e$  restent similaires ou supérieures à la valeur obtenue pour l'aluminium pur. En d'autres termes, la présence de cuivre a peu d'effet sur les propriétés électroniques du film passif, tant que la relation épitaxiale entre l'alliage et l'oxyde est préservée.

Tableau II-19 : Récapitulatif des propriétés calculées sur les différents modèles de film passif considérés dans ce travail. Comparaison des propriétés de corrosion pour un système spécifique : aluminium pur, un seul cuivre à l'interface oxyde/métal, une monocouche de cuivre en l=1, une monocouche de cuivre en l=2, une zone de Guinier-Preston 1 et un oxyde supporté par Al<sub>2</sub>Cu.

Composition de la couche de métal sous le film d'oxyde	Gap électronique (eV)	Niveau de la bande de valence // vide	Travail de sortie $\phi_e$ (eV)	Transfert électronique à la molécule O-O (e)
Pure Al	4,48	-6,00	4,60	-0,07
Al-1Cu	4,53	-6,09	4,91	-0,04
Al-ML l=1	4,37	-5,84	4,25	-0,04
Al-ML l=2	4,78	-6,44	4,00	-0,05
GP Zone1	-	-	4,70	-
Al <sub>2</sub> Cu	2,8	-4,50	3,5	-0,6

Les propriétés sont très différentes lorsque la phase intermétallique Al<sub>2</sub>Cu est considérée. Le film d'oxyde n'est pas protecteur. Nous avons observé des états dans le gap et donc le gap électronique et le travail de sortie diminuent de plus d'1eV. La réaction de réduction d'O<sub>2</sub> n'est pas entravée par le film d'oxyde. Un transfert de charge se produit, provenant de l'interface métal/oxyde vers la molécule.

Cette modification drastique de la réactivité peut être due à des effets structurels et/ou chimiques. En effet, une modification de la structure du métal sous la couche d'oxyde, comme dans notre cas où le cristal de Al<sub>2</sub>Cu est différent du cristal de l'aluminium pur, peut engendrer une réactivité différente. La modification des propriétés électroniques du film d'oxyde serait donc provoquée par la modification de la structure du métal sous-jacent. Un effet chimique serait, quant à lui, corrélé à la différence de nature des atomes. Dans notre cas, il s'agit d'évaluer si la présence de cuivre sous la couche d'oxyde, fait varier les propriétés électroniques du film d'oxyde.

Pour répondre à cette question, nous avons effectué un calcul sur le même modèle que Al<sub>2</sub>Cu, mais avec Al pur (tous les cuivres sont remplacés par des aluminiums). La structure de la surface est donc conservée mais la nature des atomes est modifiée. Nous avons trouvé un travail de sortie des électrons de 4,16 eV, proche de celui de la couche de cuivre en position l=2 ou l=1. La présence de Cu diminue encore le travail de sortie des électrons de 0,7eV.

Ce résultat montre un véritable effet chimique de la présence du cuivre dans l'intermétallique. La réduction de  $O_2$  peut être activée par la présence de  $Al_2Cu$ . Ce résultat indique que les particules intermétalliques peuvent catalyser la réaction de l'oxygène dans des conditions où un film d'oxyde est présent à la surface et donc être des zones d'attaque préférentielle dans un alliage de la série des 2000.

L'augmentation importante de la concentration de cuivre sous le film d'oxyde est bien un facteur important de la déstabilisation électronique de celui-ci. Elle diminue le travail de sortie et le gap par transfert de charge vers l'oxyde. L'augmentation du cuivre sous le film passif favorise donc la réduction cathodique de l'oxygène.

#### **4. Discussion et conclusion**

Dans ce travail, des alliages Al-Cu recouverts d'un film d'oxyde d'aluminium ultramince et hydroxylé ont été modélisés. Pour construire les modèles, les atomes d'aluminium sont substitués par des atomes de cuivre dans les couches métalliques sous le film d'oxyde. Différentes distributions du cuivre dans l'aluminium ont été étudiées : Al pur, Cu ségrégué à l'interface métal-oxyde à différentes concentrations et les zones GP. Enfin, l'intermétallique  $Al_2Cu$  recouvert d'un film d'oxyde a été modélisé.

La ségrégation du cuivre est favorisée dans la première (respectivement la deuxième) couche sous le film d'oxyde à faible (respectivement forte) concentration. La présence de l'oxyde renforce la tendance à la ségrégation du cuivre sous le film d'oxyde, à l'interface métal-oxyde. L'étude des propriétés électroniques a révélé deux régimes différents :

- A faible concentration, la présence de cuivre à l'interface métal/oxyde induit une augmentation du travail de sortie des électrons par rapport à la surface  $Al_2O_3/Al$  pur, tandis que pour des surfaces nues, sans film d'oxyde, aucune modification du travail de sortie n'est observée quand le cuivre est présent en surface.
- A forte concentration de cuivre, la présence d'une monocouche de cuivre à l'interface métal/oxyde ou sous l'interface déstabilise les niveaux électroniques de l'oxyde par transfert de charge du métal (atome de cuivre) vers l'oxyde. Une diminution du travail de sortie est alors observée. Ces résultats sont opposés à ceux obtenus pour les surfaces nues (sans oxyde) où le travail de sortie des électrons augmente lorsque la monocouche de cuivre est à la surface ou en sous-surface.

Ces résultats peuvent être comparés à ceux obtenus par Huang et al.<sup>220</sup> sur les alliages Ni-Cu. Dans leurs travaux, ils ont montré que le travail de sortie augmente avec la teneur en nickel (métal le plus noble) en solution acide. Dans un tel milieu, aucune couche d'oxyde ne se forme en surface de l'alliage et la résistance à la corrosion augmente avec la concentration en nickel. L'augmentation de la résistance à la corrosion est donc attribuée à l'augmentation du travail de sortie. Cependant, en milieu neutre, les alliages sont recouverts d'un film d'oxyde et à l'inverse, ils ont observé que la résistance à la corrosion augmente avec la teneur en cuivre. Nos résultats montrent la même tendance. La présence d'un film d'oxyde pourrait donc inverser la tendance du travail de sortie à augmenter avec la concentration de l'élément le plus noble.

L'étude des zones de Guinier-Preston a montré que la ségrégation en multicouche est légèrement plus stable que la ségrégation en monocouche. Cependant les propriétés du film d'oxyde sont peu impactées par la présence de cuivre en zone GP.

Les propriétés électroniques du film passif sont très différentes lorsque le film d'oxyde est supporté par une particule intermétallique telle que  $\text{Al}_2\text{Cu}$ . Le travail de sortie et le gap électronique s'écroulent comparés à l'aluminium pur. Le film ne joue plus son rôle de barrière électronique et un transfert de charge à la molécule  $\text{O}_2$  est observé.

Cependant, le modèle construit a un mismatch de 6% selon l'axe b. La contrainte de l'oxyde pourrait induire une augmentation de la réactivité de surface et fausser nos résultats. Afin de répondre à cette question, plusieurs modèles sont en cours d'étude. Les trois premiers ont été présentés dans ce chapitre : un modèle du film d'oxyde  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{Al}$  non contraint, un modèle du film d'oxyde  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{Al}$  dans la structure de  $\text{Al}_2\text{Cu}$  et un modèle du film  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{Cu}$ , tous les deux représentent des films « contraints ». Afin de s'affranchir de la contraction du film d'oxyde, des modèles de film d'oxyde  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{Cu}$  et  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{Al}$  ont été construits (voir Annexe I). Dans les deux cas, le film d'oxyde est non contraint et de la même épaisseur que le film  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ . Pour tous les modèles, on observe que le travail de sortie augmente par rapport à la surface nue en présence d'aluminium sous le film d'oxyde (le film d'oxyde est protecteur), tandis que la présence de l'intermétallique fait diminuer le travail de sortie. Le  $\Delta\phi$  est de  $-0,7\text{eV}$  pour les modèles  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  (film contraint) et de  $-0,5\text{eV}$  pour  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  (film non contraint). Ce résultat montre un véritable effet chimique de la présence du cuivre dans l'intermétallique. La réduction de  $\text{O}_2$  peut être activée par la présence de  $\text{Al}_2\text{Cu}$ . Ce résultat suggère que les particules intermétalliques sont des zones d'attaque préférentielle dans des alliages de la série des 2000.

## Points clés du chapitre

- ✓ Ce chapitre nous a permis de valider nos paramètres de calcul pour les surfaces d'aluminium pur et des alliages aluminium/cuivre.
- ✓ L'étude de la ségrégation du cuivre sur une surface Al(111) nue et  $\theta$ -Al<sub>2</sub>Cu a montré un bon accord avec la littérature tant au niveau expérimental que théorique.
- ✓ L'étude de la substitution d'aluminium par du cuivre sous un film passif a prouvé la dépendance forte de l'énergie de ségrégation à sa position dans le slab et à sa composition. Ainsi la position d'interface alliage/oxyde est favorisée pour des concentrations en cuivre plus faible tandis que la position de sous-interface est favorisée pour des petits agrégats de cuivre.
- ✓ Les résultats sur la zone GPI ont montré que la ségrégation en multicouche est plus stable que la ségrégation en monocouche.
- ✓ La stabilité de l'oxyde n'est que peu impactée par la ségrégation en monocouche et en zone GP. On observe néanmoins qu'une monocouche complète de cuivre cède des charges à l'oxyde et le travail de sortie diminue par rapport à l'aluminium pur.
- ✓ Les propriétés électroniques du film passif sont très différentes lorsque l'oxyde est supporté par une particule intermétallique telle que Al<sub>2</sub>Cu. Le travail de sortie et le gap électronique s'écroulent comparés à l'aluminium pur. Le film ne joue plus son rôle de barrière électronique et un transfert de charge à la molécule O<sub>2</sub> est observé. Les particules intermétalliques peuvent donc initier la réaction cathodique de la corrosion.
- ✓ Ces résultats suggèrent donc que la réduction de l'oxygène peut avoir lieu en surface de Al<sub>2</sub>Cu recouvert d'une couche d'oxyde.

# **Chapitre III : Influence des lacunes d'oxygène sur les mécanismes d'initiation de la corrosion**

Dans le chapitre précédent, nous avons vu que l'insertion de cuivre dans la phase d'aluminium pouvait avoir un effet dévastateur sur la stabilité du film d'oxyde protecteur tant au niveau cathodique qu'anodique. Une grande concentration de cuivre modifie considérablement les propriétés de passivation par un film d'oxyde superficiel. Nous allons maintenant étudier la tenue à la corrosion d'un film d'oxyde supporté par l'aluminium suffisamment épais pour être protecteur en présence de défauts. La réactivité de ce système en présence de lacunes d'oxygène et dans un milieu contenant des chlorures sera évaluée de manière à déterminer les mécanismes de corrosion intervenant dans ces milieux.

Un film d'oxyde parfait n'existe pas dans la nature. Il contient différents défauts, que ce soit au niveau de la stœchiométrie, de la structure ou de la présence en surface de molécules ou d'atomes agressifs. Le modèle que nous considérons est le modèle de Costa et al<sup>121</sup>. Ce premier modèle a permis dans une étude précédente de mettre en évidence l'importance de l'épaisseur de la couche d'alumine dans l'inhibition électronique de la réaction cathodique de la corrosion, un film suffisamment mince permettant le transfert électronique du métal vers la surface. Le but de ce chapitre est donc de complexifier le modèle en étudiant dans un premier temps la stabilité du film d'oxyde en présence de lacunes d'oxygène et dans un second temps dans un milieu contenant des chlorures. Une analyse de l'évolution structurale, énergétique et thermodynamique des films d'oxyde nous permettra de conclure si les lacunes d'oxygène peuvent activer la réaction cathodique et promouvoir l'insertion de chlorures dans le film passif, initiant ainsi un processus de corrosion localisée.

## 1. Etat de l'art sur la corrosion de l'aluminium

Le terme de corrosion désigne le fait qu'un matériau se dégrade sous l'action du milieu ambiant et par un autre processus que purement mécanique. En France son coût est estimé à 1 euro par jour et par personne en 2002 soit 4% PIB.<sup>1</sup> Au niveau mondial, le coût (direct et indirect) de la corrosion est estimé à 2% du produit brut mondial.<sup>221</sup> Ce phénomène touche tous les secteurs d'activité et tous les domaines de l'économie. La lutte contre la corrosion est donc un enjeu majeur pour la durabilité et la fiabilité des matériaux en lien direct avec la sécurité des biens, des personnes et leur santé.

Une des réponses trouvées à ce problème est d'utiliser un matériau naturellement protecteur contre la corrosion. Dans ce cadre, l'aluminium est très utilisé car il est connu pour sa bonne résistance à la corrosion grâce à la présence en surface d'un film passif protecteur. Cependant, l'aluminium est sensible à la présence d'ions agressifs. Par exemple, les ions chlorures peuvent dépassiver la surface diminuant ainsi l'épaisseur du film passif et engendrer une corrosion par piqûres.<sup>20</sup> La compréhension de ce phénomène est essentielle à la préservation des matériaux. C'est pourquoi de nombreuses études ont été menées et plusieurs modèles décrivant les mécanismes de corrosion de l'aluminium ont été proposés.<sup>21,222-226</sup> Actuellement, le modèle élaboré par McCafferty<sup>21</sup> à la suite de plusieurs études,<sup>19-21,227</sup> est le plus proche des données expérimentales. Le mécanisme se déroule en plusieurs séquences : l'étape initiale de la corrosion par piqûre implique au moins l'adsorption d'ions agressifs, l'incorporation de tels ions dans le film passif faisant diminuer le courant capacitif de la couche passive, la migration des ions vers l'interface oxyde/métal, l'amincissement du film et enfin la dissolution de l'aluminium se produisant sur la surface de l'oxyde et/ou du métal après la formation et la rupture de « cloque » au sein du film passif.

L'oxyde d'aluminium présent à l'interface solution/oxyde se compose généralement d'un oxy-hydroxyde du type  $\text{AlOOH}$ .<sup>228,229</sup> Dans des solutions aqueuses, le PZC (point of zero charge) de l'aluminium qui définit le caractère des charges superficielles est d'environ 9-9,5.<sup>227,230</sup> La surface de l'aluminium sera donc chargée positivement lorsque la solution a un pH inférieur à 9,5 comme dans la plupart des systèmes d'eau naturel. La surface attire par conséquent des ions négatifs.

De nombreuses études utilisant des radio-traceurs sur des poudres et des métaux recouverts d'un film d'oxyde ont ainsi démontré que les chlorures s'adsorbaient à la surface de l'oxyde.<sup>231-236</sup> Citons notamment les travaux de Kolics et al.<sup>235</sup> qui ont démontré que l'adsorption de chlorures en surface était dépendante du pH. Ainsi, plus le pH augmente, plus la concentration de chlorures en surface diminue en lien direct avec la charge de surface.

Des observations expérimentales<sup>237</sup> ont démontré dans un premier temps que les chlorures s'accumulent à la surface d'aluminium avant le début de la piqûre. Les études par XPS et XANES de Natishan et al.<sup>238-240</sup> ont permis de démontrer que les Cl<sup>-</sup> s'adsorbaient non seulement à la surface mais s'incorporaient également dans l'oxyde d'aluminium, les énergies de liaisons des chlorures en surface étant différentes des énergies de liaison des chlorures au sein du film. Les auteurs suggèrent également que la présence de Cl<sup>-</sup> au sein du film passif ne peut être due à l'incorporation des chlorures lors de la croissance de l'oxyde ou lors de la formation de piqûre métastable. En effet, les études de Bockris et al.<sup>231</sup> et Yu et al.<sup>22</sup> ont montré que les profils de concentrations de chlorures au sein de l'oxyde changent avant et après la rupture du film. Ces résultats démontrent que les chlorures sont incorporés dans le film entier même si l'épaisseur du film est modifiée et que la concentration en Cl<sup>-</sup> dépend du potentiel imposé. La seule possibilité restante est la migration ou le transport des ions chlorures au sein du film après adsorption en surface. La majeure partie des chlorures provient donc des chlorures adsorbés en surface comme l'ont démontré Serna et al.<sup>241</sup> et Wall et al.<sup>242</sup> et causent la rupture du film passif en modifiant la valeur de  $E_{pit}$ .

Après avoir prouvé que les ions chlorures adsorbés en surface s'inséraient dans le film passif, il restait à déterminer leur mobilité au sein du film et si ces derniers étaient capables d'atteindre l'interface métal/oxyde. Les études de traceurs d'halogénures au sein de l'oxyde d'aluminium réalisées par Brown et al.<sup>243</sup> et Skeldon et al.<sup>244</sup> ont permis de mettre en évidence la migration des chlorures au sein du film. Pour cela, ils ont analysé des films d'oxyde anodisés avant et après implantations d'halogénures. La spectroscopie de rétrodiffusion de Rutherford a permis de déterminer la position des espèces implantées. La comparaison de leur position dans des films d'oxyde préformés et dans des films d'oxyde formés après implantation ont démontré la migration des halogénures vers l'interface oxyde/métal. De plus les auteurs indiquent que plus la taille de l'ion augmente plus la migration est limitée et toujours inférieure à la vitesse de migration des ions O<sub>2</sub><sup>-</sup>.

Les conséquences de l'insertion des chlorures sur les propriétés du film passif ont été étudiées dans un premier temps par Wall et al.<sup>242</sup> Ils ont en effet observé que la diminution du courant capacitif du film est d'autant plus importante que la quantité de chlorures au sein du film est grande et ceci quelle que soit l'origine des chlorures (qu'ils soient implantés en surface ou présents en solution initialement). De nombreuses études<sup>233,237,245,246</sup> ont démontré que l'oxyde d'aluminium possède les propriétés d'un semi-conducteur de type n. Citons notamment les travaux de Di Quarto<sup>247-251</sup> qui a étudié le comportement d'alliages d'aluminium par des méthodes d'impédance et de photo-électrochimie. Il a développé une approche permettant d'évaluer le gap électronique au sein de l'oxyde en reliant linéairement la réponse photo-électrochimique au travail de sortie. Il a ainsi montré l'évolution d'un comportement de semi-conducteur vers un comportement isolant de l'oxyde d'aluminium ou d'un oxyde mixte par l'augmentation du nombre de couche au sein du film passif. Le transport des charges au sein de ce type de film peut être attribué aux lacunes d'oxygène. Cependant, l'augmentation de la quantité de chlorures observée au sein du film avec l'augmentation du potentiel conduit à une diminution de la conductivité du film avant  $E_{pit}$ . En effet, les chlorures s'insèrent dans les lacunes d'oxygène, diminuant par conséquent le nombre de sites vacants et leur migration au sein du film. La conductivité du film diminue donc et la résistance du film augmente.

Enfin, quand les chlorures atteignent l'interface métal/oxyde en quantité suffisante pour concurrencer l'oxygène, ils inhibent la repassivation du métal.<sup>17</sup> De plus, les chlorures aident à l'initiation des piqûres métastables en participant aux réactions de dissolution à l'interface métal/oxyde.<sup>21</sup> Cependant, toutes les piqûres métastables ne donnent pas de piqûres stables. Les conditions environnementales locales jouent un grand rôle sur la propagation ou la repassivation des piqûres.<sup>252</sup> De plus, certaines études avancent que la concentration locale en  $Cl^-$  doit être au minimum de 3M pour propager une piqure à travers le film.<sup>253</sup> Selon plusieurs hypothèses<sup>254-257</sup> tirées des résultats expérimentaux, la rupture du film passif se produit continuellement même en dessous de  $E_{pit}$ . En présence d'ions agressifs et à des potentiels suffisamment élevés, la rupture du film passif peut aboutir à la propagation de la piqûre. En revanche en l'absence de tels ions, la repassivation du film intervient et guérit les défauts. Par conséquent, l'influence des chlorures sur les mécanismes moléculaires de la repassivation, de la décomposition de la passivité et de la propagation de piqûre métastable, restent à élucider.

Malgré un formalisme théorique établi depuis près d'un siècle, ce n'est que récemment que les progrès sur les capacités de calcul nous permettent d'étudier des phénomènes complexes prenant en compte divers processus physico-chimiques à l'échelle atomique.<sup>258</sup> L'une des méthodes les plus répandues aujourd'hui est la DFT (théorie de la fonctionnelle de la densité). Avec les avancées faites sur la description des énergies d'échange et de corrélation, cette méthode a prouvé qu'elle était une approche pertinente dans l'étude de systèmes relativement grands faisant intervenir des phénomènes complexes comme l'adsorption et la diffusion d'atomes, de molécules ou d'ions en surface des métaux<sup>259-263</sup> ou d'oxydes métalliques,<sup>264-266</sup> ainsi que la description de l'interface métal/solution.<sup>267-269</sup> Les études de l'interaction des halogénures avec des métaux nobles tels que Au<sup>261</sup>, Ag<sup>262</sup> et Cu<sup>263</sup> ou les métaux de transition<sup>270</sup> sont également aujourd'hui très répandues. Cependant peu d'études DFT se sont concentrées sur l'interaction de chlorures avec l'aluminium nu<sup>271,272</sup> et encore moins avec un oxyde d'aluminium. Cette constatation tient sûrement du fait que jusqu'à très récemment aucun modèle d'oxyde d'aluminium réaliste n'avait été proposé.<sup>121,209,210</sup>

Seule une étude DFT récente de Liu et al<sup>273</sup> est portée à notre connaissance. Celle-ci se consacre à l'adsorption compétitive entre Cl<sup>-</sup> et O<sub>2</sub> (ou O atomes) se produisant sur une surface d'aluminium nu. Les auteurs ont prouvé qu'une concentration équivalente à 2/3 de monocouche de Cl<sup>-</sup> était nécessaire pour rompre fortement les liaisons Al-Al de la surface et par conséquent propager une piqure métastable. De plus, l'adsorption simultanée de chlorure et d'oxygène à la surface perturbe les liaisons Al-O entraînant l'inhibition de la repassivation de la surface par la formation de cluster AlCl<sub>2</sub>. Enfin l'adsorption de Cl<sup>-</sup> sur une monocouche d'oxyde d'aluminium affaiblit les liaisons Al-O mais ne parvient pas à détruire la monocouche. Les auteurs ont en effet tenté de reproduire un oxyde d'aluminium par une monocouche d'oxygène mais ce modèle est bien loin d'une couche passive réaliste.

Cette étude laisse donc des questions fondamentales en suspens : comment les chlorures parviennent-ils à rompre le film passif ? La présence de lacune peut-elle avoir un impact négatif sur l'inhibition de la corrosion ? Ces mêmes lacunes peuvent-elles être responsables de la migration des chlorures au sein du film ? Ce sont les questions qui nous ont animés dans ce chapitre et auxquelles nous allons tenter de répondre à l'aide d'un modèle<sup>121</sup> d'oxyde d'aluminium supporté par la surface métallique beaucoup plus élaboré que celui de Liu et al.

## 2. Etude de l'insertion de lacunes dans un film passif

Dans cette partie, nous nous sommes attachés à décrire la stabilité et les propriétés d'un oxyde d'aluminium supporté par une surface métallique lors de la création de lacunes d'oxygène au sein du film passif. L'impact des lacunes d'oxygène a ainsi été étudié sur les propriétés énergétiques, les charges et sur les propriétés électroniques. L'influence de la concentration et de la localisation des lacunes a également été considérée. L'analyse de la réduction de l'oxygène jusqu'à la formation de la molécule  $H_2O_2$  a également été effectuée.

### 2.1 Modèles d'étude

Le modèle que nous considérons est le modèle de Costa et al<sup>121</sup> construit en considérant une approche bottom-up. Les parties oxyde et hydroxyde sont modélisées indépendamment l'une de l'autre et les interfaces métal/oxyde et oxyde/hydroxyde sont donc étudiées séparément. Le modèle pour l'alumine  $\gamma-Al_2O_3$  est un modèle non spinelle<sup>211</sup> défectueux issu de la déshydroxylation d'un modèle de boehmite. Des études thermiques, énergétiques et thermodynamiques ont permis de démontrer qu'une interface composée de 80% d'aluminium par rapport au métal est la plus stable. En utilisant la relation topotactique entre la boehmite  $AlOOH$  et l'alumine  $\gamma-Al_2O_3$ , un modèle hydroxylé a été développé. Le taux d'hydroxylation obtenu après recuit est en parfait accord avec les études expérimentales.<sup>212</sup> Ce premier modèle a permis de mettre en évidence l'importance de l'épaisseur de la couche d'alumine dans l'inhibition électronique. Lorsque le film d'oxyde est suffisamment épais, il agit donc comme une barrière électronique et inhibe le transfert électronique provenant du métal jusqu'à la surface. Ce transfert peut avoir lieu si le film d'oxyde est suffisamment mince et la réduction de l'oxygène jusqu'à la molécule  $H_2O_2$  est spontanée. Cette étude a également démontré que le transfert électronique était la réaction limitante pour la réduction. En inhibant ce transfert, on inhibe donc la réduction cathodique de l'oxygène. Dans ce chapitre, nous travaillons donc sur un modèle d'oxyde suffisamment épais ( $\sim 1\text{nm}$ ) pour être protecteur vis-à-vis de la réduction cathodique et supporté par 5 plans d'aluminium métalliques. Tous les calculs ont été effectués avec l'approximation du gradient conjugué<sup>99</sup> (GGA), la fonctionnelle PBE+D<sup>100</sup>, une énergie de coupure de 500eV, la méthode de Methfessel-Paxton, un smearing de  $\sigma=0,1\text{eV}$  et un nombre de points  $K\ 3*3*1$ .

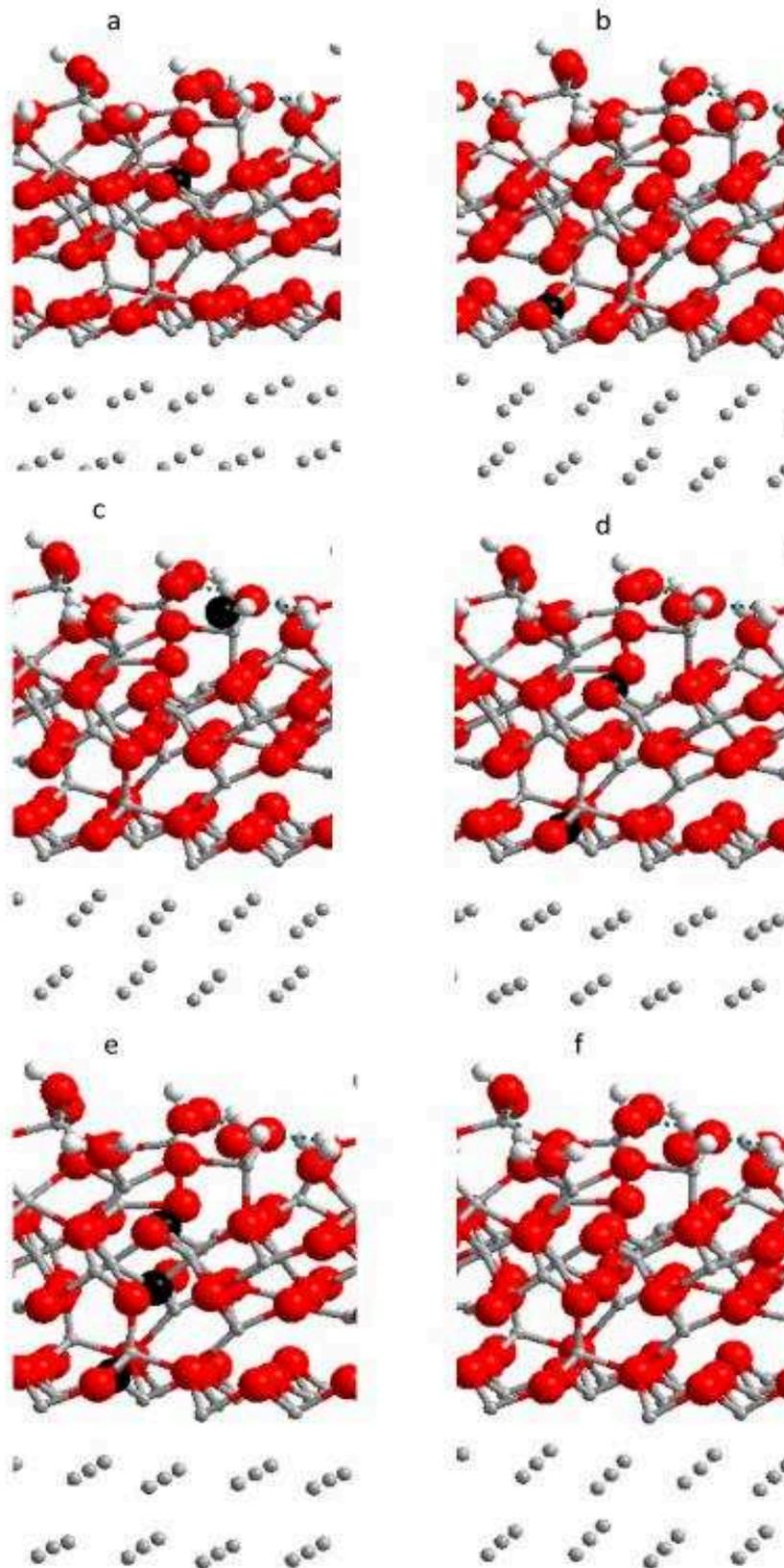


Figure III-1 : Modèle de lacunes (noir). a) Lacune de surface b) Lacune d'interface c) Lacune d'extrême surface d) Double lacune surface et interface e) Ligne de lacunes ( $v = 3$ ) f) Film sans défaut. Les atomes gris correspondent aux aluminiums, rouge à l'oxygène et blanc à l'hydrogène.

Afin d'étudier l'influence des défauts sur la réduction de l'oxygène, les lacunes d'oxygène ont été modélisées à l'intérieur du film d'oxyde. Plusieurs concentrations (allant de 1,2 à 3,6 lacunes/nm<sup>2</sup>) et localisations au sein du film ont été prises en considération. Pour la concentration d'une lacune dans le film, les modèles considérés sont : une lacune à proximité de l'interface métal/oxyde, une lacune à la surface de l'oxyde, une lacune à l'extrême surface (l'oxygène provenant d'un OH de surface a été enlevé). Pour deux lacunes dans le film, le modèle étudié correspond à une lacune à l'interface métal/oxyde et une lacune à la surface de l'oxyde. Enfin pour trois lacunes dans le film, le modèle se compose d'une ligne de lacune au sein du film d'oxyde selon la direction perpendiculaire au métal en laissant les hydroxydes de surface intactes. Les modèles sont présentés dans la Figure III-1, les disques noirs représentent les lacunes.

## 2.2 Propriétés des surfaces

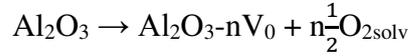
### 2.2.1 Propriétés énergétiques et thermodynamiques

Dans cette partie, nous allons étudier l'impact de la création des lacunes au sein du film d'oxyde naturellement protecteur sur la stabilité du système (énergie électronique et énergie libre). Pour les différents modèles, les énergies de substitution d'un oxygène du réseau de l'oxyde par une lacune ( $V_0$ ) ont été calculées en considérant la réaction et l'énergie de la réaction suivante :

$$\text{Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Al}_2\text{O}_{3-n}\text{V}_0 + n \cdot \frac{1}{2}\text{O}_2$$
$$\Delta E = \frac{E(\text{Al}_2\text{O}_{3-n}\text{V}_0) - E(\text{Al}_2\text{O}_3) + n \cdot \frac{1}{2}E(\text{O}_2)}{n} \quad (\text{III-1})$$

Dans cette équation,  $E(\text{Al}_2\text{O}_{3-n}\text{V}_0)$  et  $E(\text{Al}_2\text{O}_3)$  représentent respectivement les énergies électroniques totales de la surface  $\text{Al}_2\text{O}_3$  avec et sans lacunes obtenues après optimisation.  $E(\text{O}_2)$  est l'énergie électronique totale  $\text{O}_2$  gaz obtenue après optimisation de la molécule isolée. Enfin  $n$  représente le nombre de lacune  $V_0$  dans le slab. Dans cette étude  $n$  est compris entre 0 et 3. En utilisant cette équation, une valeur négative de l'énergie indique un processus exothermique.

Avec ces énergies nous pouvons estimer (moyennant certaines approximations<sup>1</sup>) l'énergie libre de la substitution de l'oxygène dans le slab en présence d'un solvant comme l'eau en considérant l'équation suivante :



$$\Delta G = \frac{E(\text{Al}_2\text{O}_{3-n}\text{V}_0) - E(\text{Al}_2\text{O}_3) + nG(\text{O}_2)}{n} \quad (\text{III-2})$$

Ou  $G(\text{O}_2) = E_{\text{vasp}}(\text{O}_2) + \Delta G_{\text{solv}}(\text{O}_2)$ . Or  $\Delta G_{\text{solv}}(\text{O}_2) = \Delta G^\circ_{\text{solv}}(\text{O}_2)$  la densité de lacune étant très faible ( $10^{-6}$ ) dans la réalité.  $G^\circ(\text{O}_2)$  est l'énergie libre de  $\text{O}_2$  incluant l'énergie libre de solvation dans des conditions standards.  $E_{\text{vasp}}(\text{O}_2)$  est l'énergie électronique de la molécule calculée avec le code VASP.  $\Delta G^\circ_{\text{solv}}(\text{O}_2)$  est l'énergie libre de solvation de la molécule calculée par simulation de dynamique moléculaire (4kcal/mol<sup>274</sup>). L'énergie libre est donc :

$$\Delta G^\circ = \frac{E(\text{Al}_2\text{O}_{3-n}\text{V}_0) - E(\text{Al}_2\text{O}_3) + \frac{n}{2}G^\circ(\text{O}_2)}{n} = \Delta E + \frac{1}{2}G^\circ_{\text{solv}}(\text{O}_2) \quad (\text{III-3})$$

Cette équation exprime simplement que, dans des conditions standards, l'énergie libre à la surface d'un oxyde d'aluminium avec des lacunes est la somme des énergies électroniques plus l'énergie libre de solvation de l'oxygène.

Si on prend en compte l'activité de l'espèce  $\text{O}_2$  solvatée en solution, avec  $C_{\text{O}_2}$  la concentration de l'espèce  $\text{O}_2$  en solution qui est une donnée standard dans l'eau à température ambiante et vaut 0,28mmol/L, on obtient :

$$\Delta G^\circ = \Delta E + \frac{1}{2}G^\circ_{\text{solv}}(\text{O}_2) + RT \ln C_{\text{O}_2} \quad (\text{III-4})$$

Les résultats sur les différents modèles sont présentés dans le Tableau III-1. Les énergies de réaction sont calculées à l'aide de l'équation ( III-1 ) et les énergies libres à l'aide de l'équation ( III-4 ).

---

<sup>1</sup> Les variations d'énergie d'interface film passif/solvant, avant et après formation de la lacune, sont négligées, ainsi que les variations entropiques dans le film passif avant et après formation de la lacune d'oxygène.

Tableau III-1: Données énergétiques et thermodynamiques sur les modèles de lacunes d'oxygènes.

Modèles	Energie $\Delta E$ en eV	Energie libre $\Delta G^\circ$ en eV
Ligne de lacunes	4,91	4,81
Double lacunes	4,54	4,43
Lacune de surface	3,76	3,65
Lacune d'interface	2,99	2,89
Lacune d'extrême surface	2,65	2,55

Toutes les énergies sont positives. La création de lacunes au sein du film d'oxyde est donc une réaction endothermique. On déstabilise donc le film passif. De plus, on remarque que plus le nombre de lacunes augmente, plus les énergies sont positives. Cependant, la création de nouvelle lacune quand une lacune est déjà présente au sein du film, est moins endothermique que la création de la première lacune, de même pour la création de la troisième lacune. **Ainsi l'énergie nécessaire pour créer une première lacune est entre 2 et 4eV puis pour une seconde lacune au minimum de 0,8eV et pour en créer une troisième de 0,4eV.**

On observe également que la prise en compte de l'activité et de l'énergie de solvation de la molécule  $O_2$  contribuent peu à l'énergie totale de la réaction. Ainsi la stabilisation de l'énergie grâce à la solvation de la molécule d'oxygène est d'environ -0,1eV pour tous les modèles. Cette énergie est très faible en comparaison aux énergies de la réaction.

La localisation des lacunes d'oxygène est aussi un critère déterminant dans l'énergie de la réaction. On observe ainsi que la formation d'une lacune localisée à l'extrême surface est moins endothermique qu'une lacune à l'interface métal/oxyde et enfin à la surface (lacune OH). La lacune d'extrême surface possède beaucoup moins de voisins que les autres oxygènes. Il est donc normal que l'énergie nécessaire à la formation de la lacune soit moins grande que pour les autres localisations. Cependant, les coordinences des atomes d'oxygène à l'interface et à la surface étant les mêmes (voir Figure III-1 pour la nomenclature utilisée pour la définition des lacunes selon leur localisation), c'est donc le réservoir d'électrons, la partie métallique sous l'oxyde, qui joue un rôle dans la création et la stabilisation de la lacune. Les atomes environnants sont donc vraisemblablement plus aptes à écranter le défaut engendré par la création de la lacune. On peut supposer que les transferts de charge intervenant entre le métal et l'oxyde stabilise la perte d'électron générée par la lacune d'oxygène.

Nous avons donc vu dans cette partie que la création de lacunes d'oxygène était endothermique. Cependant la localisation et la concentration des lacunes ont un impact non négligeable sur la stabilité du système. Notamment, le coût de création de lacunes diminue avec le nombre de lacunes croissant. Dans la prochaine partie, nous allons examiner si ces différences d'énergie sont en relation avec des modifications des charges et des distances inter-planaires au sein du film d'oxyde.

### **2.2.2 Analyse des charges et des distances**

Dans cette partie, nous avons étudié les charges de chaque atome et les distances inter-planaires à l'aide d'une analyse de Bader<sup>275</sup>. Afin d'étudier la réactivité des modèles par rapport à l'initiation de la corrosion par piqûre, la réactivité vis-à-vis d'une molécule d'O<sub>2</sub> a ensuite été testée. En effet, la réduction du dioxygène est souvent la réaction cathodique mise en jeu dans l'amorçage de la corrosion localisée.

Les Tableau III-2 et Tableau III-3 montrent respectivement la charge moyenne portée par les atomes (e-/at) en fonction des plans atomiques selon l'axe z dans la cellule en absence ou en présence de la molécule d'oxygène sonde. Les plans atomiques qui ont un écart de charge important par rapport au film sans défaut sont surlignés en gras.

En l'absence de la molécule O<sub>2</sub>, on observe que c'est principalement les aluminiums d'interface qui écrantent les défauts créés par les lacunes en comparaison au film sans défaut. Pour une seule lacune au sein du film, on remarque que plus la lacune est éloignée de l'interface métal/oxyde plus la charge portée par les aluminiums d'interface diminue. De plus, en présence de plusieurs lacunes, les autres plans d'aluminium se métallisent également. Une diminution de la charge portée par les atomes est observée. Cependant c'est le plan d'aluminium le plus proche du plan d'interface qui voit sa charge diminuer en premier. Ainsi pour le modèle de la double lacune, même si la seconde lacune est à la surface, c'est le plan d'aluminium situé deux plans sous la lacune de surface qui écrante le défaut. Dans le cas de trois lacunes, tous les aluminiums au sein de l'oxyde se métallisent mais ce sont les aluminiums d'interface puis les aluminiums au milieu du film et enfin les aluminiums proches de la surface qui se déchargent le plus avec respectivement une différence avec les charges du film sans défaut de 0,26e- puis 0,25e- et enfin 0,8e-. On remarque ainsi que la présence de lacunes au sein du film engendre une métallisation de l'ensemble du film avec des effets plus importants au niveau de l'interface métal/oxyde.

Tableau III-2 : Charge formelle moyenne en e/at des différents modèles par plan atomique sans molécule O<sub>2</sub>.

Plan atomique	Lacune d'interface	Lacune de surface	Lacune d'extrême surface	Double lacunes	Ligne de lacunes	Sans défaut
Al métal	0,03	0,04	0,04	0,04	0,04	0,04
Al métal	-0,11	-0,15	-0,15	-0,14	-0,15	-0,17
Al interface	<b>1,39</b>	<b>1,53</b>	<b>1,54</b>	<b>1,43</b>	<b>1,45</b>	1,71
Couche O	-1,71	-1,71	-1,71	-1,72	-1,72	-1,71
Couche Al	2,45	2,46	2,46	<b>2,35</b>	<b>2,20</b>	2,45
Couche O	-1,65	-1,65	-1,65	-1,65	-1,66	-1,64
Couche Al	2,48	2,47	2,48	2,47	<b>2,40</b>	2,48
Couche O	-1,65	-1,65	-1,64	-1,65	-1,65	-1,64
Al surface	2,46	2,47	2,46	2,47	2,46	2,46
O surface	-1,44	-1,43	-1,42	-1,43	-1,44	-1,44
H surface	0,62	0,62	0,62	0,62	0,62	0,62

Tableau III-3 : Charge formelle moyenne en e/at des différents modèles par plan atomique avec la molécule O<sub>2</sub>.

Plan atomique	Lacune d'interface	Lacune de surface	Lacune d'extrême surface	Double lacunes	Ligne de lacunes	Sans défaut
Al métal	0,03	0,04	0,04	0,04	0,04	0,04
Al métal	-0,12	-0,17	-0,17	-0,15	-0,15	-0,18
Al interface	<b>1,43</b>	<b>1,56</b>	<b>1,60</b>	<b>1,45</b>	<b>1,48</b>	1,73
Couche O	-1,71	-1,71	-1,71	-1,72	-1,72	-1,71
Couche Al	2,45	2,46	2,46	<b>2,35</b>	<b>2,19</b>	2,45
Couche O	-1,65	-1,65	-1,64	-1,65	-1,66	-1,64
Couche Al	2,48	2,47	2,48	2,47	<b>2,41</b>	2,48
Couche O	-1,64	-1,65	-1,64	-1,65	-1,65	-1,64
Al surface	2,46	2,47	2,47	2,47	2,47	2,46
O surface	-1,46	-1,43	-1,43	-1,44	-1,44	-1,45
H surface	0,63	0,62	0,63	0,62	0,62	0,62
Molécule	-0,29	-0,09	-0,42	-0,13	-0,32	-0,06

En présence de la molécule d'oxygène, la répartition des charges est la même que dans le film sans la molécule sonde. Ce sont toujours les aluminiums d'interface qui écrantent le ou les défauts puis les plans d'aluminiums les plus proches de l'interface. Cependant, on observe que la charge transférée à la molécule d'oxygène est très différente selon les dispositions des lacunes. Celle-ci est par ordre croissant : le film sans défaut, la lacune de surface, la double lacune, la lacune d'interface, la ligne de lacunes et enfin la lacune d'extrême surface. La charge transférée à la molécule d'oxygène n'est donc pas liée au nombre de lacunes dans le film d'oxyde. On observe que les systèmes les plus réactifs vis-à-vis d'O<sub>2</sub> sont aussi ceux les plus stables (ceux où la création de la/des lacunes d'oxygène est le moins endothermique). La localisation de la lacune joue donc également un rôle important dans la charge transférée au dioxygène. Une lacune localisée à l'interface oxyde/métal permettrait donc plus facilement un transfert électronique à la molécule d'oxygène.

Sur la Figure III-2 on observe que la charge transférée à la molécule d'oxygène est dépendante linéairement de la charge moyenne des atomes d'hydrogène en surface (groupes OH). Ainsi plus les atomes d'hydrogène de surface sont positifs (proches de la charge du proton) plus on transfère d'électrons à la molécule O<sub>2</sub>. Ce transfert de charge ne peut provenir que des atomes qui sont les plus impactés par la présence de la molécule à savoir les aluminiums au sein du film. Nous avons donc sommé les charges totales portées par les différents plans cationiques (plan aluminium et hydrogène) puis calculé l'écart avec et sans molécule sonde. La Figure III-3 rend compte de la charge transférée à la molécule d'oxygène en fonction de la différence de charge cationique totale. Les différences de charge totale portée par les aluminiums et les hydrogènes du film et la charge portée par seulement les aluminiums d'interface ont ainsi été reportées. La charge transférée à O<sub>2</sub> est donc dépendante linéairement de la différence de charge des aluminiums et des hydrogènes du film. On observe que la majeure partie des électrons transférés proviennent des aluminiums d'interface, cependant les autres aluminiums du film jouent un rôle non négligeable dans le transfert électronique. Ainsi pour la lacune de surface, les aluminiums au sein du film ne sont que peu impactés par la présence de la molécule. Par contre dans le cas de la lacune d'interface, la différence de charge des aluminiums du film est plus grande. On observe donc un transfert de charge plus important. C'est pour la même raison que l'on observe un faible transfert de charge dans le cas du modèle avec deux lacunes. Les aluminiums de surface et de sous-surface étant très stables, ils bloquent donc une partie du transfert électronique.

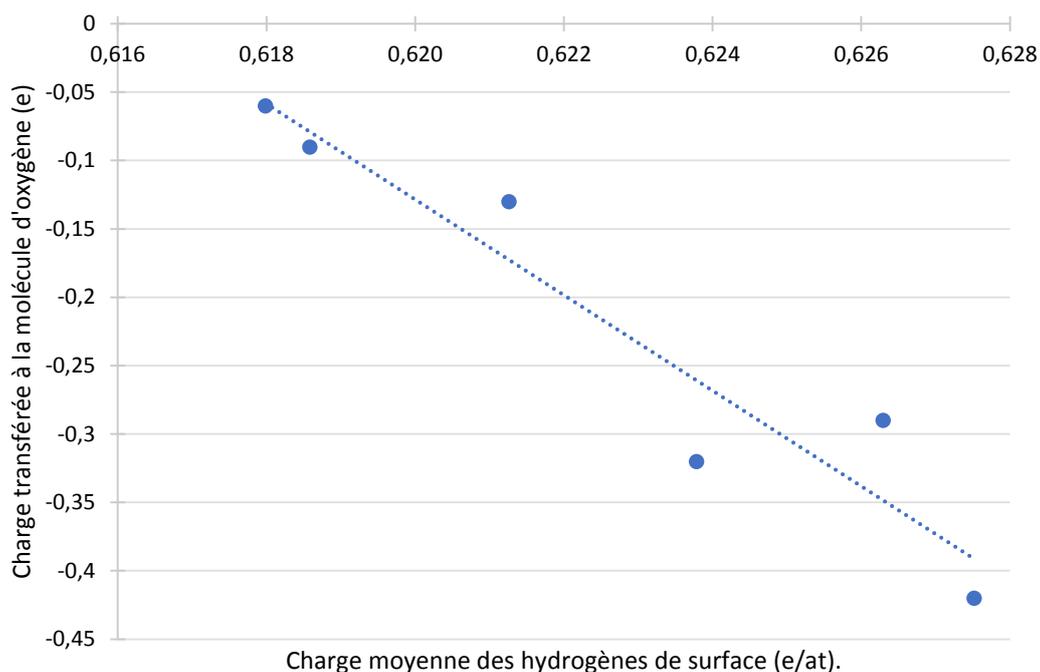


Figure III-2 : Comparaison des charges formelles des hydrogènes de surface et des charges de la molécule d'oxygène.

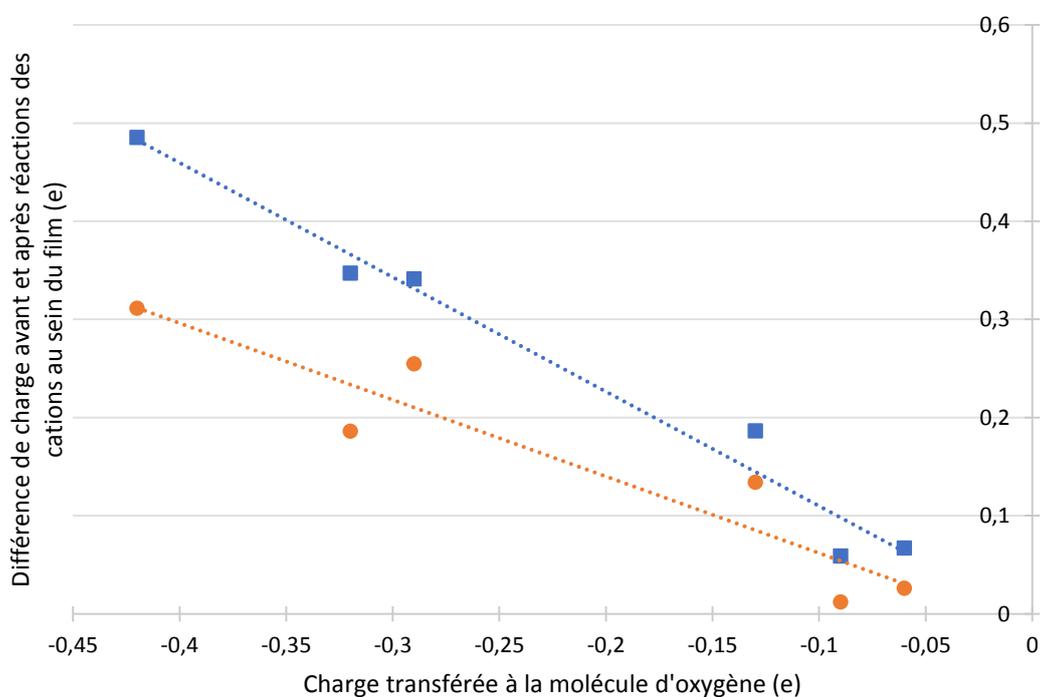


Figure III-3 : Comparaison de la charge formelle portée par la molécule d'oxygène en fonction de la différence de charges des cations (aluminium et hydrogène) avant et après réaction au sein du film.

Le transfert électronique à la molécule sonde d'oxygène provient donc majoritairement des aluminiums d'interface métallisés. Cependant cette différence de charges n'a aucun impact sur les distances inter-planaires au sein du film que ce soit en présence ou en absence de la molécule d'oxygène. Ainsi, la différence des distances inter-planaires au sein du film est au maximum de  $-0,1\text{\AA}$  comparé au modèle sans défaut. Les résultats sur l'épaisseur totale du film passif sont présentés dans le Tableau III-4 qui compare la différence d'épaisseur du film par rapport au modèle sans défaut et en présence de la molécule d'oxygène.

Par rapport au modèle sans défaut, on observe que l'épaisseur totale du film passif n'est modifiée au maximum que de  $-0,4\text{\AA}$ . On remarque également que si la lacune est localisée à l'interface, l'épaisseur du film n'est pas changée. La lacune d'extrême surface ne modifie l'épaisseur du film que de  $-0,2\text{\AA}$ . Pour les autres modèles, ayant en commun une lacune en surface de l'oxyde, l'épaisseur du film est modifiée de  $-0,4\text{\AA}$  au maximum. La localisation de la lacune joue donc un rôle dans la modification de l'épaisseur du film. Cependant ces différences sont très légères. Le nombre de lacunes n'exerce quant à lui pas d'influence sur l'épaisseur du film.

La différence d'épaisseur du film passif en présence de la molécule d'oxygène par rapport à l'absence de la molécule est reportée dans le Tableau III-4. On observe que la présence de la molécule sonde impacte peu l'épaisseur du film. Cette différence est au maximum de  $0,36\text{\AA}$  pour la lacune d'interface puis  $0,2\text{\AA}$  pour la lacune d'extrême surface, de surface et la double lacune tandis qu'aucune différence est observée pour la ligne de lacune. La relaxation du film n'est donc pas impactée par le nombre et la localisation des lacunes. Il n'y a pas de relation entre la charge transférée à la molécule d'oxygène et la relaxation du film.

Tableau III-4 : Comparaison des épaisseurs ( $\text{\AA}$ ) de l'oxyde pour tous les modèles en fonction de la différence avec le modèle sans défaut ou de la différence avec et sans molécule  $\text{O}_2$ .

Modèles	Lacune de surface	Lacune d'interface	Ligne de lacunes	Double lacunes	Lacune d'extrême surface
Variation d'épaisseur // Sans défaut	-0,35	0,05	-0,34	-0,39	-0,24
Variation d'épaisseur // la présence de $\text{O}_2$	0,17	0,36	0,02	0,18	0,20

Nous avons vu dans cette analyse que les distances inter-planaires n'étaient pas impactées par la présence des lacunes au sein du film passif. Cependant, les lacunes ont pour effet de métalliser l'interface métal/oxyde. De plus, le transfert de charge à la molécule d'oxygène est dépendant linéairement de la charge que les atomes d'interface peuvent transférer (les atomes d'interface s'oxydent légèrement). Ainsi, la charge de la molécule correspond à la charge gagnée par les atomes d'aluminium d'interface principalement et des cations au sein du film passif.

La Figure III-4 rend compte de la répartition des charges selon l'axe z dans la cellule. Les charges correspondent à la différence de charge entre les modèles avec lacunes et les modèles sans lacune. On observe bien qu'en présence de lacune c'est l'interface qui gagne des électrons et donc se métallise. Si le modèle contient plus d'une lacune, les plans d'aluminium au-dessus de l'interface se métallisent également. De plus, plus il y a de lacunes, plus les plans d'aluminium se métallisent. En présence d'une seule lacune, les charges dans l'oxyde ne sont pas modifiées par rapport au modèle sans défaut même si la lacune est loin de l'interface. **Le résultat majeur de cette étude est de montrer que les atomes proches du défaut ne voient pas leurs charges modifiées, seuls les atomes d'interface sont impactés par la présence des lacunes.**

La Figure III-5 analyse la répartition des charges totales dans la cellule pour tous les modèles. La charge en électron correspond à la différence avec et sans molécule sur tous les atomes des plans de l'oxyde. On observe bien que les charges sont prises à l'interface et transférées à la surface sans que les atomes au sein de l'oxyde ou du métal ne soient impactés. En présence de la molécule sonde, les atomes d'interface se réoxydent (perte d'électrons) et transfèrent leurs charges à la surface. De plus, l'oxydation de l'interface est proportionnelle à la charge transférée à la molécule sonde. Cependant, les Al d'interface sont oxydés à une charge maximale de +1,6, et ne retrouvent pas la charge (+1,71) des Al d'interface d'un film sans défaut. Cette figure rend compte du message principal de cette partie. Nous examinerons dans la prochaine partie si ces différences de charges dans l'oxyde ont un impact sur les propriétés électroniques du film.

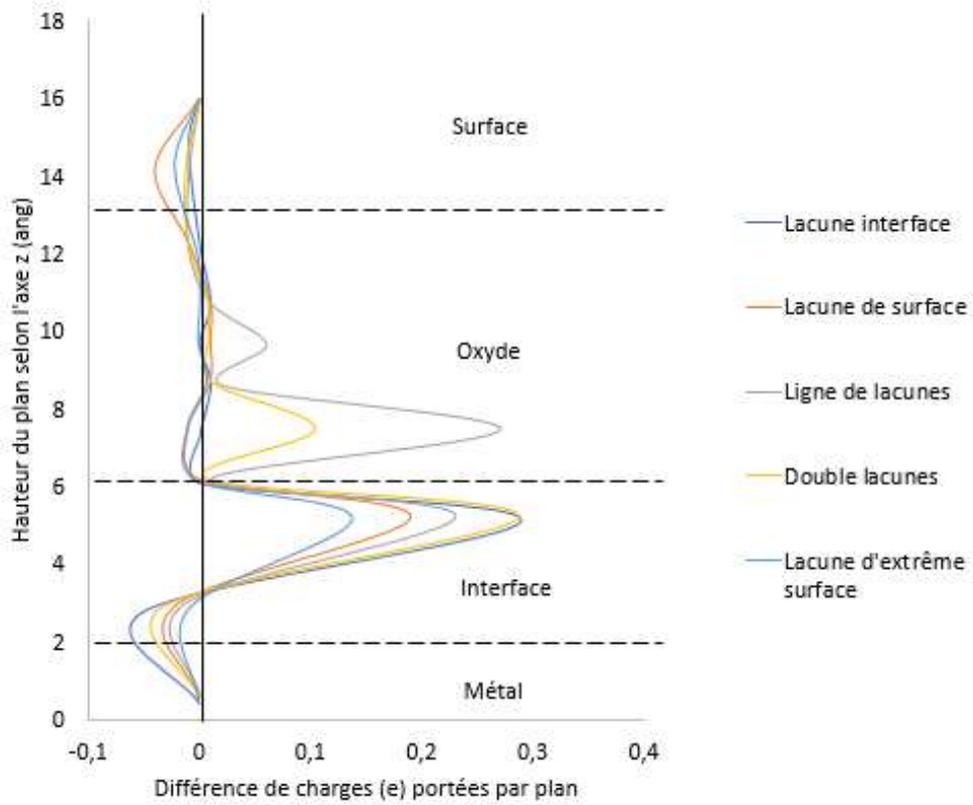


Figure III-4 : Différences de charges (e) des modèles avec et sans lacune (référence) selon l'axe z.

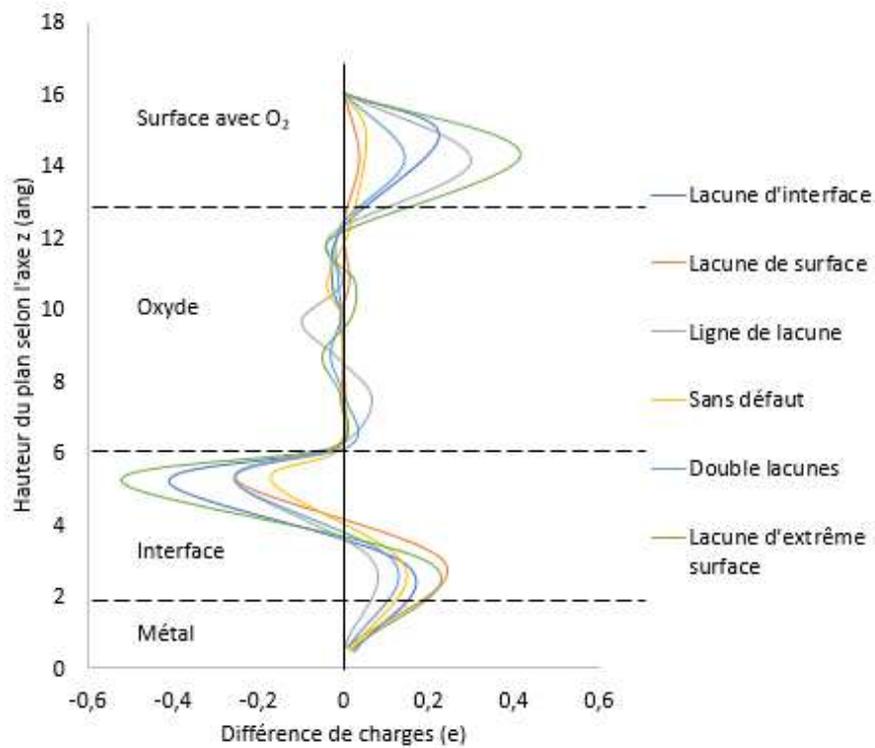


Figure III-5 : Différence de charges (e) avec et sans molécule sonde O<sub>2</sub> (référence) selon l'axe z.

### 2.2.3 Propriétés électroniques

Dans cette partie, nous allons étudier les propriétés électroniques du film passif consécutives à l'insertion des lacunes. Les propriétés électroniques pour tous les modèles ont été analysées, celles-ci sont reportées dans le Tableau III-5. La charge transférée à la molécule O<sub>2</sub> a également été reportée pour comparaison.

Tableau III-5 : Tableau récapitulatif des propriétés électroniques du film passif pour tous les modèles.

Modèles	Gap électronique (eV)	Différence bande de valence/E <sub>fermi</sub>	Travail de sortie (eV)	Potentiel (V)	Potentiel de Mott (V)	Charge transférée à O <sub>2</sub> (e-)
Sans défaut	4,28	-0,7	5,13	3,10	5,83	-0,06
Ligne de lacunes	2,47	-1,14	4,39	1,42	-0,15	-0,32
Double Lacune	3,51	-1,51	4,71	2,00	1,33	-0,13
Lacune de surface	3,82	-1,76	4,68	2,01	1,6	-0,09
Lacune d'interface	2,70	-2,21	3,93	0,32	-4,33	-0,29
Lacune d'extrême surface	4,48	-2,41	3,46	-0,96	-1,25	-0,42

Le gap électronique a été évalué comme au chapitre précédent par l'analyse des densités d'états (DOS). L'étude de la DOS de l'oxyde interne, nous a permis d'en déduire un gap électronique par comparaison de l'énergie de la bande de valence et de la bande de conduction. Le travail de sortie des électrons a également été évalué, comme au chapitre précédent, par l'étude du potentiel électrostatique à la surface de l'oxyde et de l'énergie de Fermi. À partir de la chute du potentiel électrostatique correspondant aux différents plans atomiques dans l'oxyde, le potentiel des films d'oxyde a été déduit avec l'équation ( III-5 ), où  $\Delta V$ ,  $\Delta E$  et  $Q$  sont la différence de potentiel (V) à travers le film, la différence de potentiel électrostatique (eV) entre les plans et la charge (e) intégrée entre les plans, respectivement.  $\Delta V$  correspond donc à la somme de toutes les contributions des condensateurs au sein du film. Le potentiel de Mott est déduit de la même équation mais en présence de la molécule sonde O<sub>2</sub>, celui-ci est ainsi évalué comme dans la référence<sup>209</sup> et les valeurs calculées sont du même ordre.

$$\Delta V = \Delta E / Q \quad (\text{III-5})$$

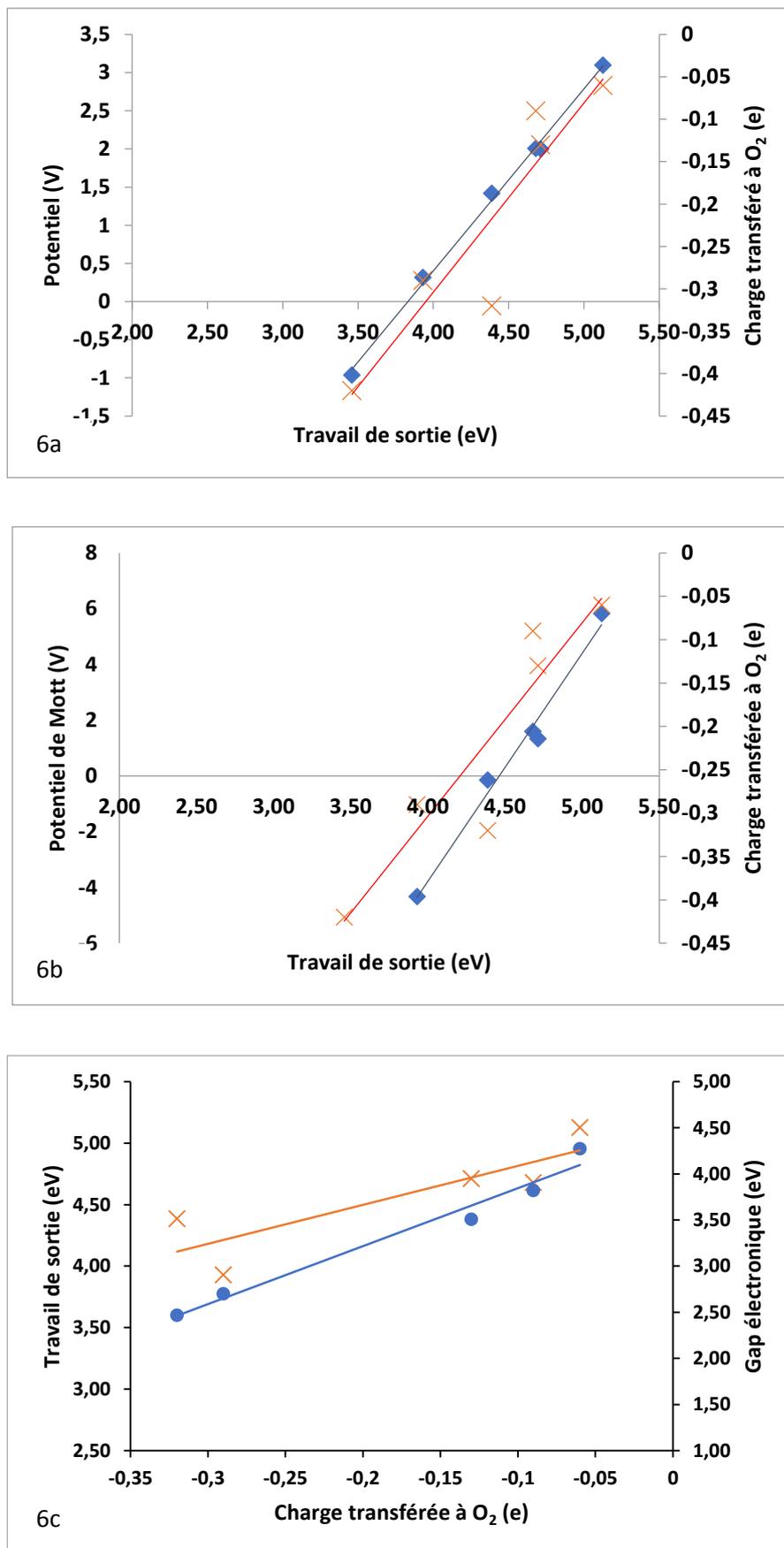


Figure III-6 : Etude des propriétés électroniques du film passif pour tous les modèles.

L'étude des propriétés électroniques de tous les modèles, avec et sans lacune d'oxygène, est reportée dans la Figure III-6. La Figure III-6a montre la différence de potentiel à travers le film passif (en bon accord avec les données théoriques<sup>209</sup> et expérimentales<sup>202,219</sup>) en fonction du travail de sortie et de la charge transférée à la molécule d'oxygène. Dans un premier temps, on observe que la charge transférée à la molécule (courbe rouge sur la figure) est quasi-linéairement dépendante du travail de sortie. Un travail de sortie plus faible engendrerait un transfert électronique de l'interface vers la surface. On constate ainsi que le travail de sortie diminue de  $\sim 1\text{eV}$  pour la lacune d'interface en comparaison au film sans défaut, permettant un transfert électronique à la molécule. La valeur calculée est, de plus, inférieure au travail de sortie de la surface d'aluminium sans oxyde ( $4,1\text{eV}$ ), ce qui confirme le caractère non protecteur du film.

En outre, on remarque que le potentiel est linéairement dépendant du travail de sortie des électrons (courbe bleue). Ainsi, plus le travail de sortie augmente, plus le potentiel augmente. Le potentiel aux bornes du film a pour effet d'abaisser la barrière d'énergie pour la migration des cations ou des anions adsorbés sur la surface à travers le film. Le potentiel calculé ici favorise la diffusion des cations vers la surface et des anions vers l'interface.

Dans le film non défectueux, l'accroissement du travail de sortie est dû à la présence d'une partie interne d'oxyde à caractère isolant ainsi qu'à la présence des groupes OH de surface, négativement chargés, qui créent un champ répulsif pour le transport électronique. En conséquence, le potentiel aux bornes de l'oxyde crée un champ électrique attractif pour la diffusion des charges positives vers la surface et des charges négatives vers l'interface métal/oxyde.

La présence de lacunes diminue toujours le travail de sortie ainsi que le potentiel aux bornes de l'oxyde. En effet, les aluminiums d'interface et des premières couches du film étant moins oxydés, le caractère isolant de la partie interne de l'oxyde diminue. Le champ répulsif diminue donc et le transport électronique est favorisé. De plus, le potentiel aux bornes de l'oxyde diminue car le champ électrique est moins attractif pour la diffusion des charges (i.e. les barycentres des charges positives et négatives dans l'oxyde sont plus proches).

Il est intéressant de noter aussi que la relation de linéarité trouvée (i.e. la pente de la droite) est similaire pour des potentiels calculés dans nos travaux antérieurs<sup>276</sup> (adsorption de molécules organiques).

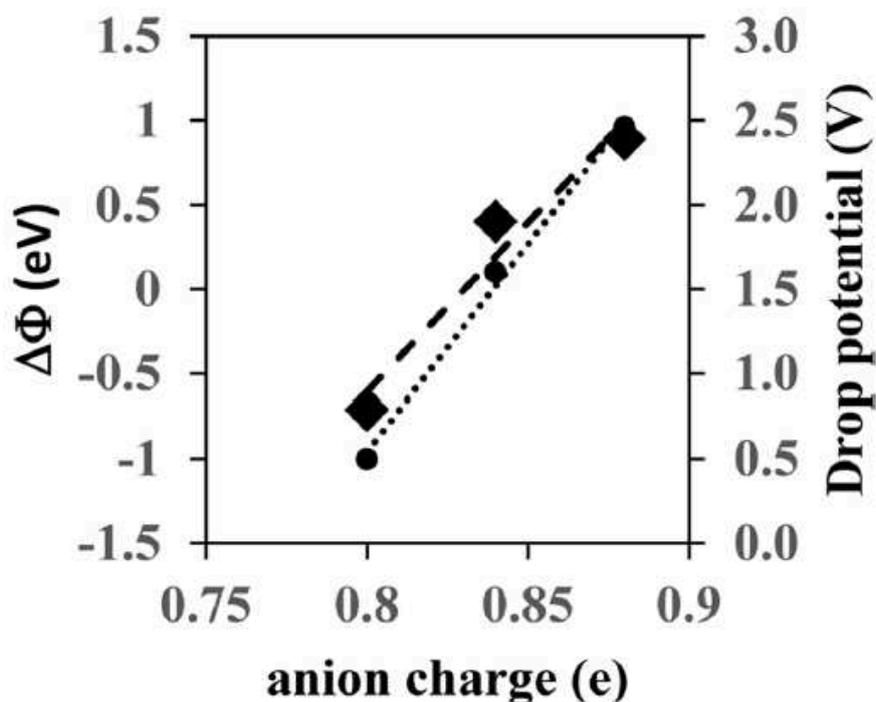


Figure III-7 : Relation de linéarité entre le travail de sortie des électrons, le potentiel aux bornes du film d'oxyde et la charge transférée à l'anion (figure issu de la référence<sup>276</sup>).

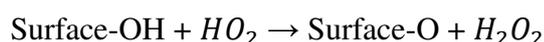
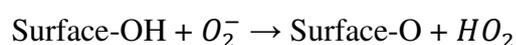
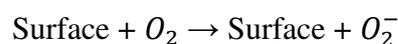
On constate le même résultat avec le potentiel de Mott sur la Figure III-6b. Le potentiel de Mott est linéairement dépendant du travail de sortie et de la charge transférée à la molécule sonde. Sur cette figure, les propriétés électroniques du modèle correspondant à la lacune d'extrême surface n'ont pas été reportées. En effet, la position de la lacune la rend très réactive vis-à-vis de  $O_2$  mais le film passif n'est pas impacté. Le potentiel de Mott reste donc artificiellement élevé car la modification du champ électrostatique est très locale (au niveau des OH de surface). De plus, les valeurs négatives du potentiel rendent compte de l'inversion du champ électrostatique au sein du film passif en présence de la molécule d'oxygène. Les électrons sont donc attirés par la surface au lieu d'être attirés par l'interface métallique. On observe donc une diminution du travail de sortie et une charge transférée à la molécule sonde conséquente. Pour les deux figures III 6a et 6b, on remarque que seul un point de la courbe, charge transférée à la molécule par rapport au travail de sortie, est décalé par rapport à la droite. Ce point correspond au modèle avec une ligne de trois lacunes dans l'oxyde. La charge calculée a donc été légèrement surévaluée. Cependant, l'erreur serait de l'ordre de 0,05 e- au maximum. Cette valeur est très inférieure à la charge transférée. L'évaluation des charges par atome avec la méthode de Bader reste donc une méthode suffisamment précise.

Enfin sur la Figure III-6c, on observe le travail de sortie des électrons en fonction de la charge transférée à la molécule et du gap électronique au sein de l'oxyde. On remarque que le gap électronique est linéairement dépendant de la charge transférée à la molécule et donc au travail de sortie des électrons. Sur cette figure, la valeur pour la lacune d'extrême surface n'a également pas été reportée. La valeur du gap calculée est artificiellement élevée car il correspond à l'étude de la DOS de l'oxyde interne. L'oxyde n'étant pas modifié quand la lacune est en extrême surface, la valeur mesurée du gap est très proche du film sans défaut.

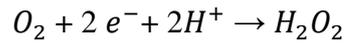
Dans cette partie, nous avons étudié les propriétés électroniques consécutives de l'insertion des lacunes d'oxygène au sein du film passif. Les lacunes ont pour effet de diminuer le travail de sortie, le gap électronique et le potentiel aux bornes du film. La variation des propriétés électroniques de l'oxyde en présence des lacunes engendre un transfert de charge à la molécule sonde  $O_2$ . La réactivité du modèle est donc modifiée par les lacunes. Cette partie nous a permis de déterminer que la première étape (transport de charge) de la réduction de  $O_2$  sur une surface avec lacune était possible. Dans la prochaine partie, nous étudierons la réduction jusqu'à la formation de  $H_2O_2$ , première étape de la réaction cathodique de la corrosion.

### **2.3 Réactivité vis-à-vis de de la réduction du dioxygène**

Nous avons vu dans la partie précédente que le transfert de charge vers la molécule  $O_2$  était possible en présence de lacunes. Nous allons maintenant étudier si la réduction du dioxygène jusqu'à la formation de  $H_2O_2$  est énergétiquement favorisée. Cette réaction correspond à la première étape de la réaction cathodique de la corrosion. Les trois réactions mises en jeu sont donc :



La première réaction correspond à la réaction déjà étudiée : le transfert de charge vis-à-vis de la molécule d'oxygène. La seconde réaction correspond à un transfert de proton de la surface vers la molécule. Enfin, la troisième réaction correspond à un nouveau transfert de proton de la surface vers la molécule, accompagné d'un second transfert d'électrons. La réaction complète correspond donc à :



Une étude précédente sur un film ultramince ( $\sim 5\text{\AA}$ ) a montré que la réaction est sans barrière énergétique et que la réaction limitante (la moins exothermique) était le transfert d'électron à la molécule  $O_2$  avec une énergie de  $-0,8\text{eV}$ . Nous allons donc étudier la formation de  $H_2O_2$  pour tous les modèles, même si l'on n'observait pas de transfert de charge initialement. Tous ces calculs ont été réalisés avec le spin ouvert sur la molécule d'oxygène. Dans notre cas, nous n'avons pas observé de transfert de proton spontané vers la molécule, cela suggère soit que la réaction est endothermique, soit qu'il y a une barrière d'énergie. Pour la seconde et troisième réaction, un proton de la surface a donc été pris et placé sur la molécule. L'énergie initiale de la cellule avec la surface et la molécule d'oxygène non chargée a donc pu être utilisée comme énergie de référence pour chaque modèle.

Les résultats sont présentés dans la Figure III-8. Le transfert de charge à la molécule d'oxygène a été reporté pour référence. Les énergies montrées correspondent à la différence d'énergie entre l'énergie de la cellule après l'optimisation de chaque réaction et la cellule initiale avec la surface et la molécule d'oxygène non chargée. Le zéro correspond donc à la surface initiale avant le transfert d'électron. Si la valeur de l'énergie est inférieure à  $0\text{eV}$  alors la cellule après optimisation est plus stable que le modèle initial et la réaction est donc exothermique et favorisée. Dans le cas contraire, le résultat de l'optimisation est moins stable que le modèle initial. La réaction est endothermique et donc non favorisée.

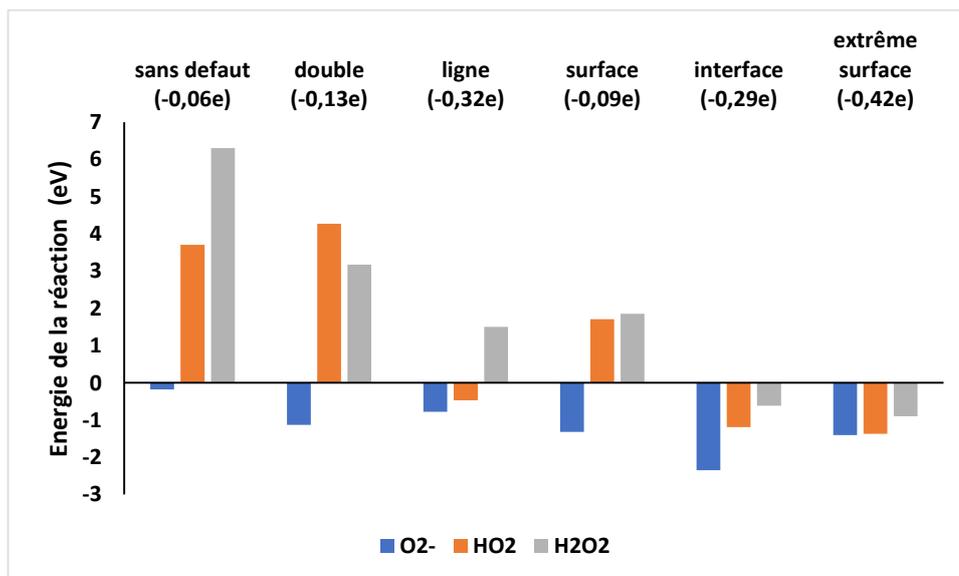


Figure III-8 : Etude énergétique de la réduction complète du dioxygène pour tous les modèles.

La première réaction correspondant au transfert de charge est représentée en bleu. La seconde réaction correspondant au transfert d'un proton est représentée en orange. Enfin, la troisième réaction correspondant au second transfert de charge et au transfert du second proton de la surface est représentée en gris. Pour le film sans défaut, on observe que la première étape de la réaction est inexistante. En effet, la molécule  $O_2$  ne se charge que très peu. Puis pour la seconde et troisième étape, les réactions sont endothermiques de 3eV et 6eV respectivement. La formation de  $H_2O_2$  sur le film sans défaut n'est donc pas favorisée. Pour les modèles correspondant à la lacune de surface et à la double lacune, les résultats montrent que le transfert de charge est exothermique mais l'étape suivante impliquant un transfert protonique vers  $O_2^-$  est endothermique. La réduction totale de la molécule d'oxygène à la surface est donc endothermique. Pour le modèle avec une ligne de lacunes, les deux premières étapes de la réaction sont favorisées tandis que la dernière est endothermique de 1,5eV. Cependant, les protons proviennent de la surface. On déstabilise donc beaucoup l'oxyde au cours de ces réactions. En présence d'eau, les protons peuvent également provenir de la solution. Cette réaction serait exothermique avec un proton solvaté ou si la molécule se déplace sur la surface et arrache des protons d'un oxyde totalement hydroxylé. Enfin pour la lacune d'interface et la lacune d'extrême surface, on observe que toutes les étapes de la réaction sont exothermiques. La formation de  $H_2O_2$  est donc énergétiquement favorisée.

Dans cette partie, nous nous sommes attachés à décrire la stabilité et les propriétés d'un oxyde d'aluminium supporté par une surface métallique lors de la création de lacunes d'oxygène au sein du film passif. Nous avons vu que les lacunes d'oxygène ont pour effet de diminuer le travail de sortie, le gap électronique et le potentiel du film favorisant un transfert électronique de l'interface vers la surface. Les lacunes activent ainsi la réduction du dioxygène et peuvent donc favoriser la réaction cathodique de la corrosion. Parmi les lacunes dans le film d'oxyde, les lacunes à l'interface métal/oxyde sont à la fois parmi les plus stables et ont l'effet le plus marqué sur le travail de sortie électronique.

### **3. Etude de l'insertion de chlorure au sein du film passif**

#### **3.1 Modèles d'étude**

Dans cette partie, dans le but d'étudier l'initiation de la corrosion localisée, nous nous sommes attachés à décrire la stabilité et les propriétés d'un oxyde d'aluminium avec ou sans lacunes d'oxygène en milieu contenant des chlorures.

L'impact de l'adsorption des chlorures a ainsi été étudié sur la stabilité énergétique et les propriétés électroniques du film passif. Afin d'étudier l'influence des défauts sur l'adsorption des chlorures, plusieurs concentrations en surface ont été prises en considération pour les modèles avec ou sans lacunes. La réaction en surface prise en compte est :



Ainsi on considère que dans une solution aqueuse, un  $\text{OH}^-$  de surface est substitué par un  $\text{Cl}^-$ , la surface du film contenant 12OH (cellule unité). Nous avons donc construit des modèles où 1, 2 ou 3 chlorures substituent des  $\text{OH}^-$  de surface, comme cela est montré en Figure III-9a. Quand les modèles présentent une lacune d'oxygène, nous avons choisi de positionner les chlorures proches du défaut. Dans certains cas, quand la lacune est positionnée proche de la surface de l'oxyde, nous avons observé une diffusion spontanée du chlorure dans la lacune d'oxygène. C'est le cas de la lacune positionnée en surface et en présence de trois chlorures en surface sur la Figure III-9b. De plus, dans le cas où la lacune n'est pas positionnée proche de la surface, nous avons étudié l'insertion de  $\text{Cl}^-$  au sein du film, en positionnant le chlorure dans la lacune après substitution d'un  $\text{OH}^-$ , afin de simuler une diffusion de chlorure dans l'oxyde. La liste des modèles considérés est présentée en annexe I.

## 3.2 Propriétés des surfaces

### 3.2.1 Propriétés énergétiques et thermodynamiques

#### Méthodologie

Dans cette partie, nous allons étudier la stabilité énergétique des modèles contenant des chlorures dans le film. La méthode employée dans cette partie est identique à l'étude de Bouzoubaa et al<sup>270</sup> sur l'oxyde de nickel. Pour les différents modèles, les énergies de substitution ou d'insertion ( $\Delta E_{\text{subst/insert}}$ ) d'un hydroxyle de surface par un halogénure chlorure ont été calculées en considérant la réaction et l'énergie de la réaction suivante :



$$\Delta E_{\text{subst/insert}} = \frac{E(\text{Al}_2\text{O}_3\text{-(OH)}_{12-n}\text{-Cl}_n) - E(\text{Al}_2\text{O}_3\text{-(OH)}_{12}) - nE(\text{HCl}) + nE(\text{H}_2\text{O})}{n} \quad (\text{III-6})$$

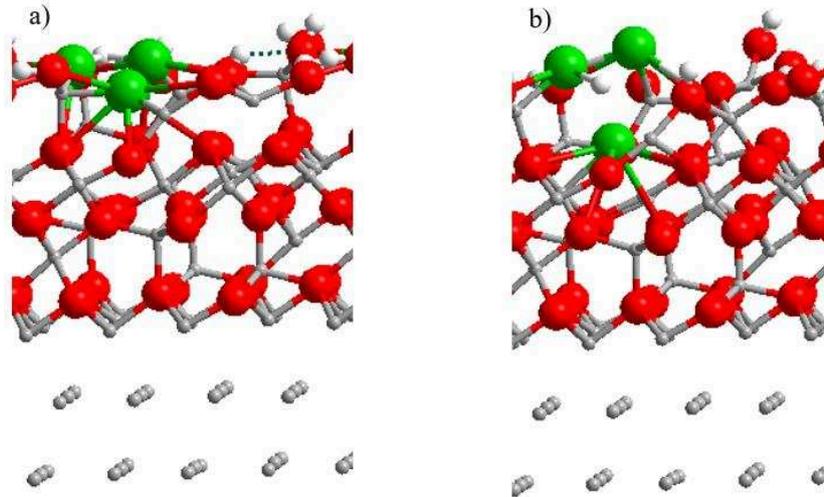


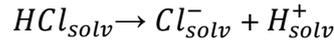
Figure III-9 : Modèle d'étude de l'adsorption des chlorures pour le cas où la lacune est en surface a) avant optimisation (chlorures en surface) b) après optimisation (2 chlorures en surface et un dans la lacune de surface).

Dans cette équation,  $E(\text{Al}_2\text{O}_3-(\text{OH})_{12-n}\text{-Cl}_n)$  et  $E(\text{Al}_2\text{O}_3-(\text{OH})_{12})$  représentent respectivement les énergies électroniques totales de la surface  $\text{Al}_2\text{O}_3$  avec et sans chlorure obtenues après optimisation.  $E(\text{HCl})$  et  $E(\text{H}_2\text{O})$  sont les énergies électroniques totales de HCl et  $\text{H}_2\text{O}$  obtenues après optimisation des molécules isolées. Enfin  $n$  représente le nombre d'atome Cl dans le slab. Dans cette étude  $n$  est compris entre 0 et 3. En utilisant cette équation, une valeur négative de l'énergie indique un processus exothermique. Avec ces énergies et moyennant les approximations décrites en première partie de ce chapitre, nous pouvons estimer l'énergie libre de la substitution de  $\text{OH}^-$  par un  $\text{Cl}^-$  ou de l'insertion de  $\text{Cl}^-$  dans le slab en présence de solvant et en considérant l'équation suivante :

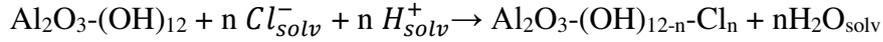


$$\Delta G_{\text{subst/insert}} = \frac{E(\text{Al}_2\text{O}_3-(\text{OH})_{12-n}\text{-Cl}_n) - E(\text{Al}_2\text{O}_3-(\text{OH})_{12}) - nG(\text{HCl}) + nG(\text{H}_2\text{O})}{n} \quad (\text{III-7})$$

Où  $G(\text{HCl}) = E_{\text{vasp}}(\text{HCl}) + \Delta G_{\text{solv}}(\text{HCl})$  et  $G(\text{H}_2\text{O}) = E_{\text{vasp}}(\text{H}_2\text{O}) + \Delta G_{\text{solv}}(\text{H}_2\text{O})$ .  $G(\text{HCl})$  et  $G(\text{H}_2\text{O})$  sont les énergies libres de HCl et  $\text{H}_2\text{O}$  incluant l'énergie libre de solvation dans des conditions standards.  $E_{\text{vasp}}(\text{HCl})$  et  $E_{\text{vasp}}(\text{H}_2\text{O})$  sont les énergies électroniques des molécules calculées avec le code VASP.  $\Delta G_{\text{solv}}(\text{HCl})$  et  $\Delta G_{\text{solv}}(\text{H}_2\text{O})$  sont les énergies libres de solvation des molécules calculées avec le code Gaussian. Les énergies sont issues des références<sup>270,274</sup>. La solvation de la molécule HCl est dissociative dans un large domaine de concentration. On considère donc l'équation :



La réaction totale et l'énergie libre de la réaction sont :



$$\begin{aligned} \Delta G_{\text{subst/insert}} &= \frac{E(Al_2O_3-(OH)_{12-n}-Cl_n) - E(Al_2O_3-(OH)_{12}) - nG(HCl) + nG(H_2O)}{n} \\ &\quad - G(Cl_{solv}^-) - G(H_{solv}^+) \\ &= \Delta E_{\text{subst/insert}} - G_{\text{solv}}(HCl) + G_{\text{solv}}(H_2O) - \overbrace{RT \ln a_{H_2O}}^{=0} - G(Cl_{solv}^-) \\ &\quad - G(H_{solv}^+) \\ &= \Delta E_{\text{subst/insert}} + G_{\text{solv}}(H_2O) - \Delta G_{\text{solv-diss}}(HCl) \end{aligned} \quad (\text{III-8})$$

Où  $\Delta G_{\text{solv-diss}}(HCl)$  est l'énergie libre de solvation dissociative de HCl. Cette équation exprime simplement que, dans des conditions standards, l'énergie libre de substitution ou d'insertion de  $Cl^-$  à la surface d'un oxyde d'aluminium est la somme des énergies électroniques de substitution/insertion, plus l'énergie libre de solvation de l'eau moins l'énergie libre de la solvation dissociative de HCl. Si on prend en compte l'activité des espèces  $Cl^-$  et  $H^+$  solvatées en solution, avec  $C_{Cl}$  la concentration de l'espèce  $Cl^-$  en solution, on obtient:

$$\Delta G_{\text{subst/insert}} = \Delta E_{\text{subst/insert}} + G_{\text{solv}}(H_2O) - \Delta G_{\text{solv-diss}}(HCl) - 2,303pH - RT \ln C_{Cl} \quad (\text{III-9})$$

Comme nous considérons des surfaces et des interfaces, l'énergie interfaciale de Gibbs ou l'énergie libre par surface, peut être calculée par :

$$\Delta \Gamma_{\text{subst/insert}} = \theta \Delta g_{\text{subst/insert}} \quad (\text{III-10})$$

Où  $\theta$  est la densité d'atomes adsorbés ou insérés en molécule/m<sup>2</sup> et  $\Delta g_{\text{subst/insert}}$  est l'énergie de substitution/insertion exprimée en J/molécule. Si on prend en compte les changements d'unité alors  $g_{\text{subst/insert}}$  est obtenu à partir de  $G_{\text{subst/insert}}^{\circ}$  (en kJ/mol) avec l'équation :

$$g_{\text{subst/insert}} = 1000 \frac{G_{\text{subst/insert}}^{\circ}}{Na}$$

Avec  $Na$  le nombre d'Avogadro.

## Résultats énergétiques

Dans cette partie, nous allons étudier les énergies de substitution et d'insertion (le cas échéant) des chlorures au sein du film passif grâce à l'équation ( III-6 ). Nous avons étudié ici la possibilité de substituer un ou plusieurs OH de surface liés à un aluminium de surface, par des chlorures. La première question sous-jacente à cette étude était d'étudier la formation de complexes Al-Cl<sub>n</sub> de surface, qui pourraient engendrer un affaiblissement des liaisons Al-O entre l'Al et les O de la couche d'oxyde sous l'aluminium de surface. La deuxième était de comprendre si une accumulation locale de Cl et de lacunes pouvaient avoir un rôle néfaste sur les propriétés de résistance à la corrosion. Le Tableau III-6 reporte les énergies de substitution des OH par Cl dans les différents modèles étudiés (sans et avec différentes concentrations et localisations de lacunes). On observe que la substitution d'OH par Cl est toujours exothermique (quoique très faiblement pour 2 et 3 Cl sur un film sans défaut). En présence de lacunes, l'énergie de substitution varie assez peu avec le nombre d'OH substitués et le nombre de lacunes dans le film, se situant entre -0,15 et -0,25 eV par OH substitué. Cependant, comme nous le verrons par la suite, l'effet cumulatif de l'adsorption des Cl peut être marquant (voir partie thermodynamique).

Tableau III-6 : Energies de substitution des OH par Cl dans les différents modèles étudiés.

Nombre de lacunes	Localisation des lacunes	Energie de substitution d'OH par Cl (eV)		
		1OH	2OH	3OH
0	-	-0,15	-0,11/2=-0,05	-0,15/3=-0,05
1	Surface	-0,25	-0,5/2=-0,25	-0,55/3=-0,18
1	Interface	-0,14	-0,24/2=-0,12	-0,3/3=-0,1
3	Ligne	-0,20	-0,4/2=-0,2	-0,6/3=-0,2

Nous avons étudié l'insertion des chlorures pour un film sans défaut et avec les lacunes d'interface, de surface et la ligne de lacunes. Tout d'abord, il est intéressant de noter que pour les modèles qui présentent une lacune de surface (ligne de lacune et lacune de surface), nous avons observé des diffusions spontanées (sans barrière d'énergie) des chlorures vers la lacune. **Dans le cas de la lacune de surface, une diffusion spontanée a lieu quand 3 chlorures ont substitué des OH de surface (voir Figure III-9) tandis que pour la ligne de lacune l'insertion spontanée du chlorure a lieu dès qu'un chlorure substitue un OH. Le nombre de lacunes dans le film d'oxyde semble donc jouer un rôle dans l'insertion des chlorures.**

Dans un premier temps, nous allons comparer les énergies pour l'insertion d'un chlorure dans le film d'oxyde en fonction des différentes lacunes. Le mécanisme de réaction envisagé est donc : substitution d'un OH de surface puis insertion dans le film d'oxyde sauf dans le cas de la substitution d'un oxygène sous la surface pour le film sans défaut (dans ce cas  $E(\text{H}_2\text{O})$  correspond donc à  $E(\text{HO})$ ). Il est important de noter que la référence énergétique  $E(\text{Al}_2\text{O}_3-(\text{OH})_{12})$  dans l'équation ( III-6 ) est la référence du modèle initial avant substitution. Ainsi pour l'étude de l'insertion des chlorures dans le modèle correspondant à la ligne de lacune, la référence correspond au modèle avec la ligne de lacune tandis que dans l'étude de l'insertion sur un film sans défaut, la référence énergétique correspond au film sans défaut. Les résultats sont présentés dans la Figure III-10.

La Figure III-10 montre les énergies de substitution/insertion pour tous les modèles, avec et sans lacunes, en fonction de la position du chlorure au sein du film d'oxyde. On observe ainsi pour tous les modèles que la présence d'un chlorure en surface (en substitution d'un OH) est énergétiquement favorisée ou athermique. Par ailleurs, la substitution d'un OH de surface par un chlorure ne modifie pas la structure du film d'oxyde. Dans tous les cas, le chlorure est stabilisé légèrement au-dessus du plan d'OH pour des raisons stériques. Le chlore ayant un rayon atomique plus important que l'oxygène, celui-ci se stabilise à une distance de 2,2Å de l'aluminium contre 1,7Å pour l'oxygène. Le nombre de lacunes dans le modèle n'influence pas significativement la substitution des OH de surface.

Au sein de l'oxyde, **on observe que la diffusion d'un chlorure dans une lacune de surface (juste sous le plan OH de surface) est exothermique que ce soit pour le cas d'une lacune ou de trois lacunes et qu'elle est spontanée dans le cas de trois lacunes** (indiqué par une flèche sur la figure). L'augmentation du nombre de lacunes n'influence pas l'énergie de substitution d'une lacune par un chlorure, qui vaut environ -1,3eV. On observe également que pour le film sans défaut la substitution d'un oxygène par un chlorure dans le plan juste sous la surface est endothermique de 4,8eV. La présence de lacune en surface favorise donc l'insertion du chlorure dans la lacune de surface.

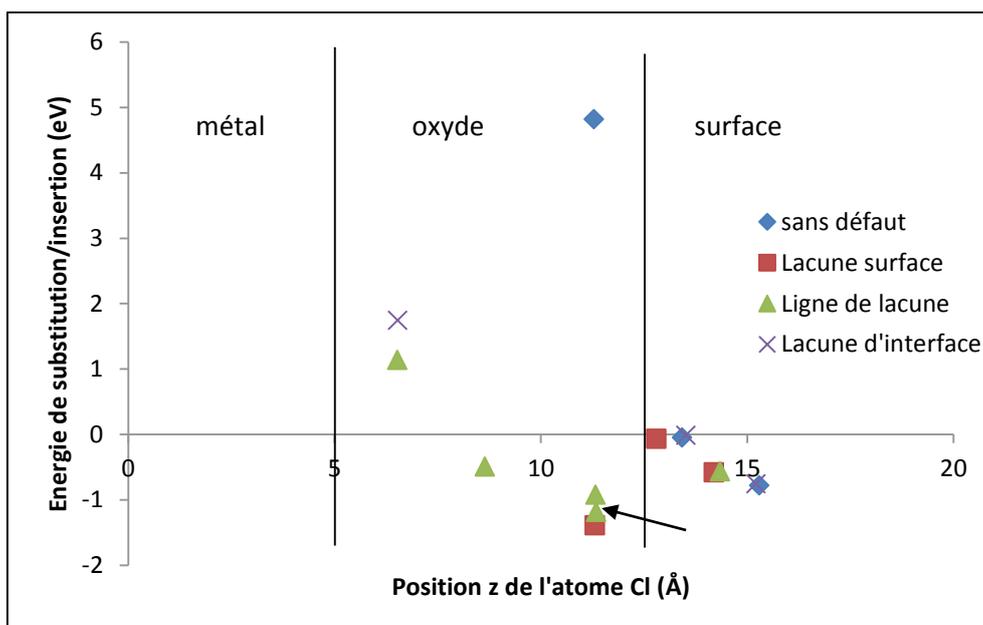


Figure III-10 : Energie de substitution/insertion pour un chlorure en fonction de sa position dans la cellule et pour tous les modèles considérés. Dans la zone « surface », le Cl substitue un OH de surface ; dans la zone « oxyde », le Cl vient en substitution d'une lacune de surface, dans l'oxyde ou à l'interface métal/oxyde. Dans toutes les configurations considérées ici, il y a un seul Cl dans la cellule. La flèche indique les cas pour lesquels la diffusion du chlorure est spontanée dans la lacune.

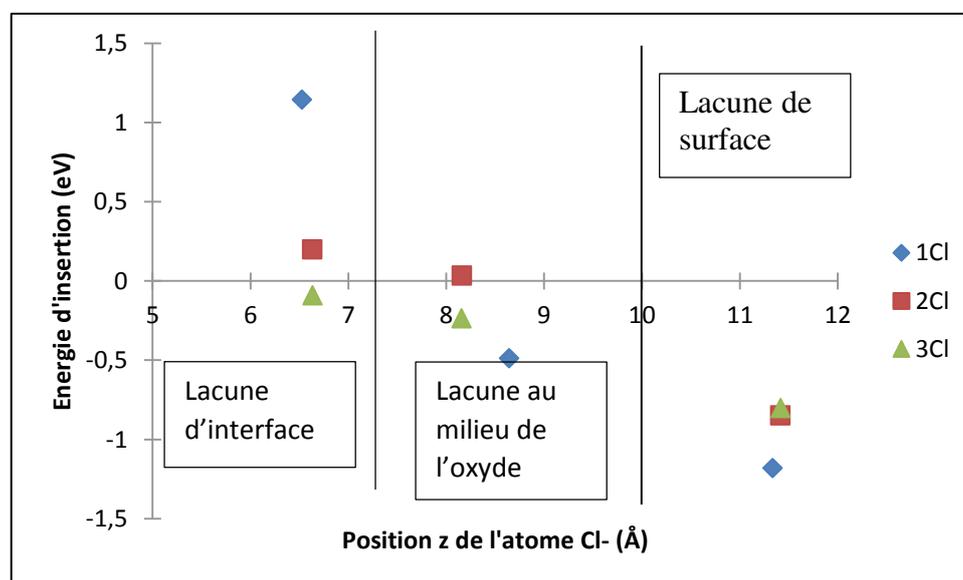


Figure III-11 : Diffusion d'un chlorure au sein d'une ligne de lacunes en fonction du nombre n de chlorures adsorbés en surface au départ ; après calcul, le nombre de Cl en surface est n-1.

La substitution d'une lacune dans le second plan d'oxygène est également favorisée pour le modèle de trois lacunes (ligne). On remarque néanmoins que la substitution de la lacune proche de l'interface métal/oxyde n'est plus exothermique. L'énergie de cette réaction vaut 1,1eV. Cependant, cette réaction est moins endothermique que l'insertion d'un chlorure dans une lacune d'interface quand le film d'oxyde ne présente pas d'autre lacune (1,8eV). Le nombre de lacunes joue donc un rôle dans la diffusion des chlorures jusqu'à l'interface métal/oxyde. **Plus le film d'oxyde possède de lacunes d'oxygène, plus l'insertion et la diffusion des chlorures est favorisée.** Nous allons maintenant étudier si le nombre de chlorures adsorbés en surface influe sur l'énergie de l'insertion et la diffusion des chlorures au sein du film d'oxyde. Pour cela, nous nous sommes placés dans le cas particulier de la ligne de lacunes.

La Figure III-11 montre l'énergie d'insertion des chlorures au sein de la ligne de lacune en fonction du nombre de chlorures de surface. Le mécanisme de réaction envisagé est donc : substitution d'un ou plusieurs OH de surface puis insertion dans le film d'oxyde d'un seul Cl<sup>-</sup> en substitution d'une lacune. Dans le cas de la substitution de 3 OH par des chlorures en surface, deux restent en surface et on force la diffusion du dernier chlorure au sein du film. On observe donc que pour toutes les concentrations de chlorure, la diffusion vers la lacune de surface est exothermique et on obtient les ordres de stabilité suivants : Cl-surface > Cl-oxyde > Cl-interface. La diffusion d'un chlorure proche de la surface est donc toujours favorisée, mais il est coûteux d'insérer le Cl de la lacune de surface plus profondément dans une lacune du film d'oxyde. Cependant, dans le cas de la diffusion dans le plan sous-jacent (au milieu de l'oxyde), on remarque que la réaction est également favorisée ou athermique (par rapport à la situation initiale des Cl en substitution des OH) pour toutes les concentrations. Enfin, l'insertion du chlorure dans la lacune d'interface montre de grandes variations des énergies avec le nombre de chlorures adsorbés en substitution des OH à la surface. On observe que plus il y a de chlorures en surface, plus l'insertion du chlorure proche de l'interface est favorisée. Les énergies sont donc de -0,1eV, 0,2eV et 1,1eV pour respectivement 3, 2 et 1 chlorure dans la cellule. **Le nombre de chlorures en surface joue donc un rôle dans l'insertion des chlorures au sein du film d'oxyde.** Les tendances observées s'expliquent simplement ainsi : lorsqu'un seul Cl est présent en substitution d'OH en surface, il n'y a pas de charge négative de surface et le champ dans l'oxyde est contraire à la diffusion du Cl vers l'interface, d'où un bilan énergétique positif. Lorsque le nombre de Cl adsorbés augmente, le champ électrique est moins répulsif pour la diffusion des Cl, et la répulsion stérique de surface rend l'insertion dans la lacune plus favorable.

Les résultats précédents concernent la substitution des lacunes par un Cl, mais des calculs complémentaires ont été réalisés en insérant deux Cl en substitution de lacunes. Dans le cas de 3 chlorures adsorbés, la diffusion de 2 chlorures dans les lacunes de surface et du milieu est exothermique (-0,26eV) tandis que dans les lacunes du milieu et d'interface, la réaction est endothermique (0,55eV). Il apparaît également que la diffusion dans la lacune d'interface est favorisée quand un chlorure est présent dans la lacune de surface (-0,1eV). De plus, on observe que la triple diffusion dans les lacunes est moins endothermique (0,29eV) que la double diffusion dans les lacunes d'interface et du milieu de l'oxyde. Ces résultats suggèrent donc qu'il est plus favorable d'insérer un chlorure proche de l'interface métal/oxyde quand la lacune de surface est occupée.

Enfin, dans certains cas, en plus de l'insertion du chlorure il y a eu reconstruction de la surface comme dans le cas où deux chlorures sont adsorbés sur le modèle de la lacune de surface. On observe qu'un complexe  $\text{AlCl}(\text{OH})_2$  apparaît en surface (voir Figure III-12). Cependant, l'étude dynamique avec une montée en température à 300K n'a pas montré de détachement du complexe, il reste lié à la surface. L'étude énergétique de la désorption forcée du complexe de la surface montre que cette réaction est endothermique de 0,2eV. Cette valeur assez faible (de l'ordre d'une liaison hydrogène) suggère la possibilité de dissolution de complexes  $\text{Al-Cl}_3$  en présence de solvant.

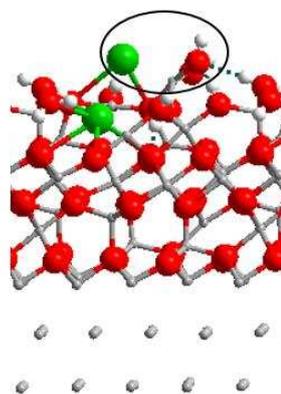


Figure III-12 : Modèle de deux chlorures sur la surface contenant une lacune de surface avec un complexe  $\text{AlCl}(\text{OH})_2$  se désorbant en surface.

Nous avons donc mis en évidence que les lacunes peuvent promouvoir l'insertion de chlorures au sein du film d'oxyde et que l'augmentation du nombre de chlorures à la surface favorise l'insertion des chlorures près de l'interface métal/oxyde. Nous allons maintenant compléter cette étude de l'adsorption des chlorures d'un point de vue thermodynamique.

### Résultats thermodynamiques

A l'aide des équations ( III-9 ) et ( III-10 ), une étude de l'adsorption des chlorures en surface de l'oxyde en fonction de la concentration de surface a été réalisée pour tous les modèles à pH 7 (chaque modèle possède 12 OH de surface). L'énergie interfaciale de Gibbs ou l'énergie libre par unité de surface qui rend compte de l'équilibre chimique des réactions à pression et température constantes (exprimé ici en  $\text{m}^2$ ), est reporté par rapport à la concentration de chlorures dans le milieu. Les résultats pour les différents modèles d'étude sont présentés dans la Figure III-13 en fonction du nombre de chlorures adsorbés sur un site de surface (1, 2 ou 3). Le but de cette étude est de définir si la réaction d'adsorption des chlorures par substitution des OH de surfaces est thermodynamiquement favorisée. Sur cette figure, si l'énergie est positive alors le processus de la réaction est endothermique, au contraire si l'énergie interfaciale de Gibbs est négative alors le processus est exothermique. La concentration de surface en Cl sur un site (0,1,2 ou saturation) en fonction de la concentration en chlorures dans la solution est donnée par l'enveloppe inférieure des droites reportées.

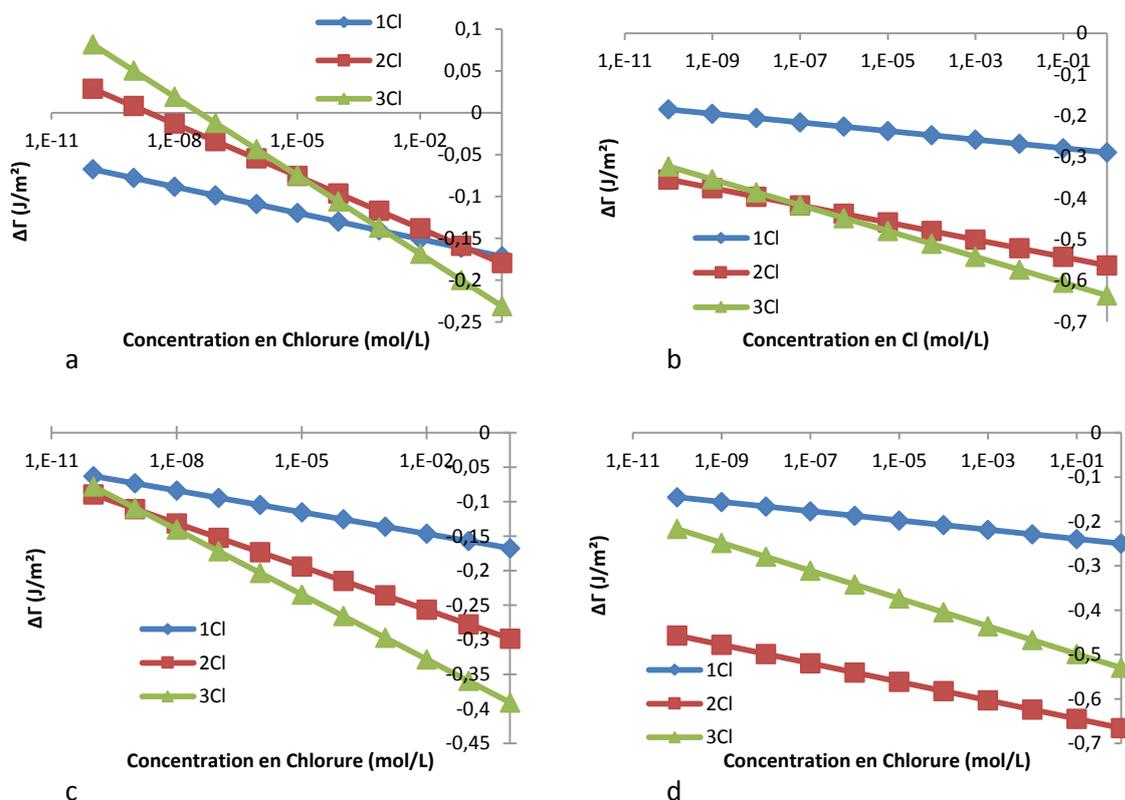


Figure III-13 : Etude thermodynamique de l'énergie interfaciale de Gibbs en fonction de la concentration de chlorures dans le milieu et du nombre de chlorures adsorbés sur un site de surface dans le cas a) film sans défaut b) film avec une lacune de surface c) film avec une lacune d'interface d) film avec une ligne de lacunes.

Les courbes de la Figure III-13 montrent que pour tous les systèmes envisagés, l'adsorption de Cl est favorisée, car l'enveloppe des droites ne contient jamais la ligne de base (qui est la surface non recouverte de Cl) ; la réaction d'adsorption des chlorures en surface est donc toujours favorisée. De plus, la substitution d'OH par Cl à la surface du film avec des lacunes d'oxygènes est thermodynamiquement favorable par rapport à l'adsorption sur le film sans défaut. On observe que pour le film sans défaut (Figure III-13a) la concentration maximale de chlorure en surface est de 1Cl sur le site pour quasi toute la gamme de concentration étudiée. A des concentrations inférieures à  $10^{-8}$ M, l'adsorption de deux chlorures ou plus sur le site de la surface est thermodynamiquement défavorisée.

Dans le cas du film contenant une lacune de surface (Figure III-13b), l'adsorption de 1, 2 ou 3Cl en surface est thermodynamiquement favorisée quelle que soit la concentration en chlorures dans le milieu. Cependant, à une concentration inférieure à  $10^{-8}$ M dans le milieu, la concentration maximale de chlorure en surface est de 2Cl sur le site d'adsorption tandis qu'à des concentrations supérieures la concentration surfacique équivaut au site d'adsorption saturé.

Dans le cas où la lacune est située à l'interface métal/oxyde (Figure III-13c), les calculs prédisent qu'une substitution de 2 OH du site est thermodynamiquement favorisée pour des concentrations en solution inférieures à  $10^{-9}$ M. Puis pour des concentrations en solution supérieures, la concentration surfacique en chlorure sur le site la plus favorisée est de 3Cl, correspondant à la saturation du site en Cl.

Finalement, dans le cas d'une ligne de lacune (Figure III-13d), on observe que la concentration maximale de chlorure en surface est de 2Cl sur le site pour toutes les concentrations étudiées.

Les calculs prédisent donc que pour  $Cl > 10^{-7}$ M en solution, la concentration maximale de chlorure en surface sur le film sans défaut est de 1Cl, alors qu'une concentration surfacique de 2Cl et 1OH est atteinte en présence de trois lacunes d'oxygènes et que le site de surface est saturé en Cl en présence d'une lacune de surface ou d'interface. La substitution de OH par Cl à la surface du film avec des lacunes d'oxygène est donc thermodynamiquement favorable par rapport à l'adsorption sur le film sans défaut. Cependant, l'augmentation du nombre de lacune dans le film n'a pas d'influence sur la concentration maximale de chlorures sur le site (une concentration maximale étant atteinte pour une lacune et non trois lacunes).

Nous avons donc mis en évidence dans cette partie que l'adsorption de chlorure à la surface est favorisée par les lacunes d'oxygène. De plus, les lacunes peuvent promouvoir l'insertion spontanée de chlorures au sein du film d'oxyde et l'augmentation du nombre de chlorures à la surface favorise la pénétration des chlorures proche de l'interface métal/oxyde.

### 3.2.2 Propriétés électroniques

Dans cette partie, nous allons étudier les propriétés électroniques du film passif après adsorption ou insertion de chlorures. Le travail de sortie des électrons, le potentiel aux bornes de l'oxyde et le gap électronique ont été analysés pour tous les modèles. Les différentes grandeurs sont reportées dans le Tableau III-7. Chaque grandeur est rapportée à la différence avec le modèle sans chlorure. Ainsi le travail de sortie des électrons reporté correspond à la différence  $\Delta\phi$  du travail de sortie avec et sans chlorure, de même pour le gap électronique et le potentiel. De plus, les valeurs reportées sont des moyennes, quand plusieurs modèles sont disponibles. Ainsi  $\Delta\phi$  en surface correspond à la valeur moyenne pour les modèles contenant 1, 2 ou 3 chlorures en surface. Enfin, une distinction a été faite selon que les chlorures sont adsorbés en surface ou insérés dans la lacune. En effet, un comportement différent est observé en fonction de la position du chlorure. L'adsorption et l'insertion de chlorure sont deux événements différents et ils n'ont pas le même impact sur les propriétés du film. Chaque cas est donc étudié séparément.

#### Cas de l'adsorption des chlorures en substitution d'OH de surface

Dans un premier temps, nous nous sommes intéressés aux modèles dont les chlorures se sont stabilisés en surface et n'ont pas pénétré le film d'oxyde. On observe dans le Tableau III-7 pour tous les modèles que **l'adsorption des chlorures en surface entraîne l'augmentation du travail de sortie des électrons** (les valeurs exactes sont reportées dans l'annexe I). De plus, l'augmentation est linéairement reliée au nombre de chlorures adsorbés. Par exemple, pour le modèle sans défaut, le travail de sortie des électrons vaut 5,32eV, 5,58eV et 5,81eV pour respectivement 1, 2 et 3 chlorures. De même, pour le modèle contenant une lacune d'interface, le travail de sortie vaut 4,27eV, 4,45eV et 4,64eV (respectivement 1, 2 et 3 Cl). Plus on augmente le nombre de chlorure à la surface, plus il est difficile d'extraire un électron. Ce résultat est connu de la littérature<sup>277</sup>, en effet un adsorbat de plus forte électronégativité que la surface comme le chlore sur l'aluminium tend à augmenter le travail de sortie des électrons.

Tableau III-7 : Tableau des variations des propriétés électroniques moyennes (i.e. pour toutes les concentrations de Cl) du film d'oxyde par rapport au modèle d'étude sans chlorures en fonction de la position des chlorures. Les valeurs de chaque propriété sans chlorure sont reportées dans le Tableau III-5. Sans indication complémentaire, le Cl est localisé en substitution de la lacune concernée.

Propriétés	Position des chlorures	Modèle d'étude			
		Sans défaut	Lacune de surface	Lacune d'interface	Ligne de lacunes (*moyenne sur les 3 positions)
Variation du travail de sortie $\Delta\phi$ (eV)	Substitution OH	0,4	0,2	0,5	0,2
	Oxyde	-0,6	-0,8	-0,8	-0,5*
Variation du potentiel $\Delta V$ (V)	Substitution OH	0,3	0	1,5	0
	Oxyde	-0,6	-0,6	0,6	-0,2*
Variation du gap électronique $\Delta$ (eV)	Substitution OH	0,2	0,3	1,6	0,6
	Oxyde	-0,2	0,1	1,5	1,0*

En outre, on observe également que l'adsorption des chlorures induit une augmentation du potentiel à travers le film d'oxyde. De la même manière que pour le travail de sortie, cette augmentation est linéairement reliée au nombre de chlorures. L'adsorption de 1, 2 ou 3 chlorures entraîne un potentiel de 3,17V, 3,47V et 3,81V pour le film sans défaut ou 1,60V, 1,74V et 1,85V pour le film contenant une lacune d'interface, respectivement. **L'adsorption d'une charge négative à l'extrême surface de l'oxyde induit donc une augmentation du potentiel entre la surface et l'interface métal/oxyde.**

Enfin, l'étude du gap électronique montre la même tendance. **L'adsorption de chlorures induit une augmentation du gap électronique et cette augmentation est corrélée au nombre de chlorures.** Le gap électronique, pour respectivement 1 et 3Cl en surface, vaut 4,43eV et 4,55eV dans le cas du film sans défaut et 4,24eV et 4,41eV dans le cas d'une lacune d'interface.

Nous avons donc mis en évidence que l'adsorption des chlorures en surface induit un changement des propriétés électroniques du film d'oxyde. De plus, le travail de sortie des électrons, le potentiel et le gap électronique sont linéairement reliés (voir Figure III-14). L'augmentation de l'une des grandeurs est corrélée à l'augmentation des deux autres. Notons que dans le cas de la reconstruction de la surface, on obtient des propriétés différentes comme dans le cas de deux chlorures sur la lacune de surface. On observe que le travail de sortie chute de 1eV par rapport à la surface sans chlorure, le potentiel de 1V et le gap de 0,2eV. La reconstruction de la surface induit donc une diminution des trois grandeurs étudiées. Cependant, ces propriétés sont aussi linéairement reliées entre elles et également reportées sur la Figure III-14.

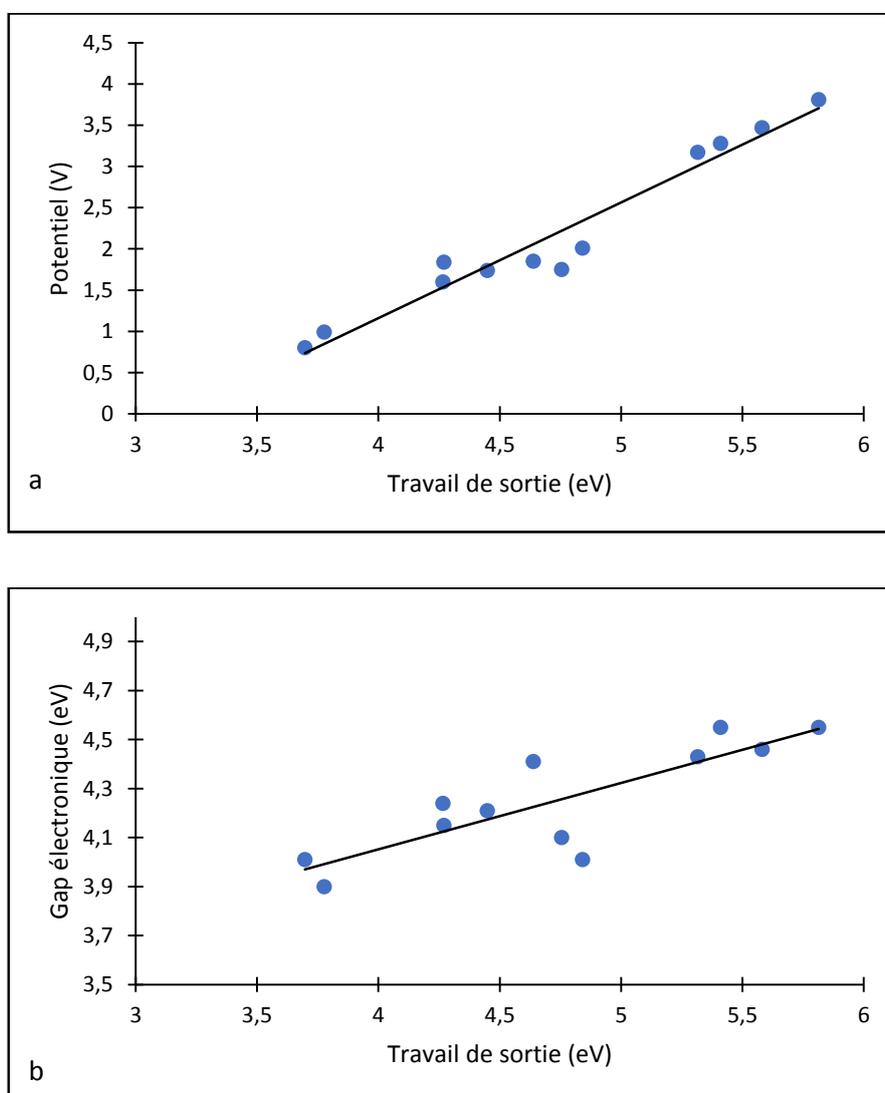


Figure III-14 : Relation linéaire des propriétés électroniques du film d'oxyde lors de l'adsorption de chlorures a) Potentiels aux bornes du film en fonction du travail de sortie b) Gap électronique en fonction du travail de sortie.

### **Cas de l'insertion des chlorures**

Dans un second temps, nous nous sommes intéressés aux modèles où les chlorures pénètrent le film d'oxyde et sont stabilisés dans les lacunes. On observe dans le Tableau III-7 pour tous les modèles que **l'insertion des chlorures entraîne la diminution du travail de sortie des électrons par rapport à la même surface sans chlorure**. Ainsi, l'insertion d'un chlorure dans le film d'oxyde induit la diminution du travail de sortie d'environ 0,6eV si le Cl est situé à la surface (en moyenne sur les films sans défaut, lacune de surface et ligne de lacunes) et de 0,8eV si le Cl est situé à l'interface métal/oxyde (cas de Cl substituant la lacune d'interface et cas de la diffusion d'un chlorure dans une ligne de lacune). La pénétration plus en profondeur des chlorures semble donc diminuer d'autant plus le travail de sortie des électrons. Cependant, l'augmentation des chlorures en surface n'ayant pas pénétré le film d'oxyde entraîne la ré-augmentation du travail de sortie. On observe donc pour une ligne de lacune dont un chlorure est inséré dans le film d'oxyde et deux autres sont localisés en surface que  $\Delta\phi = 0$ .

On remarque également dans le Tableau III-7 que **la diminution du travail de sortie s'accompagne de la diminution du potentiel à travers le film d'oxyde** sauf dans le cas de la lacune d'interface. Cette différence peut être due au fait que le chlorure se stabilise dans la lacune et donc le film d'oxyde retrouve une partie de la charge qui lui manquait. Tout se passe comme si le chlorure « guérissait » la lacune du point de vue de sa charge.

Enfin, les résultats indiquent que **la pénétration de chlorures au sein du film induit une augmentation du gap électronique** sauf dans le cas du film sans défauts. Ce résultat peut s'expliquer par le fait que les aluminiums sont plus oxydés en présence de Cl dans les lacunes que juste en présence de lacunes. Un gap apparaît donc. Dans le cas du film sans défaut, le phénomène est contraire au précédent : la charge de Cl étant différente de la charge de O, les aluminiums sont moins oxydés. De plus, on observe que plus le chlorure pénètre profondément dans le film d'oxyde plus la différence avec le film sans chlorure est importante : de +1eV pour le chlorure situé dans la lacune de surface du modèle contenant une ligne de lacunes à +1,3eV quand le chlorure atteint la lacune d'interface. Le gap suit donc une tendance contraire au travail de sortie et au potentiel aux bornes du film.

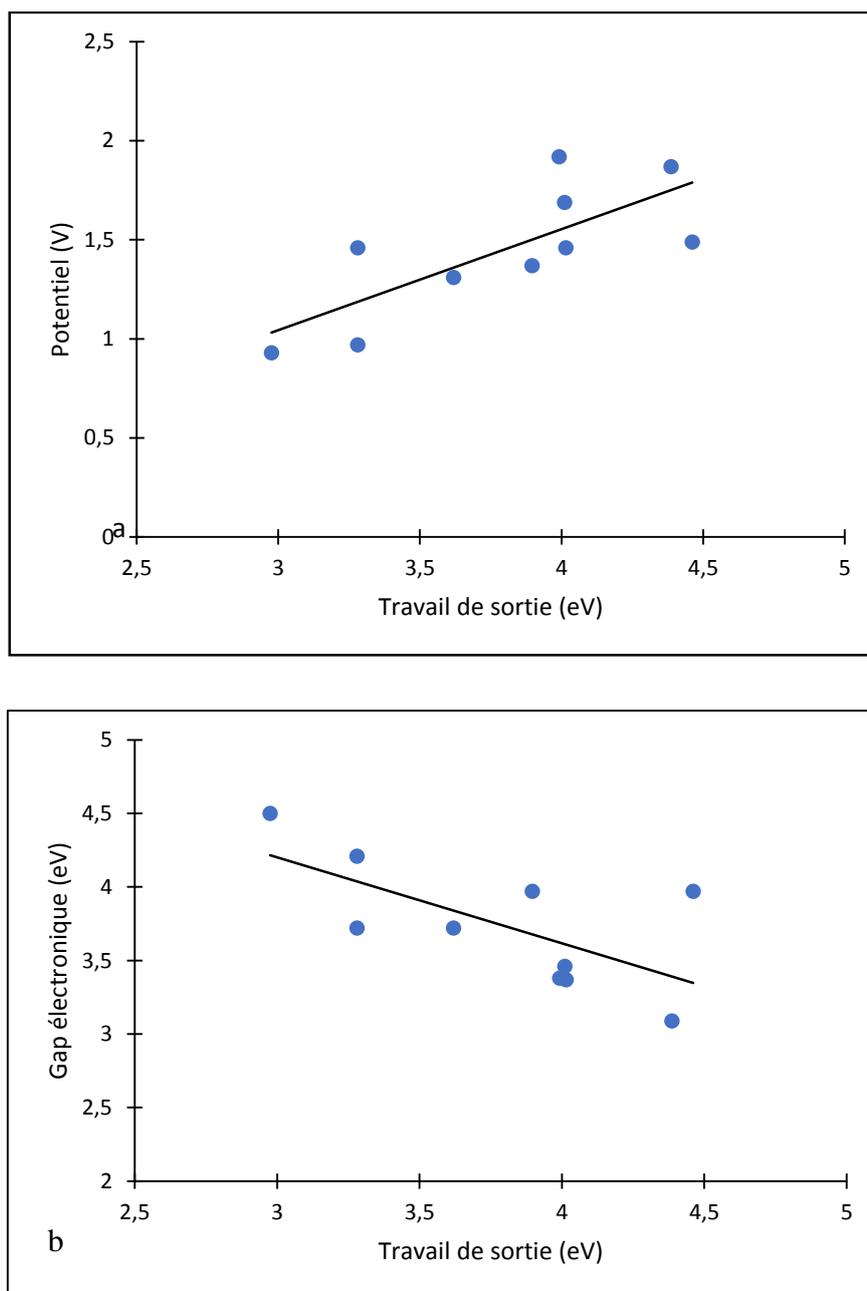


Figure III-15 : Relation linéaire des propriétés électroniques du film d'oxyde lors de la pénétration de chlorures a) Potentiel en fonction du travail de sortie b) Gap électronique en fonction du travail de sortie.

La pénétration des chlorures au sein du film d'oxyde induit donc une diminution du travail de sortie et du potentiel aux bornes du film mais une augmentation du gap électronique. Ce résultat est contre intuitif. Notons qu'il est bien connu que les chlorures ont un effet néfaste sur la résistance à la corrosion dans la littérature, ce résultat suggère donc que la mesure du gap ne peut pas être utilisée comme descripteur de la résistance à la corrosion. Cependant, pour tous les modèles, ces trois propriétés sont tout de même reliées linéairement (voir Figure III-15).

Nous avons mis en évidence dans cette partie que la pénétration des chlorures au sein du film d'oxyde engendre une diminution du travail de sortie des électrons (un transfert électronique vers la surface est favorisé) et du potentiel aux bornes du film. Le potentiel calculé ici favorise la diffusion des cations vers la surface et des anions vers l'interface. La pénétration des chlorures dans le film diminue donc la migration des ions car le film d'oxyde retrouve une partie de la charge qui lui manquait. Ce résultat peut être corrélé à plusieurs études qui ont montré une augmentation de la résistance du film d'oxyde avant le potentiel de piqûre<sup>278</sup>. Les auteurs ont proposé que l'incorporation de chlorure engendre la diminution du nombre de sites vacants (lacunes d'oxygène) et réduit ainsi leur transport au sein du film ce qui conduit donc à une conductivité plus basse (résistivité plus élevée) du film d'oxyde<sup>278</sup> qui inhiberait la dissolution anodique. L'incorporation de chlorure provoque donc l'augmentation de la résistance électronique du film d'oxyde<sup>279,280</sup>.

Afin de vérifier la cohérence de tous les résultats de ce chapitre, la Figure III-16 montre la relation entre le travail de sortie des électrons et le potentiel pour tous les modèles : sans défaut, en présence de lacune, en présence de chlorures adsorbés et de chlorures insérés dans le film d'oxyde. Il est intéressant de noter que la majorité des modèles réactifs vis-à-vis de la corrosion (réaction jusqu'à  $H_2O_2$ , pénétration de Cl dans le film d'oxyde, reconstruction de surface) se situe à des valeurs du travail de sortie plus faibles que celui de l'aluminium métallique tandis que les modèles moins réactifs ont un travail de sortie majoritairement plus élevé. De plus, lors de l'insertion de chlorures et/ou de la reconstruction du film d'oxyde, on observe que l'on s'éloigne de la relation de linéarité mise en évidence précédemment (étude sur les lacunes seules) entre le potentiel et le travail de sortie, reporté sur la figure par la ligne noire (i.e. pente de la droite différente). Le potentiel ne diminue donc pas autant que le travail de sortie. Cette différence s'explique par le fait que l'insertion de chlorure au sein de l'oxyde entraîne une reconstruction du film qui modifie la physique du film. L'incorporation de chlorure diminue ainsi le transport au sein de l'oxyde et de ce fait, la résistance électronique du film augmente. Ce résultat explique pourquoi d'un point de vue expérimental on observe que la résistance du film augmente avant le potentiel de piqûration<sup>278-280</sup>.

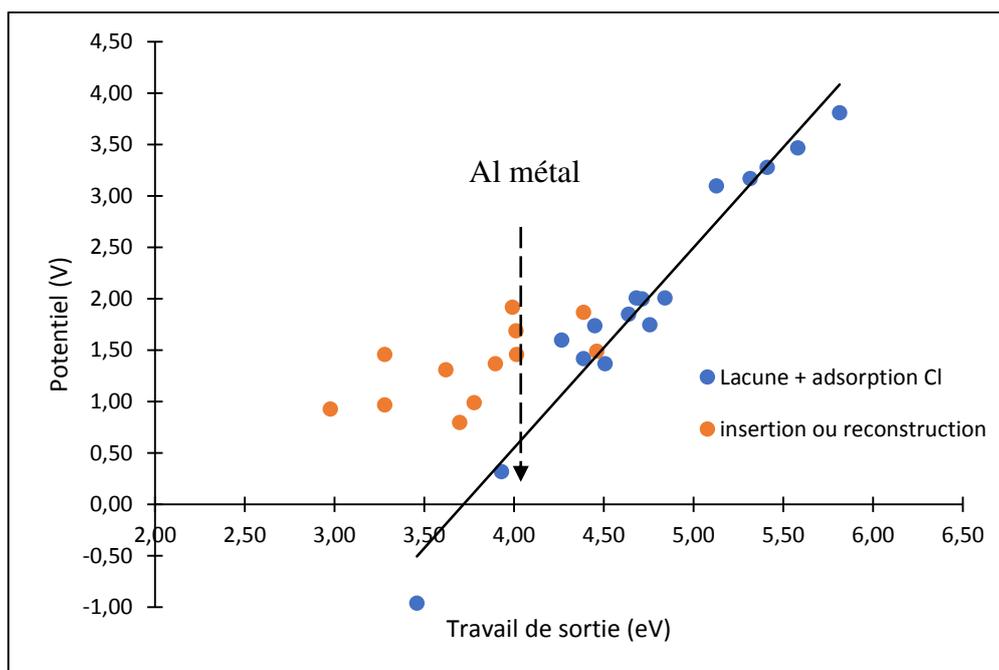


Figure III-16 : Relation entre le travail de sortie des électrons et le potentiel aux bornes du film pour tous les modèles.

#### 4. Conclusion

Dans ce chapitre, nous nous sommes attachés à décrire la stabilité et les propriétés d'un oxyde d'aluminium sur une surface d'aluminium lors de la création de lacunes d'oxygène au sein du film passif. Dans tous les cas, on observe que ce sont les atomes d'aluminium d'interface qui sont impactés par la présence des lacunes et non les atomes proches du défaut. Nous avons vu que les lacunes d'oxygène ont pour effet de diminuer le travail de sortie des électrons, le gap électronique et le potentiel du film, favorisant un transfert électronique de l'interface vers la surface et la diffusion des cations vers la surface. La localisation de la lacune joue un grand rôle sur les propriétés du film d'oxyde. Une lacune située à l'interface métal/oxyde a pour effet une forte chute du travail de sortie des électrons. La lacune active ainsi la réduction du dioxygène et peut donc initier la réaction cathodique de la corrosion jusqu'à la formation de  $H_2O_2$ . Cependant, la lacune a également pour effet de diminuer le potentiel aux bornes de l'oxyde car les atomes d'aluminium au sein du film sont moins oxydés. Le champ électrique est donc moins attractif en présence de lacune et la migration des ions diminue.

Dans le but d'étudier l'initiation de la corrosion localisée, nous nous sommes attachés à décrire la stabilité et les propriétés d'un oxyde d'aluminium avec ou sans lacunes d'oxygène en milieu contenant des chlorures. Nous avons mis en évidence que l'adsorption de chlorure à la surface est favorisée par les lacunes d'oxygène. De plus, les lacunes peuvent promouvoir l'insertion spontanée de chlorures au sein du film d'oxyde. L'augmentation du nombre de chlorures à la surface favorise la pénétration des chlorures près de l'interface métal/oxyde. Enfin, l'adsorption des chlorures à la surface de l'oxyde induit une augmentation du travail de sortie des électrons, du potentiel et du gap électronique tandis que la pénétration des chlorures diminue ces grandeurs électroniques. Les lacunes d'oxygène peuvent donc activer la corrosion localisée de l'aluminium par les chlorures en favorisant leurs insertions dans le film passif.

Enfin, une relation linéaire a été démontrée entre le travail de sortie des électrons et le potentiel à travers le film tant que le film d'oxyde n'est pas reconstruit. Cependant, le travail de sortie des électrons est la seule propriété électronique a diminué sensiblement lorsque les modèles sont réactifs vis-à-vis de la corrosion. Cette étude s'ajoute donc à plusieurs articles parus récemment qui indiquent que des changements dans le travail de sortie des électrons impliquent une modification des performances liées à la corrosion.

## Points clés du chapitre

- ✓ L'étude énergétique de lacunes au sein du film d'oxyde montre que la création de lacune est endothermique. Cependant une lacune à l'interface métal/oxyde est moins endothermique qu'une lacune de surface. De plus, l'énergie de création de lacunes diminue avec le nombre de lacunes.
- ✓ En présence de lacunes, ce sont toujours les aluminiums d'interface qui écrantent la charge et non les atomes proches du défaut.
- ✓ Les lacunes d'oxygène ont pour effet de diminuer le travail de sortie et le gap électronique favorisant un transfert électronique de l'interface vers la surface. Les lacunes activent ainsi la réduction du dioxygène et peuvent initier la réaction cathodique de la corrosion jusqu'à la formation de  $H_2O_2$ .
- ✓ L'adsorption de chlorures à la surface est favorisée par les lacunes d'oxygène.
- ✓ Les lacunes peuvent promouvoir l'insertion spontanée de chlorures au sein du film d'oxyde et l'augmentation du nombre de chlorures à la surface favorise la pénétration des chlorures proche de l'interface métal/oxyde.
- ✓ Plus le film d'oxyde possède de lacunes d'oxygène, plus l'insertion et la diffusion des chlorures est favorisée.
- ✓ L'adsorption des chlorures à la surface de l'oxyde induit une augmentation du travail de sortie des électrons, du potentiel aux bornes du film et du gap électronique de l'oxyde.
- ✓ La pénétration des chlorures au sein du film induit une diminution du travail de sortie des électrons et du potentiel aux bornes de l'oxyde.
- ✓ Les lacunes d'oxygène peuvent donc activer la corrosion localisée de l'aluminium par les chlorures en favorisant leur diffusion dans le film passif.



# Chapitre IV : Etude théorique de l'inhibition de la corrosion

Dans les chapitres précédents, nous avons vu que l'insertion de cuivre dans la phase d'aluminium ou les défauts (lacunes d'oxygène) dans le film d'oxyde pouvaient avoir un effet néfaste sur la stabilité du film passif tant au niveau cathodique qu'anodique. Ces éléments diminuent significativement la résistance à la corrosion. L'utilisation d'inhibiteurs de corrosion est alors l'une des méthodes les plus efficaces pour la protection contre la corrosion. Par ailleurs, de nouvelles normes (ex : REACh) imposent de trouver de nouvelles méthodes d'inhibition respectueuses de l'environnement. Ainsi, aujourd'hui, la recherche de nouveaux inhibiteurs « verts » est l'un des principaux défis de l'industrie chimique.

L'objet de ce chapitre est d'étudier la tenue à la corrosion d'un film d'oxyde supporté par l'aluminium en interaction avec des acides carboxyliques, potentiels inhibiteurs de corrosion. Le modèle de film d'oxyde choisi est suffisamment mince pour permettre le transfert électronique du métal vers la surface. Le but de ce chapitre est donc d'observer si l'adsorption d'une monocouche auto-assemblée sur une surface d'aluminium est possible et inhibe les transferts électroniques au sein du film passif (limitant ainsi la réduction de l'oxygène). Nous présenterons dans une première partie un état de l'art sur les inhibiteurs de corrosion. Puis nous étudierons les processus d'adsorption des acides carboxyliques et l'impact de leur adsorption sur les propriétés du film d'oxyde et la réduction de l'oxygène.

## 1. Etat de l'art sur les inhibiteurs de corrosion

Le remplacement des chromates, toxiques pour l'environnement et l'être humain, nécessite de trouver de nouvelles voies d'inhibition de la corrosion par des molécules vertes. Il existe aujourd'hui une forte activité de recherche sur les inhibiteurs de corrosion respectueux de l'environnement.

Les méthodes de chimie quantique sont maintenant reconnues pour apporter une bonne description des propriétés moléculaires et comprendre ou même prévoir les tendances à l'inhibition de la corrosion. Plusieurs articles de revues sont d'ailleurs aujourd'hui disponibles<sup>3,281-284</sup>. Dans de nombreux travaux, les propriétés des molécules isolées, telles que l'orbitale moléculaire la plus haute occupée (HOMO), l'orbitale moléculaire la plus basse vacante (LUMO), leur écart énergétique et le moment dipolaire, sont calculées et mises en relation avec l'efficacité des propriétés inhibitrices de la molécule.

La tendance générale est qu'un bon inhibiteur a une HOMO élevée et un faible gap électronique pour maximiser l'interaction molécule-métal. En effet, selon la théorie de l'orbitale moléculaire frontière, l'énergie de l'orbitale moléculaire la plus haute occupée ( $E_{\text{HOMO}}$ ) est souvent associée à la capacité de la molécule à donner des électrons, tandis que l'énergie de l'orbitale moléculaire la plus basse vacante ( $E_{\text{LUMO}}$ ) est associée à la capacité de la molécule à accepter des électrons. L'écart énergétique ( $\Delta E$ ) entre  $E_{\text{LUMO}}$  et  $E_{\text{HOMO}}$  est une mesure de la réactivité d'une molécule. De façon simplifiée, l'efficacité de l'inhibition devrait être élevée pour une molécule avec une  $E_{\text{HOMO}}$  élevée, une  $E_{\text{LUMO}}$  faible et un faible  $\Delta E$ .

Il existe encore une certaine confusion quant à l'effet de la valeur du moment dipolaire sur l'inhibition de la corrosion. Certains travaux rapportent qu'un faible moment dipolaire est nécessaire et d'autres affirment qu'une valeur élevée du moment dipolaire augmente l'inhibition de la corrosion, probablement en augmentant la force d'adsorption entre l'inhibiteur et la surface métallique<sup>282</sup>. Ces critères (HOMO, LUMO et moment dipolaire) sont souvent utilisés pour expliquer les différences observées dans l'efficacité inhibitrice de diverses molécules. Néanmoins, ils ne prennent pas en compte la complexité de l'ensemble du système et les réactions chimiques/électrochimiques qui se déroulent à l'interface.

L'analyse des propriétés de la molécule seule ne peut donc pas expliquer complètement les différences de caractère inhibiteur. Par exemple, pour les molécules de benzotriazole (BTAH) et 1-hydroxybenzotriazole (BTAOH)<sup>285,286</sup> qui ont des structures très proches à l'état isolé, il a été démontré que les propriétés d'autoassemblage des molécules doivent être prises en compte pour expliquer les différences observées sur les propriétés d'inhibition. Le BTAH, par sa structure planaire, forme un film dense sur la surface grâce à des liaisons intermoléculaires tandis que le BTAOH possède un groupement OH hors plan qui conduit à la formation de couches moins denses et donc à une plus faible efficacité inhibitrice.

De nombreuses études théoriques, incluant la caractérisation de l'interaction molécule-métal, ont été publiées<sup>45,49,281,285-302</sup>. Cependant, aucune tendance globale ne se dessine et la description de systèmes molécule-métal reste donc encore nécessaire. À l'heure actuelle, il semble que chaque cas doive être étudié attentivement et séparément à l'échelle atomique. Par exemple, pour une molécule de BTAH donnée, l'adsorption dépend de la nature du métal, et la densité de la couche organique et l'autoassemblage sur le métal ne peuvent pas encore être prédits<sup>45</sup>. En outre, selon les conditions environnementales, le métal ou l'alliage peut être recouvert d'un film d'oxyde ultra-mince. C'est le cas pour les alliages d'aluminium dans des conditions quasi neutres (cf. chapitre I).

La réactivité des molécules organiques avec les métaux est souvent attribuée à l'interaction des électrons via la liaison  $\pi$  ou  $\sigma$  entre le métal et les hétéro-éléments dans la molécule, tels que S, N, O, etc... Cependant, l'adsorption sur un film d'oxyde induit souvent une réaction acide-base avec la création d'une liaison covalente. Par conséquent, un bon candidat à l'inhibition de la corrosion de l'aluminium devrait être une molécule capable de réagir à la fois avec une surface métallique et une surface d'oxyde. L'aluminium étant l'un des métaux les plus employés dans l'industrie, plusieurs travaux ont été consacrés à la caractérisation à l'échelle atomique de l'adsorption de molécules organiques sur des films d'oxyde d'aluminium natifs<sup>34-44</sup> et sur le substrat métallique<sup>45-49</sup>. Plus particulièrement, on sait que les acides carboxyliques forment des couches denses sur l'aluminium métallique et sur les polymorphes d'alumine<sup>3,50-56</sup>. Pour obtenir une indication sur la densité réaliste des molécules d'acides carboxyliques à la surface, nous avons reporté les données quantitatives issues de la littérature dans le Tableau IV-1.

Tableau IV-1 : Comparaison de la densité des monocouches autoassemblées d'acide carboxylique sur des polymorphes d'alumine (et TiO<sub>2</sub> pour comparaison)

Molécule	Surface	Densité (molécule/nm <sup>2</sup> )	Type d'adsorption	Référence
Acide oxalique	$\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /AlOOH	1,5	Chimisorption	50
Benzoate/Phtalate	$\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,0	Chimisorption	54
Acide myristique	$\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,0	Chimisorption	53
Acide fulvique	AlOOH	3,1	Physisorption	303
Acide humique	AlOOH	3,2	Physisorption	51
Acide gallique	$\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,5	Chimisorption	55
Acide gallique	AlOOH	3,7	Chimisorption	128
Acide benzoïque	TiO <sub>2</sub>	3,25	Chimisorption	304,305
Acide gallique	$\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /Al	3,6	Chimisorption	276

Une monocouche autoassemblée (Self-Assembled Monolayer, SAM) de molécules organiques consiste en un groupe de tête qui permet à la molécule de s'ancrer efficacement et de stabiliser la surface, une chaîne carbonée suffisamment longue qui joue le rôle de barrière physique et permet d'isoler le métal du milieu agressif extérieur, et enfin une fonction queue qui détermine les propriétés de la surface fonctionnalisée. Dans un précédent travail<sup>276</sup>, nous nous étions intéressés à la question de l'adsorption et de la formation d'une couche continue et dense sur la surface d'un film d'oxyde d'aluminium, et de savoir si la couche protégeait contre la réduction d'O<sub>2</sub>. Nous avons évalué la formation d'une couche auto-assemblée (SAM) d'acide gallique (plus petit acide carboxylique de la famille des tannins) sur un film d'oxyde d'aluminium ultra-mince supporté par l'aluminium métallique. En l'absence de SAM, le film d'oxyde ultramine n'est pas suffisamment épais pour inhiber la réaction de réduction de O<sub>2</sub><sup>121</sup>. Les deux principaux résultats de ce travail sont les suivants : i) le transfert de charge de la molécule à la surface induit une stabilisation de la bande de valence de l'oxyde et par conséquent une augmentation du travail de sortie ii) le moment dipolaire induit par la fonction queue de la molécule peut être choisi afin d'ajuster le potentiel et le champ électrique à travers le film. Une relation linéaire a été trouvée entre le moment dipolaire imposé par la fonction queue, le potentiel aux bornes de l'oxyde et l'inhibition de la réaction de réduction d'O<sub>2</sub>. L'adsorption sur le film ultramine non protecteur d'un SAM induit donc un changement radical dans les propriétés physiques du film d'oxyde ultramine, d'un caractère métallique à un caractère isolant.

Les acides carboxyliques linéaires  $C_nH_{2n+1}COO^-$  sont également déclarés comme de potentiels inhibiteurs de corrosion de l'aluminium<sup>3,4,57-60</sup>. De plus, les acides carboxyliques linéaires sont des acides gras saturés et sont présents en grande quantité dans la nature, notamment pour les molécules où  $n$  est impair. Ces molécules biosourcées, non toxiques, peu coûteuses et facilement biodégradables sont donc de bons candidats comme inhibiteurs verts. En effet, la partie hydrophile de la molécule, le groupement  $COO^-$ , permet un ancrage efficace à la surface grâce à la formation de liaison covalente et, la partie hydrophobe, la chaîne carbonée, inhibe l'insertion de chlorure et la dissolution du métal grâce à la formation d'une couche dense hydrophobe à la surface. L'adsorption et la formation d'une monocouche d'acide stéarique ( $n=17$ ) sur l'aluminium a notamment été mise en évidence<sup>3,4,63,64</sup>, ainsi que les propriétés inhibitrices de cette couche<sup>59,60</sup>.

Les acides carboxyliques linéaires sont donc des molécules de choix pour le remplacement des chromates. Cependant, les mécanismes d'adsorption et l'autoassemblage des molécules doivent encore être élucidés plus en détail. Dans ce travail, nous allons explorer l'adsorption d'acides carboxyliques linéaires  $C_nH_{2n+1}COOH$  de longueurs de chaînes différentes, avec  $n$  croissant, sur un film d'oxyde d'aluminium ultra-mince supporté par l'aluminium métallique. La formation d'une couche auto-assemblée et la réactivité vis-à-vis de la réaction de réduction de l'oxygène seront étudiées. Une analyse électronique du système sera effectuée afin de distinguer les différents facteurs conduisant à une inhibition de la corrosion.

## **2. Adsorption des acides carboxyliques linéaires sur une surface $\gamma-Al_2O_3/Al$**

Un travail antérieur<sup>121</sup> a montré que bien qu'une couche d'oxyde de surface ait un caractère protecteur contre la réduction cathodique de  $O_2$ , un film ultramine ( $\sim 5\text{\AA}$  qui représente un modèle possible pour les premiers stades de passivation ou des conditions dans lesquelles le film passif est devenu trop mince) n'inhibe pas la réduction de  $O_2$ . Nous allons maintenant évaluer si l'adsorption des acides carboxyliques linéaires peut modifier les propriétés de la surface et inhiber la réduction de l'oxygène. Tous les calculs ont été effectués avec l'approximation du gradient conjugué<sup>99</sup> (GGA), la fonctionnelle PBE+D<sup>100</sup>, une énergie de coupure de 500eV, la méthode de Methfessel-Paxton, un smearing de  $\sigma=0,1\text{eV}$  et un nombre de points K  $3*3*1$ .

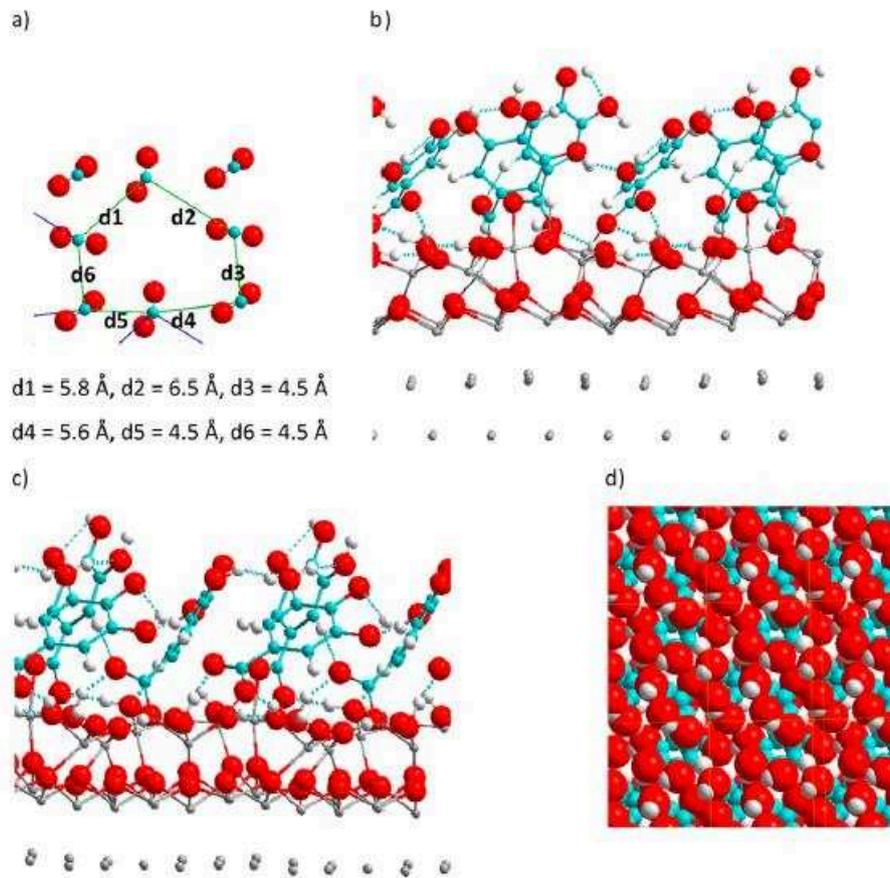


Figure IV-1 : Figure représentant les sites d'adsorption de l'acide gallique sur le film  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}$  issu de la référence<sup>276</sup>. a) Réseau pseudo-hexagonal formé par l'acide gallique sur le film. b) et c) SAM d'acide gallique sur le film selon b) x et c) y. d) Vue du dessus du SAM adsorbé.

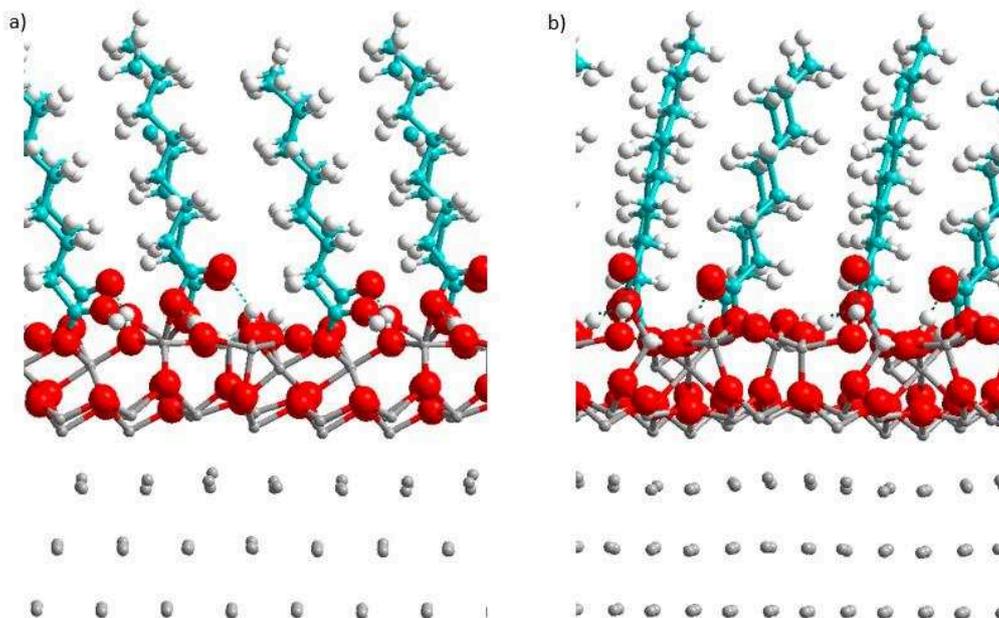
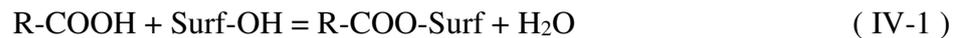


Figure IV-2 : Adsorption des acides carboxyliques linéaires  $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{COOH}$  sur la surface de  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}$  pour  $n=7$ . a) Vue du SAM selon x. b) Vue du SAM selon y.

L'adsorption sur les surfaces a été réalisée sur les mêmes sites d'adsorption que ceux identifiés pour une couche d'acide gallique sur la surface<sup>276</sup> (voir Figure IV-1 et Figure IV-2). Les sites d'adsorption forment un réseau pseudo-hexagonal qui minimise les interactions molécule/molécule et les distances entre les carboxylates sont comprises entre 4,2 et 5,3Å. La densité de molécules à la surface est donc de 3,6 molécules/nm<sup>2</sup> en bon accord avec les valeurs expérimentales pour une monocouche complète, reportées dans le Tableau IV-1.

Les acides carboxyliques substituent un groupement hydroxyle de surface avec formation d'une molécule d'eau. Les groupements OH substitués sont mono ou di-coordonnés aux Al de surface, et il en est de même pour le carboxylate substituant chaque OH. La réaction considérée est décrite par l'équation ( IV-1 ) où R-COOH représente la molécule d'acide carboxylique (avec R la chaîne carbonée), Surf-OH la surface hydroxylée  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Al isolée et R-COO-Surf la molécule adsorbée sur la surface. Afin de considérer l'adsorption, chaque molécule R-COOH réagit donc avec un groupement OH de surface et une molécule d'eau est désorbée. L'énergie d'adsorption par molécule est calculée avec l'équation ( IV-2 ). Dans cette équation,  $E_{tot}$  représente l'énergie électronique totale du système molécule/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Al calculé par DFT,  $E(surf)$  représente l'énergie électronique de la surface  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Al isolée et  $E(R - COOH)_{gas}$  et  $E(H_2O)_{gaz}$  sont les énergies électroniques totales en phase gaz calculées par DFT de l'acide carboxylique et de l'eau, enfin n représente le nombre de molécules adsorbées sur la surface dans la cellule unité (n=4 molécules/cellule).



$$E_{ads} = \frac{E_{tot} - nE(R - COOH)_{gaz} + nE(H_2O)_{gaz} - E(surf)}{n} \quad (IV-2)$$

$$E_{DFT} = E_{tot} - E_{VDW} \quad (IV-3)$$

La Figure IV-3 reporte l'énergie d'adsorption en fonction du nombre d'atomes de carbone dans la molécule (i.e. valeur de n dans C<sub>n</sub>H<sub>2n+1</sub>COOH) pour des monocouches d'acide carboxylique sur la surface. Les valeurs reportées pour n=0 correspondent donc à l'adsorption d'une monocouche d'acide formique (HCOOH ou acide méthanoïque) sur la surface. Les valeurs négatives de l'énergie d'adsorption rendent compte du fait que la réaction ( IV-1 ) envisagée est un processus exothermique. De plus, on observe que l'énergie d'adsorption augmente en valeur absolue avec la taille de la molécule

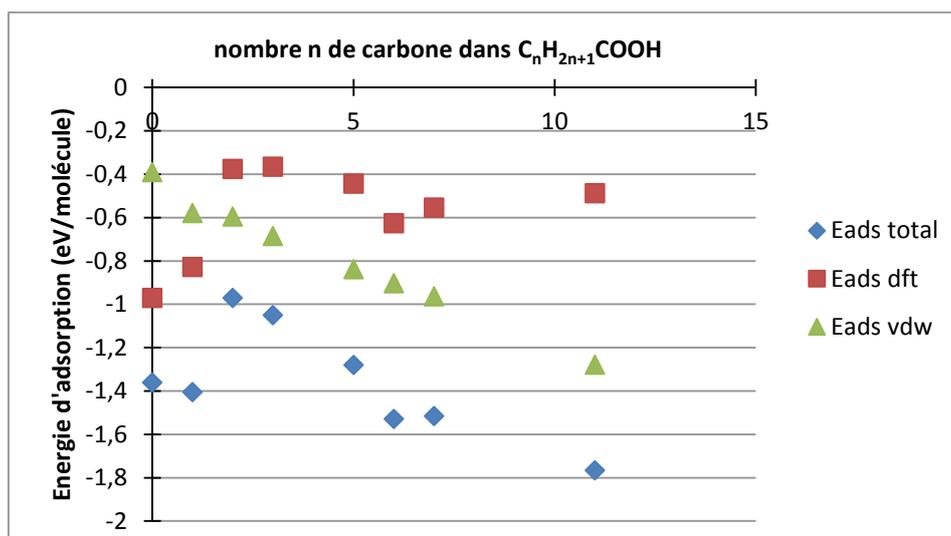


Figure IV-3 : Energie d'adsorption (en eV par molécule) des carboxylates  $C_nH_{2n+1}-COOH$  sur le film passif en fonction du nombre de carbone dans la molécule. Les contributions DFT et de dispersion sont reportées.

La comparaison de l'énergie DFT et Van der Waals (VdW) permet de mieux comprendre l'interaction molécule-surface. En effet, l'énergie de Kohn Sham (i.e. DFT) reflète la formation de liaisons chimiques avec la surface (Al-OOC) tandis que l'énergie de VdW est principalement due aux interactions latérales entre molécules. L'énergie DFT est obtenue par l'équation ( IV-3 ).

L'énergie d'adsorption totale se situe autour de -1,4eV pour l'acide formique et l'acide acétique, puis autour de -1eV pour les chaînes  $n = 2$  et 3, et l'énergie d'adsorption augmente ensuite linéairement pour atteindre -1,77eV pour  $n = 11$ . La contribution de VdW est à -0,4 eV pour l'acide formique, et la dépendance est linéaire avec le nombre de carbone dans la chaîne alkyle. Enfin, l'énergie DFT est de l'ordre de -1eV pour les acides de plus petite taille et a une contribution à peu près constante, de -0,5eV, pour ceux à plus grande chaîne ( $n > 2$ ). Cette chute de l'énergie d'interaction DFT peut être expliquée par un compromis entre la formation de la liaison iono-covalente avec la surface et les interactions latérales entre molécules.

La première constatation issue de cette analyse est que l'adsorption est principalement due à la liaison chimique avec la surface pour les molécules acide formique et acétique (i.e.  $E_{DFT} > E_{VdW}$ ), alors que la contribution VdW est prédominante pour les autres molécules. A taille de chaîne croissante, la linéarité de l'énergie d'adsorption avec le nombre de carbones dans la chaîne est clairement issue de l'énergie de van der Waals.

Pour approfondir cette analyse, l'énergie de l'autoassemblage de la monocouche d'acides carboxyliques (considérée dans la géométrie adsorbée, après reprotonation de la partie COO- adsorbée) sur la surface a été examinée. L'énergie de l'autoassemblage est obtenue par la différence d'énergie entre la molécule dans la géométrie adsorbée et l'énergie optimisée de la molécule isolée, voir l'équation ( IV-4 ). La cellule unité contient 4 molécules.

$$E_{\text{autoassemblage}} = \frac{E_{\text{monocouche}} - 4 * E_{\text{molécule isolée}}}{4} \quad (\text{IV-4})$$

La Figure IV-4 montre l'énergie VdW de formation de la couche organique (i.e. d'autoassemblage) par molécule en fonction du nombre de carbones dans la chaîne alkyle. La contribution de l'énergie DFT à l'autoassemblage des molécules est faible, comprise entre -0,05eV et -0,15eV, et n'est pas reportée. L'énergie de VdW est à l'origine de la formation des couches organiques et c'est une fonction linéaire du nombre de carbones dans la chaîne alkyle, on a donc autoassemblage des molécules entre elles. L'ordonnée à l'origine (-0,05eV) de la courbe indique l'énergie de VdW pour les fonctions COOH en interaction et la pente (-0,062eV) indique l'énergie de cohésion par unité CH<sub>2</sub>.

La comparaison des énergies de VdW de formation du film organique et d'adsorption par molécule sur la surface est reportée Figure IV-5. Les deux droites sont quasiment parallèles. Les pentes des droites diffèrent de 0,01eV/molécule, cette valeur peut donc être considérée comme la précision de notre calcul. On observe que l'énergie VdW d'adsorption par molécule est directement liée à l'énergie de cohésion dans le film, et qu'elle est la somme de l'énergie de cohésion VdW dans le film et d'une contribution constante, égale à -0,4eV, qui est due à l'interaction de VdW de la fonction carboxylate avec la surface. Cette valeur, assez importante, s'explique par le fait que le carboxylate est ancré à la surface, il y a donc interaction VdW des molécules (fonction COO) avec des O, des OH et des Al voisins à la surface.

L'énergie d'interaction du film auto-assemblé avec la surface peut être obtenue grâce à l'équation ( IV-5 ) où  $E(4(R - COOH))_{\text{gas}}$  correspond à l'énergie du film auto-assemblé des molécules isolées en phase gaz (la cellule unité contient 4 molécules). Dans ce cas, seule l'interaction du film avec la surface est prise en compte (l'autoassemblage des molécules entre elles n'est pas pris en considération).

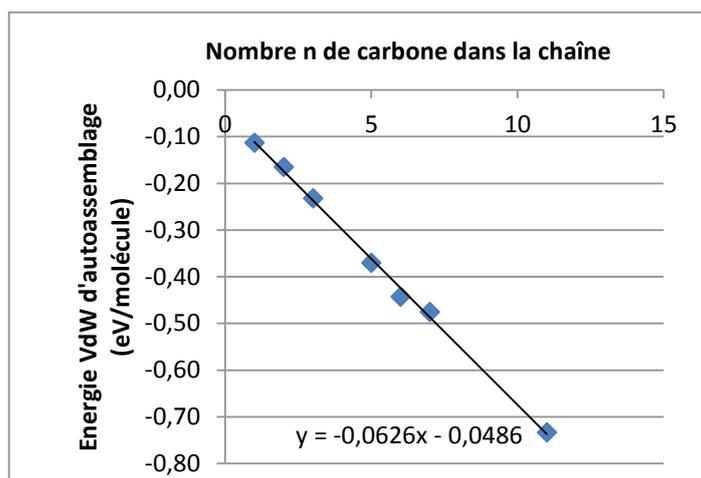


Figure IV-4 : Energie VdW de formation des couches organiques en fonction du nombre n de carbones dans la chaîne alkyle.

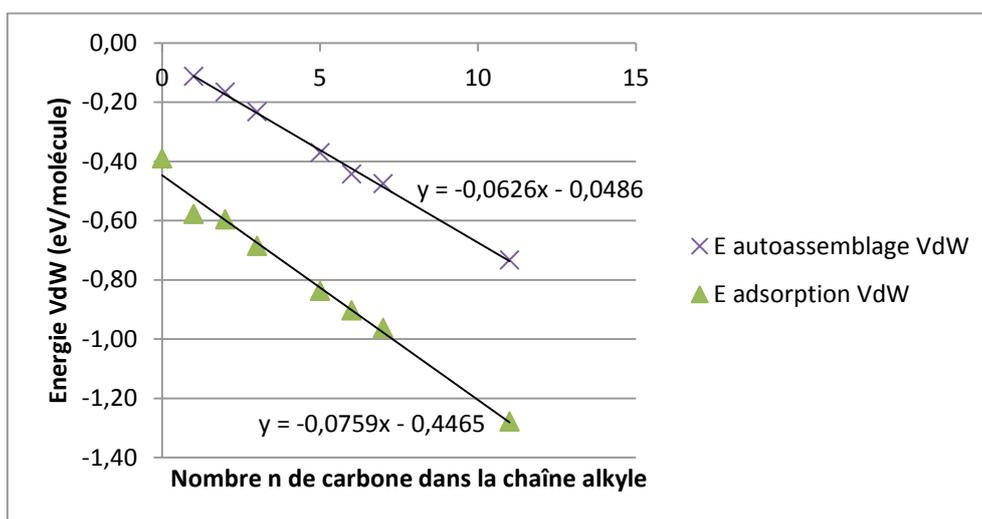


Figure IV-5 : Comparaison des énergies VdW de formation des couches (croix) et d'adsorption (triangles) en fonction du nombre de carbone dans la chaîne alkyle.

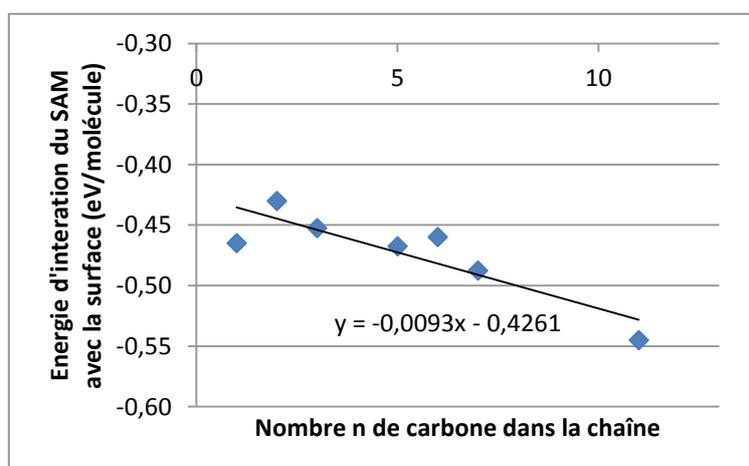


Figure IV-6 : Contribution de l'énergie VDW à l'interaction film organique auto-assemblé avec la surface.

L'énergie VdW d'interaction du film organique auto-assemblé avec la surface est reportée sur la Figure IV-6. On retrouve à l'origine la valeur de -0,4eV d'interaction VdW des COO avec la surface. L'augmentation du nombre de carbones n'induit pas d'augmentation de l'interaction VdW importante (0,1eV par molécule pour n = 11). Ceci suggère que l'énergie VdW d'interaction du film avec la surface, au-delà des premiers carbones de la chaîne alkyle, n'est pas ou peu dépendante de la taille de la molécule.

$$E_{interaction} = \frac{E_{tot} - E(4(R - COOH))_{gaz} + 4E(H_2O)_{gaz} - E(surf)}{4} \quad (IV-5)$$

L'analyse énergétique réalisée est synthétisée sur la Figure IV-7. Cette figure met en évidence les différentes contributions à l'énergie d'adsorption : la liaison chimique avec la surface (l'énergie d'adsorption DFT), l'interaction due aux forces de dispersion des molécules avec la surface (l'énergie VdW du film sur la surface) et l'interaction des molécules entre elles (l'énergie VdW des molécules auto-assemblées isolées). On observe qu'à partir de n=2 pour les molécules  $C_nH_{2n+1}-COOH$ , l'énergie de VdW est prépondérante dans l'énergie d'adsorption. De plus, de n=3 et jusqu'à n=11, les énergies d'interaction surface-molécule et molécule-molécule sont du même ordre de grandeur. Les énergies d'interaction molécule-molécule augmentent linéairement avec n croissant, et à n=11, l'énergie VdW d'autoassemblage des molécules entre elles est prépondérante. De plus, l'étude de la stabilité de la monocouche à une température de 300K n'a pas révélé de désorption ou d'inclinaison des molécules. **Nous avons donc mis en évidence l'autoassemblage des monocouches d'acides carboxyliques sur la surface  $\gamma-Al_2O_3/Al$ .**

Cette analyse nous a permis d'identifier les principaux éléments de l'adsorption des acides carboxyliques linéaires  $C_nH_{2n+1}-COOH$  sur la surface d'aluminium. A savoir, pour des molécules à partir de n=2 : une composante de liaison de la molécule avec la surface, constante, de -0,9eV qui se décompose en -0,5eV (DFT) et -0,4eV (VdW), et une composante due à l'autoassemblage des molécules dans le film organique, qui augmente linéairement avec le nombre n de carbones dans le film. Cette composante énergétique d'autoassemblage des molécules varie selon l'équation ( IV-6 ). **L'énergie d'adsorption totale des acides carboxyliques sur la surface  $\gamma-Al_2O_3/Al$  peut, elle, être prédite par l'équation ( IV-7 ).**

$$E_{autoassemblage} = -0,006 * n - 0,005 \quad (IV-6)$$

$$E_{totale} = -0,9 - 0,06 * n \quad (IV-7)$$

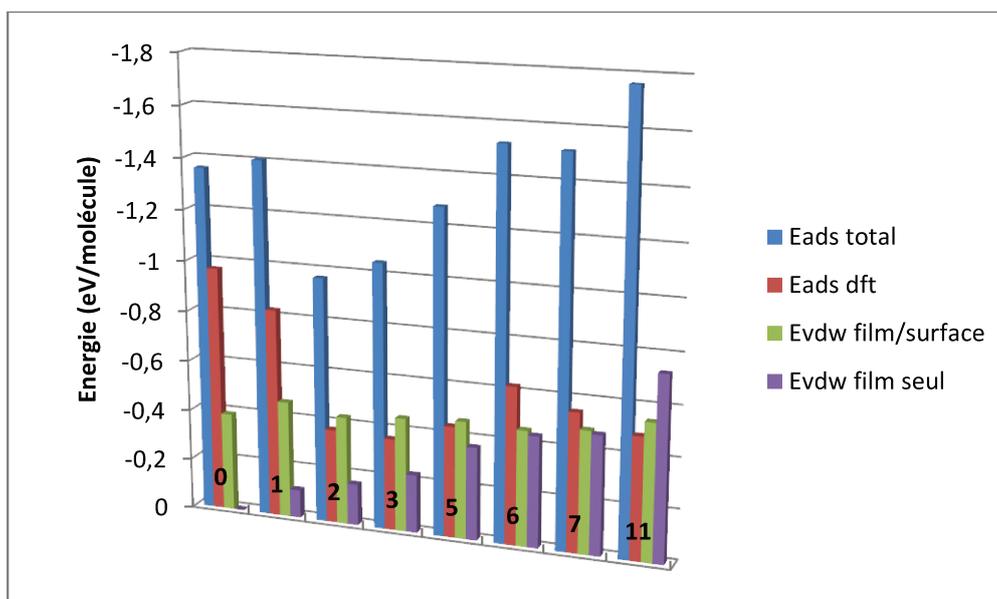


Figure IV-7 : Comparaison de l'énergie d'adsorption totale, la contribution DFT à l'adsorption, la contribution VdW de l'énergie d'interaction du film auto-assemblé avec la surface et de la contribution VdW de l'énergie du film auto-assemblé isolé, en fonction du nombre de carbones dans la chaîne alkyle.

### 3. Caractérisation des propriétés des monocouches autoassemblées sur une surface $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{Al}$

Dans cette partie, nous allons étudier l'influence de l'adsorption d'une monocouche auto-assemblée d'acides carboxyliques linéaires sur les propriétés électroniques du film  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{Al}$ . Le travail de sortie des électrons, le potentiel aux bornes de l'oxyde et le gap électronique ont été analysés pour différents modèles de la même façon qu'au chapitre précédent. Dans un premier temps, l'analyse des charges au sein du film d'oxyde a été réalisée.

#### 3.1 Analyse des charges de l'oxyde

Afin de déterminer si l'adsorption d'une monocouche sur la surface modifie les charges au sein du film d'oxyde, une analyse des charges de Bader a été réalisée sur différents modèles. Les résultats sont présentés dans le Tableau IV-2. On observe que les charges moyennes au sein de l'oxyde ne sont pas modifiées lorsqu'une monocouche d'acide carboxylique est adsorbée à la surface et ceci quelle que soit la taille de la chaîne carbonée. Seules les charges de l'interface métal/oxyde sont impactées. On constate notamment que les aluminiums d'interface  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}$  s'oxydent en présence des molécules et un transfert de charge à la monocouche, relativement important ( $\sim 0,85e/\text{molécule}$ ), a lieu. Le transfert de charge à la molécule provient donc directement de l'interface métal/oxyde à travers le film.

Tableau IV-2 : Charge moyenne en e/at par plan atomique pour différents modèles. La charge par molécule correspond à la charge transférée à une molécule de surface.

Plan atomique	Modèle d'étude			
	Surface nue	Monocouche n=3	Monocouche n=7	Monocouche n=11
Al métal	-0,12	-0,12	-0,13	-0,18
Al interface	1,60	1,68	1,68	1,74
Couche O	-1,70	-1,68	-1,69	-1,69
Couche Al	2,47	2,47	2,48	2,47
OH de surface	-0,41	-0,39	-0,40	-0,41
Charge par molécule	-	-0,84	-0,89	-0,84

### 3.2 Propriétés électroniques

La Figure IV-8 montre les densités d'états projetées du film d'oxyde ultramince et de la fonction acide carboxylique après adsorption sur le film d'un SAM avec n=7, et pour comparaison les densités d'états du film ultramince sans adsorption. Pour les autres molécules, les densités d'états sont similaires et ne sont pas présentées ici.

On observe que la DOS du film ultramince est modifiée en présence d'un SAM. En effet, en l'absence de SAM, on remarque que le film d'oxyde possède un caractère métallique car des états sont présents au niveau de Fermi et aucun gap n'est visible. En présence d'un SAM, l'oxyde possède un caractère de semi-conducteur car un gap apparaît. La bande de valence est située à  $\sim 2,5\text{eV}$  en dessous du niveau de Fermi et la bande de conduction à  $\sim 1,3$  au-dessus. Un gap électronique (i.e. bande interdite) de  $\sim 3,8\text{eV}$  est observé. On remarque également que la HOMO du groupement carboxyle sur la surface est situé à  $\sim 2,5\text{eV}$  en dessous du niveau de Fermi. Un recouvrement des densités d'états a donc lieu entre les Al2p de la surface et les O2p des groupements carboxyles, ce qui indique que des liaisons covalentes sont présentes à la surface.

L'apparition du gap électronique s'accompagne d'une modification du travail de sortie des électrons de la surface. En présence d'un SAM, on observe que le travail de sortie est légèrement modifié et cette modification est dépendante du nombre de carbones dans la chaîne alkyle. Ainsi pour un SAM où n=3,  $\Delta\phi$  vaut  $-0,05\text{eV}$  tandis que pour n=7 et n=11  $\Delta\phi$  vaut respectivement  $+0,10\text{eV}$  et  $+0,15\text{eV}$ .

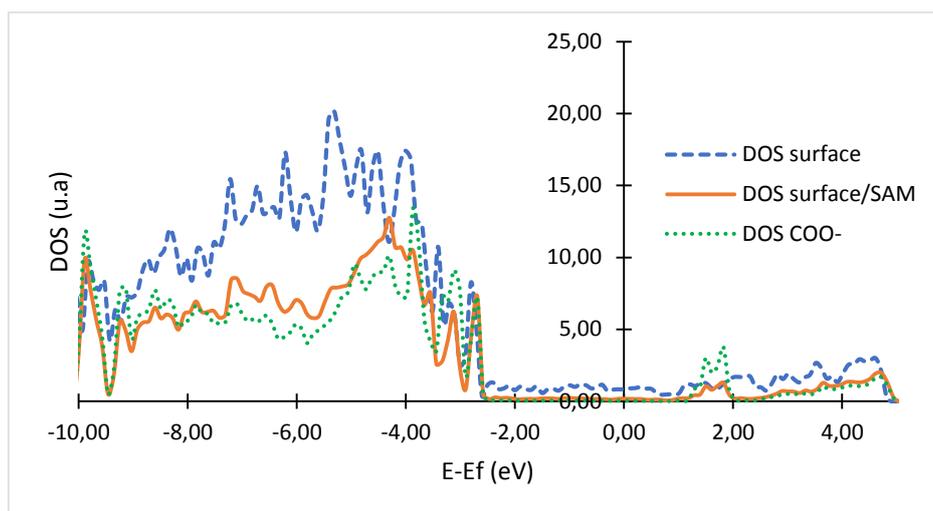


Figure IV-8 : Comparaison des densités d'états électroniques de la partie interne de l'oxyde pour la surface nue (bleu), de la partie interne de l'oxyde en présence du SAM pour  $n=7$  (orange) et des fonctions  $\text{COO}^-$  adsorbée en surface pour le SAM  $n=7$  (vert).

Enfin, le potentiel aux bornes du film a été calculé. Pour la surface nue, le potentiel vaut 0,45V. Il favorise la diffusion des cations vers la surface et des anions vers l'interface métal/oxyde. En présence d'un SAM, le potentiel est dépendant de la longueur de la chaîne alkyle via le travail de sortie des électrons. Pour  $n=3$ ,  $\Delta V$  vaut 0,33V, proche en valeur du potentiel calculé pour le film nu et pour  $n=7$  et  $n=11$ , il vaut respectivement 0,69V et 0,94V. Dans tous les cas, le potentiel reste positif, on n'observe donc pas de modification du sens du champ électrique à travers le film d'oxyde, attractif pour la diffusion des charges positives vers la surface et des charges négatives vers l'interface métal/oxyde. Cependant, on remarque que plus la chaîne alkyle est longue, plus le potentiel est élevé.

Tous les résultats sont reportés dans le Tableau IV-3. Ces résultats suggèrent que, malgré l'apparition d'un gap électronique, l'adsorption d'un SAM à petite chaîne carbonée ne modifie pas le travail de sortie électronique, tandis qu'en **présence d'un SAM à plus longue chaîne, le travail de sortie des électrons et le potentiel aux bornes du film augmentent**. Il est donc plus difficile d'arracher un électron de la surface mais la migration des ions à travers le film est favorisée. Ces résultats suggèrent que la charge négative accrue à l'extrême surface (anion adsorbé et augmentation du travail de sortie) aura pour effet que l'adsorption des Cl est défavorisée, cependant, si adsorption il y a, les Cl seront alors attirés vers l'interface métal/oxyde où les Al sont plus oxydés en présence de la couche organique. Les SAM auraient donc un pouvoir inhibiteur cathodique et non anodique. De plus, il est intéressant de noter que la relation de linéarité trouvée entre le travail de sortie et le potentiel aux bornes du film au chapitre précédent, est également conservée dans cette étude (voir Figure IV-9).

Tableau IV-3 : Propriétés électroniques de la surface nue et des surface fonctionnalisées avec des molécules modèles de tailles différentes. La charge transférée à O<sub>2</sub> est également reportée.

Modèle	Travail de sortie (eV)	Potentiel aux bornes du film (V)	Gap électronique (eV)	Charge transférée à O <sub>2</sub> (e)
Surface nue	3,08	0,45	-	Formation HOO
Monocouche n=3	3,02	0,33	3,63	-0,29
Monocouche n=7	3,21	0,69	3,87	-0,19
Monocouche n=11	3,26	0,94	3,84	-0,18

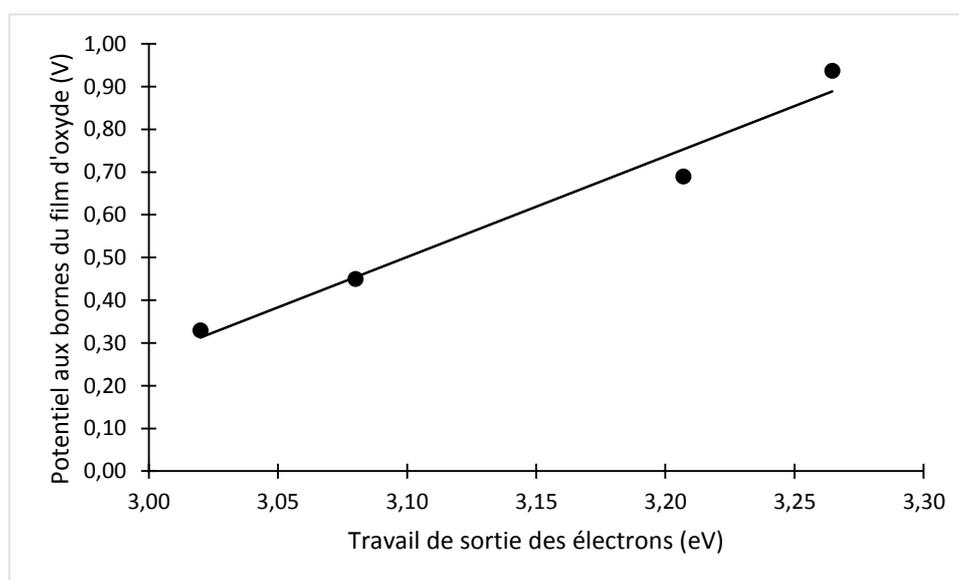


Figure IV-9 : Relation de linéarité entre le travail de sortie des électrons et le potentiel aux bornes du film dans l'oxyde.

### 3.3 Réactivité vis-à-vis de la réduction de O<sub>2</sub>

La réactivité vis-à-vis de la réduction de l'oxygène a été étudiée (voir Tableau IV-3). Sur le film d'oxyde non fonctionnalisé, la longueur des liaisons O-O augmente spontanément lorsque la molécule d'oxygène se trouve proche de la surface et un transfert de charge des couches métalliques sous l'oxyde vers la molécule a lieu. La molécule d'oxygène ainsi chargée attire spontanément un proton de la surface pour former l'intermédiaire réactionnel HOO. Le film d'oxyde n'est pas protecteur vis-à-vis de la réduction de l'oxygène<sup>121</sup>. En revanche, sur le film fonctionnalisé, la réduction de l'oxygène est inhibée et aucune espèce (HOO) n'est formée. Seul un faible transfert de charge est observé.

On remarque néanmoins que le transfert de charge à la molécule d'oxygène dépend de la longueur de la chaîne alkyle. Ainsi, pour la monocouche  $n=3$ , un transfert de charge d'environ  $-0,3e$  est observé tandis que pour les monocouches  $n=7$  et  $n=11$ , le transfert de charge à la molécule n'est que de  $-0,2e$ . Cependant ce transfert de charge reste faible. Les monocouches auto-assemblées d'acides carboxyliques ont donc un caractère protecteur contre la réaction cathodique de la corrosion.

Il est intéressant de noter que toutes les grandeurs électroniques observées dans cette étude sont reliées linéairement. Ainsi, un plus grand travail de sortie entraîne l'augmentation du potentiel aux bornes du film d'oxyde et du gap électronique, et la diminution du transfert de charge à la molécule d'oxygène. La différence d'efficacité inhibitrice observée entre un SAM à  $n=3$  et un SAM à  $n=7$  ou  $11$ , a déjà été reportée dans la littérature. L'étude de Hefter et al.<sup>57</sup> a notamment démontré que pour des chaînes alkyles où  $n < 7$ , le pouvoir inhibiteur de la monocouche est faible (voire nul) tandis que pour des chaînes où  $n > 7$ , l'efficacité inhibitrice de la monocouche augmente jusqu'à  $n=11$ .

Dans notre étude, les grandeurs mesurées (i.e. travail de sortie et potentiel) pour la monocouche  $n=3$  ne devraient pas permettre une inhibition de la corrosion en comparaison à la surface nue. Cependant, le transfert de charge à la monocouche permet l'apparition d'un gap et le transfert de charge à la molécule  $O_2$  est ainsi inhibé. La diminution du transfert de charge à la molécule d'oxygène peut s'expliquer par la création d'une barrière entre la surface et la molécule. En effet, l'adsorption de la monocouche sur la surface éloigne la molécule d'oxygène de la surface de l'oxyde. Dans une étude antérieure réalisée au laboratoire<sup>33</sup>, il a été démontré que plus la molécule d'oxygène est distante de la surface non fonctionnalisée moins la charge transférée à la molécule est grande. La quantité de charge transférée à l'oxygène, de  $0,29 e$ , a lieu à une distance de  $4\text{Å}$  de la surface non fonctionnalisée. Cette distance correspond bien à celle de l'épaisseur de la couche de molécules de taille  $n=3$  ( $\sim 4,4\text{Å}$ ). En d'autres termes, la couche organique, dans le cas  $n=3$  est équivalente à une couche de vide. La monocouche crée donc une barrière physique et non électronique.

Ainsi, le faible pouvoir inhibiteur des monocouches pour  $n < 7$  pourrait s'expliquer par le fait que les monocouches d'acides carboxyliques créent seulement une barrière physique tandis que pour les acides carboxyliques à  $n > 7$  la barrière est physique et électronique, et l'efficacité inhibitrice de la monocouche augmente.

**Nous avons donc mis en évidence que les acides carboxyliques linéaires peuvent inhiber la réduction du dioxygène sur une surface d'oxyde d'aluminium supporté par de l'aluminium pur, grâce à un transfert de charge efficace à la monocouche qui modifie les propriétés électroniques du film d'oxyde. Le SAM d'acides carboxyliques  $C_nH_{2n+1}-COOH$  pour  $n>7$  possède donc un caractère protecteur vis-à-vis de la réaction cathodique de la corrosion.**

#### **4. Retour sur les défauts dans l'oxyde.**

Nous avons vu que le SAM d'acides carboxyliques  $C_nH_{2n+1}-COOH$  pour  $n>7$  possède un caractère protecteur vis-à-vis de la corrosion sur une surface d'aluminium pur recouverte d'un film d'oxyde ultramine. Dans cette partie, nous allons évaluer si l'adsorption d'un SAM sur un film d'oxyde plus épais, mais avec des lacunes d'oxygènes permet de modifier les propriétés du film d'oxyde. Nous nous sommes placés dans le cas de la lacune d'interface (lacune la plus néfaste cf. chapitre III) et avons considéré l'adsorption du SAM avec  $n=7$  carbones dans la chaîne alkyle sur le film  $\gamma-Al_2O_3/Al$ . L'adsorption de la monocouche d'acides carboxyliques est considérée identique au film ultramine. Dans ce cas, la lacune est située proche de l'interface métal/oxyde et le film d'oxyde est plus épais ( $\sim 10\text{\AA}$ ).

Les résultats montrent que les grandeurs électroniques varient avec la fonctionnalisation de la surface. En effet, le travail de sortie des électrons et le gap électronique augmentent, par rapport à la surface non fonctionnalisée, de  $+0,4\text{eV}$  et  $+1,8\text{eV}$  respectivement. L'augmentation de ces grandeurs résulte en un transfert de charge plus faible à la molécule d'oxygène ( $\sim -0,15\text{e}$ ) qui diminue de moitié par rapport à la surface non fonctionnalisée. La surface fonctionnalisée tend ainsi à recouvrir les propriétés du film d'oxyde sans défaut. **Ce résultat suggère que la monocouche autoassemblée d'acide carboxylique pourrait avoir un effet protecteur du film d'oxyde présentant des lacunes d'oxygènes d'interface.**

Il aurait été intéressant d'étudier l'impact de l'adsorption d'une monocouche sur une surface  $\gamma-Al_2O_3/Al_2Cu$  afin de déterminer si un SAM d'acide carboxylique pouvait également inhiber la réduction de l'oxygène en présence de cuivre. Cependant, l'optimisation du modèle SAM/ $\gamma-Al_2O_3/Al_2Cu$  ne converge pas à cause du trop grand nombre d'atomes dans la cellule. La cellule unité contient près de 1000 atomes ce qui est trop important pour la méthode utilisée. Nous sommes ici à la limite de ce que la méthode DFT peut produire et le passage à une autre méthode (ex : semi empirique, champ de force, liaison forte, potentiel de paire...) permettrait

certes d'augmenter le nombre d'atomes pris en considération mais diminuerait considérablement la précision des calculs. Dans cette thèse, cette éventualité n'a pas été envisagée.

## 5. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons étudié l'adsorption et la tenue à la corrosion d'acides carboxyliques linéaires  $C_nH_{2n+1}COOH$  sur la surface d'aluminium recouverte d'un film ultra-mince de  $\gamma-Al_2O_3$  qui est réactive vis-à-vis de la réduction de la molécule d'oxygène. Les acides carboxyliques s'adsorbent via la liaison  $COO^-$  et forment une liaison covalente avec la surface (échange de ligand et transfert de charge). La monocouche d'acides carboxyliques s'adsorbe perpendiculairement à la surface et une étude de montée en température à 300K n'a pas révélé d'inclinaison ou de désorption des molécules.

L'analyse énergétique de l'adsorption des monocouches a montré que les principaux éléments de l'adsorption des acides carboxyliques linéaires  $C_nH_{2n+1}-COOH$  sur la surface d'aluminium sont : une composante de liaison de la molécule avec la surface constante de -0,9eV qui se décompose en -0,5eV (DFT) et -0,4eV (VdW), et une composante due à l'autoassemblage des molécules dans le film organique, qui augmente linéairement avec le nombre  $n$  de carbones dans la chaîne. Pour des SAM dont  $n$  est supérieur à 7, l'énergie correspondant à l'autoassemblage des molécules entre elles est prépondérante. Nous avons donc mis en évidence l'autoassemblage des monocouches d'acides carboxyliques sur la surface  $\gamma-Al_2O_3/Al$ .

L'analyse électronique a révélé que les niveaux électroniques de l'oxyde sont stabilisés par la formation de liaisons covalentes avec les molécules et un gap électronique apparaît. En conséquence, le travail de sortie et le potentiel aux bornes du film augmente faiblement par rapport à la surface non fonctionnalisée.

Pour des chaînes alkyles de taille  $n = 7$  et plus grandes, les propriétés électroniques sont modifiées, entraînant la diminution du transfert de charge à la molécule  $O_2$ . La réduction du dioxygène est ainsi inhibée. L'adsorption d'une monocouche auto-assemblée sur la surface joue donc le rôle de barrière physique et électronique. **Les acides carboxyliques linéaires possèdent donc un caractère protecteur vis-à-vis de la réaction cathodique de la corrosion.**

Pour des petites tailles de chaîne,  $n=3$ , il semble que la protection soit de type barrière physique, l'effet sur le travail de sortie étant très faible.

Enfin, l'étude de l'adsorption d'un SAM sur un film d'oxyde plus épais ( $\sim 9\text{\AA}$ ) avec défauts (possédant une lacune d'oxygène) a montré que la fonctionnalisation entraîne l'augmentation du travail de sortie des électrons et en conséquence la diminution du transfert de charge à la molécule  $O_2$ . La monocouche auto-assemblée d'acides carboxyliques possède également un caractère protecteur vis-à-vis de la réaction cathodique de la corrosion, même en présence de défauts.

## Points clés du chapitre

- ✓ Un film d'oxyde ultra-mince n'est pas protecteur vis-à-vis de la réduction de  $O_2$ .
- ✓ Les acides carboxyliques forment une liaison covalente avec la surface via le groupement  $COO^-$  et s'adsorbent perpendiculairement à la surface  $\gamma-Al_2O_3/Al$ .
- ✓ L'autoassemblage des monocouches d'acides carboxyliques sur la surface  $\gamma-Al_2O_3/Al$  a été mis en évidence. L'énergie d'adsorption des molécules  $C_nH_{2n+1}-COOH$  sur la surface d'aluminium se décompose en une composante de liaison de la molécule avec la surface constante de  $-0,9eV$  et une composante due à l'autoassemblage des molécules dans le film organique, qui augmente linéairement avec le nombre  $n$  de carbones dans la chaîne.
- ✓ L'adsorption d'une monocouche stabilise les niveaux électroniques de l'oxyde. Le travail de sortie augmente faiblement ( $\sim 0,1eV$ ) par rapport à la surface non fonctionnalisée. La monocouche joue le rôle de barrière électronique et physique, et la réduction de l'oxygène est inhibée.
- ✓ La fonctionnalisation d'un film d'oxyde possédant des lacunes d'oxygène inhibe également la réduction de l'oxygène grâce à l'augmentation du travail de sortie des électrons de la surface.

# **Chapitre V : Caractérisation de l'adsorption d'acides carboxyliques sur les surfaces d'aluminium et d'alliage Al/Cu par XPS et ToF-SIMS**

Dans le chapitre précédent, nous avons montré au niveau théorique qu'une monocouche auto-assemblée d'acides carboxyliques linéaires peut se former sur une surface d'aluminium recouverte d'une couche passive. De plus, les calculs théoriques suggèrent que celle-ci inhibe la réaction de réduction cathodique du dioxygène d'autant plus que le nombre de carbones augmente dans la chaîne, même dans le cas d'une couche d'oxyde trop fine pour être protectrice contre la corrosion. L'objet de ce chapitre est de vérifier expérimentalement les résultats obtenus au moyen des calculs théoriques. Nous allons caractériser par spectroscopie de photoélectrons X et spectrométrie de masse d'ions secondaires à temps de vol un film d'acides carboxyliques formé à la surface d'aluminium pur et d'un alliage modèle aluminium/cuivre. Trois molécules potentiellement inhibitrices ont été choisies : l'acide caprylique, l'acide laurique et l'acide stéarique. Ce sont des acides carboxyliques linéaires contenant 7, 11 ou 17 atomes de carbones dans la chaîne d'alcane linéaire. Nous pourrions ainsi comparer l'adsorption de chaque molécule et comparer les résultats expérimentaux et théoriques. Ce chapitre se découpera en trois grandes parties : la préparation des échantillons, l'étude de l'adsorption des acides carboxyliques sur l'aluminium pur et enfin sur l'alliage aluminium/cuivre. Au préalable, les surfaces sont analysées sans inhibiteur afin de caractériser l'état initial de la surface.

## 1. Préparation des échantillons

Dans cette étude, deux types d'échantillons ont été utilisés : de l'aluminium haute pureté (99,999%) et un alliage modèle d'aluminium/cuivre contenant 4,87% en masse de cuivre (soit 2,2% at), tous deux commercialisés par Googfellow et laminés. Après découpe, les échantillons ont une forme de disque d'environ 1cm<sup>2</sup> et de 3mm d'épaisseur. Pour toutes les expériences réalisées, que ce soit les analyses de surface ou l'électrochimie, les échantillons sont polis « miroir ». Les premières étapes de polissage se font sur papier abrasif SiC de granulométrie 1200, 2400 et 4000 (standard FEPA) à l'eau sur plan incliné sans rotation mécanique. Les étapes suivantes sont effectuées manuellement avec des suspensions d'alumines de granulométrie 3, 1 et 0,3 µm sur une polisseuse mécanique. Les échantillons sont rincés à l'eau entre chaque étape de polissage. Une fois le polissage terminé, les échantillons sont nettoyés aux ultrasons dans un bain d'éthanol, afin d'enlever les résidus du polissage, pendant un temps court (deux minutes) pour ne pas induire une croissance supplémentaire de l'oxyde.

Les échantillons sont ensuite analysés tel quels ou plongés dans une solution d'éthanol contenant ou non  $5 \cdot 10^{-3}$  mol/L de molécules organiques. Les molécules choisies sont des acides carboxyliques linéaires contenant 7, 11 ou 17 atomes de carbones dans la chaîne d'alcane, voir Figure V-1. L'éthanol est utilisé comme solvant car ces molécules sont solubles dans celui-ci. Dans l'eau, seul l'acide octanoïque est soluble jusqu'à 0,68g/L. Les acides carboxyliques sont sous forme carboxylates dans l'éthanol ( $pK_a \sim 10,5$  pour un pH à l'équilibre dans l'éthanol de 9,5).<sup>306</sup> Au cours de cette étude, les molécules seront nommées C8, C12 et C18 pour l'acide caprylique (ou octanoïque), l'acide laurique (ou dodécanoïque), et l'acide stéarique (ou octadécanoïque), respectivement. Ces différentes longueurs de chaînes ont été choisies car elles correspondent respectivement à des acides gras à chaînes petites, moyennes ou longues selon la nomenclature IUPAC des lipides<sup>307</sup>. Ces molécules sont des acides gras saturés naturels. L'acide caprylique (C8) est présent naturellement dans la noix de coco, le lait maternel ou l'huile de palme. L'acide laurique (C12) est quant à lui le principal acide gras de l'huile de coprah et présent dans l'huile de coco et l'huile de palmiste tandis que l'acide stéarique (C18) est abondant dans les graisses animales. Ils sont utilisés industriellement pour faire des huiles, des bougies, des parfums ou des savons. L'acide caprylique est également connu pour ses propriétés antifongiques et souvent recommandé dans le traitement de la candidose. Ces molécules biosourcées, non toxiques, peu coûteuses et facilement biodégradables sont donc des candidats idéals pour être des inhibiteurs verts.

L'acide caprylique pur (>99%) a été acheté chez VWR, l'acide laurique pur (>98%) chez Merck et l'acide stéarique pur (>99%) chez Alfa Aesar. Après immersion des échantillons 1h dans les solutions d'inhibiteurs, ceux-ci sont séchés à l'air comprimé puis analysés.

La démarche initiale a été de marquer la molécule d'acide caprylique à l'aide du fluor, supposé inerte<sup>33</sup>, afin de pouvoir la différencier des autres espèces carbonées présente en surface. Cependant, il s'est avéré que le fluor réagissait avec la surface et cette étude a été arrêtée. Nous avons donc étudié des molécules possédant des longueurs de chaîne carboné différentes afin de pouvoir identifier les molécules inhibitrices, grâce au ratio de l'intensité de carbones, des autres espèces carbonées à la surface.

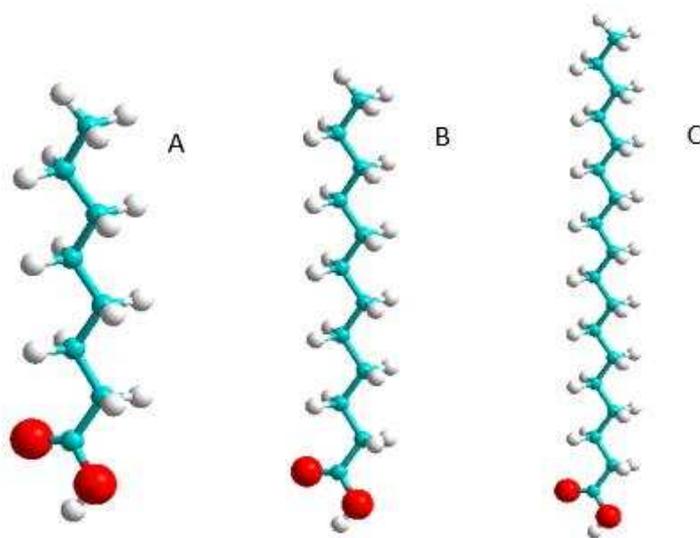


Figure V-1 : Molécules potentiellement inhibitrices de corrosion a) acide octanoïque (ou caprylique) C8 b) acide dodécanoïque (ou laurique) C12 c) acide octadécanoïque (ou stéarique) C18. Les atomes en rouge représentent l'oxygène, en bleu le carbone et en blanc l'hydrogène.

## 2. Caractérisation de l'adsorption sur l'aluminium pur

Cette section s'attache à décrire l'adsorption des molécules sur la surface d'aluminium pur. Les échantillons ont été polis comme expliqué précédemment puis analysés par ToF-SIMS. La surface d'aluminium ultrapur après polissage et immersion dans le solvant a été caractérisée afin de connaître l'état initial de la surface. Les surfaces exposées aux différentes molécules potentiellement inhibitrices ont également été caractérisées.

## 2.1 Caractérisation chimique des surfaces d'aluminium par ToF-SIMS

L'adsorption des molécules sur la surface d'aluminium pur a été caractérisée par ToF-SIMS. Les spectres de masse obtenus par ToF-SIMS sont couramment utilisés pour caractériser la présence d'inhibiteurs de corrosion<sup>308-312</sup> ou de biomolécules<sup>313,314</sup> sur différents matériaux car cette technique est capable de détecter des molécules à l'état de trace. En effet, ce mode d'analyse permet un détachement efficace de fragments de masse proche de la molécule organique considérée (variation de  $\pm 1$  proton), en limitant les dommages superficiels de la surface. Son utilisation est d'ailleurs répandue pour des applications dans le domaine de la bio-analyse<sup>313</sup>. Les profils en profondeur sont quant à eux largement utilisés pour l'analyse de couche mince ou de dépôt sur des surfaces métalliques notamment dans l'étude de la protection contre la corrosion par des couches inorganiques.<sup>309,315-321</sup> Quatre échantillons ont été analysés : un échantillon immergé dans l'éthanol faisant office de référence et 3 échantillons immergés dans les solutions contenant les trois molécules organiques durant une heure.

La difficulté d'obtenir une information à la fois sur la couche organique (inhibiteur) et sur la couche inorganique (oxyde et métal), nous a poussé à utiliser des conditions expérimentales adaptées en termes de courant et d'énergie pour l'érosion, avec des paramètres différents de ceux classiquement employés dans l'étude des couches passives de l'aluminium.<sup>113,316,317,319</sup> Les paramètres d'analyse sont reportés dans le Tableau V-1 pour les spectres de masse et dans le Tableau V-2 pour les profils. Toutes les analyses ont été réalisées en polarité négative (détection des ions négatifs) car ce mode offre une meilleure sensibilité aux oxydes et aux hydroxydes.

Tableau V-1 : Paramètres ToF-SIMS utilisés pour réaliser les spectres de masses.

	Canon d'analyse Bi <sup>+</sup>
Energie	25 KeV
Courant	1,2 pA
Surface	500x500 $\mu\text{m}^2$

Tableau V-2 : Paramètres ToF-SIMS utilisés pour réaliser les profils.

	Canon d'analyse Bi <sup>+</sup>	Canon d'érosion Cs <sup>+</sup>
Energie	25 KeV	500eV
Courant	1,2 pA	20 nA
Surface	100x100 $\mu\text{m}^2$	500x500 $\mu\text{m}^2$

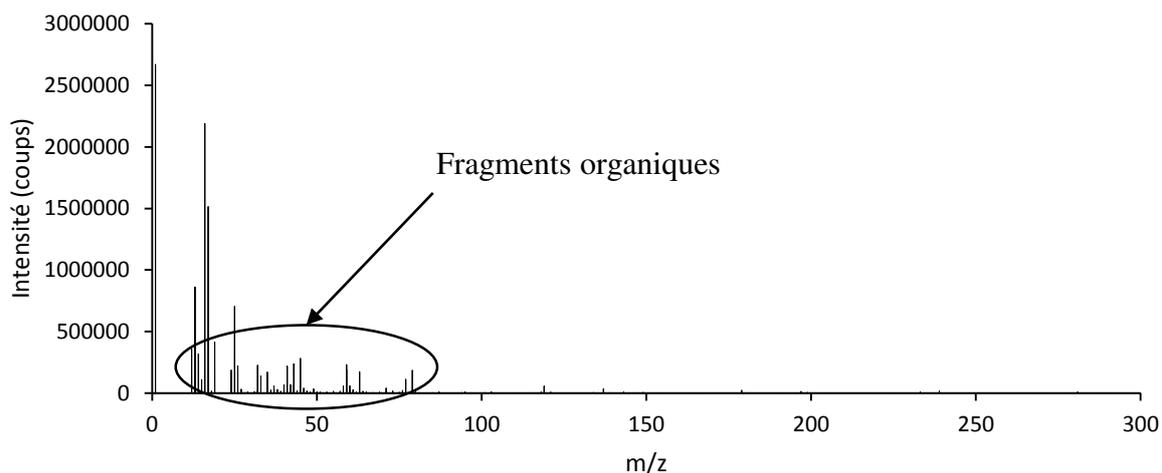


Figure V-2 : Spectre de masse pour  $0 < \frac{m}{z} < 300$  enregistré en négatif d'un échantillon d'aluminium pur immergé 1h dans l'éthanol.

### 2.1.1 Spectres de masses des surfaces d'aluminium pur

Le spectre de masse d'un échantillon immergé une heure dans l'éthanol est présenté sur la Figure V-2. Les spectres de masse des échantillons immergés une heure dans une solution d'éthanol contenant  $5 \cdot 10^{-3}$  mol/L de la molécule C8, C12 et C18 sont présentés sur la Figure V-3. On observe de nombreux pics correspondant à des fragments organiques et des fragments issus du bombardement de la surface. Les pics les plus intenses et leurs attributions sont reportés dans le Tableau V-3.

Dans la gamme d'étude  $0 < m/z < 300$ , nous observons de nombreux pics correspondant à des fragments organiques et inorganiques caractéristiques de la surface. Les fragments organiques sont principalement issus de la fragmentation de la molécule d'inhibiteur ou de la contamination de la surface. Notons que l'intensité du pic de  $F^-$  à  $m/z = 19$  est élevée du fait que la méthode est très sensible à cet élément en polarité négative et doit correspondre à sa présence à l'état de trace. Dans la région correspondant à  $m/z < 100$ , en plus des pics très intenses de H, O et OH, nous pouvons voir la présence de pics relativement élevés tels que C, CH et  $CH_2$  ou  $C_2$ ,  $C_2H$ ,  $C_2H_2$ ,  $C_2H_3$ , COOH,  $C_2H_2O_2$  et  $C_3H_3O_2$ . A des masses supérieures à  $m/z = 100$ , nous n'observons que très peu de pics. Seuls les pics caractéristiques de la molécule sont intenses. Ainsi pour l'échantillon immergé 1h dans C8, on peut remarquer un pic à  $m/z = 143$  correspondant à la molécule C8 ayant perdu un proton soit au fragment  $CH_3-(CH_2)_6-COO^-$ . Il en est de même pour C12 ( $m/z = 199$ ) et C18 ( $m/z = 283$ ) correspondant dans les deux cas aux molécules ayant perdu un proton.

Il est intéressant de noter qu'aucun pic caractéristique de dimère ou trimère n'est observé sur les spectres de masses. Les molécules semblent donc présentes sur la surface uniquement sous forme de monomère. Il est important de noter que dans cette gamme de masse l'intensité des fragments issus des molécules organiques est inférieure ou du même ordre de grandeur que l'intensité de ces fragments sur la référence ayant été immergée dans une solution d'éthanol sans inhibiteur sauf pour les fragments  $\text{CH}_2^-$  et  $\text{C}_3\text{H}_3\text{O}_2^-$  qui voient leurs intensités doubler sur les échantillons immergés dans une solution contenant l'inhibiteur. Ce critère, pour les fragments dont l'intensité est deux fois plus importante sur les échantillons traités, est utilisé afin de différencier les fragments issus de l'inhibiteur, des fragments issus de la contamination de surface. Le fragment  $\text{C}_3\text{H}_3\text{O}_2^-$  est donc caractéristique de la fragmentation de la molécule C8 tandis que  $\text{CH}_2^-$  est caractéristique de la fragmentation de C12 et C18. Les ions caractéristiques de la fragmentation de la molécule sont donc différents et semblent dépendre de la longueur de la chaîne. Cette différence peut s'expliquer par le fait qu'une chaîne plus longue aurait une probabilité plus grande de casser sous le flux d'ions.

Pour les autres fragments organiques, nous ne pouvons pas assurer que ceux-ci proviennent de la fragmentation de la molécule et non de la contamination de la surface. Cette contamination est toujours présente sur les surfaces dès leur passage à l'air mais elle peut également provenir de nos conditions expérimentales. En effet, les quatre échantillons ont été introduits en même temps dans le spectromètre, on peut supposer que la mise sous vide a induit une contamination supplémentaire de la référence par désorption de fragment de molécules issus des échantillons traités. On remarque également que pour l'ensemble de la gamme  $0 < m/z < 300$ , tous les fragments issus du bombardement du substrat (contenant Al) tel que  $\text{AlO}^-$  et  $\text{AlO}_2^-$ , représentatif de l'oxyde d'aluminium, ont une intensité supérieure sur l'échantillon de référence comparé aux échantillons immergés dans les solutions contenant les molécules inhibitrices. L'extrême surface des échantillons immergés est donc constituée majoritairement de molécules organiques et non d'espèces caractéristiques du substrat métallique.

Le pic à  $m/z = 85$  correspondant au fragment  $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_2\text{Al}^-$  est intéressant car il indique qu'une liaison Al-O-C est présente sur la surface. Les molécules seraient donc adsorbées à la surface de l'oxyde via cette liaison (adsorption en sphère interne). Cependant, l'intensité de ce fragment étant du même ordre de grandeur sur les échantillons immergés dans une solution d'éthanol contenant les molécules inhibitrices que sur l'échantillon de référence, cette hypothèse ne peut pas être validée uniquement grâce au spectre de masse.

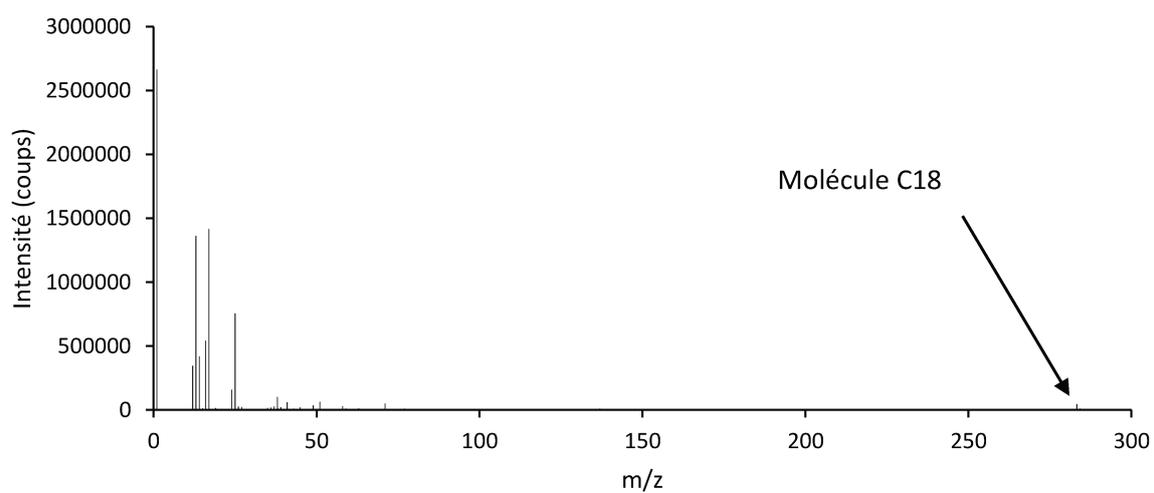
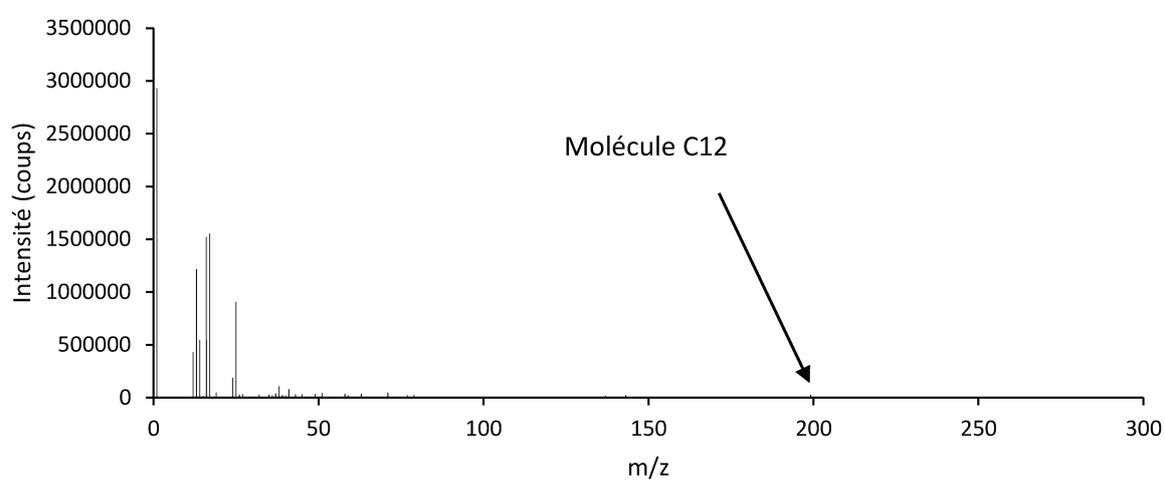
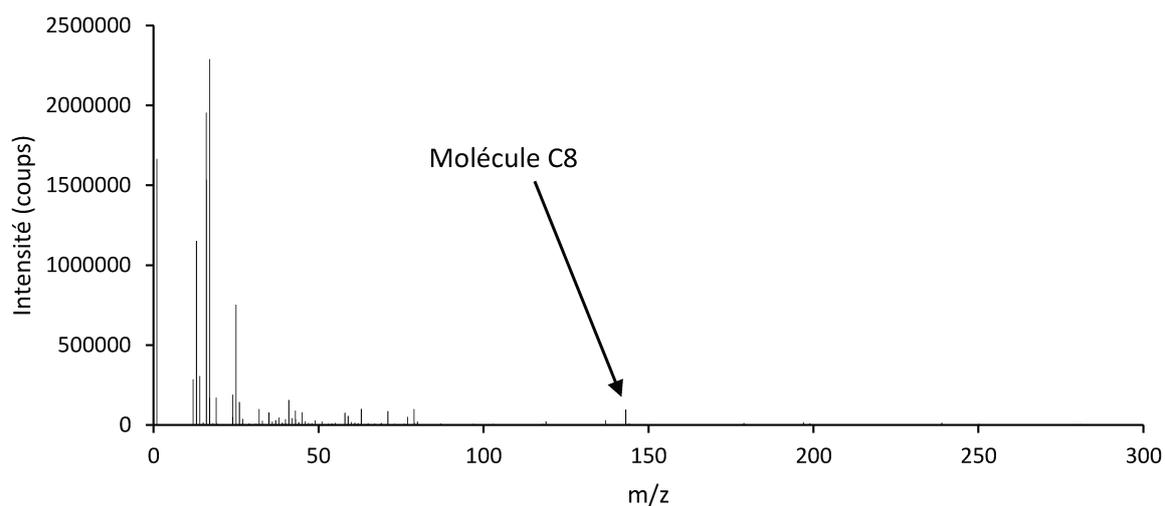


Figure V-3 : Spectre de masse pour  $0 < \frac{m}{z} < 300$  enregistré en négatif d'échantillons d'aluminium pur immergé 1h dans  $5.10^{-3}$  mol/L de la molécule a) C8, b) C12, c) C18.

Tableau V-3 : Tableau récapitulatif des principaux pics des spectres de masse et de leurs intensités en fonction de la solution d'immersion (1h). Les données sont normalisées par rapport à l'intensité totale des ions secondaires et ramenées sur 100, afin de pouvoir comparer les données des différents spectres. Les données en gras correspondent aux fragments dont l'intensité est supérieure pour les échantillons immergés dans les solutions contenant les molécules organiques par rapport à la référence éthanol.

Masse (u)	Attribution des fragments	Intensité de chaque pic pour les échantillons immergés dans les solutions :			
		Ethanol	Molécule C8	Molécule C12	Molécule C18
1,01	H <sup>-</sup>	29,3074	<b>35,3901</b>	<b>42,2637</b>	<b>52,5234</b>
12,00	C <sup>-</sup>	1,2182	1,4781	2,0698	2,1023
13,01	CH <sup>-</sup>	4,0400	<b>6,3432</b>	<b>10,1183</b>	<b>10,9843</b>
14,02	CH <sub>2</sub> <sup>-</sup>	1,1528	<b>1,6343</b>	<b>2,7484</b>	<b>3,0448</b>
16,00	O <sup>-</sup>	27,0107	20,3887	11,6861	5,3766
17,00	OH <sup>-</sup>	26,0461	24,2791	21,0932	14,8141
24,00	C <sub>2</sub> <sup>-</sup>	0,8414	0,8695	1,1587	1,1234
25,01	C <sub>2</sub> H <sup>-</sup>	3,4277	<b>4,1043</b>	<b>6,1295</b>	<b>6,9258</b>
26,01	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> <sup>-</sup>	0,1698	0,2012	0,2142	0,2392
26,98	Al <sup>-</sup>	0,0569	0,0583	0,0385	0,0508
27,03	C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> <sup>-</sup>	0,1376	0,2320	0,1660	0,1680
42,98	AlO <sup>-</sup>	1,1268	0,4830	0,1910	0,0773
45,00	CHO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	1,3333	0,4186	0,1837	0,1595
55,02	C <sub>3</sub> H <sub>3</sub> O <sup>-</sup>	0,0708	0,0641	0,0374	0,0356
58,01	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> <sup>-</sup>	0,2601	<b>0,4059</b>	0,2022	0,2439
58,97	AlO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	0,9763	0,3300	0,1246	0,0337
71,02	C <sub>3</sub> H <sub>3</sub> O <sub>2</sub> <sup>-</sup>	0,2481	<b>0,7426</b>	<b>0,4561</b>	<b>0,6034</b>
78,96	C <sub>3</sub> OAl <sup>-</sup>	1,2007	0,7495	0,1944	0,0753
79,00	H <sub>4</sub> O <sub>3</sub> Al <sup>-</sup>	0,0487	0,0330	0,0135	0,0143
84,99	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> Al <sup>-</sup>	0,0157	<b>0,0218</b>	0,0136	0,0152
85,03	C <sub>4</sub> H <sub>5</sub> O <sub>2</sub> <sup>-</sup>	0,0294	0,0299	0,0151	0,0309
118,95	Al <sub>2</sub> O <sub>4</sub> H <sup>-</sup>	0,3972	0,1732	0,0731	0,0409
136,96	Al <sub>2</sub> H <sub>3</sub> O <sub>5</sub> <sup>-</sup>	0,2846	0,3142	0,1821	0,1774
143,11	C <sub>8</sub> H <sub>15</sub> O <sub>2</sub> <sup>-</sup>	0,0728	<b>0,7553</b>	<b>0,1618</b>	0,0045
178,93	Al <sub>3</sub> H <sub>2</sub> O <sub>6</sub> <sup>-</sup>	0,2156	0,1126	0,0516	0,0392
196,94	Al <sub>3</sub> H <sub>4</sub> O <sub>7</sub> <sup>-</sup>	0,1289	0,2044	0,1206	0,1697
199,17	C <sub>12</sub> H <sub>23</sub> O <sub>2</sub> <sup>-</sup>	0,0066	<b>0,0086</b>	<b>0,2068</b>	<b>0,0810</b>
238,91	Al <sub>4</sub> H <sub>3</sub> O <sub>8</sub> <sup>-</sup>	0,1712	0,1696	0,0853	0,1032
283,26	C <sub>18</sub> H <sub>35</sub> O <sub>2</sub> <sup>-</sup>	0,0045	0,0050	0,0010	<b>0,7422</b>

La comparaison des pics relatifs aux molécules est reportée sur la Figure V-4. Pour chaque gamme de masse, quatre échantillons ont été comparés : un échantillon de référence immergé 1h dans l'éthanol et trois échantillons immergés 1h respectivement dans la solution contenant C8, C12 et C18. On observe ainsi sur la Figure V-4a relative à la gamme de masse autour du fragment C8 que le pic le plus intense correspond à l'échantillon immergé dans C8 tandis que les intensités sont beaucoup plus faibles sur les échantillons de référence, C12 et C18. De même pour les Figure V-4b et c, les pics les plus intenses correspondent respectivement aux échantillons immergés dans les solutions C12 et C18. Les molécules sont donc bien présentes sur chacun des échantillons. On peut noter que l'intensité du pic correspondant au fragment C12 est non négligeable sur l'échantillon immergé dans C18 du fait de la fragmentation de la molécule sous faisceau d'analyse. Il en est de même pour le fragment C8 sur l'échantillon immergé dans C12. On peut supposer que la fragmentation proviendrait de la dégradation de la molécule sous l'effet du bombardement par les ions Bi<sup>+</sup> lors de l'analyse ToF-SIMS. Les fragments obtenus seraient donc également caractéristiques de la molécule. Enfin, la présence d'un pic très faible correspondant au fragment C8 sur la référence peut provenir des conditions expérimentales. Les quatre échantillons ayant été introduits en même temps dans le spectromètre, la mise sous vide induit la désorption des molécules C8 de l'échantillon immergé dans C8 qui se redéposent sur les sites libres de la référence.

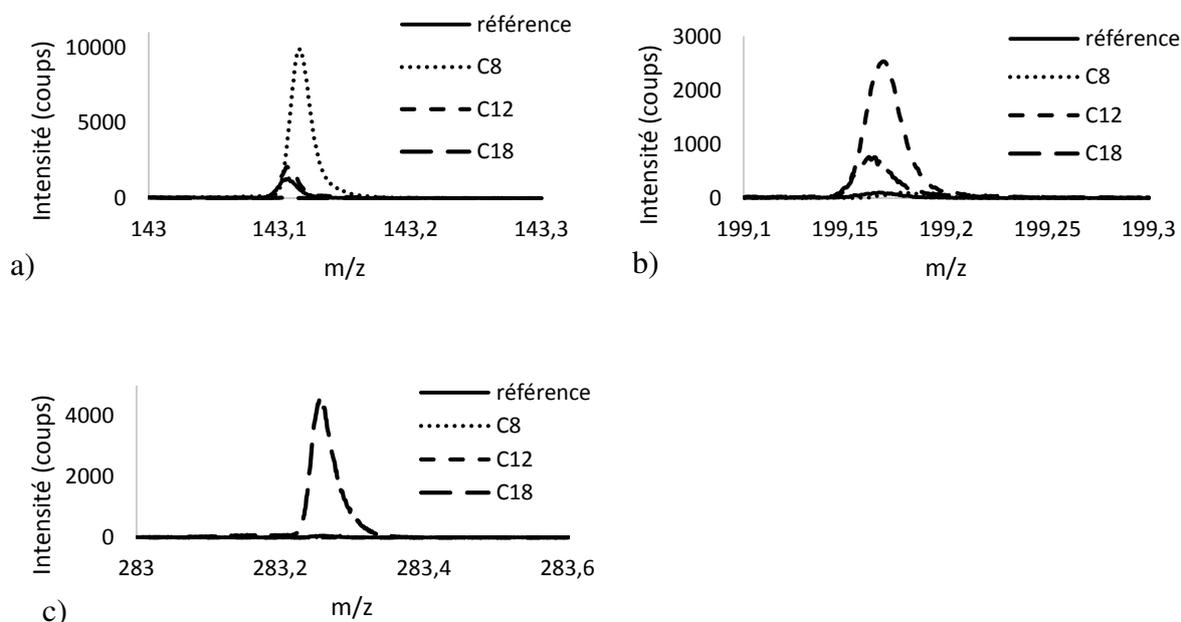


Figure V-4 : Comparaison de l'intensité des pics des molécules obtenus par ToF-SIMS en fonction de la solution d'immersion des échantillons d'aluminium a) gamme de masse relative à C8 b) gamme de masse relative à C12 c) gamme de masse relative à C18.

Tableau V-4 : Tableau récapitulatif des principaux pics issus des profils pour 1000s d'analyse et de leurs intensités en fonction de la solution d'immersion. Les données sont normalisées par rapport à l'intensité totale des ions secondaires et ramenées sur 100, afin de pouvoir comparer les données des différents spectres. Les données en gras correspondent aux fragments dont l'intensité est deux fois supérieure pour les échantillons immergés dans les molécules par rapport à la référence éthanol.

Masse (u)	Attribution des fragments	Intensité de chaque pic pour les échantillons immergés dans les solutions :			
		Ethanol	Molécule C8	Molécule C12	Molécule C18
1,01	H <sup>-</sup>	10,3509	9,6356	10,1446	9,5852
12,00	C <sup>-</sup>	0,7317	0,5319	1,3554	0,9351
13,01	CH <sup>-</sup>	0,3946	0,4320	<b>1,0942</b>	<b>0,7925</b>
14,02	CH <sub>2</sub> <sup>-</sup>	0,0522	0,0637	<b>0,1292</b>	<b>0,1054</b>
16,00	O <sup>-</sup>	27,2515	30,0037	28,1068	29,6010
17,00	OH <sup>-</sup>	21,8171	17,1756	13,6551	14,0868
24,00	C <sub>2</sub> <sup>-</sup>	0,6704	0,6093	<b>2,3248</b>	<b>1,4530</b>
25,01	C <sub>2</sub> H <sup>-</sup>	0,5703	0,6512	<b>2,0322</b>	<b>1,3493</b>
26,01	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> <sup>-</sup>	0,0248	0,0276	<b>0,0600</b>	0,0452
26,98	Al <sup>-</sup>	1,4571	1,6778	1,7742	1,8525
27,03	C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> <sup>-</sup>	0,0047	0,0054	0,0080	0,0071
42,98	AlO <sup>-</sup>	24,3277	27,2201	26,2464	27,3151
45,00	CHO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	0,2403	0,2193	0,2265	0,2237
55,02	C <sub>3</sub> H <sub>3</sub> O <sup>-</sup>	0,0035	0,0034	0,0064	0,0043
58,01	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> <sup>-</sup>	0,0041	0,0050	0,0049	0,0049
58,97	AlO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	11,6206	11,2788	12,4829	12,3248
71,02	C <sub>3</sub> H <sub>3</sub> O <sub>2</sub> <sup>-</sup>	0,0030	0,0038	0,0032	0,0035
78,96	C <sub>3</sub> OAl <sup>-</sup>	0,3232	0,3588	0,2771	0,2293
79,00	H <sub>4</sub> O <sub>3</sub> Al <sup>-</sup>	0,0132	0,0154	0,0117	0,0108
84,99	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> Al <sup>-</sup>	0,0005	0,0005	0,0008	0,0007
85,03	C <sub>4</sub> H <sub>5</sub> O <sub>2</sub> <sup>-</sup>	0,0006	0,0005	0,0008	0,0007
118,95	Al <sub>2</sub> O <sub>4</sub> H <sup>-</sup>	0,1312	0,0752	0,0528	0,0651
136,96	Al <sub>2</sub> H <sub>3</sub> O <sub>5</sub> <sup>-</sup>	0,0019	0,0009	0,0004	0,0009
143,11	C <sub>8</sub> H <sub>15</sub> O <sub>2</sub> <sup>-</sup>	0,0002	<b>0,0017</b>	0,0002	0,0001
178,93	Al <sub>3</sub> H <sub>2</sub> O <sub>6</sub> <sup>-</sup>	0,0043	0,0021	0,0011	0,0018
196,94	Al <sub>3</sub> H <sub>4</sub> O <sub>7</sub> <sup>-</sup>	0,0002	0,0002	0,0002	0,0003
199,17	C <sub>12</sub> H <sub>23</sub> O <sub>2</sub> <sup>-</sup>	0,00001	0,00001	<b>0,00013</b>	<b>0,00018</b>
238,91	Al <sub>4</sub> H <sub>3</sub> O <sub>8</sub> <sup>-</sup>	0,0003	0,0003	0,0001	0,0002
283,26	C <sub>18</sub> H <sub>35</sub> O <sub>2</sub> <sup>-</sup>	0,0000	0,0000	0,0000	<b>0,0004</b>

### 2.1.2 Analyse en profondeur des surfaces d'aluminium pur

Afin de compléter notre étude, des analyses par profilométrie ToF-SIMS ont été réalisées. Tous les ions caractéristiques et leurs intensités sont reportés dans le Tableau V-4 pour un pas de décapage de 1000s. Les données en gras correspondent aux fragments dont l'intensité est au moins deux fois supérieure sur les échantillons traités comparativement à la référence. On observe que pour l'échantillon immergé dans C8, le seul ion caractéristique de la molécule est le fragment  $C_8H_{15}O_2^-$  correspondant à la molécule déprotonée. Pour l'échantillon immergé dans C12, de nombreux fragments ont une intensité deux à trois fois supérieure à la référence ( $CH^-$ ,  $CH_2^-$ ,  $C_2^-$ ,  $C_2H^-$  et  $C_2H_2^-$ ) mais seul le fragment  $C_{12}H_{23}O_2^-$  a une intensité 13 fois supérieure. Il en est de même pour l'échantillon immergé dans C18, les fragments caractéristiques sont  $C_2^-$  et  $C_2H^-$  avec une intensité deux fois supérieure, le fragment  $C_{12}H_{23}O_2^-$  avec une intensité 17 fois supérieure à la référence et enfin le fragment  $C_{18}H_{35}O_2^-$  avec une intensité 35 fois supérieure à la référence. Il apparaît que pour chaque condition d'immersion, le fragment correspondant à la molécule ayant perdu un proton est le plus caractéristique de chaque molécule.

Les différents profils en fonction des conditions de préparation sont reportés sur la Figure V-5. Les ions caractéristiques des molécules et du substrat sont :  $Al_2^-$  ( $m=54$ ),  $AlOOH^-$  ( $m=60$ ),  $COOH^-$  ( $m=45$ ),  $CH_3-(CH_2)_6-COO^-$  ( $m=143$ ),  $CH_3-(CH_2)_{10}-COO^-$  ( $m=199$ ) et  $CH_3-(CH_2)_{16}-COO^-$  ( $m=283$ ). Ils représentent respectivement l'aluminium métallique (le substrat), l'oxyde/hydroxyde d'aluminium, la contamination carbonée ou l'acide carboxylique des molécules et les molécules C8, C12 et C18. Les ions classiquement utilisés pour caractériser l'oxyde d'aluminium<sup>316,319</sup> sont  $AlO^-$  et  $AlO_2^-$ , ils n'ont pas pu être utilisés dans cette étude car ils saturent le détecteur. Pour étudier la couche oxydée présente sur nos surfaces, nous avons donc eu recours à l'ion  $AlOOH^-$  et à l'isotope  $^{18}O^-$  ( $m=18$ ), utilisé à la place de l'isotope prépondérant  $^{16}O^-$  qui sature également le détecteur. Il est important de noter que les variations d'intensité des ions avec la profondeur d'érosion sont révélatrices de leurs concentrations mais dépendent également de l'environnement chimique auquel ils sont arrachés.<sup>322</sup> Les rendements d'ionisation variant d'une espèce à l'autre, la comparaison de l'intensité des différents signaux entre eux ne peut pas être utilisée pour déterminer leurs concentrations. Enfin, l'intensité des signaux est tracée en échelle logarithmique afin de mieux observer les variations d'intensités des faibles signaux.

Pour les profils réalisés en présence des molécules inhibitrices, un zoom sur la première partie de la courbe est également présenté afin de pouvoir observer la diminution d'intensité de l'ion caractéristique de chaque molécule. En effet, trois cycles d'érosion suffisent à enlever les molécules et pour que l'ion caractéristique ne soit plus détecté. Cela peut être dû aux conditions de décapage relativement fortes utilisées et optimisées pour atteindre la couche d'oxyde. Ces conditions sont donc moins appropriées à la détection de la couche organique. On observe néanmoins sur les profils que l'intensité de la molécule C8 est supérieure à celle des molécules C12 et C18. La différence d'intensité peut être expliquée par les longueurs des chaînes carbonées. Une chaîne plus longue aurait une probabilité plus grande de casser sous le flux des ions de décapage  $Cs^+$ . On détecte ainsi plus intensément l'ion caractéristique des chaînes plus courtes.

On constate également sur les profils qu'aucun ion caractéristique du métal ou de l'oxyde n'atteint de palier. Les intensités continuent d'augmenter ou de diminuer légèrement, respectivement avec le temps d'érosion. Aucune interface n'est donc marquée. Cette absence d'interface claire peut s'expliquer par les conditions de décapage utilisées (décapage léger vis-à-vis de la couche inorganique) et la rugosité de la surface. Cependant, nous pouvons tout de même définir trois régions sur les profils.

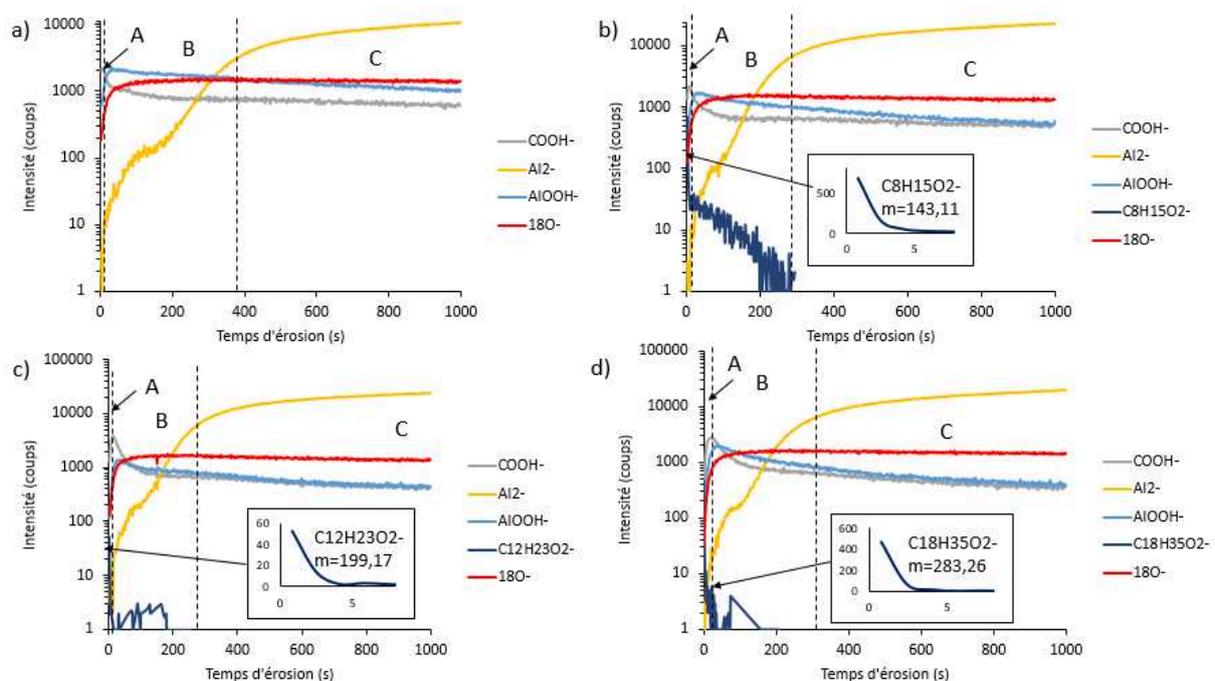


Figure V-5 : Profils réalisés sur les surfaces d'aluminium a) référence immergée 1h dans l'éthanol b) échantillon immergé 1h dans C8 c) échantillon immergé 1h dans C12 d) échantillon immergé 1h dans C18.

Les trois zones visibles sur nos profils sont :

- A : la première zone correspond à l'extrême surface et est délimitée par le début du profil et à la fin par l'intensité maximale du signal de  $\text{COOH}^-$  concordant avec la disparition du signal des molécules. Les conditions d'analyse ayant été optimisées pour la détection des oxydes et non des molécules organiques, cette zone est particulièrement restreinte. Elle indique tout de même que les inhibiteurs sont présents uniquement en extrême surface. Le maximum d'intensité du signal de  $\text{COOH}^-$  étant situé plus proche de l'interface que le maximum du signal des molécules inhibitrices (maximum au début du profil), on peut en déduire que les molécules s'adsorbent à la surface par la fonction acide carboxylique présente à l'extrémité de la molécule. Cette hypothèse est validée par le profil de la référence sur lequel le maximum du signal de  $\text{COOH}^-$  correspond au début du profil, et est donc ici attribué à de la contamination carbonée. De plus, plus le nombre de carbones augmente dans la chaîne de l'inhibiteur, plus le maximum du signal de  $\text{COOH}^-$  est décalé vers des temps d'érosion plus longs. (voir Figure V-7) Le fragment est donc enterré plus profondément en présence d'inhibiteur possédant une chaîne carbonée plus longue. Ce résultat indique que l'adsorption des molécules sur la surface se fait par l'acide carboxylique.
- B : la seconde zone correspond à l'oxyde/hydroxyde d'aluminium et est délimité au début par le maximum du signal de l'ion  $\text{COOH}^-$  et à la fin par le point d'inflexion de la courbe représentative du signal de  $\text{Al}_2^-$  (juste avant le palier). Cette région est caractérisée par l'augmentation importante de l'intensité du signal de l'ion  $\text{Al}_2^-$  et un pseudo-palier de l'intensité du signal de  $\text{AlOOH}^-$  et  $^{18}\text{O}^-$ . L'oxyde d'aluminium n'étant caractérisé par aucun palier marqué, on peut en déduire que l'interface est rugueuse et est donc composée d'un mixte d'oxyde d'aluminium et d'aluminium métallique sur une profondeur assez grande (~5nm). Cependant, fixer l'interface avec les mêmes critères sur tous les profils, nous permettra de comparer les épaisseurs.
- C : la troisième zone correspond au substrat d'aluminium métallique marqué par le pseudo-palier maximal du signal de l'ion  $\text{Al}_2^-$  représentatif de l'aluminium métallique. Dans le substrat, l'ensemble des signaux représentatifs de l'oxyde d'aluminium et des molécules organiques continuent de chuter lentement.

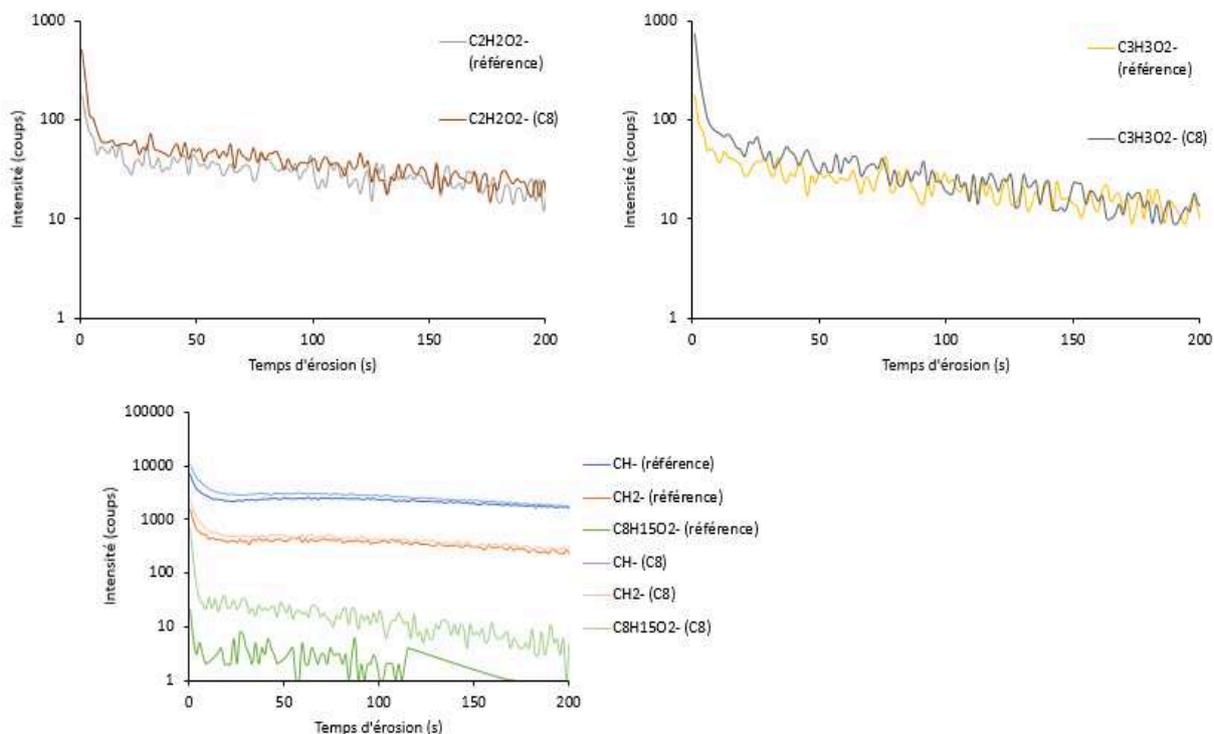


Figure V-6 : Evolution en profondeur des signaux des fragments caractéristiques des molécules sur l'aluminium pur. Comparaison pour un échantillon de référence et un échantillon immergé dans une solution contenant  $5 \cdot 10^{-3}$  mol/L de la molécule C8. Les signaux sont répartis sur plusieurs graphiques pour plus de lisibilité mais sont issus de la même expérience.

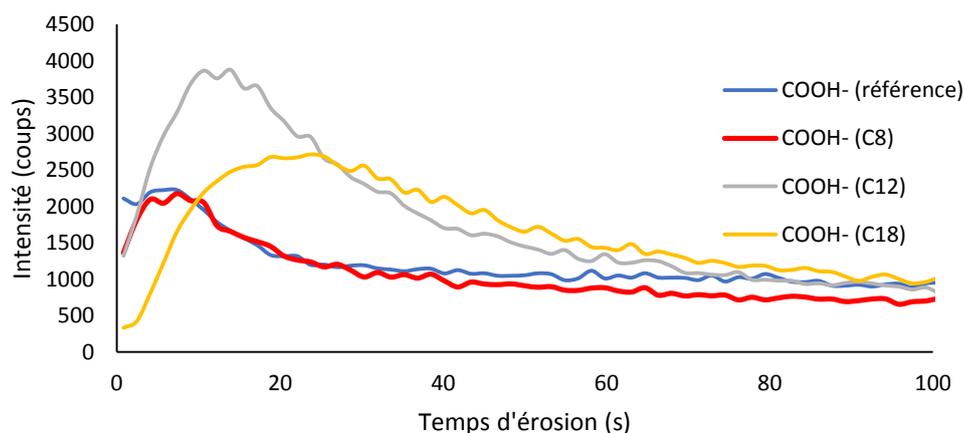


Figure V-7 : Comparaison de la position des maximums d'intensité du signal de COOH<sup>-</sup> pour toutes les conditions de préparation des échantillons d'aluminium.

L'évolution en profondeur des signaux des fragments caractéristiques de la molécule C8 (déterminée grâce au spectre de masse) est également reportée en Figure V-6. On observe que la différence d'intensité pour tous les fragments entre un échantillon de référence et un échantillon immergé dans la molécule C8 ne provient que des premières secondes d'érosion des profils. A des temps d'érosion plus longs, l'intensité des fragments est identique entre les deux échantillons. Ces fragments sont donc bien caractéristiques de la présence d'une molécule organique en extrême surface des échantillons.

Les profondeurs des cratères d'érosion ont été mesurées à l'aide d'un profilomètre mécanique. La vitesse moyenne d'érosion par les ions césium de la surface est de  $0,036\text{nm/s} \pm 0,010\text{nm}$ . Nous pouvons ainsi calculer l'épaisseur de la couche d'oxyde à partir des zones d'analyse déterminées. Les épaisseurs de l'oxyde calculées pour l'échantillon de référence, l'échantillon immergé dans C8, l'échantillon immergé dans C12 et l'échantillon immergé dans C18 sont respectivement de 14nm, 9,1nm, 9,6nm et 10,2nm. Ces valeurs sont trop élevées pour un oxyde natif. Cependant, l'erreur induite par nos conditions d'analyse est de plus de 2,5nm (erreur déduite à partir de l'erreur sur la mesure de la vitesse de décapage). De plus, la forte rugosité entraîne nécessairement une surestimation des épaisseurs à partir des mesures de profilométrie ToF-SIMS. Enfin, il est possible que les vitesses d'érosion soient différentes dans l'oxyde et dans le substrat métallique. La mesure de la profondeur du cratère total (oxyde + substrat métallique) induit donc une erreur supplémentaire. La vitesse d'érosion dans l'oxyde pourrait notamment être inférieure à celle du métal ce qui diminuerait mécaniquement les épaisseurs calculées.

Les résultats obtenus par analyse ToF-SIMS montrent donc que la molécule inhibitrice est présente en extrême surface de l'échantillon sous forme monomère. De plus, les profils suggèrent que les molécules s'ancrent sur la surface par le carboxyle. La rugosité de la surface semble induire une erreur importante sur le calcul des épaisseurs des couches. Une analyse XPS est donc nécessaire afin d'estimer plus précisément les épaisseurs des couches organiques et d'oxyde. Cette étude pourra également déterminer la composition chimique exacte des couches.

## **2.2 Caractérisation chimique des surfaces d'aluminium pur par XPS**

Dans un premier temps, les surfaces d'aluminium ultrapur après polissage et après immersion dans le solvant ont été caractérisées afin de connaître l'état initial de la surface et l'impact possible du solvant sur la composition chimique et l'épaisseur du film d'oxyde.

## 2.2.1 Caractérisation de la surface après polissage

### 2.2.1.1 Exploitation des spectres XPS obtenus : décomposition des spectres

La décomposition des spectres XPS a été réalisée avec le logiciel Advantage (Thermo Fisher Scientific). Le bruit de fond a été soustrait grâce à la ligne de fond Smart sur le logiciel Advantage qui correspond à une correction de type Shirley avec une contrainte supplémentaire : la ligne de base ne doit pas avoir une intensité plus grande que les données réelles en aucun point de la région étudiée. Les spectres XPS ont ensuite été décomposés en une somme de pics individuels modélisés en fonctions de type Gaussien-Lorentzien, en imposant un mélange L/G = 30%. Dans le cas des pics attribués aux métaux, des paramètres supplémentaires (Tail mix et Tail exp) ont été utilisés afin de donner une asymétrie caractéristique aux pics métalliques.

Dans cette partie, un échantillon d'aluminium pur a été analysé après le polissage et le nettoyage à l'éthanol afin de caractériser l'état de la surface initiale avant immersion. Le spectre général obtenu sur l'aluminium pur (voir Figure V-8) indique que les seuls éléments présents sur la surface sont du carbone, de l'oxygène et de l'aluminium. L'aluminium et l'oxygène proviennent de l'oxyde d'aluminium. Le carbone est associé à une contamination carbonée présente sur les échantillons dès leur passage à l'air (ou leur séchage à l'air comprimé). Le spectre du niveau de cœur du C1s est utilisé pour calibrer tous les spectres, la liaison C-C est à une énergie de liaison de 285,0 eV.<sup>12,323</sup> Dans notre cas, le pic de la liaison C-C est observé à 286,8 eV, il est donc décalé de 1,8 eV. Ce décalage est dû à l'effet de charge qui rend compte du caractère isolant de la couche d'oxyde présente à la surface de l'échantillon<sup>316,319</sup>. En effet, lorsque l'échantillon possède un caractère isolant, les transferts d'électrons au sein de l'échantillon sont rendus difficiles. La perte d'électron à la surface de l'échantillon, induit par l'émission des photoélectrons lors de l'analyse XPS, ne peut plus être compensée et la surface se charge positivement. Le champ électrique ainsi créé à la surface, entraîne une diminution de l'énergie cinétique des photoélectrons émis. Leur énergie de liaison est donc artificiellement augmentée.<sup>324</sup> Tous les éléments de la couche d'oxyde voient leurs énergies de liaison décalées de 1,8 eV vers les hautes énergies de liaison. Au contraire, les éléments conducteurs, correspondant à la partie métallique (comme l'aluminium Al<sup>0</sup>), ne subissent pas cet effet de charge. Tous les spectres de cette étude sont présentés non corrigés de l'effet de charge. Cette méthode de correction est utilisée classiquement pour l'étude d'échantillons d'aluminium recouverts d'une couche d'oxyde.<sup>11,12,325-329</sup>

Toutes les énergies de liaison mesurées dans ce travail, corrigées ou non, sont reportées dans le Tableau V-5. Le spectre XPS du niveau de cœur Al2p est décomposé en deux pics (voir Figure V-9). Le pic à plus basse énergie de liaison à 72,9 eV correspond à l'aluminium sous forme métallique. Il est couramment reporté dans la littérature.<sup>325,330-332</sup> Le second pic à plus haute énergie, est associé dans la littérature à différents types d'oxyde et d'hydroxyde. Ce pic, à une énergie de 76,3eV, correspond à l'aluminium Al<sup>3+</sup> présent dans la couche d'oxyde/hydroxyde de surface. Il peut être associé aux espèces Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,<sup>317,328,333-358</sup> AlOOH<sup>354,356,358,359</sup> ou Al(OH)<sub>3</sub>.<sup>317,354,356,358-360</sup> La présence des composantes O<sup>2-</sup> et OH<sup>-</sup> sur les niveaux de cœur O1s, nous pousse à associer ce pic à de l'aluminium sous une forme mixte oxyde/hydroxyde.<sup>325,326,361</sup>

Le spectre du niveau de cœur de C1s est reporté sur la Figure V-9. Il comporte quatre composantes : le pic à 286,8 eV correspondant à la liaison C-C, le pic à 288,4 eV à la liaison C-O, le pic à 290,6 eV à la liaison O-C=O et enfin le pic à 292,0 eV correspondant à la présence de carbonate CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>. Comme expliqué précédemment, cette contamination carbonée est couramment reportée dans la littérature.<sup>12,36,329,332</sup>

Le niveau de cœur de O1s présente un spectre large. Celui-ci est décomposé en deux pics à 533,0 eV et 534,2 eV correspondant respectivement à l'oxygène O<sup>2-</sup> et à la présence d'une composante hydroxylée à la surface et/ou à de l'oxygène lié au carbone de contamination.<sup>12,325,329,331,332,358,361,362</sup> Il est généralement admis que la composante liée à la contamination correspond à moins de 5% du pic total.<sup>329</sup> Nous ne distinguerons pas la composante associée à l'hydroxyde de celle associée à la contamination carbonée. Le spectre de O1s sera systématiquement décomposé en deux composantes de même largeur à mi-hauteur avec un écart en énergie de 1,2 eV permettant ainsi une comparaison des différents spectres entre eux. Cependant aucune information quantitative entre l'oxyde et l'hydroxyde ne sera discutée. Cette décomposition de Al2p, C1s et O1s sera systématiquement adoptée pour tous les échantillons dans toutes les conditions. Les données pour la décomposition sont reportées dans le Tableau V-5.

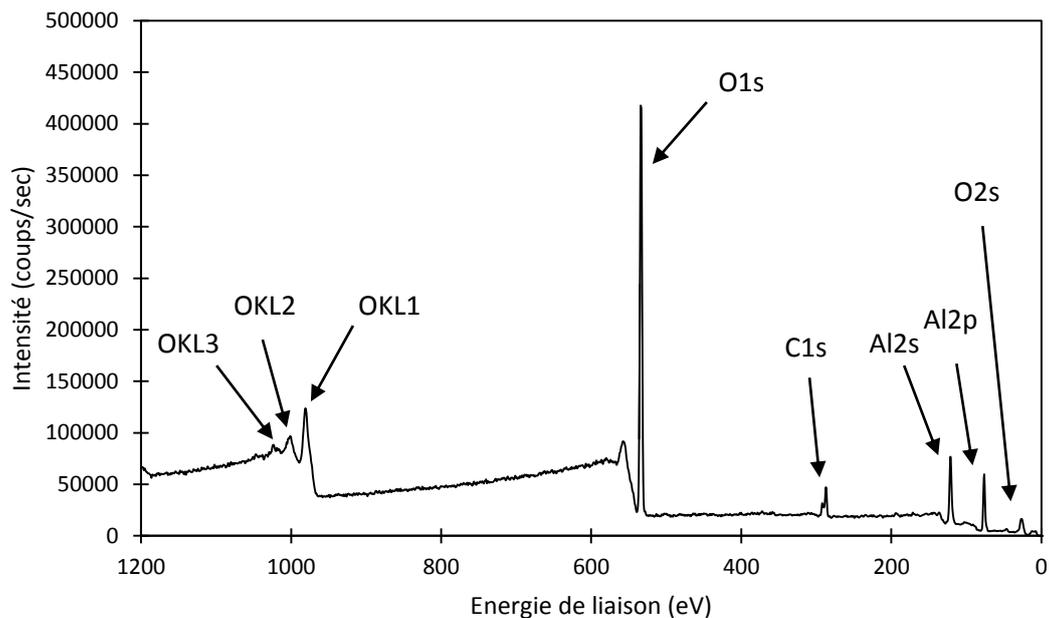


Figure V-8 : Spectre général de l'échantillon d'aluminium pur après polissage.

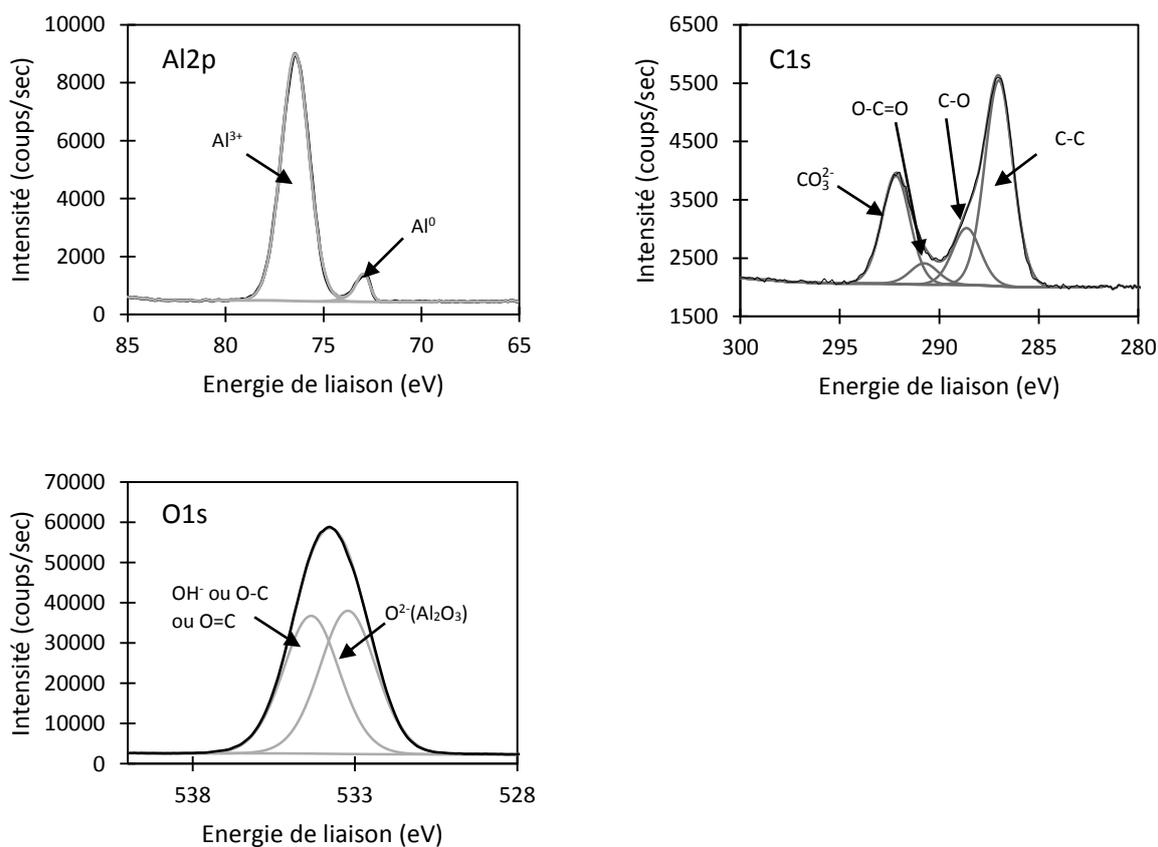


Figure V-9 : Spectres XPS des niveaux de cœur Al(2p), C(1s) et O(1s) enregistrés sur un échantillon d'aluminium pur après polissage.

Tableau V-5 : Récapitulatif des données pour la décomposition des spectres de l'aluminium pur.

Pic	Attribution	Energie de liaison (eV)	Energie de liaison corrigée (eV)	Largeur à mi-hauteur (eV)
Al <sup>0</sup>	Al métal	72,9	-	0,9
Al <sup>3+</sup>	Al Oxyde/hydroxyde	76,3	74,5	1,7
C-C	Contamination C-C	286,8	285,0	1,7
C-O	Contamination C-O	288,4	286,6	1,7
O-C=O	Contamination O-C=O	290,6	288,8	1,7
CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	Contamination CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	292,0	290,2	1,7
O <sup>2-</sup>	Oxyde d'aluminium	533,0	531,2	2
OH	Hydroxyde d'aluminium et contamination de surface	534,2	532,4	2

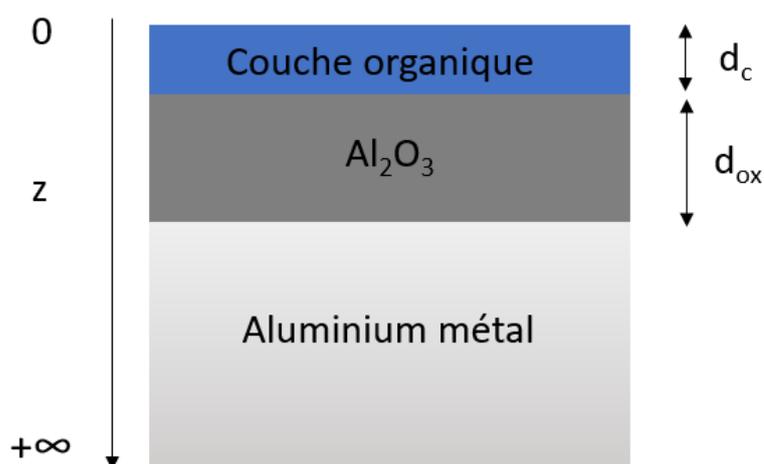


Figure V-10 : Modèle utilisé pour le calcul des épaisseurs de la couche d'oxyde et de la contamination.

### 2.2.1.2 Exploitation quantitative des données XPS : détermination des épaisseurs

Nous pouvons faire l'hypothèse que l'aluminium métallique est recouvert d'une couche d'oxyde/hydroxyde uniforme et continue à la surface. De plus, on peut également formuler l'hypothèse d'une couche carbonée uniforme et continue en surface de l'échantillon. Dans ce cas, le modèle envisagé est reporté sur la Figure V-10, l'aluminium métallique est considéré comme ayant une épaisseur infinie (à l'échelle de l'XPS), la couche d'oxyde comme une couche d'épaisseur finie  $d_{ox}$  et la couche carbonée comme une couche d'épaisseur finie  $d_c$ . La couche de contamination atténue donc le signal de la couche d'oxyde qui atténue elle-même le signal correspondant au métal. Dès lors, sachant que l'intensité de chaque pic est reliée à la quantité d'éléments émetteurs selon une loi de type Beer-Lambert, on peut exprimer les intensités de chaque élément dans les différentes couches par :

$$I_c^{carbone} = kA(\theta)FT_c\sigma_c\lambda_c^{carbone}D_c^{carbone}\sin\theta \left[ 1 - \exp\left(\frac{-d_c}{\lambda_c^{carbone}\sin\theta}\right) \right] \quad (V-1)$$

$$I_{Al}^{oxyde} = kA(\theta)FT_{Al}\sigma_{Al}\lambda_{Al}^{oxyde}D_{Al}^{oxyde}\sin\theta \left[ 1 - \exp\left(\frac{-d_{ox}}{\lambda_{Al}^{oxyde}\sin\theta}\right) \right] \exp\left(\frac{-d_c}{\lambda_{Al}^{carbone}\sin\theta}\right) \quad (V-2)$$

$$I_{Al}^{métal} = kA(\theta)FT_{Al}\sigma_{Al}\lambda_{Al}^{métal}D_{Al}^{métal}\sin\theta \exp\left(\frac{-d_{ox}}{\lambda_{Al}^{oxyde}\sin\theta}\right) \exp\left(\frac{-d_c}{\lambda_{Al}^{carbone}\sin\theta}\right) \quad (V-3)$$

Avec  $I_A^B$  l'intensité de l'élément A dans la matrice B, k la constante caractéristique du spectromètre ne dépendant pas de l'élément considéré,  $A(\theta)$  l'aire de l'échantillon analysé,  $A(\theta)=A'/\sin\theta$ ,  $A'$  étant l'aire analysée avec un angle d'émission des photoélectrons de  $\theta$  par rapport à la surface de l'échantillon ( $\text{cm}^2$ ), F le flux de photons ( $\text{s}^{-1}\cdot\text{cm}^{-2}$ ),  $T_A$  le facteur de transmission de l'analyseur dépendant de l'énergie cinétique de l'élément A analysé,  $\sigma_A$  la section efficace de photoionisation pour un élément A et un niveau de cœur donné ( $\text{cm}^2$ ),  $\lambda_A^B$  le libre parcours moyen inélastique des photoélectrons de A dans la matrice B (cm),  $D_A^B$  densité de l'élément A dans la matrice B considérée à la profondeur considérée ( $\text{at}\cdot\text{cm}^{-3}$ ),  $d_{ox}$  l'épaisseur de l'oxyde et  $d_c$  l'épaisseur de la couche carbonée. En faisant le rapport des équations ( V-2 ) et ( I-69 ), on obtient l'équation ( I-70 )<sup>10,11</sup> qui permet d'avoir accès à l'épaisseur de la couche d'oxyde :

$$d_{ox} = \lambda_{Al}^{oxyde}\sin\theta \ln\left( 1 + \frac{D_{Al}^{métal}\lambda_{Al}^{métal}I_{Al}^{oxyde}}{D_{Al}^{oxyde}\lambda_{Al}^{oxyde}I_{Al}^{métal}} \right) \quad (V-4)$$

L'épaisseur  $d_c$  de la contamination est, elle aussi obtenue en résolvant le système de trois équations à trois inconnus : équations ( V-1 ), ( V-2 ) et ( I-69 ). Toutes les valeurs utilisées dans ce travail sont reportées dans l'annexe II relative à l'étude XPS. Les valeurs de  $\lambda_{Al}^{oxyde}$  et  $\lambda_{Al}^{métal}$  ont notamment été tirées de la référence de Marcus et al.<sup>11</sup> et adaptées à la source de rayon X Al K $\alpha$  du laboratoire dans une précédente étude.<sup>316</sup> La valeur de  $\lambda_c^{carbone}$  est estimée à l'aide de la méthode de Tanuma, Powell et Penn<sup>363</sup> pour une molécule de polyéthylène, proche des molécules utilisées dans ce travail.

On calcule ainsi une épaisseur d'oxyde de 6,4 nm. Cette valeur est légèrement élevée pour un oxyde natif dont l'épaisseur est normalement entre 2 et 4 nm sur l'aluminium.<sup>24,328</sup> Cependant, le polissage à l'eau, le passage aux ultrasons et le temps d'attente (1h) à l'air avant analyse, peuvent induire la formation d'une couche d'oxyde/hydroxyde plus épaisse à la surface de l'aluminium pur. Cette valeur pourra néanmoins nous servir de référence. L'épaisseur de la couche carbonée est, quant à elle, estimée à 0,5 nm. En conclusion, la surface d'un échantillon d'aluminium pur après polissage dans l'eau est composée d'une couche d'oxyde et d'hydroxyde d'aluminium d'environ 6 nm d'épaisseur et d'une couche carbonée de contamination de 0,5 nm d'épaisseur. Nous allons maintenant étudier si le solvant employé peut avoir un impact sur la composition de la surface d'aluminium.

### **2.2.2 Caractérisation de la surface après immersion dans le solvant**

Dans cette partie, un échantillon d'aluminium pur a été analysé par XPS après polissage dans l'eau, nettoyage aux ultrasons et immersion une heure dans un bain d'éthanol afin de caractériser l'influence du solvant sur l'état de la surface. On observe que la décomposition des spectres de cœur (Al2p, O1s et C1s) est similaire avant et après immersion dans le solvant. De plus, le calcul des épaisseurs indique que la couche d'oxyde est de 6,3 nm et la couche carbonée de 0,5 nm. Les seules différences notables sont les intensités relatives des pics associés aux carbonates sur le niveau de cœur C1s et celui de OH<sup>-</sup> sur le niveau de cœur de O1s. Il semblerait que l'éthanol limite l'adsorption de carbonates au profit de liaison C-O comme reporté sur la Figure V-11. Le calcul des épaisseurs ne tient pas compte de la nature de la contamination carbonée. Les épaisseurs de la couche d'oxyde et de la couche de contamination sont similaires à celle obtenues avant immersion dans le solvant. Comme précédemment, la surface est donc composée d'un oxyde/hydroxyde d'aluminium recouvert d'une contamination carbonée. Le solvant n'a donc pas d'influence sur la composition de la surface.

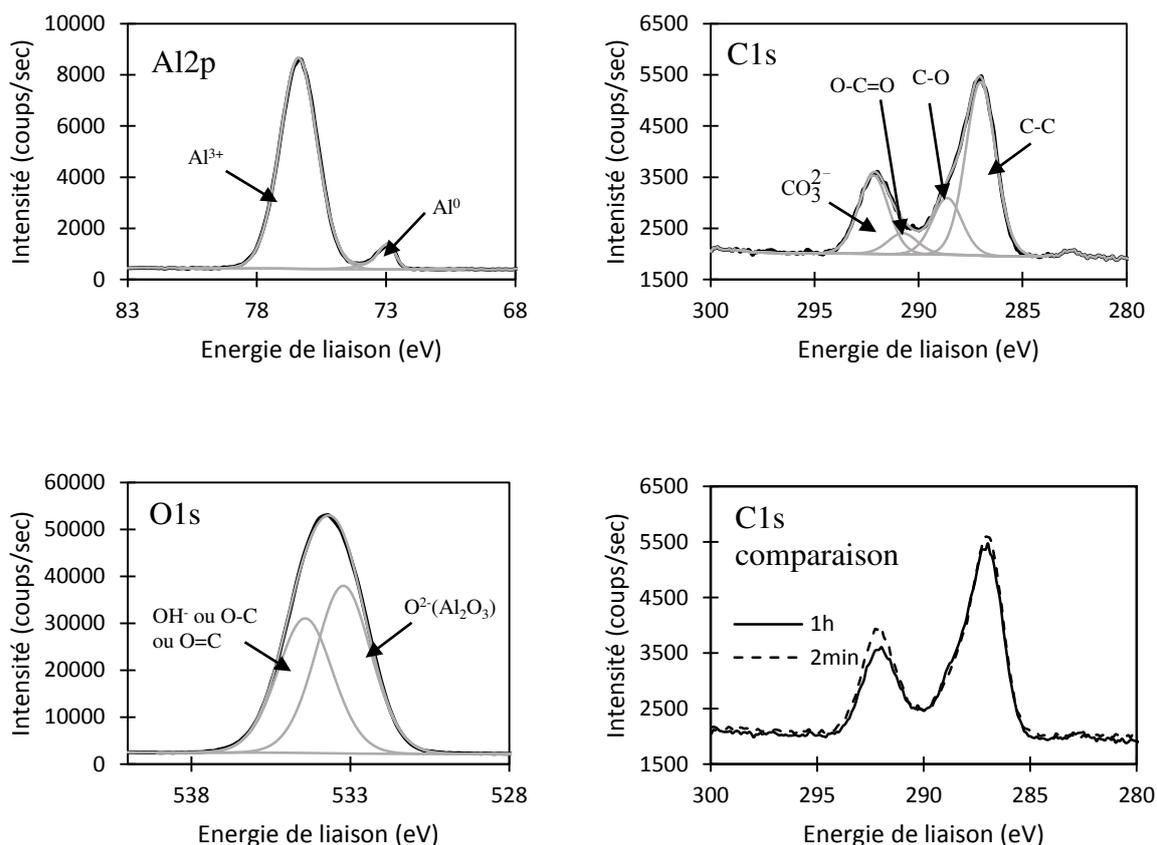


Figure V-11 : Spectres XPS des niveaux de cœur Al(2p), C(1s) et O(1s) enregistrés sur un échantillon d'aluminium pur après immersion 1h dans l'éthanol et comparaison du spectre C(1s) après immersion 1h ou 2min dans l'éthanol.

### 2.2.3 Caractérisation de la surface après immersion dans une solution d'éthanol contenant les inhibiteurs potentiels

Dans cette partie, les échantillons d'aluminium pur ont été immergés 1h dans une solution d'éthanol contenant les molécules organiques avec une concentration de  $5 \cdot 10^{-3}$  mol/L. La Figure V-12 reporte le spectre général de l'aluminium pur immergé 1h en présence de la molécule C18. Celui-ci indique, comme précédemment, que les seuls éléments présents sur la surface sont le carbone, l'oxygène et l'aluminium. Les spectres correspondant aux échantillons immergés en présence des molécules C8 et C12 sont similaires aux spectres de l'échantillon C18 et sont présentés en annexe II. La décomposition des spectres XPS des niveaux de cœur Al(2p), O(1s) et C(1s) pour la molécule C18 est également reportée sur la Figure V-12.

La décomposition des niveaux de cœur des spectres est identique à la référence (voir Tableau V-5). Le spectre XPS du niveau de cœur Al2p est décomposé en deux pics. Le pic à plus basse énergie de liaison reporté à 72,9 eV correspond à l'aluminium sous forme métallique. Le second pic à plus haute énergie, correspondant à une énergie de 76,4 eV, est attribué à l'aluminium Al<sup>3+</sup> sous une forme mixte oxyde/hydroxyde. Le niveau de cœur de l'oxygène O1s est décomposé en deux pics à 533,2 eV et 534,3 eV correspondant respectivement à l'oxygène O<sup>2-</sup> et à la présence d'une composante hydroxylée à la surface et/ou au carbone dans la molécule. Comparé à la référence, le rapport d'intensité des pics OH<sup>-</sup>/O<sup>2-</sup> est plus grand. Deux hypothèses peuvent expliquer ce fait : soit la couche est plus hydroxylée, soit les molécules organiques (contenant 2 oxygènes) se fixent à la surface. Le spectre du niveau de cœur de C1s comporte quatre composantes : le pic à 286,9 eV correspondant à la liaison C-C, le pic à 288,5 eV à la liaison C-O, le pic à 290,7 eV pour la liaison O-C=O et enfin le pic à 292,1 eV correspondant à la présence de carbonate CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>. Notons que la largeur à mi-hauteur du pic C-C diminue à 1,3 eV (contre 1,7 eV sur les références) signe d'une modification de la nature de la couche carbonée à la surface (environnement chimique plus structuré).

La décomposition du pic C1s est similaire à celle obtenue sur la surface sans molécules. Cependant, l'intensité relative des composantes est très différente. La composante C-C est très intense et indique qu'une molécule à longue chaîne carbonée est adsorbée à la surface de l'aluminium. Afin de pouvoir comparer l'adsorption des molécules, la Figure V-13 montre les spectres du niveau de cœur C1s pour la référence immergée dans l'éthanol et les échantillons immergés dans les trois molécules. On observe que plus les molécules comportent de carbones dans la chaîne, plus le pic correspondant à la liaison C-C est intense. Ainsi, le pic associé à la référence correspond à l'intensité la plus faible, suivi des pics se référant à la molécule C8 puis C12 et enfin C18. L'intensité du pic associé à la liaison O-C=O diminue légèrement alors que l'intensité du pic associé à la liaison C-C augmente. Il se pourrait que les molécules se lient à la surface par l'acide carboxylique (liaison O-C=O), la diminution de l'intensité du pic O-C=O étant associée à l'atténuation de cette composante par les carbones de la chaîne linéaire.

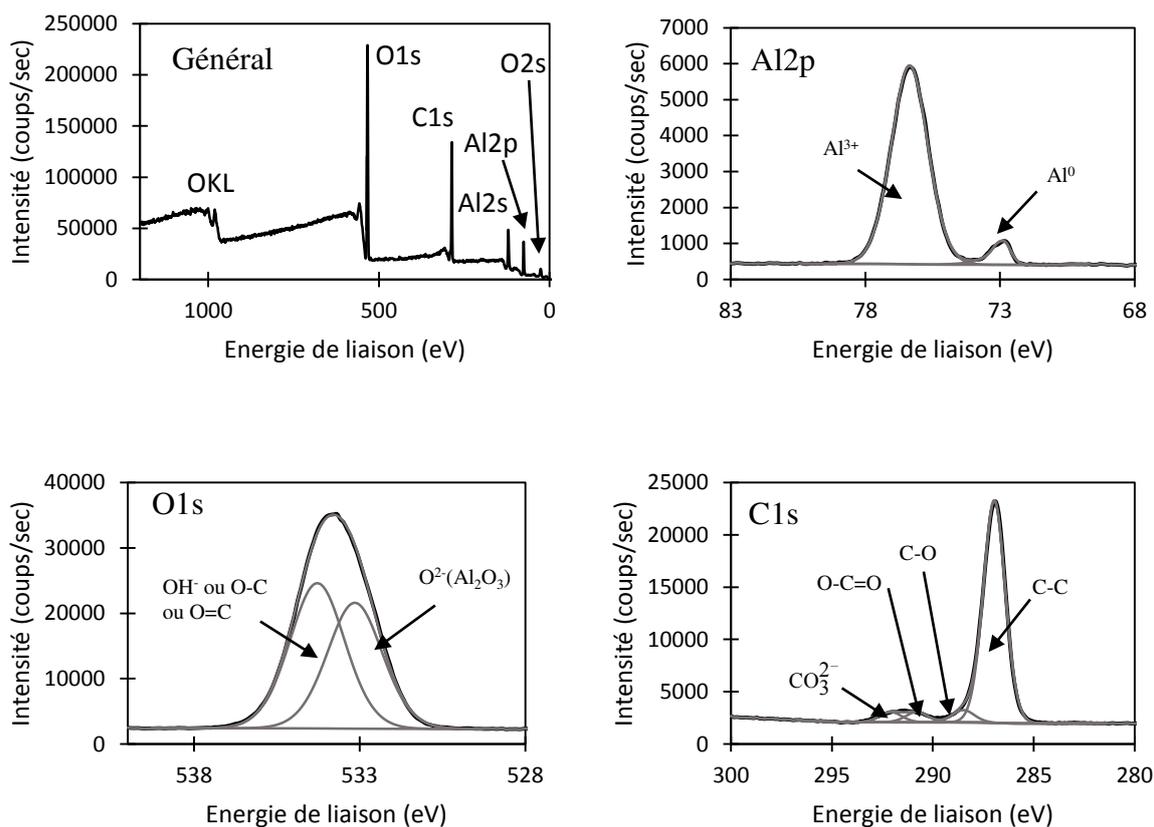


Figure V-12 : Spectre général et spectres XPS des niveaux de cœur Al(2p), O(1s) et C(1s) enregistrés sur un échantillon d'aluminium pur après immersion 1h en présence de la molécule C18.

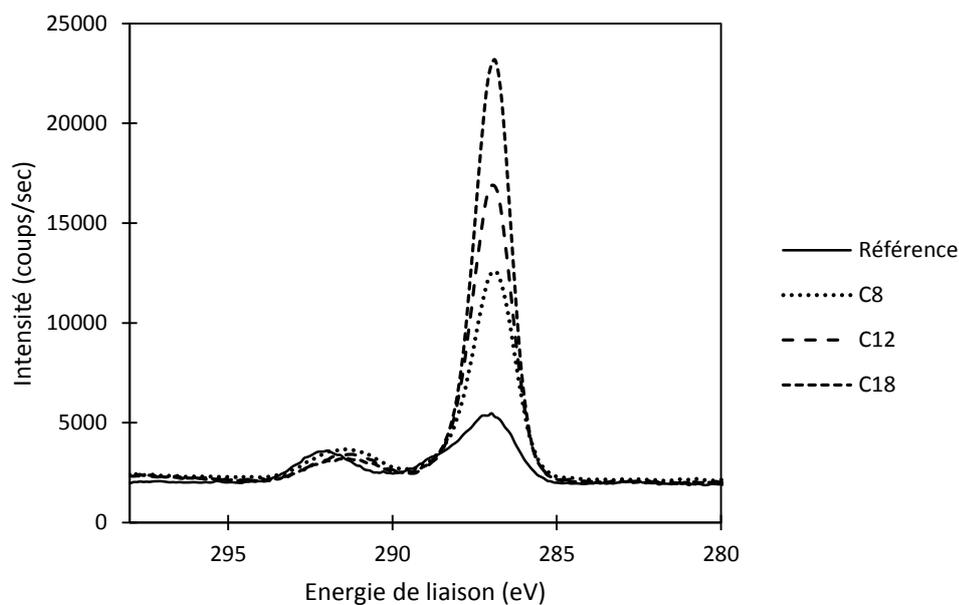


Figure V-13 : Comparaison des spectres du niveau de cœur C1s pour des échantillons d'aluminium pur immergés 1h dans l'éthanol et dans les molécules C8, C12 et C18.

Au vu de la décomposition des spectres, nous pouvons faire, comme précédemment, l'hypothèse que l'aluminium métallique est recouvert d'une couche d'oxyde/hydroxyde uniforme à la surface. De plus, on peut également formuler l'hypothèse d'une couche de molécules uniforme et continue à la surface de l'échantillon remplaçant la couche de contamination. Le modèle envisagé est donc équivalent à la Figure V-10. Dès lors, il est possible de calculer les épaisseurs équivalentes qui sont reportées dans le Tableau V-6. Dans ce calcul, la densité du carbone dans les acides carboxyliques a été évaluée grâce aux données théoriques (DFT) obtenues pour une adsorption perpendiculaire à la surface. La densité du carbone dans la molécule C8 est donc de  $0,065 \text{ at.cm}^{-3}$  et de  $0,066 \text{ at.cm}^{-3}$  pour les molécules C12 et C18. Une analyse angulaire a également été menée afin de caractériser au mieux les échantillons.

L'analyse de l'épaisseur de la couche d'oxyde montre peu de différence entre les références et les échantillons immergés dans les solutions en présence d'inhibiteurs. L'épaisseur du film d'oxyde n'est donc pas modifiée par l'adsorption des molécules. De plus, des analyses XPS ont été conduites en modifiant l'angle d'analyse. L'objectif recherché est de vérifier que les molécules organiques se fixent par le groupement carboxyle. Cependant, pour une analyse à  $90^\circ$ , l'épaisseur de l'oxyde calculée est d'environ 6nm tandis que pour une analyse à  $40^\circ$  l'épaisseur calculée est d'environ 4nm. Cette différence d'épaisseur mesurée est associée à une rugosité de la surface de l'échantillon ce qui rend impossible l'exploitation des données obtenues à  $40^\circ$ .

Tableau V-6 : Récapitulatif des épaisseurs calculées (nm) à  $90^\circ$  pour les échantillons d'aluminium pur en fonction de la solution d'immersion (1h).

Préparation \ Epaisseur (nm)	Couche d'oxyde	Couche carbonée
Après polissage	6,4	0,5
Après immersion dans l'éthanol	6,3	0,5
Après immersion dans C8	5,4	1,4
Après immersion dans C12	6,0	2,0
Après immersion dans C18	6,3	2,8

Une analyse AFM a été faite sur une surface d'aluminium pur (voir Figure V-14) afin de vérifier la rugosité de la surface. Les images ont été traitées à l'aide du logiciel Gwyddion. L'analyse a été faite sur des images de  $50 \times 50 \mu\text{m}^2$ ,  $10 \times 10 \mu\text{m}^2$ ,  $4 \times 4 \mu\text{m}^2$  et  $2 \times 2 \mu\text{m}^2$  d'un échantillon. Le résultat, obtenu sur des images de  $4 \times 4 \mu\text{m}^2$ , montre que la rugosité de la surface est de  $8,5 \pm 0,2 \text{ nm}$  pour la surface d'aluminium pur polie miroir à l'eau. Ce résultat est en bon accord avec la littérature<sup>364</sup> pour un échantillon d'aluminium poli miroir. Les profils correspondant à deux lignes tracées sur l'image AFM montrent que la surface présente des creux de 20nm au maximum pour un écart entre deux maxima de près de  $2 \mu\text{m}$ .

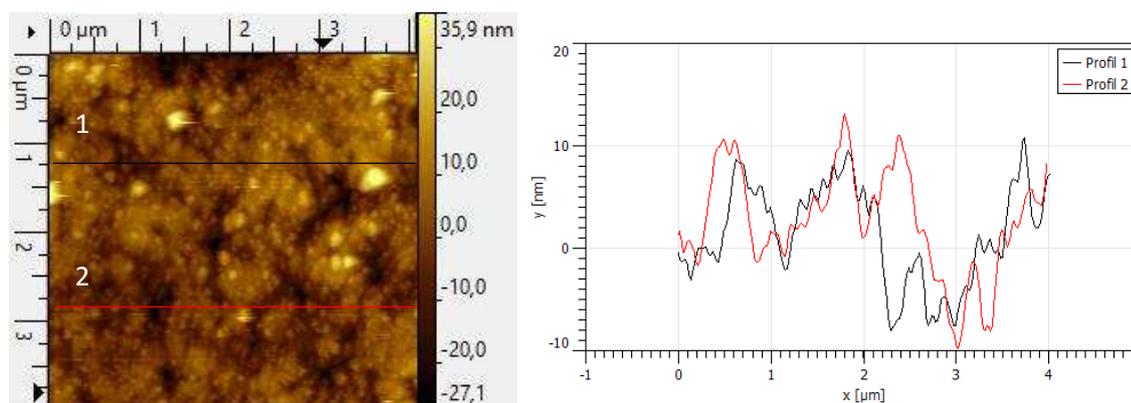


Figure V-14 : Image AFM ( $4 \mu\text{m} \times 4 \mu\text{m}$ ) de la surface d'aluminium polie miroir dans l'eau et profils correspondants.

En considérant que les molécules adsorbées sur la surface forment une couche continue et uniforme, nous avons déduit des épaisseurs équivalentes (Tableau V-6). Le calcul des épaisseurs de la couche carbonée montre une grande différence entre les références et les échantillons immergés dans des solutions d'inhibiteurs. Les épaisseurs calculées sont : 1,4nm pour C8, 2,0nm pour C12 et 2,8nm pour C18, les épaisseurs théoriques obtenues par calcul DFT étaient de 1,2nm, 1,7nm et 2,5nm respectivement. Les épaisseurs obtenues par XPS sont donc très proches des épaisseurs théoriques obtenues pour l'adsorption d'une monocouche d'inhibiteurs orientée perpendiculairement à la surface. Les analyses XPS montrent que les inhibiteurs se fixent sur les surfaces sous forme d'une monocouche.

L'étape suivante consiste à déterminer le mode de fixation des molécules à la surface. Nous avons précédemment montré une atténuation de la composante carboxyle avec la longueur de la chaîne carbonée (Figure V-13).

Nous allons prendre en compte l'atténuation de la liaison carboxylique par la chaîne carbonée en considérant que les molécules se fixent perpendiculairement à la surface. Si la molécule se lie à la surface par l'acide carboxylique, l'intensité de cette liaison se voit atténuée par les carbones C-C présents au-dessus. De même, les carbones aliphatiques situés près de la surface sont atténués par ceux du dessus. Nous avons ainsi déterminé l'intensité équivalente de chaque carbone dans la chaîne. L'intensité réelle du  $C_x$  situé sous le  $C_{x+1}$  dans la chaîne carbonée C-C et l'intensité réelle du carbone dans le groupement carboxyle (O-C=O) sont donc calculées par les équations ( V-5 ) et ( V-6 ), avec  $dc$  la distance C-C dans la chaîne évaluée par DFT,  $\lambda_c$  le libre parcours moyen du carbone dans la chaîne C-C,  $d_{c-c}$  la longueur de la chaîne carbonée et  $\theta$  l'angle d'analyse:

$$I_{C(x)} = \frac{I_{C(x+1)}}{\exp\left(-\frac{dc}{\lambda_c \sin\theta}\right)} \quad (\text{V-5})$$

$$I_{C(O-C=O)}^{réelle} = \frac{I_{C(O-C=O)}^{mesurée}}{\exp\left(-\frac{d_{c-c}}{\lambda_c \sin\theta}\right)} \quad (\text{V-6})$$

La prise en compte de l'atténuation de l'intensité des pics par les atomes situés au-dessus d'eux, nous a permis de calculer le ratio  $\frac{I_{\text{liaison O-C=O}}}{I_{\text{liaison C-C}}}$ . Les résultats sont reportés dans le Tableau V-7. On observe que pour les molécules C8, C12 et C18, le rapport des intensités est en bon accord avec le rapport théorique quand l'atténuation est prise en compte. Les molécules semblent donc bien fixées par le groupement carboxyle à la surface. Ce résultat est en accord avec la littérature<sup>4,38,62,64,365-367</sup> qui indique que les acides carboxyliques linéaires s'adsorbent perpendiculairement à la surface et que le carboxylate se lie asymétriquement à l'oxyde d'aluminium. Pour la molécule C18, on observe que la prise en compte de l'atténuation conduit à un ratio des intensités supérieur à la valeur théorique. L'atténuation du groupement carboxyle par une chaîne aliphatique perpendiculaire à la surface n'est donc pas validée. La molécule pourrait être inclinée sur la surface. En faisant l'hypothèse que les molécules C18 se fixent à 45° par rapport à la surface, le calcul du rapport des intensités donne un ratio de 0,06. Une étude de l'adsorption de l'acide stéarique sur une surface d'oxyde de zinc<sup>298</sup> indique qu'une inclinaison de 35° par rapport à la surface optimise les liaisons Van der Waals entre les chaînes. Dans notre cas, la différence étant faible avec et sans atténuation, les molécules pourraient être inclinées par rapport à la surface, cependant il est difficile d'estimer expérimentalement le degré d'inclinaison de la molécule.

Tableau V-7 : Calcul des ratios  $\frac{I_{\text{liaison O-C=O}}}{I_{\text{liaison C-C}}}$  théoriques pour un angle d'analyse de 90°, expérimentaux sans et avec prise en compte de l'atténuation pour les trois molécules sur l'aluminium.

Molécule \ Ratio	Théorique	Expérimental sans atténuation	Expérimental tenant compte de l'atténuation
C8	1/7 = 0,14	0,10	0,13
C12	1/11 = 0,09	0,07	0,09
C18	1/17 = 0,06	0,05	0,07

En conclusion, le couplage des techniques XPS et ToF-SIMS a permis de conclure que l'aluminium métallique est recouvert d'une couche d'oxyde/hydroxyde. L'étude d'un échantillon immergé dans le solvant éthanol, nous a permis de démontrer que le solvant n'a d'influence ni sur la composition chimique ni sur l'épaisseur du film d'oxyde. De plus, le calcul des épaisseurs de l'oxyde est du même ordre de grandeur pour les deux techniques. Les épaisseurs de la couche d'oxyde déterminées par XPS sont estimées à 6nm. Enfin, nous avons pu déterminer que les molécules inhibitrices se fixent sur la surface de l'aluminium sous forme de monomère. Elles forment une monocouche en extrême surface et s'adsorbent par l'acide carboxylique. Le modèle de la surface envisagée est reporté à la Figure V-15. Dans la partie suivante, nous allons étudier un alliage d'aluminium/cuivre et déterminer si l'adsorption est différente de l'aluminium pur.

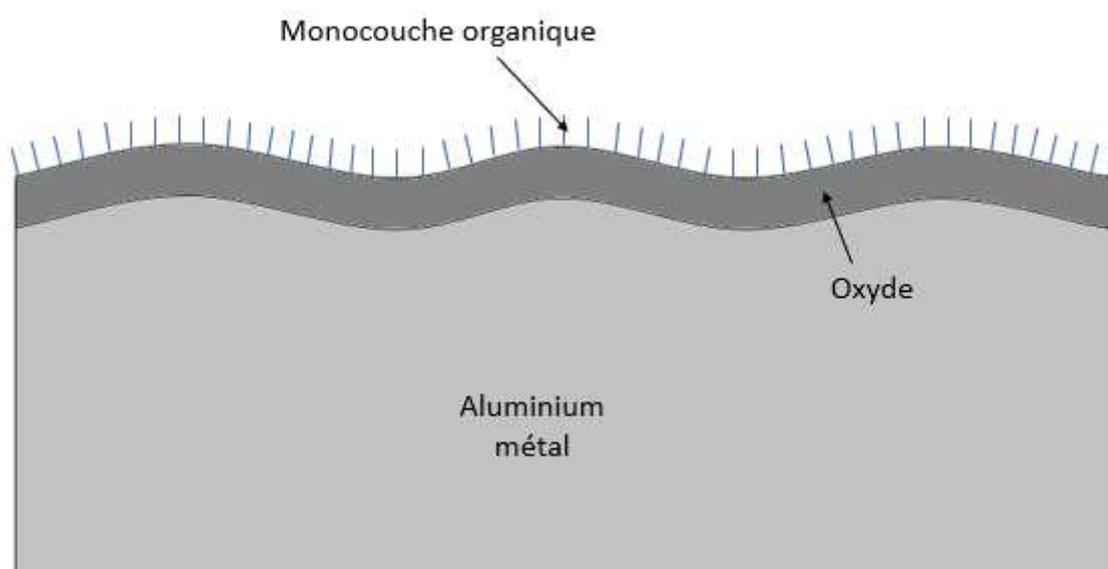


Figure V-15 : Modèle envisagé pour les échantillons d'aluminium pur recouverts par les molécules inhibitrices après les études XPS et ToF-SIMS.

### 3. Caractérisation de l'adsorption sur l'alliage aluminium/cuivre

#### 3.1 Caractérisation morphologique des surfaces d'aluminium/cuivre polis par MEB

Dans cette partie, nous allons reprendre les mêmes techniques d'analyses, XPS et ToF-SIMS, et déterminer si la présence d'une faible teneur en cuivre (2,2%at soit 4,87%wt) joue un rôle sur l'adsorption des molécules. Des échantillons d'alliage modèle d'aluminium/cuivre contenant 4,87% en masse (2,2%at) de cuivre ont été analysés par microscopie électronique à balayage. Les conditions standards pour réaliser ces observations sont : une tension d'accélération des électrons de 15 kV, un courant du faisceau d'électrons de l'ordre de 180 pA et une pression à l'intérieur de l'enceinte inférieure à  $10^{-6}$  mbar. La micrographie de surface de cet alliage est présentée en Figure V-16. On observe que les particules intermétalliques sont réparties uniformément à la surface. Leurs diamètres varient entre 0,5 et 4  $\mu\text{m}$ . Les analyses EDX réalisées sur un total de cinq échantillons révèlent que la surface est essentiellement constituée d'aluminium à plus de 99%at (pour un total de 10 analyses). L'épaisseur de la couche d'oxyde formée sur la matrice d'aluminium est trop fine pour être détectée par cette analyse, ce qui explique l'absence d'oxygène. La stœchiométrie des particules intermétalliques est en moyenne de  $\text{Al}_{2,7}\text{Cu}$  (pour un total de 12 particules analysées). Cette stœchiométrie est approximative. En effet, la profondeur de la zone analysée par EDX est de l'ordre du micron. La détection d'aluminium métallique constitutif de la matrice sur les particules à faibles diamètres ne peut être négligée. La prise en compte des particules suffisamment grosses pour limiter l'incertitude sur la mesure donne une stœchiométrie de  $\text{Al}_{2,2}\text{Cu}$  proche de la stœchiométrie de la phase stable  $\theta\text{-Al}_2\text{Cu}$ . On peut donc en déduire que les particules intermétalliques présentes dans un alliage modèle d'aluminium/cuivre sont les particules de  $\text{Al}_2\text{Cu}$ . Ce résultat est en accord avec les données de la littérature qui indiquent que la phase  $\theta\text{-Al}_2\text{Cu}$  est la phase stable à l'équilibre présente dans tous les alliages aluminium/cuivre.

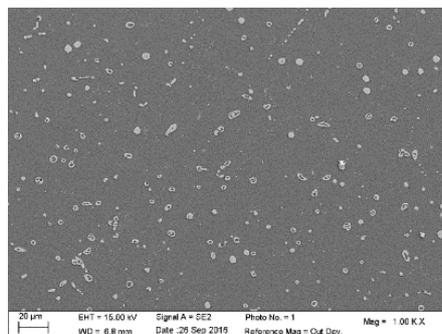


Figure V-16 : Cliché MEB de l'alliage aluminium/cuivre poli.

### 3.2 Caractérisation chimique des surfaces d'aluminium/cuivre par ToF-SIMS

#### 3.2.1 Composition de la couche carbonée et calcul des épaisseurs d'oxydes

L'objectif de ces analyses est de mettre en évidence la présence des molécules sur la surface. Les spectres de masse pour quatre échantillons ont donc été enregistrés : un échantillon de référence immergé 1h dans l'éthanol et trois échantillons immergés 1h respectivement dans la solution contenant  $5.10^{-3}$  mol/L de C8, C12 et C18. Les mêmes conditions d'analyse que pour l'aluminium pur sont utilisées. Le spectre de masse général enregistré sur les alliages présente les mêmes caractéristiques que sur l'aluminium pur. Il est présenté en Figure V-17. Les spectres de masse enregistrés pour les échantillons immergés 1h dans une solution d'éthanol contenant  $5.10^{-3}$  mol/L de molécule C8, C12 et C18 sont présentés en Figure V-18. On observe de nombreux pics correspondant à des fragments organiques et des fragments issus du bombardement de la surface. Les pics les plus intenses et leurs attributions sont reportés dans le Tableau V-8.

Comme pour l'aluminium pur, dans la gamme d'étude  $0 < m/z < 300$ , nous observons de nombreux pics correspondant à des fragments organiques et inorganiques caractéristiques de la surface. Afin de discréditer les fragments provenant de la contamination, des fragments provenant de la fragmentation de la molécule organique, nous avons employé le même critère que précédemment (une intensité au minimum deux fois supérieure sur l'échantillon traité par rapport à la référence). Nous pouvons ainsi dire qu'en plus des fragments correspondant à chaque molécule déprotonée, les fragments  $CH^-$ ,  $CH_2^-$  et  $C_3H_3O_2^-$  sont caractéristiques de la fragmentation de toutes les molécules. Le fragment  $C_2H_3^-$  est caractéristique de la fragmentation de C8 et C12 et le fragment  $C_2H_2O_2^-$  de la fragmentation de C8. Enfin comme précédemment, le fragment  $C_{12}H_{23}O_2^-$  est caractéristique de la fragmentation de C18. Il est intéressant de noter qu'aucun pic caractéristique de dimère ou trimère n'est observé sur les spectres de masses. Les molécules semblent donc présentes sur la surface uniquement sous forme de monomère.

Pour les autres fragments organiques, nous ne pouvons pas assurer que ceux-ci proviennent de la fragmentation de la molécule et non de la contamination de la surface. Comme précédemment, les quatre échantillons ont été introduits en même temps dans le spectromètre, on peut également supposer que la mise sous vide a induit une contamination supplémentaire de la référence par désorption de fragment de molécules issus des échantillons traités.

Tableau V-8 : Tableau récapitulatif des principaux pics des spectres de masse de l'alliage aluminium/cuivre et de leurs intensités en fonction de la solution d'immersion. Les données sont normalisées par rapport à l'intensité totale des ions secondaires et ramenées sur 100, afin de pouvoir comparer les données des différents spectres entre eux. Les données en gras correspondent aux fragments dont l'intensité est au minimum deux fois supérieure pour les échantillons immergés dans les molécules par rapport à la référence éthanol.

Masse (u)	Attribution des fragments	Intensité de chaque pic pour les échantillons immergés dans les solutions :			
		Ethanol	Molécule C8	Molécule C12	Molécule C18
1,01	H <sup>-</sup>	31,322	36,022	44,532	52,296
12,00	C <sup>-</sup>	1,075	1,468	1,828	2,010
13,01	CH <sup>-</sup>	3,024	<b>6,436</b>	<b>9,268</b>	<b>8,765</b>
14,02	CH <sub>2</sub> <sup>-</sup>	0,836	<b>1,675</b>	<b>2,515</b>	<b>2,578</b>
16,00	O <sup>-</sup>	30,293	20,479	10,675	12,388
17,00	OH <sup>-</sup>	25,047	24,947	21,681	13,268
24,00	C <sub>2</sub> <sup>-</sup>	0,721	0,879	0,990	1,040
25,01	C <sub>2</sub> H <sup>-</sup>	2,594	4,212	<b>5,675</b>	<b>5,718</b>
26,01	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> <sup>-</sup>	0,121	0,162	0,198	0,207
26,98	Al <sup>-</sup>	0,031	0,045	0,054	0,048
27,03	C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> <sup>-</sup>	0,062	<b>0,212</b>	<b>0,181</b>	<b>0,100</b>
42,98	AlO <sup>-</sup>	0,949	0,377	0,161	0,079
45,00	CHO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	1,871	0,384	0,197	0,178
55,02	C <sub>3</sub> H <sub>3</sub> O <sup>-</sup>	0,048	0,060	0,044	0,040
58,01	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> <sup>-</sup>	0,171	<b>0,340</b>	0,265	0,165
58,97	AlO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	0,895	0,279	0,101	0,050
62,93	Cu <sup>-</sup>	0,007	0,008	0,009	0,005
71,02	C <sub>3</sub> H <sub>3</sub> O <sub>2</sub> <sup>-</sup>	0,121	<b>0,572</b>	<b>0,525</b>	<b>0,312</b>
78,92	CuO <sup>-</sup>	0,025	0,015	0,009	0,007
79,00	H <sub>4</sub> O <sub>3</sub> Al <sup>-</sup>	0,047	0,024	0,021	0,017
84,99	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> Al <sup>-</sup>	0,010	0,019	0,019	0,021
85,03	C <sub>4</sub> H <sub>5</sub> O <sub>2</sub> <sup>-</sup>	0,025	0,023	0,019	0,023
118,95	Al <sub>2</sub> O <sub>4</sub> H <sup>-</sup>	0,282	0,150	0,076	0,122
136,96	Al <sub>2</sub> H <sub>3</sub> O <sub>5</sub> <sup>-</sup>	0,148	0,224	0,191	0,111
143,11	C <sub>8</sub> H <sub>15</sub> O <sub>2</sub> <sup>-</sup>	0,016	<b>0,655</b>	0,007	0,009
178,93	Al <sub>3</sub> H <sub>2</sub> O <sub>6</sub> <sup>-</sup>	0,128	0,092	0,056	0,041
196,94	Al <sub>3</sub> H <sub>4</sub> O <sub>7</sub> <sup>-</sup>	0,054	0,133	0,135	0,089
199,17	C <sub>12</sub> H <sub>23</sub> O <sub>2</sub> <sup>-</sup>	0,002	0,002	<b>0,479</b>	0,006
238,91	Al <sub>4</sub> H <sub>3</sub> O <sub>8</sub> <sup>-</sup>	0,074	0,104	0,087	0,061
283,26	C <sub>18</sub> H <sub>35</sub> O <sub>2</sub> <sup>-</sup>	0,001	0,001	0,002	<b>0,244</b>

On remarque également que pour l'ensemble de la gamme  $0 < m/z < 300$ , tous les pics issus du bombardement du substrat (contenant Al) tel que  $AlO^-$  et  $AlO_2^-$ , représentatifs de l'oxyde d'aluminium, ont une intensité supérieure sur l'échantillon de référence à celle des échantillons immergés dans une solution contenant l'inhibiteur. L'extrême surface des échantillons immergés dans une solution contenant les molécules inhibitrices est donc constituée majoritairement de molécules organiques et non du substrat.

Le pic à  $m/z = 85$  correspondant au fragment  $C_2H_2O_2Al^-$  est intéressant car il indique qu'une liaison Al-O-C est présente sur la surface. Les molécules seraient donc adsorbées à la surface de l'oxyde via cette liaison (adsorption en sphère interne). De plus, l'intensité de ce fragment est supérieure sur les échantillons immergés dans une solution d'éthanol contenant les molécules organiques par rapport à l'échantillon de référence (de 1,8 fois supérieure pour l'immersion dans C8), cette hypothèse semble donc validée avec le spectre de masse.

La comparaison des gammes de masse relatives aux molécules est reportée sur la Figure V-19. On observe que pour les échantillons immergés dans C8, C12 et C18, l'unique pic visible associé à ces molécules correspond respectivement à C8, C12 et C18, les autres présentant des intensités nulles. Les molécules sont donc bien présentes sur chacun des échantillons et seule cette molécule est présente.

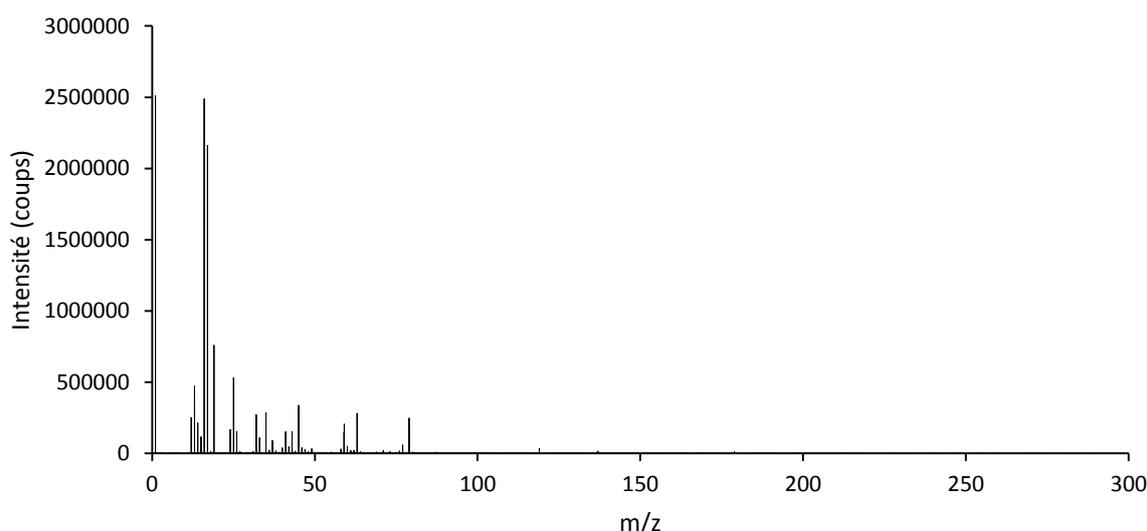


Figure V-17 : Spectre de masse pour  $0 < \frac{m}{z} < 300$  enregistré en négatif d'un échantillon d'aluminium/cuivre immergé 1h dans l'éthanol.

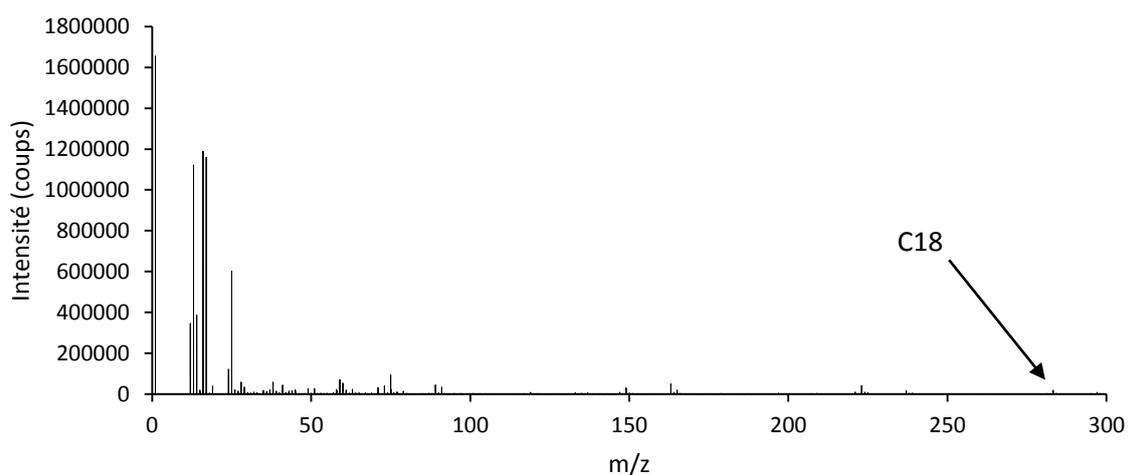
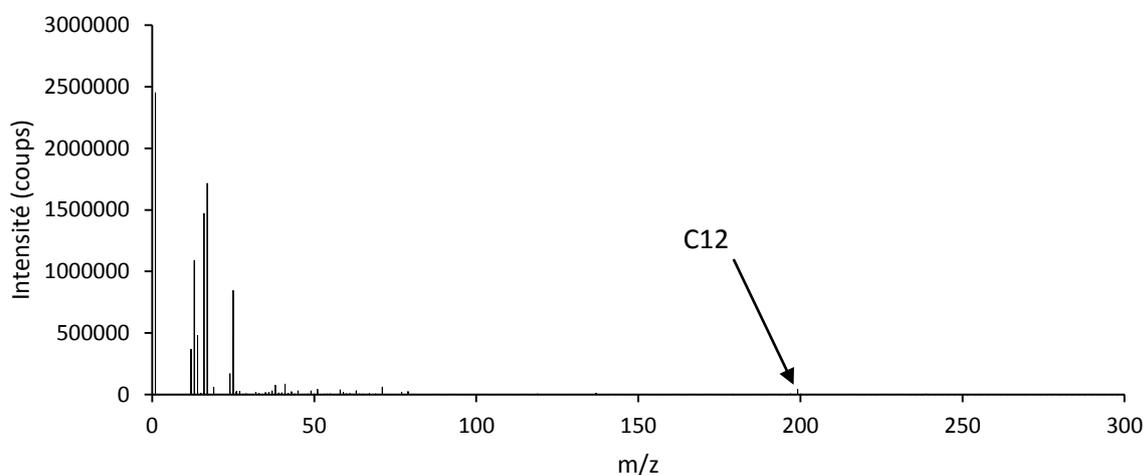
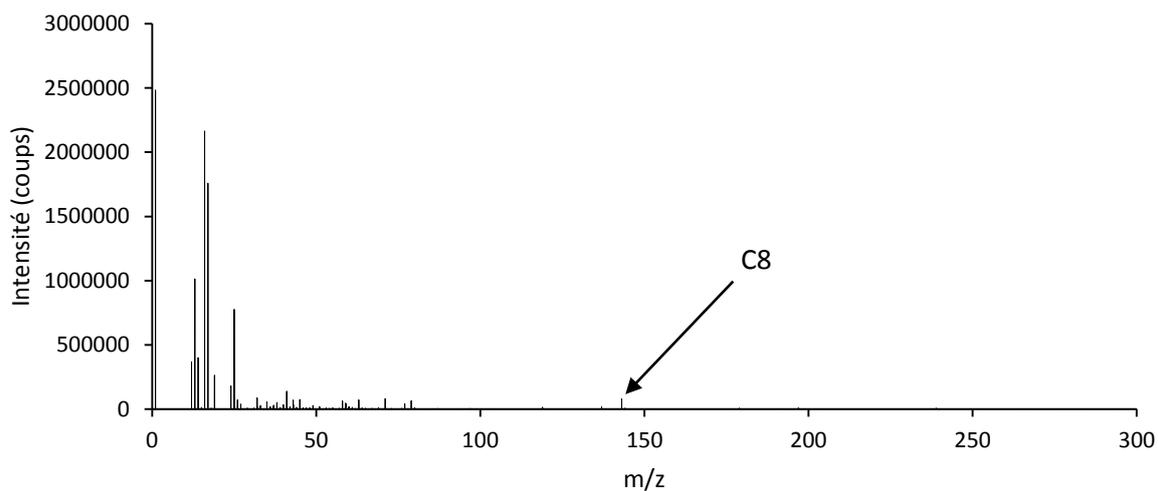


Figure V-18 : Spectre de masse pour  $0 < \frac{m}{z} < 300$  enregistré en négatif d'alliages aluminium/cuivre immergés 1h dans  $5 \cdot 10^{-3}$  mol/L de la molécule a) C8, b) C12, c) C18.

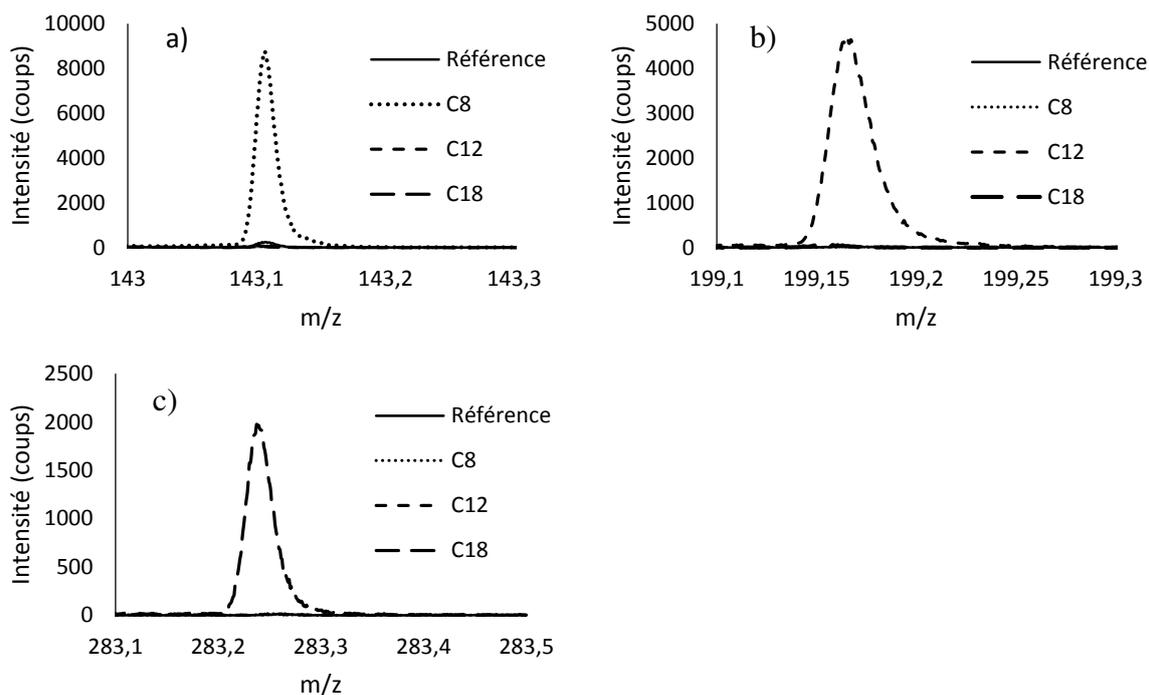


Figure V-19 : Comparaison de l'intensité des pics des molécules obtenus par ToF-SIMS en fonction de la solution d'immersion des échantillons d'aluminium/cuivre a) gamme de masse relative à C8 b) gamme de masse relative à C12 c) gamme de masse relative à C18.

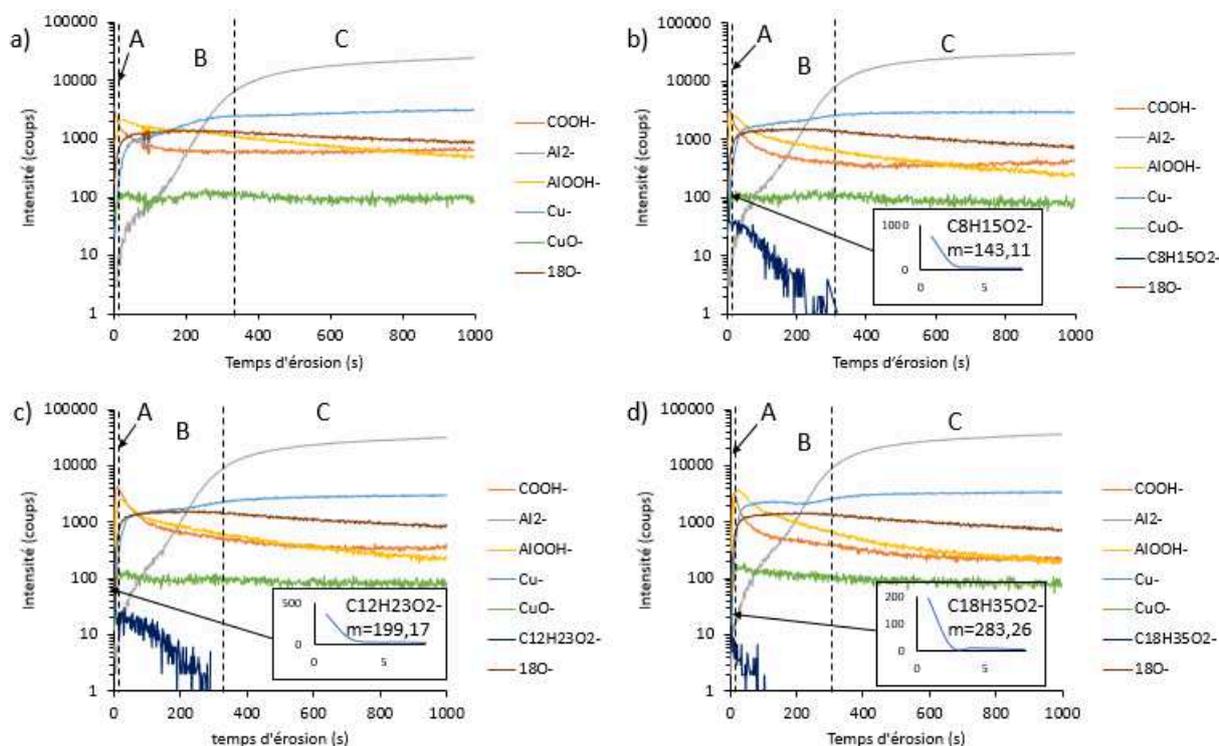


Figure V-20 : Profils réalisés sur les surfaces d'aluminium/cuivre a) référence immergée 1h dans l'éthanol b) échantillon immergé 1h dans C8 c) échantillon immergé 1h dans C12 d) échantillon immergé 1h dans C18.

Afin de compléter notre étude, des analyses par profilométrie ToF-SIMS ont été réalisées. Tous les ions caractéristiques et leurs intensités sont reportés dans le Tableau V-9 pour un temps de décapage de 1000s. Les données en gras correspondent aux fragments dont l'intensité sur les échantillons traités est au moins deux fois supérieure à la référence. On observe que pour l'échantillon immergé dans C8, le seul ion caractéristique de la molécule est le fragment  $C_8H_{15}O_2^-$  correspondant à la molécule déprotonée. Pour l'échantillon immergé dans C12, de nombreux fragments ont une intensité deux à trois fois supérieure à la référence ( $C^-$ ,  $CH^-$ ,  $CH_2^-$ ,  $C_2^-$ ,  $C_2H^-$  et  $C_2H_2^-$ ) mais seul le fragment  $C_{12}H_{23}O_2^-$  a une intensité 229 fois supérieure. Il en est de même pour l'échantillon immergé dans C18, les fragments caractéristiques sont  $C_2^-$  et  $C_2H^-$  avec une intensité deux fois supérieure, le fragment  $C_{12}H_{23}O_2^-$  avec une intensité 3 fois supérieure à la référence et enfin le fragment  $C_{18}H_{35}O_2^-$  avec une intensité 73 fois supérieure à la référence. Il apparaît que pour chaque condition d'immersion, le fragment correspondant à la molécule ayant perdu un proton est le plus caractéristique de chaque molécule.

L'évolution en profondeur des signaux des fragments caractéristiques de la molécule C8 (déterminée grâce au spectre de masse) est également reportée en Figure V-21. On observe que la différence d'intensité pour tous les fragments entre un échantillon de référence et un échantillon immergé dans la molécule C8 ne provient que des premières secondes d'érosion des profils. A des temps d'érosion plus longs, l'intensité des fragments est identique entre les deux échantillons. Ces fragments sont donc bien caractéristiques de la présence d'une molécule organique en extrême surface des échantillons.

Les différents profils en fonction des conditions de préparation sont reportés sur la Figure V-20. En plus des ions caractéristiques des molécules et du substrat utilisés pour l'aluminium, nous avons aussi reportés les ions caractéristiques du cuivre métallique  $Cu^-$  ( $m=63$ ) et de l'oxyde de cuivre  $CuO^-$  ( $m=79$ ). Comme précédemment, un zoom sur la première partie de la courbe est également présenté afin de pouvoir observer la diminution d'intensité de l'ion caractéristique de la molécule. Les mêmes conditions d'analyse ayant été utilisées que pour l'aluminium pur, on constate également qu'aucun ion caractéristique du métal ou de l'oxyde n'atteint de palier. Aucune interface n'est donc abrupte. Cependant, trois régions ont également été définies sur les profils :

- A : la première zone restreinte correspond à l'extrême surface et est délimitée par le début du profil et à la fin par l'intensité maximale du signal de  $\text{COOH}^-$  concordant avec la disparition du signal relatif aux molécules. Elle indique que les acides carboxyliques sont présents uniquement en extrême surface. On observe également que les molécules s'adsorbent à la surface par le fragment  $\text{COOH}^-$  correspondant à l'acide carboxylique (voir Figure V-22).
- B : la seconde zone correspond majoritairement à l'oxyde/hydroxyde d'aluminium et est délimité au début par le maximum du signal de l'ion  $\text{COOH}^-$  et à la fin par le point d'inflexion de la courbe représentative du signal de  $\text{Al}_2^-$  (juste avant le palier). Cette région est caractérisée par l'augmentation importante de l'intensité du signal de l'ion  $\text{Al}_2^-$  et un pseudo-palier de l'intensité du signal de  $\text{AlOOH}^-$  et  $^{18}\text{O}^-$ . Cette zone voit également l'intensité du signal de  $\text{Cu}^-$  augmenter jusqu'à atteindre un palier à la profondeur correspondant à l'interface oxyde/métal. En analysant le signal de  $\text{CuO}^-$  on remarque que l'intensité maximale initiale du signal de  $\text{CuO}^-$  apparaît à des temps d'érosion plus courts que l'intensité initiale maximale du  $\text{Cu}^-$  (voir Figure V-23). Cette observation nous indique que le  $\text{Cu}^-$  est présent à une profondeur plus grande que  $\text{CuO}^-$ . Les particules pourraient donc être en partie recouverte d'oxyde de cuivre.
- C : la troisième zone correspond au substrat d'aluminium et de cuivre métallique marqué par les pseudo-paliers maximaux des signaux de l'ion  $\text{Al}_2^-$  et  $\text{Cu}^-$  représentatifs de l'aluminium métallique et des particules intermétalliques. Dans le substrat, l'ensemble des signaux représentatifs de l'oxyde d'aluminium et des molécules organiques continuent de décroître lentement à cause de la rugosité de la surface et de nos conditions de décapage lentes.

Le calcul des épaisseurs de l'oxyde donne des couches de respectivement 10,7nm, 9,6nm, 9,9nm et 9,5nm pour la référence et les échantillons immergés dans C8, C12 et C18. Ces valeurs sont, comme pour l'aluminium pur, trop élevées pour un oxyde natif. Cependant, la rugosité entraîne nécessairement une surestimation des épaisseurs à partir des mesures de profilométrie ToF-SIMS. L'erreur induite par nos conditions d'analyse est au minimum de 2,5nm (déduite à partir de la mesure de la vitesse de décapage). En outre, il est possible que les vitesses d'érosion soient différentes dans l'oxyde et dans le substrat. Enfin, la présence de particules intermétalliques au sein de l'oxyde pourrait engendrer une erreur supplémentaire, les couches d'oxyde n'étant pas de la même épaisseur sur la matrice et les particules.

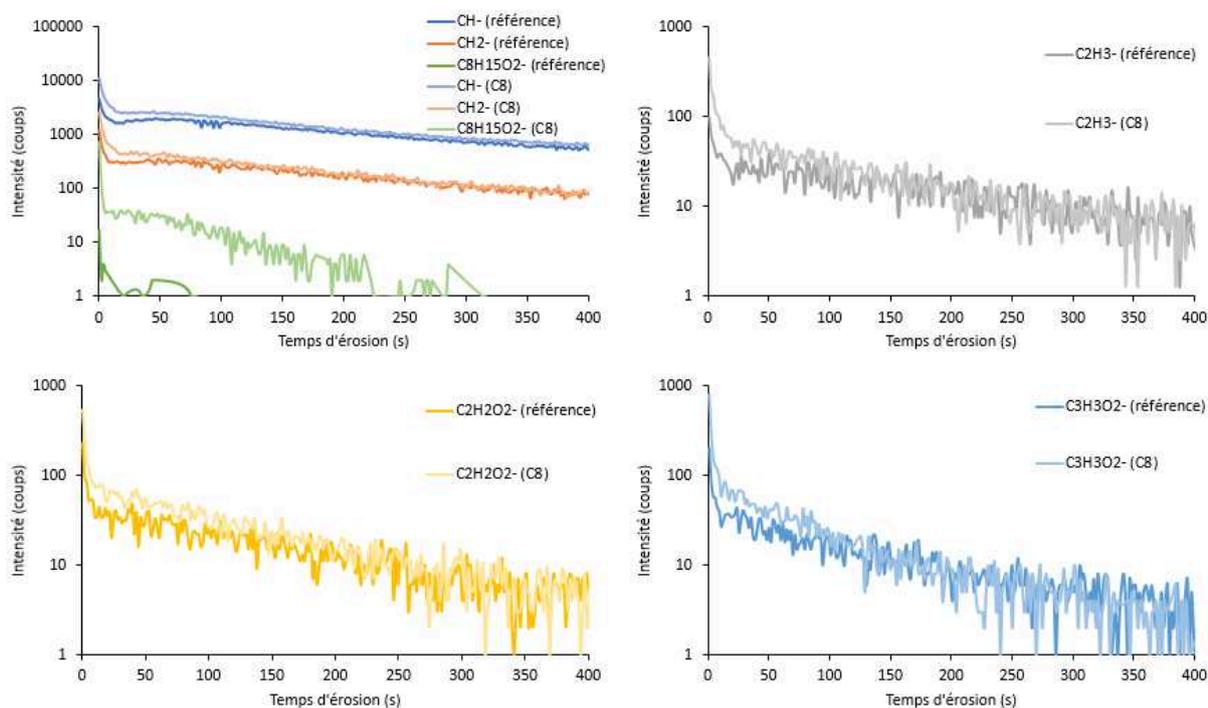


Figure V-21 : Evolution en profondeur des signaux des fragments caractéristiques des molécules sur l'alliage. Comparaison pour un échantillon de référence et un échantillon immergé dans une solution contenant  $5.10^{-3}$  mol/L de la molécule C8. Les signaux sont répartis sur plusieurs graphiques pour plus de lisibilité mais sont issus de la même expérience.

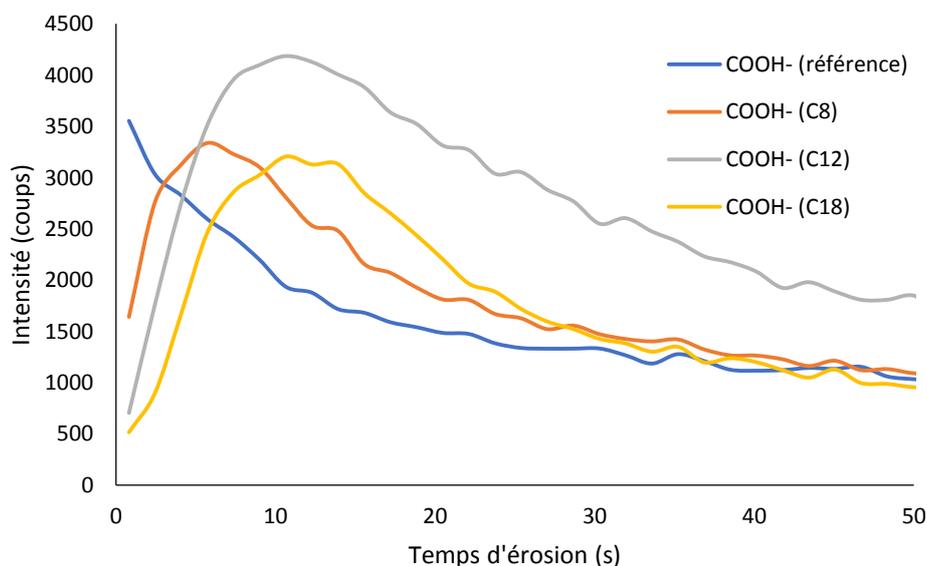


Figure V-22 : Comparaison de la position des maximums d'intensité du signal de COOH- pour toutes les conditions de préparation des échantillons d'aluminium/cuivre.

Tableau V-9 : Tableau récapitulatif des principaux pics sur les échantillons d'aluminium/cuivre issus des profils pour 1000s d'analyse et de leurs intensités en fonction de la solution d'immersion. Les données sont normalisées par rapport à l'intensité totale des ions secondaires et ramenées sur 100, afin de pouvoir comparer les données des différents spectres. Les données en gras correspondent aux fragments dont l'intensité est deux fois supérieure pour les échantillons immergés dans les molécules par rapport à la référence éthanol.

Masse (u)	Attribution des fragments	Intensité de chaque pic pour les échantillons immergés dans les solutions :			
		Ethanol	Molécule C8	Molécule C12	Molécule C18
1,01	H <sup>-</sup>	9,3005	7,7282	8,6830	8,0370
12,00	C <sup>-</sup>	0,3299	0,5202	<b>0,8502</b>	<b>1,0060</b>
13,01	CH <sup>-</sup>	0,2696	0,3785	<b>0,6992</b>	<b>0,7468</b>
14,02	CH <sub>2</sub> <sup>-</sup>	0,0408	0,0543	<b>0,1017</b>	<b>0,1075</b>
16,00	O <sup>-</sup>	30,3680	33,5519	32,0492	33,6959
17,00	OH <sup>-</sup>	20,2828	13,4619	12,3988	9,1191
24,00	C <sub>2</sub> <sup>-</sup>	0,2964	0,6418	<b>1,2661</b>	<b>1,6152</b>
25,01	C <sub>2</sub> H <sup>-</sup>	0,3890	0,5611	<b>1,1290</b>	<b>1,1942</b>
26,01	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> <sup>-</sup>	0,0163	0,0193	<b>0,0345</b>	<b>0,0375</b>
26,98	Al <sup>-</sup>	1,2881	1,5016	1,5386	1,6249
27,03	C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> <sup>-</sup>	0,0032	0,0048	<b>0,0080</b>	0,0058
42,98	AlO <sup>-</sup>	26,5897	30,2280	29,3715	30,8590
45,00	CHO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	0,2704	0,2163	0,2392	0,1609
55,02	C <sub>3</sub> H <sub>3</sub> O <sup>-</sup>	0,0029	0,0028	0,0045	0,0034
58,01	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> <sup>-</sup>	0,0031	0,0048	<b>0,0074</b>	0,0044
58,97	AlO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	9,5450	9,9787	10,5810	10,5496
62,93	Cu <sup>-</sup>	0,8577	1,0369	0,9321	1,1137
71,02	C <sub>3</sub> H <sub>3</sub> O <sub>2</sub> <sup>-</sup>	0,0023	0,0038	<b>0,0053</b>	0,0030
78,92	CuO <sup>-</sup>	0,0344	0,0366	0,0332	0,0379
79,00	H <sub>4</sub> O <sub>3</sub> Al <sup>-</sup>	0,0144	0,0109	0,0135	0,0100
84,99	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> Al <sup>-</sup>	0,0004	0,0005	0,0006	<b>0,0010</b>
85,03	C <sub>4</sub> H <sub>5</sub> O <sub>2</sub> <sup>-</sup>	0,0004	0,0004	0,0007	0,0004
118,95	Al <sub>2</sub> O <sub>4</sub> H <sup>-</sup>	0,0905	0,0520	0,0486	0,0621
136,96	Al <sub>2</sub> H <sub>3</sub> O <sub>5</sub> <sup>-</sup>	0,0013	0,0008	0,0008	0,0010
143,11	C <sub>8</sub> H <sub>15</sub> O <sub>2</sub> <sup>-</sup>	0,0001	<b>0,0021</b>	0,0002	0,0001
178,93	Al <sub>3</sub> H <sub>2</sub> O <sub>6</sub> <sup>-</sup>	0,0026	0,0015	0,0014	0,0027
196,94	Al <sub>3</sub> H <sub>4</sub> O <sub>7</sub> <sup>-</sup>	0,0001	0,0002	0,0003	0,0002
199,17	C <sub>12</sub> H <sub>23</sub> O <sub>2</sub> <sup>-</sup>	0,0000	0,0000	<b>0,0014</b>	0,0000
238,91	Al <sub>4</sub> H <sub>3</sub> O <sub>8</sub> <sup>-</sup>	0,0002	0,0002	0,0002	0,0003
283,26	C <sub>18</sub> H <sub>35</sub> O <sub>2</sub> <sup>-</sup>	0,0000	0,0000	0,0000	<b>0,0003</b>

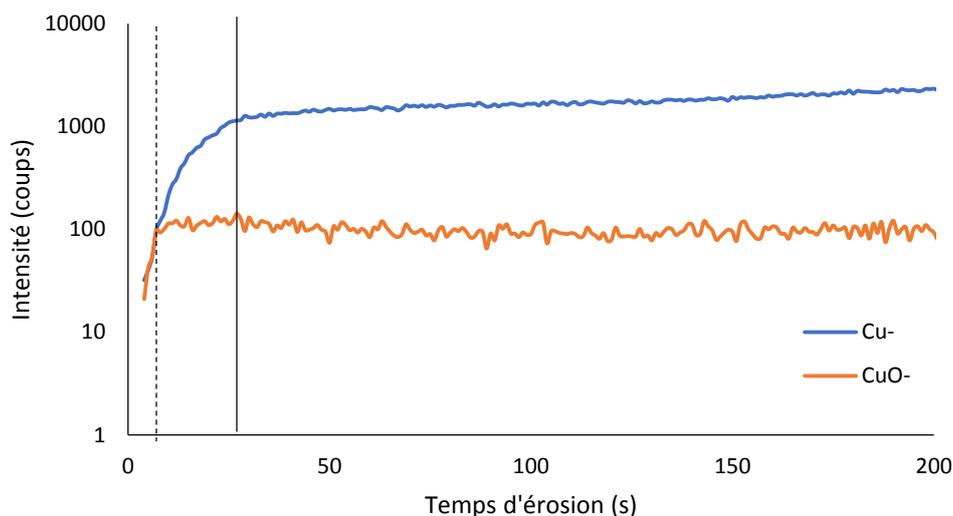


Figure V-23 : Comparaison de la position des maximums d'intensité du cuivre métallique (trait plein) et de l'oxyde de cuivre (pointillé) pour un échantillon de référence d'aluminium/cuivre.

### 3.2.2 Localisation des molécules inhibitrices par rapport aux intermétalliques

Afin de compléter l'étude et déterminer l'effet éventuel de la présence des particules intermétalliques sur l'adsorption des molécules, une analyse par imagerie ToF-SIMS a été réalisée sur un échantillon de référence et sur un échantillon immergé dans la solution C8. L'inhibiteur C8 a été choisi car le signal de cette molécule sur les profils est plus intense que pour les molécules C12 et C18. Les conditions d'analyse sont reportées dans le Tableau V-10. L'analyse par imagerie 3D est une expérience qui nécessite un temps long. Afin de réduire le temps d'analyse, la vitesse d'érosion a été multipliée par deux et le courant d'analyse divisé par cinq. Ces conditions nous permettent d'avoir une très bonne résolution latérale tout en bombardant suffisamment rapidement l'échantillon afin d'atteindre le substrat métallique pour un temps d'analyse raisonnable. Dans ces conditions, le nombre de coups pour le fragment caractéristique de la molécule inhibitrice est considérablement réduit. La molécule est quasi indétectable. Cependant, sur les spectres de masse nous avons repéré de nombreux fragments dont les intensités étaient deux fois supérieures sur les échantillons traités par les inhibiteurs que sur la référence. Les intensités de ces fragments, représentatifs de nos molécules d'inhibiteur, sont sommées et utilisées comme marqueur des molécules. Les fragments utilisés pour cartographier la surface sont : la molécule C8,  $C_2H_3^-$ ,  $C_2H_2O_2^-$  et  $C_3H_3O_2^-$ . Sur les images correspondant aux molécules organiques, on a également sommé 4 pixels afin d'améliorer le rapport signal/bruit de chaque pixel (la résolution latérale sur l'image s'en trouve donc légèrement dégradée).

Grâce à ces conditions d'analyses, on arrive à 400nm de résolution latérale, valeur très inférieure à la taille des particules intermétalliques. Cette analyse pourra également nous servir à cartographier les positions des particules intermétalliques à l'interface métal/oxyde.

Les échantillons ont au préalable été marqués grâce au canon ionique du ToF-SIMS afin d'identifier et suivre une zone d'intérêt. Puis une analyse par MEB a été réalisée afin de s'assurer de la présence de particules intermétalliques dans la zone d'analyse ToF-SIMS (voir Figure V-24). La zone d'analyse a donc été choisie grâce aux images MEB pour avoir un nombre de particules intermétalliques suffisamment grandes pour être détectable au ToF-SIMS dans un temps d'analyse raisonnable.

Tableau V-10 : Paramètres ToF-SIMS utilisés pour réaliser les images.

	Canon d'analyse Bi <sup>+</sup>	Canon d'érosion Cs <sup>+</sup>
Energie	25 KeV	1keV
Courant	0,25 pA	20 nA
Surface	100x100µm <sup>2</sup>	500x500µm <sup>2</sup>

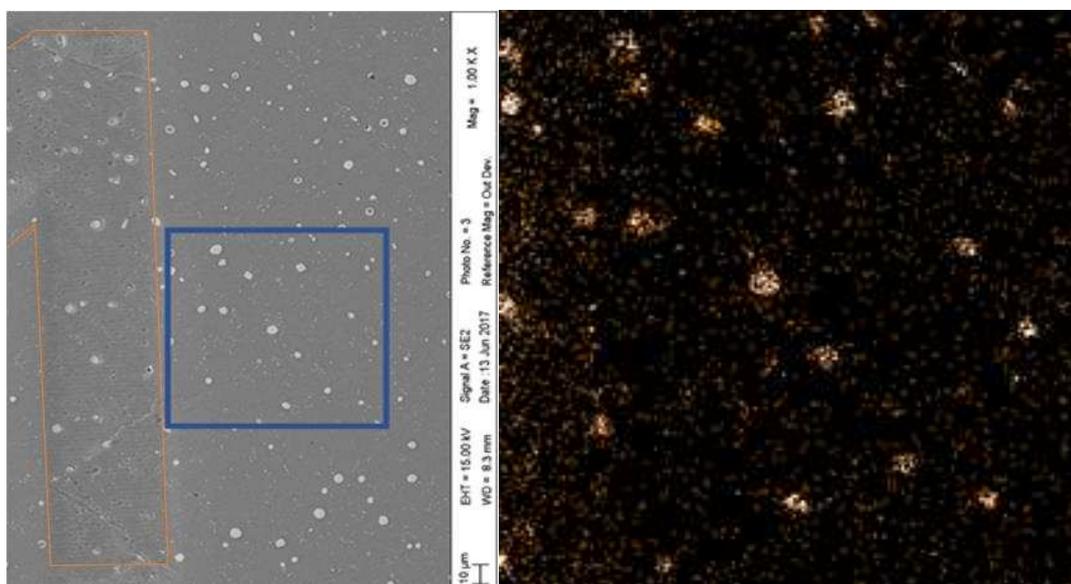


Figure V-24 : Analyse MEB près de la zone indentée (marquée par un 1) à gauche et image chimique du cuivre métallique dans la zone analysée (carré bleu) par ToF-SIMS à droite.

La Figure V-26 présente les images chimiques 2D (à une profondeur donnée) obtenues par analyse ToF-SIMS de la surface en présence de la molécule C8. La Figure V-26(a) correspond à l'image obtenue en extrême surface de l'échantillon, la Figure V-26 (b) correspond à celle obtenue à l'intérieur de la couche d'oxyde, et la Figure V-26 (c) présente les résultats obtenus dans le substrat métallique. L'identification de ces trois zones est facilement confirmée par l'intensité des différents ions étudiés. Les ions  $Al_2^-$  sont des ions attribués à l'aluminium sous forme métallique, alors que les ions  $AlO_2^-$  sont caractéristiques de l'aluminium à l'état oxydé. L'image réalisée en surface de l'échantillon présente une intensité forte pour les signaux caractéristiques des molécules organiques, alors que les ions  $Al_2^-$  ne sont pas détectés. A l'inverse, en atteignant le substrat, une forte intensité de  $Al_2^-$  est observée alors que l'intensité du signal de  $AlO_2^-$  est largement inférieure à celle observée dans l'oxyde. Même si la molécule organique a une dimension largement inférieure à la résolution latérale ( $\sim 200\text{nm}$ ), si l'on voit l'intensité de la molécule organique dans un pixel, la molécule est bien présente dans le pixel (mais ne couvre pas nécessairement tout le pixel). On observe ainsi que les molécules organiques recouvrent la surface sans distinction de la composition de l'oxyde ou du métal sous-jacent (diamètre des particules intermétalliques  $\sim 2\mu\text{m}$ ).

Les zones riches en cuivre sont attribuées à la présence de particules intermétalliques contenant du cuivre (confirmé par l'analyse MEB-EDX). Ces particules sont marquées par une très forte intensité du signal  $Cu^-$  et sont clairement visibles sur la figure correspondant à l'oxyde. Ces zones ne sont pas détectées en extrême surface et plus faiblement dans le substrat. Elles correspondent à des zones pauvres en  $Al^-$  et  $AlO_2^-$  dans le substrat. Il apparaît important de préciser que la résolution en profondeur du ToF-SIMS est inférieure au nanomètre, le cuivre détecté ici dans l'oxyde provient donc réellement de la partie oxydée de l'échantillon, et ne peut pas provenir du cuivre sous-jacent. Cela indique donc clairement un effet topographique, les particules intermétalliques sont protubérantes par rapport à la couche métallique. La couche d'oxyde est donc enrichie en cuivre métallique au niveau des particules intermétalliques présentes à l'interface métal/oxyde, une partie est dans la partie métallique et l'autre dans l'oxyde. De plus, il apparaît que les particules sont oxydées par de l'oxyde d'aluminium  $AlO_2^-$  et également par l'oxyde de cuivre ( $CuO^-$  étant représentatif de l'oxyde de cuivre). Cette observation paraît contraire à la thermodynamique. En effet, tant que la particule intermétallique contient une forte concentration d'aluminium métallique, seul un oxyde d'aluminium peut croître. Cependant les images 3D, nous permettent d'évaluer l'épaisseur de la couche d'oxyde présente au-dessus des particules intermétalliques en observant l'apparition

du cuivre métallique sur les images successives. Il apparaît que l'épaisseur de l'oxyde correspond en moyenne à 62% de la couche d'oxyde totale. En faisant l'hypothèse que la surface de la particule est plane (on considère ainsi que le volume de l'oxyde présent au-dessus de la particule possède la même aire de base que le volume dans la particule) et en négligeant la diffusion de l'aluminium, un rapide calcul nous permet d'évaluer le volume de la couche d'oxyde et donc de déterminer la quantité d'aluminium présent dans l'oxyde. La densité de l'aluminium dans  $\text{Al}_2\text{Cu}$  étant proche de la densité de l'aluminium dans  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (voir annexe II), il apparaît que la particule intermétallique pourrait s'être appauvrie en aluminium (par oxydation préférentielle de celui-ci) sur une profondeur d'environ 6 monocouches. Il n'y aurait donc que du cuivre en extrême surface de la particule. Un oxyde de cuivre pourrait donc croître à l'aplomb des particules intermétalliques. Enfin, dans le substrat et durant toute la durée de l'analyse, aucun oxyde d'aluminium ou de cuivre n'est détecté au niveau des particules. Les particules intermétalliques sont donc présentes localement à l'interface avec une partie dans l'oxyde et une partie dans le substrat.

Des images chimiques ont également été réalisées sur un échantillon recuit 1h à  $540^\circ$ . Ces conditions permettent la remise en solution du cuivre avec la formation d'une solution solide Al-Cu. Néanmoins, l'analyse EDX de cet échantillon a révélé que la stœchiométrie des joints de grain est proche de  $\text{Al}_2\text{Cu}$  tandis que la matrice est composée d'aluminium à plus de 99%. Les images chimiques des échantillons après immersion dans la solution contenant la molécule C8, montrent également que les inhibiteurs se répartissent uniformément sur la surface que ce soit sur la matrice ou sur les joints de grain. Les joints de grain ont un diamètre d'environ  $3\mu\text{m}$  pour une résolution latérale de l'analyse d'environ 200nm.

Enfin une reconstruction 3D des données obtenues sur un échantillon contenant des particules intermétalliques est présentée en Figure V-25. Sur cette reconstruction, on observe nettement la couche d'oxyde  $\text{AlO}_2^-$  en surface et l'aluminium métallique du substrat. L'intensité du signal de cuivre métallique représentatif des particules intermétalliques  $\text{Al}_2\text{Cu}$  est plus élevée à l'interface métal/oxyde indiquant une concentration plus importante à l'interface. A partir des imageries 3D, il apparaît que ces particules sont proéminentes par rapport à l'aluminium métallique. Cette reconstruction confirme donc que l'oxyde présent au-dessus des particules intermétalliques est moins épais que sur la matrice d'aluminium comme précédemment démontré par Seyeux et al<sup>113</sup>.

Les résultats obtenus par analyse ToF-SIMS montrent donc que la molécule inhibitrice est présente en extrême surface de l'échantillon sous forme monomère. De plus, les profils suggèrent que les molécules s'ancrent sur la surface par le groupement carboxyle. L'utilisation de l'imagerie 3D nous a permis de déterminer que les particules intermétalliques sont majoritairement présentes à l'interface métal/oxyde et sont protubérantes au métal. Un oxyde d'aluminium recouvre la totalité de la surface de l'échantillon et un oxyde de cuivre est également présent à l'aplomb des particules. L'oxyde présent à l'aplomb des particules est donc moins épais que celui présent sur la matrice. Il apparaît également que les molécules inhibitrices recouvrent la surface sans distinction de la composition de l'oxyde ou du substrat sous-jacent.

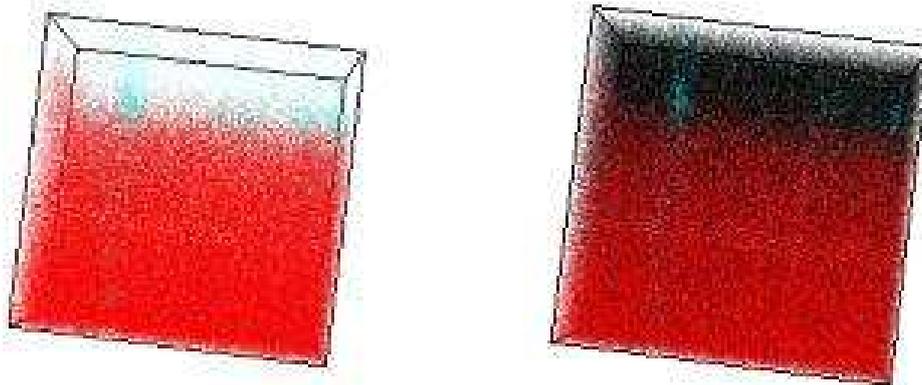


Figure V-25 : Reconstruction 3D des données obtenues par imagerie ( $500\mu\text{m} \times 500\mu\text{m}$  de côtés sur environ 10nm de hauteur), en rouge l'aluminium métallique  $\text{Al}_2^-$ , en bleu le cuivre métallique  $\text{Cu}^-$  et en noir l'oxyde d'aluminium  $\text{AlO}_2^-$ . A gauche sans oxyde, à droite en présence de l'oxyde.

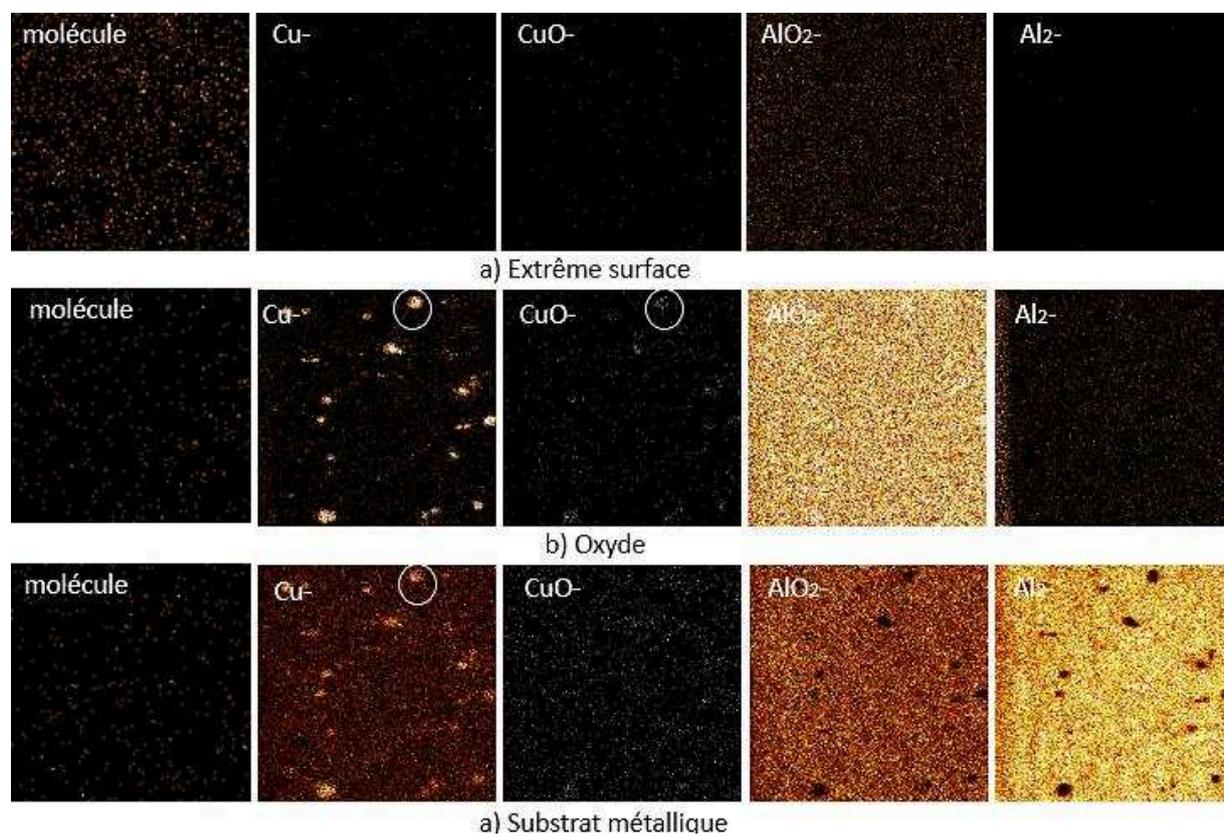


Figure V-26 : Image chimique de la surface après immersion dans les carboxylates C8 a) extrême surface b) dans l'oxyde c) dans le substrat.

### **3.3 Caractérisation chimique des surfaces d'aluminium/cuivre par XPS**

Comme dans l'étude sur l'aluminium pur, les échantillons ont été analysés après le polissage et immersion d'une heure dans l'éthanol (référence) ou après une immersion une heure dans des solutions contenant les molécules C8, C12 ou C18 avec une concentration de  $5 \cdot 10^{-3}$  mol/L. La Figure V-27 présente les spectres XPS pour un échantillon d'alliage aluminium/cuivre de référence.

#### **3.3.1 Composition de la surface de l'alliage aluminium/cuivre**

Le spectre général de la surface d'aluminium/cuivre indique que les seuls éléments présents sur la surface sont de l'aluminium, de l'oxygène, du carbone et du cuivre en faible quantité. La position en énergie de la liaison C-C (sur le niveau de cœur C1s) indique que l'effet de charge sur cette surface est de 1,7eV donc plus faible que pour l'aluminium pur. Cette valeur peut être due au fait que les épaisseurs des couches d'oxyde sont plus faibles que sur l'aluminium pur. Nous vérifierons cette donnée lors du calcul des épaisseurs.

Comme précédemment tous les spectres des niveaux de cœurs sont présentés non corrigés de l'effet de charge. Le Tableau V-11 présente les données pour la décomposition de l'alliage. Le spectre du niveau de cœur de C1s comporte quatre composantes : le pic à 286,7 eV correspondant à la liaison C-C, le pic à 288,3 eV à la liaison C-O, le pic à 290,5 eV à la liaison O-C=O et enfin le pic à 291,8 eV correspondant à la présence de carbonate  $\text{CO}_3^{2-}$ .

Le niveau de cœur de O1s présente un spectre large. Celui-ci est décomposé en deux pics à 533,0 eV et 534,0 eV correspondant respectivement à l'oxygène  $\text{O}^{2-}$  et à la présence d'une composante hydroxylée à la surface et/ou à de l'oxygène lié au carbone de contamination. Les spectres obtenus sur les échantillons après adsorption des molécules sont similaires à ceux de la référence et sont présentés en annexe II.

Le niveau de cœur de Al2s est utilisé pour caractériser la surface de l'alliage car il existe un important recouvrement entre Al2p et Cu3p<sup>332</sup> comme indiqué sur la Figure V-27. Le pic à plus faible énergie correspondant à de l'aluminium sous forme métallique est reporté à 118,2eV tandis que le pic correspondant à de l'aluminium sous forme oxydé est à 119,3eV. Un pic correspondant au photoélectron de Cu3s est également reporté sur le spectre à une énergie de 123, 0eV.<sup>368</sup>

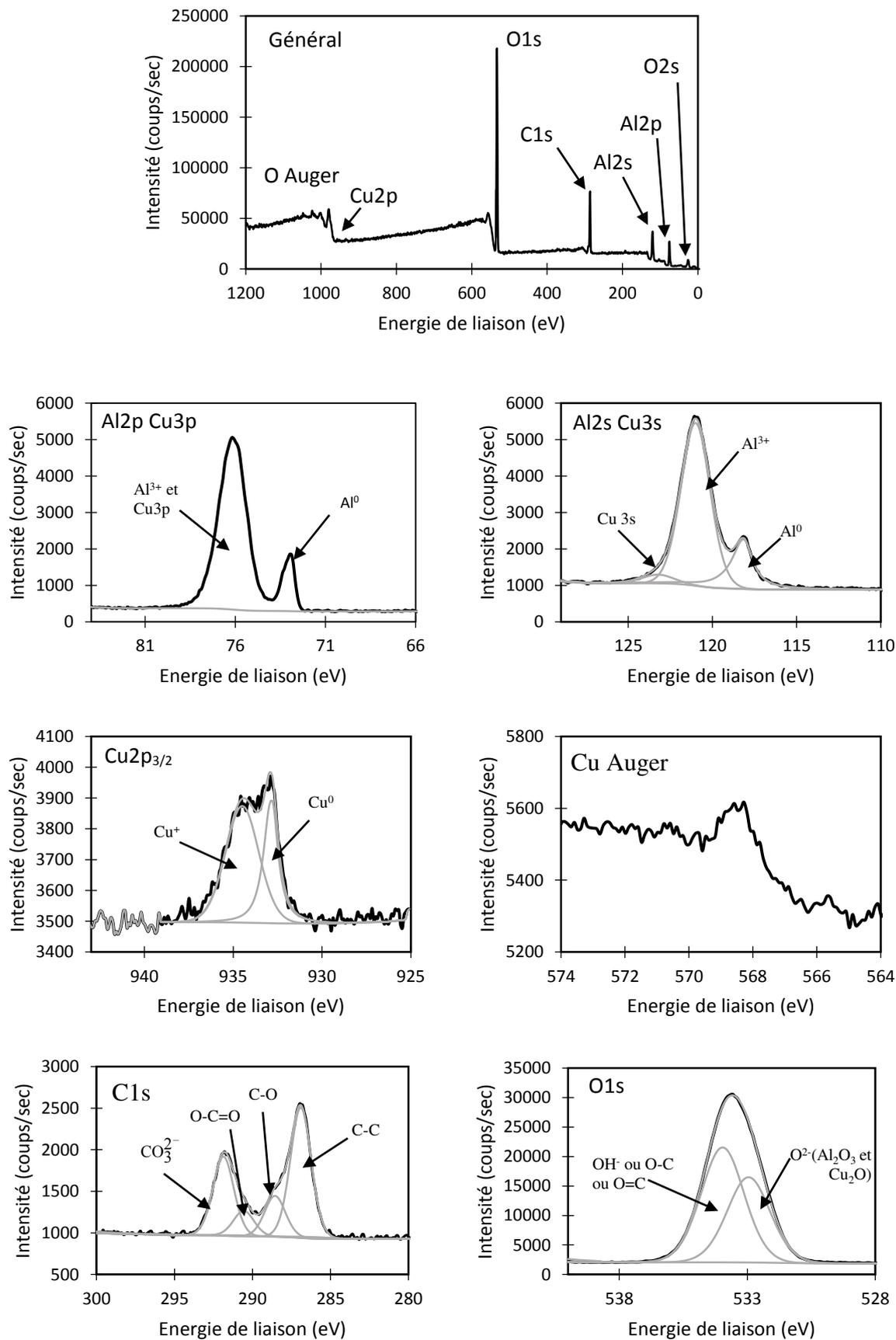


Figure V-27 : Spectre général et spectre XPS des niveaux de cœur Al(2p), Al(2s), Cu(2p<sub>3/2</sub>), Cu Auger, C1s et O1s d'un alliage aluminium/cuivre (5%wt) polis.

Tableau V-11 : Récapitulatif des données pour la décomposition des spectres de l'alliage.

Pic	Attribution	Energie de liaison (eV)	Energie de liaison corrigée (eV)	Largeur à mi-hauteur (eV)
Al <sup>0</sup>	Al métal	118,2	-	0,9
Al <sup>3+</sup>	Al Oxyde/hydroxyde	121,3	74,5	1,7
C-C	Contamination C-C	286,7	285,0	1,7
C-O	Contamination C-O	288,3	286,6	1,7
O-C=O	Contamination O-C=O	290,5	288,8	1,7
CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	Contamination CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	291,8	290,2	1,7
O <sup>2-</sup>	Oxyde d'aluminium	533,0	531,2	2
OH	Al hydroxyde et contamination de surface	534,0	532,4	2
Cu <sup>0</sup>	Cu métal	932,8	-	1
Cu <sup>+</sup>	Cu oxyde	934,5	-	2,2

Le niveau de cœur de Cu2p<sub>3/2</sub> est décomposé en deux pics correspondant à du cuivre métallique Cu<sup>0</sup> à une énergie de liaison de 932,8eV (pas d'effet de charge) et un pic à une énergie de 934,5eV non corrigé de l'effet de charge.<sup>327,369</sup> Le photopic du cuivre métallique a été décomposé avec les mêmes paramètres que le cuivre pur dans les travaux de Biesinger<sup>370</sup>. Afin de déterminer l'environnement chimique du cuivre à plus haute énergie de liaison (métallique ou oxydé), nous nous sommes appuyés sur plusieurs hypothèses. Dans un premier temps, nous avons écarté l'hypothèse, peu probable, de particules de cuivre métallique isolées présentes dans l'oxyde d'aluminium qui chargeraient. Ensuite, dans l'hypothèse d'un cuivre Cu(II) un satellite caractéristique serait visible sur le spectre du niveau de cœur Cu2p.<sup>327,331,332,353,371</sup> Aucun satellite n'étant visible, nous pouvons en conclure que ce photopic correspond à du cuivre au degrés d'oxydation Cu(I). (Le Cu(I) et le Cu(II) ayant la même énergie de liaison). L'écart en énergie mesuré sur le spectre entre les composantes associées à Cu<sup>0</sup> et Cu<sup>+</sup> est de 1,7eV. Cet écart est équivalent à l'effet de charge mesuré sur le carbone. On peut en déduire que ce pic correspond à du cuivre oxydé et/ou hydroxylé au degré d'oxydation +I présent dans la couche d'oxyde. Dans le but de préciser les attributions, nous nous sommes également intéressés au spectre Auger du cuivre qui est montré sur la Figure V-27. On observe que le pic a une intensité faible mais suffisante afin de proposer une décomposition présentée en Figure V-28.

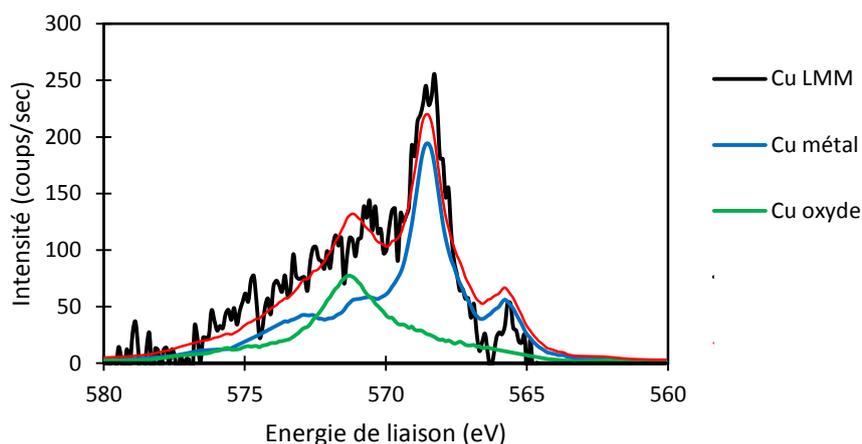


Figure V-28 : Décomposition du pic Auger de cuivre sur une surface d'alliage Al/Cu.

Les pics Auger sont décomposés comme dans les travaux de Biesinger<sup>370</sup> et dans des précédents travaux<sup>107,372</sup> effectués au laboratoire. Le paramètre Auger modifié est calculé en soustrayant à l'énergie de la source, l'énergie de liaison associé au pic Auger et en additionnant l'énergie de liaison associé au pic  $\text{Cu}2p_{3/2}$ . La raie Auger expérimentale est décomposée à l'aide des raies Auger associées au cuivre métallique et au Cu(I). La forme de la raie Auger du cuivre métallique correspond donc à la forme de la raie Auger acquise sur du cuivre métallique de référence et la forme de la raie Auger du cuivre oxydé correspond donc à la forme de la raie Auger du cuivre acquise sur  $\text{Cu}_2\text{O}$  (forme stable du Cu(I)) de référence. On observe que la faible intensité du pic Auger rend difficile l'ajustement des différents pics à la courbe, le bruit de fond étant important. Cependant, le calcul des paramètres Auger modifiés pour chaque pic donne une énergie de 1851,1eV pour le cuivre métallique et de 1849,8eV pour le cuivre oxydé. La valeur du paramètre Auger modifié pour le cuivre métallique est en très bon accord avec les travaux de Biesinger<sup>370</sup> et de Deroubaix<sup>369</sup> (1851,2eV) mais la valeur du cuivre oxydé est légèrement surévaluée (1849,2eV). La différence peut être attribuée à la difficulté de proposer une décomposition précise de ce pic à cause de la présence d'un bruit de fond important, lié à la faible quantité de cuivre dans le matériau. Ce résultat suggère tout de même que le cuivre est présent sous forme métallique et sous forme d'oxyde au degré d'oxydation Cu(I).

La surface d'un alliage aluminium/cuivre est donc composée majoritairement d'oxyde/hydroxyde d'aluminium et d'oxyde de cuivre probablement au niveau des particules intermétalliques. La présence d'aluminium et de cuivre métallique a aussi été observée traduisant la faible épaisseur de la couche d'oxyde/hydroxyde en surface. La nature de la contamination carbonée est similaire à celle observée sur l'aluminium pur.

### 3.3.2 Calcul des épaisseurs équivalentes

Pour les échantillons immergés dans les solutions contenant les molécules potentiellement inhibitrices, la décomposition des spectres est identique à la référence et est montrée en annexe II. Seul le spectre du carbone diffère en intensité. La comparaison des spectres du niveau de cœur C1s est présentée sur la Figure V-29. On observe que l'intensité absolue du pic C-C augmente bien avec le nombre d'atome de carbone dans la chaîne. Ainsi, le pic associé à la référence correspond à l'intensité la plus faible, suivi des pics se référant à la molécule C8 puis C12 et enfin C18. Notons que la largeur à mi-hauteur du pic C-C diminue à 1,3 eV (contre 1,6 eV sur la référence) signe d'une modification importante de la nature de la couche carbonée à la surface. De plus, on observe que le pic associé à la composante O-C=O est plus faible en intensité sur la référence que sur les échantillons traités au profit de la composante associée aux carbonates. (Voir Figure V-29)

Comme précédemment nous posons comme hypothèse que l'alliage métallique Al/Cu est recouvert d'une couche d'oxyde homogène et continue, elle-même recouverte d'une couche carbonée composée des molécules. Le modèle envisagé est donc équivalent à la Figure V-10. Les épaisseurs équivalentes calculées sont reportées dans le Tableau V-12. Dans ce calcul, la densité du carbone dans les acides carboxyliques a été évaluée grâce aux données théoriques (DFT) obtenues pour une adsorption perpendiculaire à la surface. La densité du carbone dans la molécule C8 est donc de  $0,065 \text{ at.cm}^{-3}$  et de  $0,066 \text{ at.cm}^{-3}$  pour les molécules C12 et C18.

L'analyse de l'épaisseur de la couche d'oxyde montre peu de différence entre les références et les échantillons immergés dans les inhibiteurs à  $90^\circ$ . L'épaisseur du film d'oxyde n'est donc pas modifiée par la présence d'inhibiteurs. Cependant, on observe une grande différence en fonction de l'angle d'analyse. Ainsi pour une analyse à  $90^\circ$ , l'épaisseur calculée est d'environ 3nm tandis que pour une analyse à  $40^\circ$  l'épaisseur calculée est d'environ 2nm.

Cette constatation nous permet d'en déduire que le modèle d'une couche d'oxyde continue et homogène à la surface de l'alliage n'est pas vérifié, dû probablement à la rugosité de surface. Malgré tout, la couche d'oxyde est globalement moins épaisse que sur l'aluminium pur. En présence de cuivre, l'épaisseur de la couche d'oxyde diminue de moitié (de 6nm à 3nm). Ce résultat est également corrélé à un effet de charge plus faible sur les alliages et à une augmentation de l'intensité du pic Al<sup>0</sup> (on détecte donc plus d'aluminium métallique) comparé au pic Al<sup>3+</sup> (voir Figure V-12 et Figure V-27).

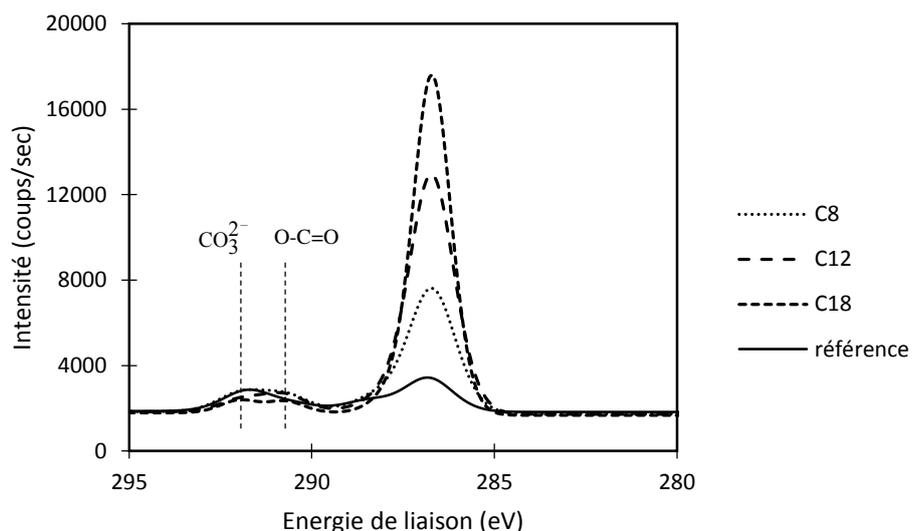


Figure V-29 : Comparaison des spectres du niveau de cœur C1s pour des échantillons d'aluminium/cuivre immergés 1h dans l'éthanol et dans les carboxylates C8, C12 et C18

Tableau V-12 : Récapitulatif des épaisseurs calculées (nm) pour les échantillons d'aluminium/cuivre en fonction de la solution d'immersion (1h) à 90°.

Préparation \ Epaisseur	Couche d'oxyde	Couche carbonée
Après immersion dans l'éthanol	3,5	0,5
Après immersion dans C8	3,4	1,0
Après immersion dans C12	3,3	1,9
Après immersion dans C18	3,0	2,8

Tableau V-13 : Calcul des ratios  $\frac{I_{\text{liaison O-C=O}}}{I_{\text{liaison C-C}}}$  théoriques et expérimentaux, sans et avec prise en compte de l'atténuation pour les trois molécules sur l'alliage.

Molécule \ Ratio	Théorique	Expérimental sans atténuation	Expérimental avec atténuation
C8	$1/7 = 0,14$	0,13	0,14
C12	$1/11 = 0,09$	0,07	0,09
C18	$1/17 = 0,06$	0,03	0,05

Le calcul des épaisseurs de la couche carbonée montre de grandes différences entre la référence et les échantillons immergés dans les solutions contenant les molécules. L'épaisseur de la contamination carbonée sur la référence est de 0,5nm. Les épaisseurs calculées pour les échantillons immergés dans les molécules sont : 1nm pour C8, 1,9nm pour C12 et 2,8nm pour C18 pour des épaisseurs théoriques obtenues par calcul DFT de 1,2nm, 1,7nm et 2,5nm respectivement en considérant les molécules fixées perpendiculairement à la surface. Les épaisseurs obtenues par XPS sont donc proches des épaisseurs théoriques. On peut donc en déduire qu'une monocouche recouvre toute la surface de l'alliage.

Comme pour l'aluminium pur, la prise en compte de l'atténuation du signal de la liaison carboxylique par la chaîne carbonée nous a permis de calculer le ratio  $\frac{I_{\text{liaison O-C=O}}}{I_{\text{liaison C-C}}}$  grâce aux équations ( V-5 ) et ( V-6 ). Les résultats sont reportés dans le Tableau V-13. On observe que le rapport des intensités est très proche du rapport théorique quand l'atténuation est prise en compte. Ce résultat conforte le résultat précédent en montrant que la surface est bien recouverte d'une monocouche d'acides carboxyliques fixée par le groupement carboxyle.

Cette étude XPS de la surface d'un alliage immergée en présence des différentes molécules nous a permis de conclure que l'alliage métallique Al/Cu est recouvert d'une couche d'oxyde/hydroxyde d'environ 3nm d'épaisseur. Le modèle envisagé est reporté sur la Figure V-15.

Une analyse AFM a été faite sur une surface aluminium/cuivre (voir Figure V-30) afin de caractériser la rugosité de surface. Les images ont été traitées à l'aide du logiciel Gwyddion. L'analyse a été faite sur des images de 50x50 $\mu\text{m}^2$ , 10x10 $\mu\text{m}^2$ , 4x4 $\mu\text{m}^2$  et 2x2 $\mu\text{m}^2$  d'un échantillon. Les résultats, présentés sur des images de 4x4 $\mu\text{m}^2$ , montrent que la rugosité de la surface est de  $6 \pm 2\text{nm}$  pour l'alliage poli miroir (Figure V-30a). La différence n'est pas significative avec l'aluminium pur ( $\sim 9\text{nm}$ ) cependant ce résultat tend à montrer que la surface d'aluminium pur est un peu plus rugueuse que la surface de l'alliage. De plus, une analyse faite sur un alliage immergé 1h dans la solution contenant  $5 \cdot 10^{-3}\text{mol/L}$  de la molécule C8 (voir Figure V-30b), montre que la rugosité de la surface est de  $7 \pm 3\text{nm}$ . Ce résultat est proche de la rugosité de la surface non immergée. L'adsorption des molécules ne modifie donc pas ou peu la rugosité de la surface. Les profils correspondant à deux lignes tracées sur les images AFM montrent que la surface présente des creux de 20nm au maximum pour un écart entre deux maxima de plus de 2 $\mu\text{m}$

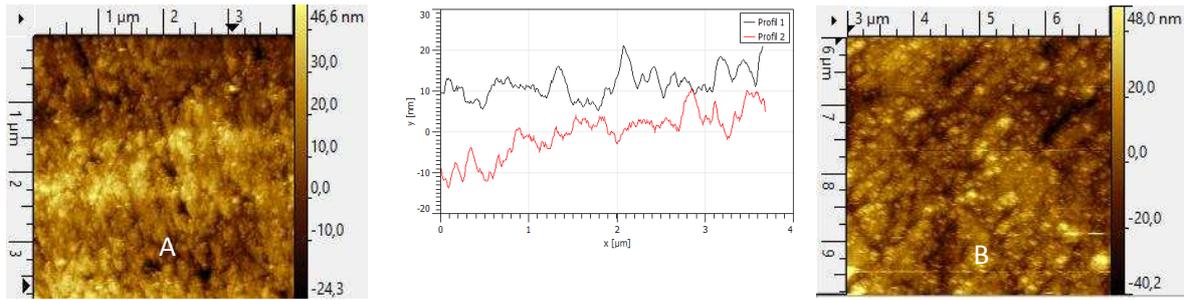


Figure V-30 : Image AFM ( $4 \times 4 \mu\text{m}^2$ ) de la surface a) aluminium/cuivre polie miroir b) aluminium/cuivre après immersion 1h dans de l'éthanol contenant  $5 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$  de carboxylates C8 et profils correspondants.

### 3.3.3 Caractérisation de l'alliage sous la couche d'oxyde

Dans l'étude précédente, nous nous sommes intéressés aux épaisseurs des couches d'oxyde/hydroxyde et d'inhibiteurs. Nous allons maintenant nous intéresser à la composition chimique de la couche d'oxyde et de l'alliage sous cette couche. L'objet de cette première partie est de caractériser l'alliage en estimant le taux de recouvrement des particules intermétalliques. Pour ce faire, nous allons nous appuyer sur plusieurs hypothèses. Tout d'abord, tout le cuivre métallique détecté provient des particules intermétalliques  $\text{Al}_2\text{Cu}$ . Ensuite nous considérons que les particules intermétalliques sont suffisamment épaisses pour que l'on ne puisse pas détecter par XPS l'aluminium métallique situé en-dessous. Cette hypothèse est justifiée par l'analyse MEB qui a déterminé que les particules ont un diamètre moyen de  $2 \mu\text{m}$ , très supérieur à la profondeur d'analyse maximal de l'XPS ( $\sim 10 \text{ nm}$ ). Enfin, on fait l'hypothèse que la couche d'oxyde d'aluminium (ou de contamination) présente en surface de l'alliage à la même épaisseur que ce soit au-dessus des particules intermétalliques ou sur l'aluminium métallique. Le modèle ainsi envisagé est présenté sur la Figure V-31. L'intensité des pics correspondant à de l'aluminium issu de l'aluminium métallique et du cuivre issu de la particule intermétallique peuvent donc s'écrire :

$$I_{\text{Al}}^{\text{Al}} = (1 - \gamma) k A(\theta) F T_{\text{Al}} \sigma_{\text{Al}} \lambda_{\text{Al}}^{\text{Al}} D_{\text{Al}}^{\text{Al}} \sin \theta \exp\left(\frac{-d_{\text{ox}}}{\lambda_{\text{Al}}^{\text{oxyde}} \sin \theta}\right) \exp\left(\frac{-d_{\text{c}}}{\lambda_{\text{Al}}^{\text{carbone}} \sin \theta}\right) \quad (\text{V-7})$$

$$I_{\text{Cu}}^{\text{Al}_2\text{Cu}} = \gamma k A(\theta) F T_{\text{Cu}} \sigma_{\text{Cu}} \lambda_{\text{Cu}}^{\text{Al}_2\text{Cu}} D_{\text{Cu}}^{\text{Al}_2\text{Cu}} \sin \theta \exp\left(\frac{-d_{\text{ox}}}{\lambda_{\text{Cu}}^{\text{oxyde}} \sin \theta}\right) \exp\left(\frac{-d_{\text{c}}}{\lambda_{\text{Cu}}^{\text{carbone}} \sin \theta}\right) \quad (\text{V-8})$$

Avec  $I_{\text{Al}}^{\text{total}} = I_{\text{Al}}^{\text{Al}} + I_{\text{Al}}^{\text{Al}_2\text{Cu}}$  et  $n_{\text{Al}}^{\text{Al}_2\text{Cu}} = 2n_{\text{Cu}}^{\text{Al}_2\text{Cu}}$

Le rapport de ces deux équations nous donne accès au taux de recouvrement  $\gamma$  des particules intermétalliques sur la surface. Cependant, l'intensité du pic d'aluminium métallique détectée lors de l'analyse provient majoritairement de l'aluminium métallique seul mais également de l'aluminium métallique dans la particule  $\text{Al}_2\text{Cu}$ . Il convient donc de discriminer l'intensité du pic d'aluminium issue de  $\text{Al}_2\text{Cu}$  de l'intensité d'aluminium issu de Al. Dans ce but, nous avons calculé à partir du signal de Cu la quantité d'aluminium dans  $\text{Al}_2\text{Cu}$  et l'intensité correspondante, puis déduit  $I_{\text{Al}}^{\text{Al}}$  par soustraction de cette intensité avec l'intensité du pic d'aluminium métallique total. ( $I_{\text{Al}}^{\text{Al}} = I_{\text{Al}}^{\text{total}} - I_{\text{Al}}^{\text{Al}_2\text{Cu}}$ )

Le taux de recouvrement  $\gamma$  des particules intermétalliques  $\text{Al}_2\text{Cu}$  sur la surface, calculé à partir des données XPS, est évalué à 4,9%. Le taux évalué à partir des images MEB est de 3,4%, or plusieurs études ont reporté que les particules intermétalliques représentent généralement entre 2 et 4% des alliages aluminium/cuivre<sup>16,373,374</sup>. Ces résultats sont très proches. La valeur légèrement plus élevée du taux déterminé par XPS pourrait provenir des hypothèses posées, notamment celle considérant que l'épaisseur de la couche d'oxyde au-dessus des intermétalliques est la même qu'au-dessus de la matrice. Dès lors, si l'épaisseur de l'oxyde à l'aplomb des particules est inférieure à l'épaisseur de l'oxyde sur l'aluminium, comme montré par ToF-SIMS, alors le taux de recouvrement diminue mécaniquement.

Nous avons évalué par ToF-SIMS que l'épaisseur de la couche d'oxyde au-dessus des particules était de 62% de l'épaisseur totale de l'oxyde. En prenant en compte cette nouvelle épaisseur, le taux de recouvrement évalué par XPS est de 4,1%, plus proche des données MEB. Ce résultat conforte donc l'idée que l'oxyde présent au-dessus des particules  $\text{Al}_2\text{Cu}$  présente une épaisseur plus faible que sur la matrice d'aluminium. Les données obtenues par ToF-SIMS nous permettent également de calculer un taux de recouvrement des particules à partir des images 3D. Les zones où le cuivre métallique est intense représentent 3,2% de la surface analysée. Ce résultat est en très bon accord avec les données MEB. Il apparaît donc que le recouvrement évalué par les images ToF-SIMS est en bon accord avec celui évalué par les images MEB. Enfin le faible écart du taux de recouvrement évalué par XPS avec les deux autres techniques, conforte le modèle utilisé.

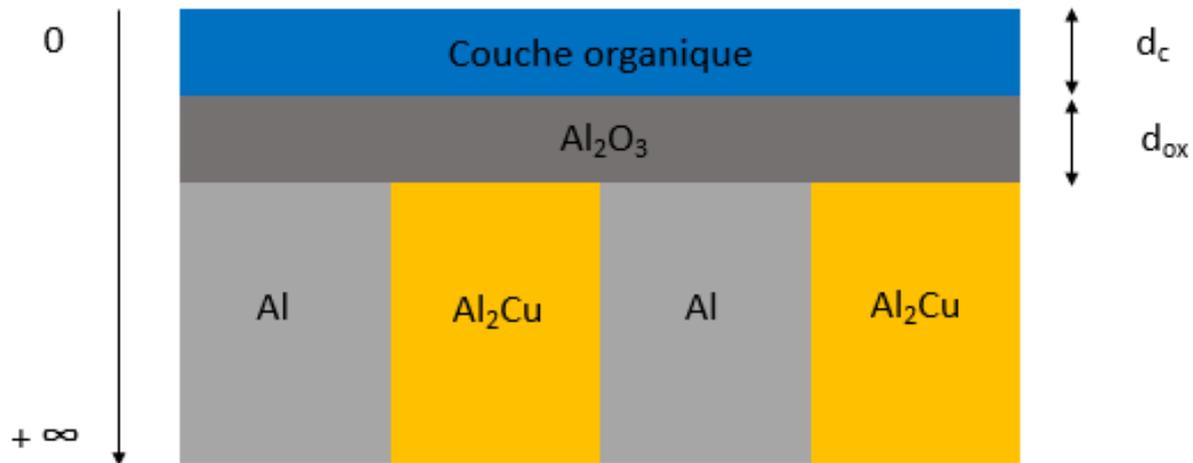


Figure V-31 : Modèle envisagé pour le calcul du taux de recouvrement des intermétalliques.

### 3.3.4 Caractérisation de la couche d'oxyde

L'objet de cette seconde partie est de caractériser l'oxyde présent au-dessus de l'alliage. Nous avons vu précédemment que du cuivre sous forme oxyde de cuivre  $Cu_2O$  est présent sur la surface. Même si les données ToF-SIMS ont montré que l'oxyde de cuivre est localisé au-dessus des particules, nous avons dans un premier temps fait l'hypothèse d'une couche homogène et continue d'oxyde de cuivre et d'aluminium afin de déterminer une composition globale de la couche d'oxyde. Dans un second temps, nous tiendrons compte du fait que l'oxyde de cuivre est présent localement au-dessus des particules intermétalliques, la couche d'oxyde sur l'alliage n'est donc pas homogène en composition.

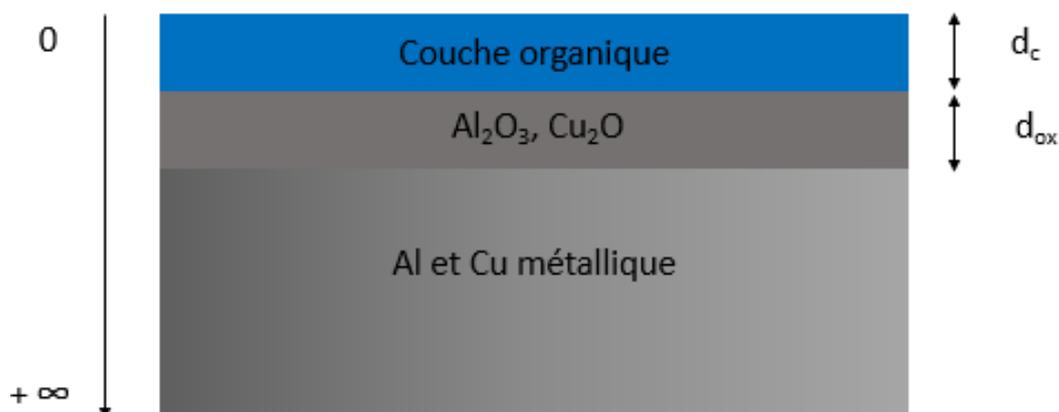


Figure V-32 : Modèle envisagé dans le cas d'une couche d'oxyde homogène sur l'alliage.

**3.3.4.1 Composition de la couche d'oxyde : cas d'une couche homogène et continue**

L'hypothèse retenue dans cette partie est que l'oxyde de cuivre  $\text{Cu}_2\text{O}$  est présent uniformément dans toute la couche d'oxyde. Le modèle envisagé est présenté en Figure V-32. Dans ce cas, un oxyde mixte aluminium et cuivre recouvre la surface. La composition de l'oxyde et de l'alliage ainsi que l'épaisseur de la couche d'oxyde ont été calculées. Des équations similaires à l'étude sur l'aluminium pur sont utilisées pour ces calculs en prenant en compte les paramètres de l'alliage (en particulier les densités). Un système de quatre équations à quatre inconnues (aluminium oxyde et métal, cuivre oxyde et métal), nous permet d'avoir accès aux épaisseurs et aux compositions. Les résultats sont reportés dans le Tableau V-14.

La quantité de cuivre oxydé détectée est très faible (0,3%at) comparée à la valeur dans l'alliage (2%at) et à la valeur au cœur du matériau (2,2%at soit 4,87%wt) qui sont quasi-équivalentes. Le cuivre est donc majoritairement présent sous forme métallique et la couche d'oxyde est donc principalement composée d'oxyde d'aluminium. On observe également que les épaisseurs sont très proches avec et sans molécules organiques. De la même façon, les compositions chimiques calculées dans l'oxyde et dans le métal sont identiques avec ou sans molécules organiques. On peut donc en conclure que l'ajout d'acides carboxyliques en surface ne modifie ni la composition ni l'épaisseur de la couche d'oxyde.

Tableau V-14 : Epaisseur (nm) de l'oxyde et composition (%) des couches dans le cas d'une couche d'oxyde homogène et continue à la surface.

Préparation	Epaisseur de l'oxyde	Composition de l'alliage		Composition de l'oxyde	
		Al	Cu	Al	Cu
Référence	3,3	98,0%	2,0%	99,7%	0,3%
Immersion dans C8	3,4	98,0%	2,0%	99,7%	0,3%
Immersion dans C12	3,2	98,0%	2,0%	99,7%	0,3%
Immersion dans C18	3,0	99,0%	1,0%	99,7%	0,3%

### 3.3.4.2 Composition de la couche d'oxyde : cas d'une couche non homogène

La seconde hypothèse développée dans cette section est que l'oxyde de cuivre Cu<sub>2</sub>O sur la surface de l'alliage est localisé au-dessus des particules intermétalliques, comme l'ont montré les images SIMS. Dans ce cas, la couche d'oxyde formée à la surface de l'échantillon ne serait pas homogène. Elle correspondrait majoritairement à une couche d'oxy-hydroxyde d'aluminium recouvrant la matrice, et une couche d'oxyde d'aluminium et d'îlot d'oxyde de cuivre Cu<sub>2</sub>O sur les particules intermétalliques. L'hypothèse de la présence d'oxyde de cuivre a déjà été discutée dans la section précédente. Il apparaît qu'un oxyde de cuivre peut croître sur les particules intermétalliques, si celles-ci se sont suffisamment appauvries en aluminium pour former l'oxyde d'aluminium au-dessus des particules. Le modèle envisagé est présenté Figure V-33 et localement au-dessus de la particule sur la Figure V-34. Nous avons précédemment vu que les images 3D obtenues au ToF-SIMS, nous ont permis d'obtenir un taux de recouvrement  $\gamma$  des particules intermétalliques sur la surface en bon accord avec les données MEB. De la même manière, nous avons évalué le taux de recouvrement  $\gamma'$  des îlots d'oxyde de cuivre sur les particules. Il apparaît que  $\gamma'$  équivaut à 2,5% de la surface totale (avec  $\gamma$  de 3,2%) donc les particules sont recouvertes à 78% d'oxyde de cuivre. Afin d'évaluer l'hypothèse d'une couche non homogène, l'épaisseur de l'oxyde de cuivre est calculée en prenant en compte le modèle de la Figure V-34. Ce modèle s'appuie sur plusieurs hypothèses. Tout d'abord, tout le cuivre métallique détecté provient des particules intermétalliques Al<sub>2</sub>Cu et tout le cuivre oxyde des îlots de Cu<sub>2</sub>O. Ensuite nous considérons que les particules intermétalliques sont suffisamment épaisses pour que l'on ne puisse pas détecter par XPS l'aluminium métallique situé en-dessous. Puis, on fait l'hypothèse que la couche organique présente en surface a la même épaisseur sur la matrice et sur les particules et que la couche d'oxyde d'aluminium présente en surface de la particule d'<sub>ox</sub> équivaut à 62% de la couche d'oxyde totale d<sub>ox</sub> comme évalué par les images ToF-SIMS. Enfin, les îlots d'oxyde de cuivre sont considérés comme des couches d'épaisseur d' définie. L'intensité des pics correspondant à du cuivre issu de la particule intermétallique et du cuivre issu l'oxyde de cuivre peuvent donc s'écrire :

$$I_{Cu}^{Al_2Cu} = \gamma kA(\theta)FT_{Cu}\sigma_{Cu}\lambda_{Cu}^{Al_2Cu}D_{Cu}^{Al_2Cu} \sin\theta \left[ (1 - \gamma') \exp\left(\frac{-d'_{ox}}{\lambda_{Cu}^{Al_2O_3} \sin\theta}\right) + \gamma' \exp\left(\frac{-d'}{\lambda_{Cu}^{Cu_2O} \sin\theta}\right) * \exp\left(\frac{d'_{ox}-d'}{\lambda_{Cu}^{Al_2O_3} \sin\theta}\right) \right] * \exp\left(\frac{-d_c}{\lambda_{Cu}^{carbone} \sin\theta}\right) \quad (V-9)$$

$$I_{Cu}^{Cu_2O} = \gamma kA(\theta)FT_{Cu}\sigma_{Cu}\lambda_{Cu}^{Cu_2O}D_{Cu}^{Cu_2O}\sin\theta\gamma' \left[ 1 - \exp\left(\frac{-d'}{\lambda_{Cu}^{Cu_2O}\sin\theta}\right) \right] * \exp\left(\frac{d'_{ox} - d'}{\lambda_{Cu}^{Al_2O_3}\sin\theta}\right) * \exp\left(\frac{-d_c}{\lambda_{Cu}^{carbone}\sin\theta}\right)$$

( V-10)

Le rapport de ces deux équations nous donne accès à  $d'$ , l'épaisseur des îlots d'oxyde de cuivre. Le calcul de cette épaisseur donne une valeur de 0,5nm sachant que la couche d'oxyde d'aluminium sur l'intermétallique est estimée à 2,2nm. Cette valeur est en bon accord avec la faible quantité d'oxyde de cuivre détecté par XPS et ToF-SIMS sur la surface. Le modèle final déterminé à partir de la combinaison des techniques XPS et ToF-SIMS est présenté en Figure V-35.

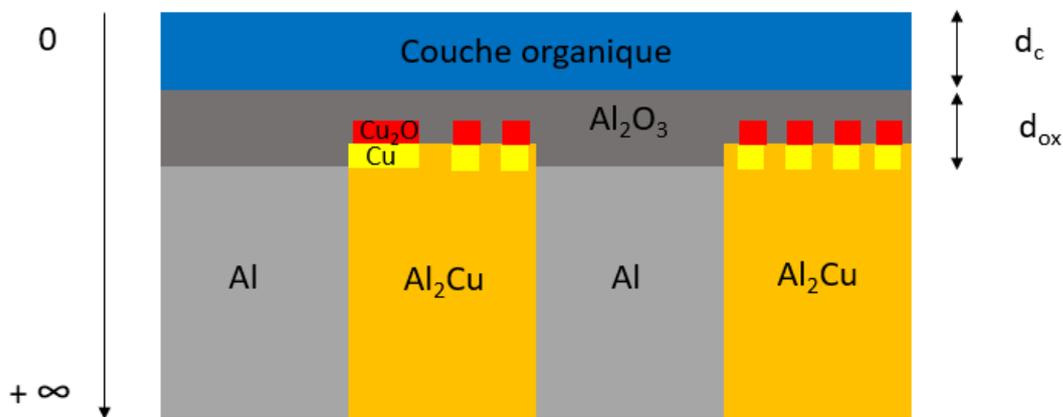


Figure V-33 : Modèle envisagé dans le cas d'une couche d'oxyde non homogène sur l'alliage.

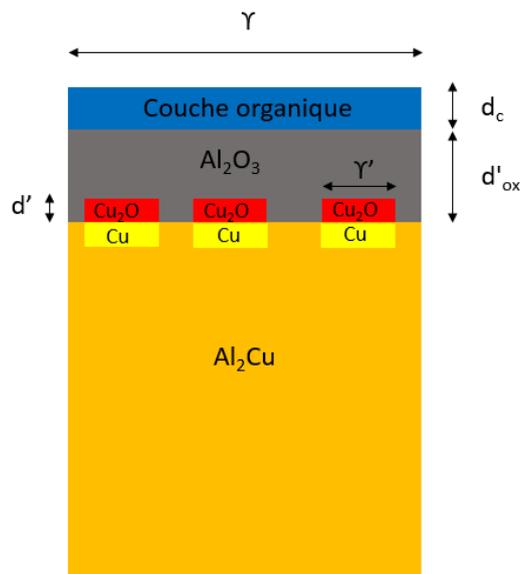


Figure V-34 : Modèle local, au-dessus des particules intermétalliques, envisagé dans le cas d'une couche d'oxyde non homogène sur l'alliage.

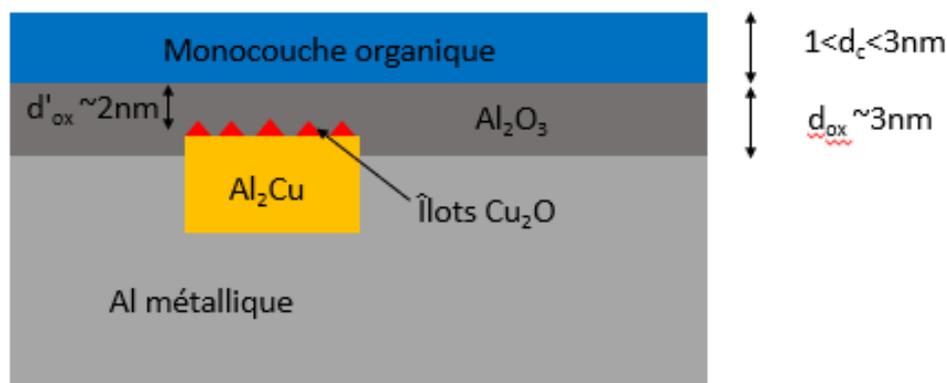


Figure V-35 : Modèle de la surface de l'alliage déterminé à partir de la combinaison des techniques XPS et ToF-SIMS.

#### 4. Conclusion

Les résultats présentés dans ce chapitre ont permis de caractériser l'état de surface d'échantillons d'aluminium pur et d'échantillons modèle d'alliage aluminium/cuivre. Il apparaît que sur l'aluminium pur poli mécaniquement, un oxyde-hydroxyde d'aluminium de 5/6nm d'épaisseur recouvre toute la surface. Les échantillons d'aluminium/cuivre ne présentent qu'un seul type de particules intermétalliques  $\text{Al}_2\text{Cu}$ . Ces particules sont davantage présentes à l'interface métal/oxyde et le taux de recouvrement représente environ 3,2% de la surface. La couche d'oxyde de 3nm environ, majoritairement composée d'oxyde/hydroxyde d'aluminium et en faible quantité d'oxyde de Cu(I), recouvrant ces échantillons n'est pas homogène. Des différences d'épaisseur et de composition apparaissent en fonction du métal sous-jacent. Un oxyde/hydroxyde d'aluminium d'environ 3nm d'épaisseur recouvre la matrice d'aluminium. La couche d'oxyde est plus fine au-dessus des particules intermétalliques car celles-ci sont proéminentes par rapport à l'aluminium métallique. La combinaison des techniques ToF-SIMS et XPS a révélé la présence d'îlots d'oxyde de cuivre d'environ 0,5nm d'épaisseur au-dessus des particules intermétalliques. Il apparaît que le taux de recouvrement des îlots représente environ 2,5% de la surface totale. Ces îlots sont recouverts d'oxyde d'aluminium dont l'épaisseur équivaut à 2,2nm. La détection d'oxyde de cuivre au-dessus des particules intermétalliques est expliquée par le fait que l'appauvrissement en aluminium à la surface des particules dû à l'oxydation sélective de l'aluminium, conduit à l'oxydation du cuivre. Dans ce cas, l'extrême surface des particules est appauvrie en aluminium et un oxyde de cuivre peut se former à l'aplomb des particules intermétalliques.

L'immersion des échantillons dans une solution d'éthanol contenant  $5.10^{-3}$  mol/L de molécules organiques C8, C12 et C18 permet l'adsorption de ces molécules à la surface. La combinaison des données XPS et ToF-SIMS a révélé que les molécules s'adsorbent à la surface via l'acide carboxylique. La contamination initialement présente à la surface est remplacée par les molécules. Une monocouche d'acides carboxyliques est donc formée en extrême surface et ceci autant pour l'aluminium pur que pour l'alliage aluminium/cuivre. Les particules intermétalliques n'ont donc pas d'impact sur l'adsorption des molécules organiques. Il apparaît également que l'adsorption des molécules sur la surface ne modifie pas l'épaisseur et la composition de l'oxyde présent à la surface des échantillons.

L'utilisation des données théoriques a permis de déterminer le mode d'adsorption des molécules organiques. La combinaison de ces trois techniques (XPS, ToF-SIMS et DFT) montre que les molécules organiques s'adsorbent via l'acide carboxylique et forment une monocouche autoassemblée perpendiculaire à la surface. Les outils théoriques, tels que la DFT, peuvent ainsi être préconisés dans l'étude de l'adsorption de molécules organiques sur des surfaces. Ces outils constituent un apport non négligeable à la description de la structure et de la composition chimique des surfaces. Le mode d'adsorption des molécules étant similaire sur les deux substrats, l'utilisation de l'aluminium comme modèle pour les alliages aluminium/cuivre est confortée.

## Points clés du chapitre

- ✓ La surface de l'aluminium pur est composée d'un oxyde-hydroxyde d'aluminium de 5/6nm d'épaisseur.
- ✓ Les échantillons d'aluminium/cuivre ne présentent qu'un seul type de particules intermétalliques :  $Al_2Cu$ . Ces particules sont présentes à l'interface métal/oxyde et celle-ci sont proéminentes par rapport à l'aluminium métallique.
- ✓ La surface de l'alliage est composée d'une couche d'oxyde de 3nm environ, majoritairement composée d'oxyde/hydroxyde d'aluminium et en faible quantité d'oxyde de Cu(I). L'oxyde/hydroxyde d'aluminium recouvre la matrice d'aluminium tandis que des îlots d'oxyde de cuivre d'environ 0,5nm d'épaisseur sont présent au-dessus des particules intermétalliques, eux-mêmes recouvert de l'oxyde d'aluminium.
- ✓ Une monocouche d'acides carboxyliques C8, C12 ou C18 est formée en extrême surface et ceci autant pour l'aluminium pur que pour l'alliage aluminium/cuivre. Les particules intermétalliques n'ont donc pas d'impact sur l'adsorption des molécules organiques.
- ✓ L'utilisation des données théoriques a permis de déterminer le mode d'adsorption des molécules organiques. La combinaison de ces trois techniques (XPS, ToF-SIMS et DFT) montre que les molécules organiques s'adsorbent via l'acide carboxylique et forment une monocouche autoassemblée perpendiculaire à la surface.

# **Chapitre VI : Influence d'une monocouche d'acides carboxyliques sur la corrosion des surfaces d'aluminium et d'aluminium-cuivre en milieu chloruré.**

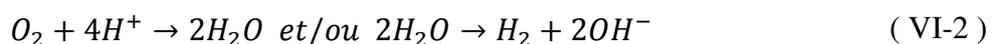
Dans le chapitre précédent, la combinaison des données XPS et ToF-SIMS a révélé que les acides carboxyliques linéaires s'adsorbent à la surface autant sur l'aluminium pur que sur l'alliage aluminium/cuivre et forment une monocouche. Les particules intermétalliques n'ont pas d'impact sur l'adsorption des molécules car un oxyde/hydroxyde d'aluminium est présent en surface des deux substrats. De plus, la monocouche d'acide carboxylique ne modifie ni l'épaisseur, ni la composition de l'oxyde présent à la surface des échantillons.

L'objet de ce chapitre est d'évaluer les propriétés d'inhibiteurs de corrosion de l'acide caprylique (C8), l'acide laurique (C12) et l'acide stéarique (C18). Des mesures électrochimiques ont donc été réalisées sur des surfaces d'aluminium pur et d'alliages aluminium/cuivre, recouvertes d'une monocouche d'acide carboxylique, dans une solution aqueuse de chlorure de sodium, et leurs réponses électrochimiques ont été comparées à des échantillons témoins. Enfin, un échantillon traité a été caractérisé par XPS après immersion dans NaCl afin d'observer les éventuelles modifications du film.

## 1. Mécanisme de corrosion de l'aluminium et ses alliages

Le but de cette partie n'est pas de réécrire la bibliographie du chapitre III mais de l'orienter d'un point de vue mesures électrochimiques dans NaCl et donc corrosion par piqûre. Dans des solutions aqueuses proches de la neutralité, l'aluminium est recouvert d'un film d'oxyde passif et résistant à la corrosion qui se forme rapidement à la surface. Ce film passif bloque la corrosion généralisée. Cependant, en présence d'ions agressifs tels que les chlorures, la corrosion par piqûres se produit<sup>19,21,375</sup>. L'aluminium est donc sensible à la corrosion localisée où le film d'oxyde se décompose localement. Cette décomposition conduit à la formation de piqûres qui se développent quand les conditions favorables pour leur propagation sont réunies<sup>24</sup>.

Le film d'oxyde natif sur l'aluminium a été décrit comme formé de deux couches<sup>24,231</sup>. La partie interne, se formant rapidement sur la surface métallique, est une couche amorphe compacte possédant des propriétés diélectriques. La croissance de cette couche est favorisée à des températures plus élevées, et l'épaisseur est de l'ordre de quelques nanomètres<sup>24</sup>. Au-dessus de cette couche interne, une couche externe se forme et se développe par des réactions d'échange avec l'environnement, y compris des réactions d'hydratation. L'épaisseur de cette couche est dépendante de l'humidité et de la température du milieu, et peut atteindre des dizaines de nanomètres<sup>24</sup>. La couche passive se forme sur l'aluminium par la réaction anodique selon ( VI-1 ) et le pendant cathodique (réduction de l'eau et/ou de l'oxygène) correspond à ( VI-2 ) :



Le mécanisme de corrosion par piqûres de l'aluminium est complexe et de nombreux aspects ne sont pas totalement clarifiés. Cependant, la littérature s'accorde aujourd'hui sur un mécanisme en deux étapes : amorçage et propagation. Comme évoqué précédemment dans le chapitre III, le phénomène de corrosion par piqûre met en jeu un mécanisme d'adsorption puis de pénétration des ions chlorures à travers la couche d'oxyde pour atteindre l'interface métal-oxyde<sup>14,21-23</sup>. Le mécanisme de pénétration des chlorures dans l'oxyde a été proposé par migration au travers des lacunes d'oxygène<sup>21</sup>, des canaux d'eau<sup>231</sup>, des fissures ou des défauts dans l'oxyde<sup>19</sup>. L'incorporation de chlorures se produit sur des sites localisés en raison de l'inhomogénéité des défauts dans l'oxyde<sup>19</sup>. En d'autres termes, des films d'oxyde moins défectueux seraient plus résistants à l'initiation des piqûres (cf. chapitre III).

Afin de compenser la différence de charge liée à l'incorporation des ions chlorures dans les lacunes d'oxygène, des lacunes de cation sont générées. Ces lacunes de cation s'agglomèrent et forment des cloques à l'interface métallique<sup>19</sup>. La formation de ces cloques entraîne l'amorçage des piqûres par la rupture du film d'alumine<sup>22,376-379</sup>. A ce stade, de nombreuses piqûres sont rapidement repassivées et seule une faible quantité de piqûres amorcées se propagera et conduira finalement à l'apparition de piqûres stables et à la rupture du film passif<sup>24</sup>.

En présence d'ions agressifs, la propagation des piqûres s'explique par la combinaison de réactions anodiques et cathodiques à la surface de l'aluminium. La corrosion par piqûre est basée sur la dissolution de l'aluminium à partir de sites actifs ou de défauts du film d'oxyde<sup>19</sup>. La dissolution anodique de l'aluminium a lieu selon l'équation ( VI-3 ) :



Pour des conditions neutres ou alcalines (comme dans une solution aqueuse de NaCl), la réaction cathodique associée peut être le dégagement d'hydrogène ( VI-4 ) et/ou la réduction de l'oxygène ( VI-5 )<sup>24</sup>:

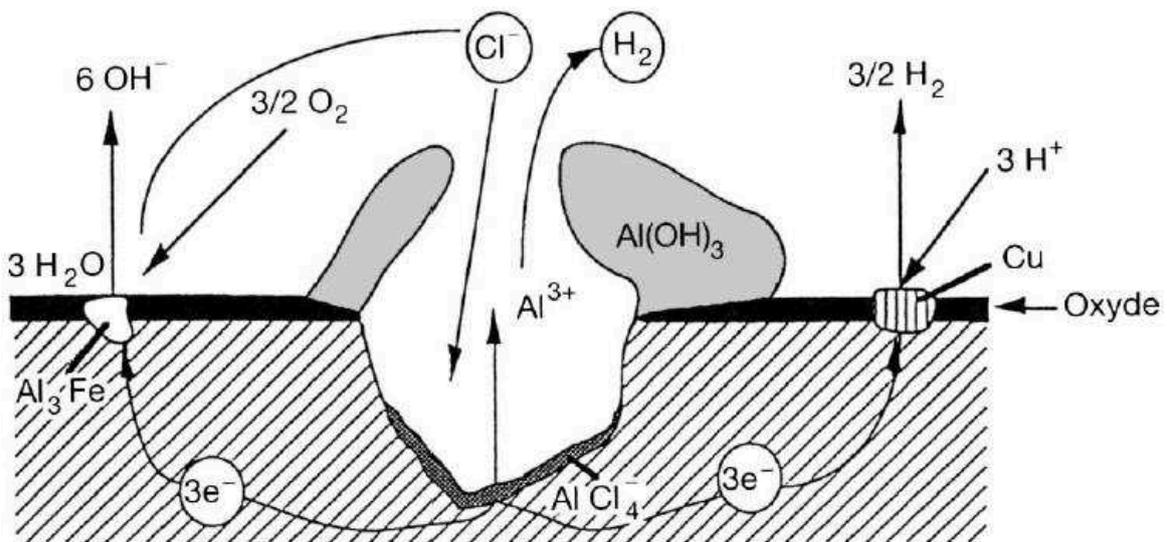


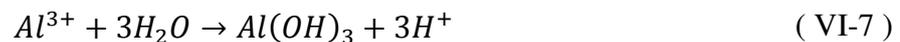
Figure VI-1 : Mécanisme de propagation des piqûres issu de la référence<sup>24</sup>

Ces réactions n'ont pas lieu au même endroit dans la cavité de la piqûre (voir Figure VI-1). La réaction d'oxydation de l'aluminium a lieu à l'intérieur de la cavité qui joue le rôle d'anode tandis que les réactions de réduction de l'eau ou de l'oxygène ont lieu à l'extérieur de la cavité et agissent comme une cathode.

La dissolution anodique de l'aluminium à l'intérieur de la piqûre entraîne l'augmentation de la concentration en  $Al^{3+}$  au fond de la cavité. La migration des ions chlorures au sein de la cavité provoque leur complexation en  $AlCl_4^-$  via la réaction ( VI-6 ) et le complexe  $AlCl_4^-$  se dépose au fond de la piqûre.



Au contact de l'électrolyte, les ions  $Al^{3+}$  et  $AlCl_4^-$  s'hydrolysent par la réaction ( VI-7 ) et forment ensuite un précipité d'hydroxyde d'aluminium. Cette réaction libère des protons et conduit à l'acidification de la solution au fond de la cavité<sup>19,25</sup>. Le milieu devient alors très agressif car riche en protons et en chlorures, ce qui facilite la propagation de la piqûre via la réaction ( VI-8 ) de dissolution de l'aluminium. Le mécanisme de propagation des piqûres est donc un mécanisme d'auto-corrosion ou autocatalytique car les réactions mises en jeu permettent de générer le milieu agressif qui catalyse ces mêmes réactions.



Les précipités d'hydroxyde d'aluminium, formés au sein de la cavité, sont entraînés à la surface de la piqûre par les microbulles d'hydrogènes. Ces précipités se déposent sous forme de pustule blanche et forment un cône à l'extérieur de la cavité (voir Figure VI-1). Le cône d'hydroxyde d'aluminium peut également être formé à la suite de la diffusion des ions  $Al^{3+}$  du fond de la cavité vers la surface. En effet, les réactions cathodiques qui ont lieu à l'extérieur de la piqûre via des inclusions comme  $Al_3Fe$  ou  $Al_2Cu$ <sup>380</sup>, entraînent la formation de  $OH^-$  menant à l'alcalisation du milieu. Lorsque les cations  $Al^{3+}$  diffusent vers l'extérieur, ils vont passer d'un milieu très acide ( $pH < 3$ ) à un milieu basique, aboutissant à leur précipitation en  $Al(OH)_3$ . Ce dépôt peut alors obstruer l'entrée de la cavité et ralentir ou arrêter la propagation de la piqûre. La fin du processus de piqûration peut également s'expliquer par le fait que la formation de dihydrogène consomme les ions  $H^+$  présents dans la cavité et rend le milieu moins agressif.

Une dissolution localisée ou un amincissement de l'oxyde ont également été proposés pour initier des piqûres<sup>232</sup>. Des composés transitoires tels que  $\text{Al}(\text{OH})_2\text{Cl}$ ,  $\text{Al}(\text{OH})\text{Cl}_2$  et  $\text{AlCl}_3$  sont formés consécutivement à la suite de l'incorporation de chlorures dans le film d'oxyde<sup>232,375</sup>. Ils se dissolvent finalement sous la forme d'un complexe d'aluminium ( $\text{AlCl}_4^-$ ) et diffusent dans l'électrolyte<sup>381</sup>, entraînant ainsi une dégradation locale.

Avant le début des piqûres, des piqûres métastables se forment. Les piqûres métastables sont très petites, grandissent et se repassivent en quelques secondes<sup>19</sup>. Pour que les piqûres métastables ne se repassivent pas, il faut atteindre une valeur critique du produit de la profondeur de la piqûre multipliée par sa densité de courant<sup>21,257</sup>. De plus, l'acidification et l'augmentation de la concentration en ions chlorures sont nécessaires<sup>19</sup> pour que la piqûre se propage. L'hydrolyse des ions d'aluminium dissous produit alors l'environnement acide<sup>21</sup>. Enfin, il convient de mentionner que pour que les réactions de dissolution assistées par des chlorures se produisent, les molécules d'eau doivent pénétrer dans l'oxyde et être présentes à la base du film d'oxyde<sup>21</sup>.

La corrosion des alliages d'aluminium se produit toujours localement en raison de la présence de particules intermétalliques (cf. chapitre II). Leurs potentiels de corrosion étant différents de la matrice<sup>373,382</sup>, une cellule galvanique peut se créer entre la matrice et la particule. Deux couplages galvaniques sont possibles et à l'origine de la formation de piqûres<sup>383</sup>. Dans le cas où la particule intermétallique possède un potentiel de corrosion plus noble que l'aluminium, la réduction du dioxygène est favorisée sur la particule et entraîne la dissolution anodique de la matrice environnante. Dans le cas contraire, l'aluminium de la particule intermétallique s'oxyde et se dissout directement, on observe alors le phénomène de de-alloying très étudié dans la littérature<sup>113,383-389</sup> particulièrement sur l'alliage d'aluminium 2024.

L'utilisation d'inhibiteurs de corrosion peut donc être préconisée afin d'améliorer la tenue à la corrosion des films d'oxyde d'aluminium. Dans ce cadre, les acides carboxyliques sont de potentiels inhibiteurs de corrosion, car ils sont notamment connus pour former une monocouche dense tant sur l'aluminium métallique que sur l'alumine<sup>3,50-56,276</sup>. Nous avons d'ailleurs démontré dans le chapitre précédent que les acides carboxyliques linéaires forment une monocouche tant sur l'aluminium pur que sur l'alliage. Dans ce chapitre, nous allons donc évaluer le pouvoir inhibiteur de l'acide caprylique (C8), l'acide laurique (C12) et l'acide stéarique (C18) sur des surfaces d'aluminium pur et d'alliages aluminium/cuivre.

## 2. Mesures électrochimiques de la tenue à la corrosion des surfaces

L'électrochimie est une technique de choix pour caractériser la résistance à la corrosion d'un matériau recouvert de molécules organiques en surface. Pour cela, nous avons utilisé les méthodes de chronopotentiométrie à courant nul (suivi du potentiel d'abandon) et de voltampérométrie linéaire (tracé de courbes courant-potentiel ou courbes de polarisation de la partie cathodique à la partie anodique). La cellule électrochimique utilisée est une cellule à trois électrodes (cf. chapitre 1). La solution de travail utilisée pour toutes ces mesures est une solution aqueuse aérée de NaCl à 0,1 mol/L de pH~6,5.

Les échantillons sont préparés de la même manière qu'au chapitre précédent : polissage, nettoyage aux ultrasons et immersion ou non dans une solution d'éthanol contenant  $5 \cdot 10^{-3}$  mol/L de molécules inhibitrices. Deux types d'expérience sont réalisées. Après la préparation d'un échantillon, celui-ci est utilisé pour réaliser une mesure d'OCP (Open Circuit Potential), dans le but d'obtenir un potentiel stable, puis pour enregistrer une courbe de polarisation. Chaque expérience a été reproduite au minimum 3 fois afin de s'assurer de la répétabilité des mesures. Ces mesures ont toutes été réalisées sur des échantillons traités le jour même afin de corrélérer nos résultats avec les résultats obtenus en XPS et au ToF-SIMS.

### 2.1 Influence de la monocouche d'acide carboxylique sur la surface d'aluminium pur

#### 2.1.1 Suivi du potentiel libre de corrosion de l'aluminium

Dans un premier temps, nous nous intéresserons à l'évolution du potentiel en circuit ouvert (OCP), ou potentiel d'abandon/corrosion ( $E_{\text{corr}}$ ), en fonction du temps d'immersion dans une solution à 0,1M de NaCl. Sur la Figure VI-3, on observe l'évolution de l'OCP pour les différents traitements pendant 30min d'immersion dans la solution de NaCl. Pour l'échantillon témoin, on remarque que le potentiel fluctue rapidement autour d'une valeur moyenne de -0,71 V vs ECS. Dès les premières secondes d'immersion, le potentiel de corrosion est donc stable et cette valeur moyenne est en bon accord avec les données de la littérature généralement comprise entre -0,70 et -0,76 V vs ECS.<sup>390,391</sup> Les fluctuations du potentiel sont dues à l'alternance de formation de piqûre et leur repassivation à la surface de l'échantillon lors du phénomène de corrosion localisée (voir Figure VI-2).

Pour les échantillons traités, on observe le même phénomène. Le potentiel de corrosion  $E_{\text{corr}}$  est quasi stabilisé au bout de quelques minutes d'immersion à une valeur moyenne de  $-0,89 \pm 0,1$  V vs ECS pour C8,  $-0,9 \pm 0,1$  V vs ECS pour C12 et  $-0,85 \pm 0,05$  V vs ECS pour C18. Il apparaît que le manque de reproductibilité d'un échantillon à un autre préparé dans les mêmes conditions est important. Cependant, la valeur de  $E_{\text{corr}}$  pour un échantillon traité se stabilise toujours entre  $-0,8 < V < -1$  V vs ECS, donc toujours à des potentiels inférieurs à celui de l'aluminium pur. Nous remarquons également que les fluctuations sont beaucoup moins importantes pour les échantillons traités que pour l'échantillon témoin. Cette observation semble indiquer que la monocouche d'acide carboxylique limite le nombre de piqûres des échantillons traités. Le suivi de l'évolution des OCP met donc en évidence que la monocouche d'acide carboxylique entraîne le décalage du potentiel de corrosion vers des valeurs cathodiques, ce qui induit la diminution du nombre de piqûres et l'apparition d'un plateau de passivation plus important.



Figure VI-2 : Image obtenue au microscope optique avec un grossissement de 500 d'un échantillon d'aluminium pur après 13h dans une solution à 0,1M de NaCl. Les flèches noires indiquent des piqûres repassivées ou en cours de repassivation (apparition du dôme blanc de  $\text{Al}(\text{OH})_3$ ).

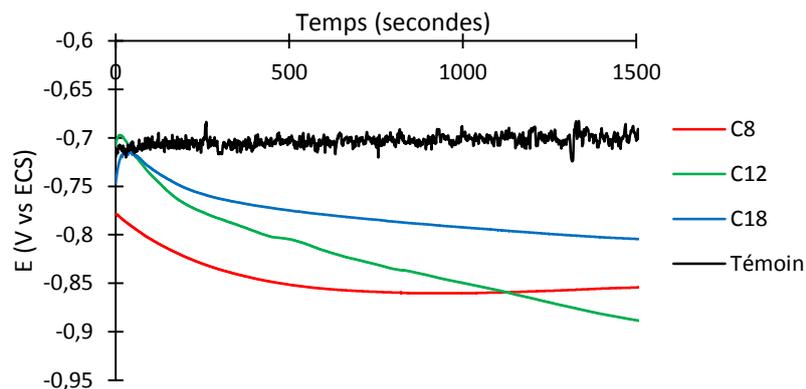


Figure VI-3 : Evolution de l'OCP des échantillons témoin (noir) et traités 1h par C8 (rouge), C12 (vert) et C18 (bleu) en fonction du temps d'immersion dans 0,1M NaCl.

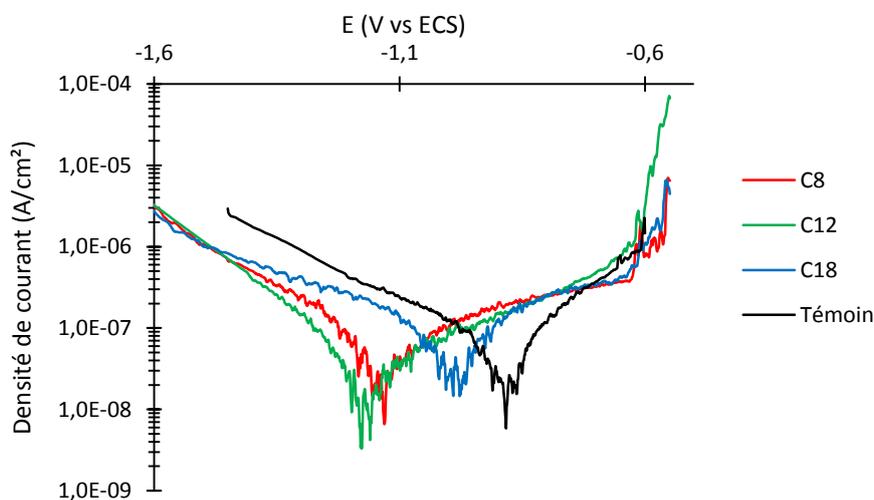


Figure VI-4 : Courbe de polarisation des échantillons témoin (noir) et traités 1h par C8 (rouge), C12 (vert) et C18 (bleu) dans 0,1M NaCl pour une vitesse de balayage de 1mV/s.

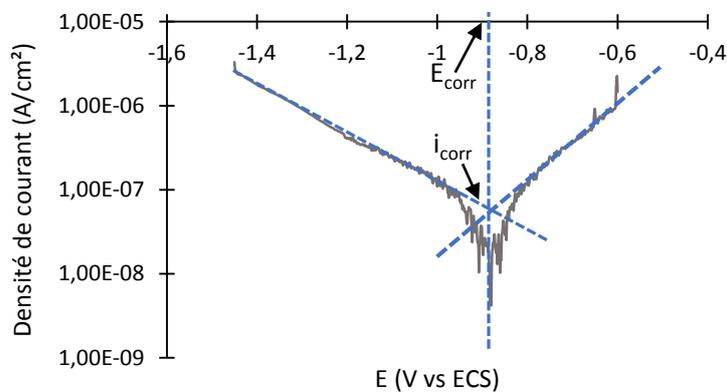


Figure VI-5 : Paramètres expérimentaux déterminés graphiquement (échantillon témoin).

Le déplacement du potentiel de corrosion vers des valeurs plus anodique et donc plus noble est souvent reporté dans la littérature comme apportant une meilleure protection à la corrosion. La diminution de la réaction anodique ( VI-1 ) se déroulant à la surface, engendre un potentiel plus élevé. Le substrat métallique est donc moins attaqué. Cette explication est souvent rapportée pour les couches d'anodisation notamment. Cependant, le déplacement du potentiel vers des valeurs plus faibles (plus cathodique) peut également indiquer l'inhibition plus importante des réactions cathodiques à la surface de l'oxyde. Dans ce cas, la vitesse de corrosion est ralentie. En définitive, la seule mesure du potentiel de corrosion ne permet pas de conclure sur les meilleures propriétés d'une surface par rapport à une autre, et c'est pour cette raison que des courbes de polarisation ont été réalisées et sont présentées à la suite.

### 2.1.2 Courbe de polarisation de l'aluminium

Les courbes de polarisation ont été tracées en balayant le potentiel de la partie cathodique vers la partie anodique pour les différents échantillons à la vitesse de 1mV/s. Les résultats sont présentés sur la Figure VI-4. Afin de nous assurer de la reproductibilité des résultats, l'expérience est renouvelée au minimum trois fois.

Grâce aux courbes de polarisation, la résistance à la corrosion des échantillons d'aluminium a pu être estimée. Les différents paramètres électrochimiques qui ont pu être mesurés sont : le potentiel de corrosion  $E_{\text{corr}}$  (potentiel où le courant est nul), le potentiel de piqûration  $E_{\text{pit}}$  (potentiel où il y a un saut de courant, des piqûres stables commencent à se former), le courant de corrosion  $i_{\text{corr}}$  et la résistance à la polarisation  $R_p$ . Le courant de corrosion  $i_{\text{corr}}$  est extrapolé grâce au comportement pseudo-tafelien de la partie cathodique de la courbe au potentiel de corrosion (voir Figure VI-5). La résistance à la polarisation  $R_p$  est, quant à elle, obtenue à partir de la courbe I-E linéaire en mesurant la densité de courant à des valeurs proches du potentiel de corrosion ( $E_{\text{corr}} \pm 20\text{mV}$ ) grâce à l'équation ( VI-9 ). La réciproque de la pente de la courbe linéaire I-E nous donne accès à sa valeur. Les valeurs de  $i_{\text{corr}}$  et  $R_p$  donnent une indication de la vitesse de corrosion de l'échantillon. Plus  $R_p$  est grande, plus la vitesse de corrosion est faible (et inversement pour  $i_{\text{corr}}$ ). Pour l'échantillon témoin, la valeur de  $R_p$  est évaluée à  $3,83.10^5 \Omega.\text{cm}^2$ , cette valeur est en bon accord avec une précédente étude menée au laboratoire<sup>320</sup>.

$$\frac{1}{R_p} = \left[ \frac{dI}{dE} \right]_{E=E_{\text{corr}}} \quad (\text{VI-9})$$

La courbe de polarisation de l'échantillon témoin obtenue est comparable à de nombreuses études<sup>18,278,392,393</sup>. Sur la branche cathodique ( $-1,4 < V \text{ vs ECS} < E_{\text{corr}}$ ), la réaction majoritaire observée sur le pseudo-palier de courant, correspond à la réduction de l'eau (équation (VI-5)) supposée majoritaire à de tels potentiels<sup>24</sup> (milieu légèrement acide pH~6,5). Le potentiel de corrosion  $E_{\text{corr}}$  correspondant à la zone de transition entre le régime cathodique et anodique, est mesuré à  $-0,86 \text{ V vs ECS}$ . La branche anodique, s'étendant de  $E_{\text{corr}}$  à  $-0,64 \text{ V vs ECS}$ , témoigne d'un domaine passif dû à la présence de l'oxyde d'aluminium sur la surface de l'aluminium ( $\sim 5/6 \text{ nm}$ ). Dans la région anodique, il est généralement admis que l'adsorption des ions chlorures augmente avec l'augmentation du potentiel (cf. chapitre III) jusqu'au potentiel de piqûres ( $E_{\text{pitt}} = -0,64 \text{ V vs ECS}$ ), où une forte augmentation du courant marque le début de la croissance stable des piqûres<sup>392</sup>.

Le potentiel de piqûre est défini comme le potentiel au-dessous duquel la surface métallique reste passive et au-dessus duquel la corrosion par piqûres commence à se propager<sup>394</sup>. On l'observe ici à  $-0,64 \text{ V vs ECS}$ . Cette valeur de  $E_{\text{pit}}$  est typique d'un échantillon d'aluminium dans une solution à  $0,1 \text{ M}$  de  $\text{NaCl}$ <sup>18</sup>. A ce point les conditions spécifiques pour la croissance des piqûres sont établies. Après avoir atteint le potentiel de piqûre, le courant augmente rapidement et constamment.

L'oxyde d'aluminium a des propriétés diélectriques isolantes. Cependant, le film d'oxyde développé sur l'aluminium dans des solutions aqueuses présente des propriétés semi-conductrices en raison de sa composition non stœchiométrique et de l'inhomogénéité locale de sa structure<sup>19</sup>. En d'autres termes, le faible courant mesuré pendant la polarisation de l'échantillon d'aluminium pur, malgré la faible conductivité attendue pour l'oxyde d'aluminium, peut être considéré comme le résultat de la présence de défauts dans le film d'oxyde<sup>19</sup>.

La Figure VI-4 compare également à l'échantillon d'aluminium pur témoin, les échantillons immergés 1h dans une solution d'éthanol contenant  $5 \cdot 10^{-3} \text{ M}$  d'acide carboxylique C8, C12 ou C18. Les courbes de polarisation présentent la même forme que l'échantillon témoin. Pour les échantillons traités, on observe peu de différence en fonction de la taille de la chaîne carbonée de l'inhibiteur. On remarque que les courbes des trois inhibiteurs se superposent dans la partie cathodique et anodique. Seule la valeur du potentiel de corrosion varie. Cependant, les valeurs reportées ici sont indicatives, il apparait que le manque de reproductibilité d'un échantillon à un autre préparé dans les mêmes conditions est important.

Ainsi,  $E_{\text{corr}}$  varie entre  $-1,0 < V < -1,17$  V vs ECS et ceci quel que soit la solution inhibitrice d'immersion.

Si on note peu de différence sur les courbes correspondant aux trois inhibiteurs, on observe cependant de plus grandes différences par rapport à l'échantillon témoin. Sur la branche cathodique, aucun plateau lié à la réduction de l'oxygène n'est observé. En conséquence, le dégagement de l'hydrogène est la réaction cathodique majoritaire (supposé prédominante à des potentiels aussi bas). De plus, la densité de courant cathodique est plus faible sur les échantillons traités que sur l'échantillon témoin indiquant que les molécules inhibitrices pourraient apporter une protection cathodique à l'échantillon. Le potentiel de corrosion pour les échantillons traités est décalé vers des valeurs plus cathodiques d'au minimum 0,15V (jusqu'à  $\sim 0,3$ V), soit de  $-0,23 \pm 0,7$  V vs ECS. Dans tous les cas, un domaine anodique est observé. Toutefois, il s'étend sur une plus grande gamme de potentiel dans le cas des échantillons traités grâce au décalage de  $E_{\text{corr}}$ . Le potentiel de piqûration et la densité de courant de la branche anodique ne varient pas entre les échantillons traités et témoin ( $E_{\text{pitt}} \sim -0,64$  V vs ECS) indiquant que les molécules inhibitrices n'apporteraient pas de protection anodique à l'échantillon.

Tous les paramètres obtenus grâce aux courbes de polarisation sont reportés dans le Tableau VI-1 pour les échantillons d'aluminium. Comme expliqué précédemment, le potentiel de piqûration  $E_{\text{pit}}$  ne varie pas pour tous les échantillons (une variation de  $\pm 20$ mV n'étant pas significative). Cependant, un décalage du potentiel de corrosion  $E_{\text{corr}}$  est observé d'environ  $0,23 \pm 0,7$  V vs ECS vers les valeurs plus cathodiques pour les échantillons traités. Ce décalage s'accompagne d'une augmentation significative de la résistance de polarisation. En effet, quelle que soit la monocouche d'inhibiteur recouvrant l'échantillon, on observe que la résistance à la polarisation croît d'une décade en comparaison à l'échantillon nu. La vitesse de corrosion de l'échantillon est donc réduite. Il est important de noter que ces valeurs suivent toujours la même tendance que celles reportées dans le Tableau VI-1. Ainsi plus l'inhibiteur possède une chaîne carbonée longue, plus la résistance de polarisation semble augmenter. On note néanmoins que les valeurs peuvent différer d'une expérience à une autre d'au maximum  $\pm 1,2 \cdot 10^5 \Omega \cdot \text{cm}^2$  pour tous les échantillons. Cette incertitude n'est pas suffisante pour modifier la différence observée entre les échantillons traités et témoin. Les échantillons traités voient donc leur vitesse de corrosion réduite. De plus, la vitesse de corrosion des échantillons est d'autant plus réduite que l'inhibiteur possède une chaîne alkyle longue.

Tableau VI-1 : Paramètres expérimentaux obtenus à partir des courbes de polarisation dans 0,1M NaCl en fonction de la solution d'immersion (1h) des échantillons d'aluminium pur.

Echantillon	$E_{corr}$ (VvsECS)	$E_{pit}$ (VvsECS)	$i_{corr}$ (A.cm <sup>-2</sup> )	$R_p$ (Ohm.cm <sup>2</sup> )
Al pur (témoin)	-0,86	-0,64	$8,7.10^{-7}$	$3,83.10^5$
Immergé dans C8	-1,15	-0,62	$4,0.10^{-7}$	$1,01.10^6$
Immergé dans C12	-1,17	-0,62	$3,4.10^{-7}$	$1,76.10^6$
Immergé dans C18	-1,02	-0,63	$3,4.10^{-7}$	$1,91.10^6$

Ce phénomène est corrélé à la modification de la densité du courant de corrosion  $i_{corr}$  pour les échantillons recouverts d'une monocouche. On remarque que la densité de courant de corrosion est plus élevée pour l'échantillon témoin que pour les échantillons traités. La densité de courant diminue par un facteur deux pour les échantillons avec inhibiteurs et cette chute semble liée au nombre de carbone dans la chaîne. Une densité de courant plus élevée indique une cinétique de corrosion plus rapide. La monocouche apporte donc bien une protection à la corrosion et cette protection est d'autant plus importante que la chaîne alkyle possède de carbone. Il est important de noter que la détermination de  $i_{corr}$  est peu précise et une erreur importante, évaluée à  $\sim 2.10^{-7}$  A.cm<sup>-2</sup>, existe. Cependant, cette incertitude n'est pas suffisante pour modifier la tendance observée.

Le pouvoir inhibiteur  $i_{eff}$  des films formés est généralement quantifié grâce à l'équation ( VI-10 ). Cependant, le manque de précision sur la valeur de  $i_{corr}$  ( $\sim 20\%$ ), nous pousse à utiliser les valeurs de  $R_p$  (incertitude  $\sim 6\%$ ), afin d'évaluer le pouvoir inhibiteur. Ces deux données étant reliées par une relation de proportionnalité (voir équation ( VI-9 )),  $i_{eff}$  est calculé par l'équation ( VI-11 ). Le pouvoir inhibiteur de la monocouche d'acide carboxylique C8 est donc estimé à 62%, la monocouche de C12 à 78% et la monocouche de C18 est évalué à 80%. Ces valeurs sont trop faibles pour que les acides carboxyliques soient considérés comme de « bons » inhibiteurs, cependant elle indique tout de même qu'une monocouche d'acide carboxylique adsorbée en surface de l'aluminium possède un caractère protecteur vis-à-vis de la corrosion.

$$i_{eff}(\%) = \frac{i_{corr}^{témoin} - i_{corr}^{traité}}{i_{corr}^{témoin}} \times 100 \quad (VI-10)$$

$$i_{eff}(\%) = \frac{\frac{1}{R_{p_{témoin}}} - \frac{1}{R_{p_{traité}}}}{\frac{1}{R_{p_{témoin}}}} \times 100 \quad (VI-11)$$

La présence d'une monocouche d'acide carboxylique modifie donc la cinétique de la réduction de l'oxygène  $O_2$  et de l'eau (réactions sur la branche cathodique). De plus, même si aucune modification du potentiel de piqûration n'est observée, le décalage du potentiel de corrosion vers des valeurs plus cathodique entraîne une augmentation de la différence entre le potentiel de corrosion et le potentiel d'initiation de la corrosion localisée, rendant celle-ci plus difficile. En effet, si le potentiel de corrosion est proche du potentiel de piqûration, une faible différence de potentiel engendre une attaque par piqûre. L'augmentation de la différence entre  $E_{pit}$  et  $E_{corr}$  rend donc la formation de piqûre stable plus difficile<sup>390</sup>. Ce résultat démontre le caractère protecteur vis à vis de la corrosion de la monocouche d'inhibiteurs et ce quelle que soit la longueur de la chaîne. La monocouche d'acide carboxylique agit donc principalement comme un inhibiteur cathodique.

Afin de déterminer la différence de protection entre une monocouche d'acide carboxylique et un oxyde d'aluminium, nous avons laissé croître un oxyde d'aluminium sur des échantillons et évalué leurs réponses électrochimiques dans 0,1M de NaCl. Des échantillons ont donc été polis miroir et laissé à l'air libre pendant 1, 3 et 6 jours. Nous avons ensuite comparé les mesures électrochimiques obtenues à l'échantillon d'aluminium pur étudié directement après polissage (soit 0 jour).

Lors du vieillissement à l'air de l'aluminium, de l'eau s'adsorbe en continu à la surface de l'oxyde. Il a été proposé que la couche d'eau adsorbée provoque l'hydroxylation de la couche d'oxyde<sup>61,395</sup>. En effet, les couches d'eau, adsorbées sur la surface de l'oxyde, entraînent la rupture de la liaison Al-O et la dissolution localisée de la couche<sup>228</sup>. Cette dissolution permet le passage d'ions à travers la couche d'oxyde : les hydroxyles et l'oxygène migrent vers l'interface et les ions aluminium vers la surface. La migration de ces ions permet la croissance, non seulement de la région externe de la couche d'oxyde hydroxylée, mais également de la région interne de l'oxyde, à l'interface métal/oxyde, comme en témoigne les études par FT-IRRAS de Van der Brand<sup>61</sup>. L'étude par XPS de Mercier<sup>395</sup> a également permis de démontrer une modification chimique des films d'aluminium au cours du temps. La surface d'aluminium s'enrichit en liaison OH dès les premiers jours de vieillissement et se stabilise au bout de 16 jours. L'eau adsorbée sur la surface de l'oxyde provoque donc la croissance et l'hydroxylation de la couche d'oxyde. Dans notre étude, nous allons observer les premiers temps de l'hydroxylation et de la croissance du film d'oxyde (jusqu'à 6 jours).

Les courbes de polarisation pour les différents temps de vieillissement sont présentées en Figure VI-6 et les données dans le Tableau VI-2. Comme précédemment, la résistance à la polarisation est obtenue à des valeurs proches du potentiel de corrosion ( $E_{\text{corr}} \pm 20\text{mV}$ ). Le potentiel de corrosion et le potentiel de piqûration sont mesurés directement sur les courbes de polarisation. Le courant de corrosion  $i_{\text{corr}}$  est déterminé en extrapolant jusqu'au potentiel de corrosion le comportement pseudo-tafelien de la branche cathodique (voir Figure VI-5). Enfin, nous avons également mesuré le courant de passivation  $i_{\text{pass}}$  entre  $-0,8$  et  $-0,7$  V vs ECS en extrapolant la pseudo-droite de Tafel de la région passive pour tous les échantillons (voir Figure VI-5). Celui-ci rend compte de la vitesse de corrosion sur la branche anodique de la courbe. Une diminution du courant  $i_{\text{pass}}$  signifie que le film d'oxyde est plus résistant à la corrosion.

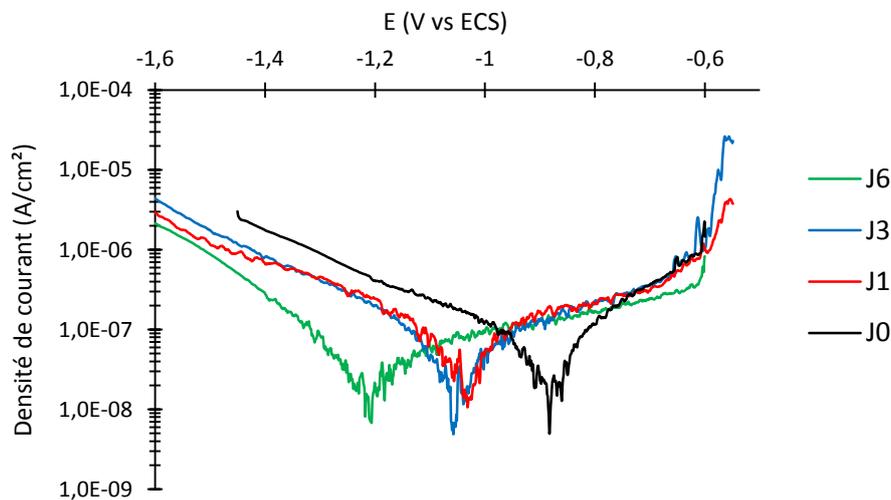


Figure VI-6 : Courbes de polarisation des échantillons d'aluminium pur obtenues dans 0,1M NaCl pour une vitesse de balayage de 1mV/s en fonction du temps vieillissement à l'air (0, 1, 3 et 6 jours).

Tableau VI-2 : Paramètres expérimentaux obtenus à partir des courbes de polarisation dans 0,1M NaCl des échantillons d'aluminium pur en fonction du temps de vieillissement à l'air.

Temps de vieillissement à l'air	$E_{\text{corr}}$ (V vs ECS)	$E_{\text{pit}}$ (V vs ECS)	$i_{\text{corr}}$ ( $\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ )	$R_p$ ( $\text{Ohm}\cdot\text{cm}^2$ )	$i_{\text{pass}}$ ( $\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ ) [-0,8 ; -0,7]V
0 jour	-0,86	-0,64	$8,7\cdot 10^{-7}$	$3,83\cdot 10^5$	$2,6\cdot 10^{-7}$
1 jour	-1,02	-0,60	$7,6\cdot 10^{-7}$	$7,87\cdot 10^5$	$2,7\cdot 10^{-7}$
3 jours	-1,06	-0,61	$6,4\cdot 10^{-7}$	$1,09\cdot 10^6$	$2,8\cdot 10^{-7}$
6 jours	-1,21	-0,61	$2,5\cdot 10^{-7}$	$5,71\cdot 10^6$	$2,0\cdot 10^{-7}$

On observe que les courbes de polarisation à différents temps de vieillissement possèdent toutes la même forme. Cependant, on mesure des différences notables de courant et de potentiel en fonction du temps de vieillissement à l'air qui démontrent que les propriétés du film d'oxyde à la surface évoluent. On note notamment qu'au-delà d'un jour de vieillissement à l'air, aucun plateau correspondant à la réduction de l'oxygène n'est observé. Dès lors, on suppose que la réduction de l'eau est la réaction majoritaire sur la branche cathodique.

Dans un premier temps, on observe que même si le potentiel de piqûration n'est pas modifié par le vieillissement des surfaces à l'air, le potentiel de corrosion est décalé vers des valeurs plus cathodiques ce qui entraîne l'élargissement du palier anodique. De plus, ce décalage est dépendant du temps de vieillissement de l'échantillon. En effet, plus le temps entre le polissage et la mesure électrochimique est grand, plus le potentiel est décalé vers des valeurs négatives. Il est intéressant de noter que dans une étude antérieure effectuée au laboratoire<sup>320</sup>, le potentiel de corrosion pour un échantillon d'aluminium nu ayant vieilli à l'air durant un mois est de -1,46 V vs ECS. Cette valeur confirme l'évolution du potentiel de corrosion vers des valeurs plus cathodiques pour des temps longs de vieillissement.

Il a été proposé que le décalage du potentiel est lié à une augmentation locale du pH à l'interface métal/oxyde. En effet, celui-ci peut augmenter en raison de la production de OH<sup>-</sup> engendrés par les réactions cathodiques à l'interface métal/oxyde<sup>396</sup>. Une augmentation locale du pH conduirait à une instabilité de l'oxyde d'aluminium natif et à sa dissolution partielle<sup>396</sup> engendrant ainsi un courant anodique plus élevé. L'augmentation du courant décalerait le potentiel de corrosion à des valeurs plus négatives. Cette interprétation a été confirmée par plusieurs études qui ont montré que l'augmentation de la concentration de OH<sup>-</sup> dans l'électrolyte<sup>278</sup> ou des tests de polarisation réalisés dans une solution désaérée de NaCl<sup>392</sup> entraîne la diminution du potentiel de corrosion. Les auteurs ont ainsi mis en évidence que la promotion du dégagement d'hydrogène (réduction de l'eau) conduit à un décalage cathodique du potentiel de corrosion. En d'autres termes, un film contenant plus d'OH<sup>-</sup> est plus résistant à la corrosion<sup>381</sup>. Comme nous avons vu<sup>61,395</sup>, le vieillissement à l'air entraîne l'hydroxylation de la surface d'aluminium mais également l'épaississement du film d'oxyde. Un film plus épais retarderait également la diffusion et le transport des ions à travers le film. En conséquence, le vieillissement du film d'oxyde des surfaces d'aluminium entraîne son hydroxylation et son épaississement ce qui conduit à la diminution du potentiel de corrosion.

Ce décalage du potentiel de corrosion vers des valeurs plus négatives s'accompagne d'une modification de la densité de courant de corrosion et de la résistance à la polarisation. Sur le Tableau VI-2, on observe que la densité de courant de corrosion diminue avec le temps de vieillissement de l'échantillon tandis que la résistance à la polarisation suit la tendance inverse. Une densité de courant moins élevée indique une cinétique de corrosion moins rapide. Plus  $R_p$  est grande, plus la vitesse de corrosion est faible. La mesure de ces deux données nous indique donc que la modification du film d'oxyde au cours du vieillissement à l'air entraîne la diminution de la vitesse de corrosion.

Enfin, on note également que le courant de passivation  $i_{pass}$ , obtenu à partir du comportement pseudo-tafelien de la branche anodique de la courbe, diminue avec le temps de vieillissement. Cependant, contrairement à  $i_{corr}$  et  $R_p$  sa diminution n'est pas continue. Ainsi, dans les premiers jours de vieillissement ( $t < 3$  jours), le courant de passivation évolue peu et les faibles différences observées sur les valeurs peuvent être attribuées à l'incertitude sur la mesure. Puis au-delà de trois jours à l'air, on observe une diminution significative du courant et celui-ci diminue d'autant plus que le temps de vieillissement à l'air est long. Cette diminution est également observée pour des échantillons recouverts d'une couche d'alumine déposée par ALD (Atomic Layer Deposition)<sup>320</sup> et la diminution de  $i_{pass}$  est d'autant plus importante que la couche est épaisse. Même si le courant de passivation de la présente étude ne diminue pas autant que dans le cas des dépôts d'alumine, les caractéristiques des films formés évoluent dans le même sens. On peut donc supposer que le vieillissement à l'air d'un échantillon d'aluminium entraîne l'épaississement et/ou la diminution de défauts au sein du film d'oxyde.

La diminution significative des courants dans la partie anodique et cathodique des courbes de polarisation pour des temps longs démontre le caractère protecteur de l'oxyde d'aluminium. Le film formé joue donc son rôle de barrière face à la corrosion. A des temps courts d'exposition à l'air, tout se passe comme si l'oxyde formé à la surface de l'aluminium apporte une protection cathodique mais ne modifie que peu les réactions anodiques à la surface.

En comparant les données issues des courbes de polarisation des échantillons vieillis et des échantillons traités par les inhibiteurs, on peut remarquer que les échantillons traités possèdent les mêmes caractéristiques qu'un échantillon vieilli trois jours à l'air. On en déduit que la monocouche d'inhibiteurs apporte la même protection qu'un oxyde d'aluminium « vieux » de trois jours.

## 2.2 Influence de la monocouche d'acide carboxylique sur la surface de l'alliage.

La surface de l'alliage aluminium/cuivre a été caractérisée au chapitre précédent. Il apparaît que la surface de l'alliage est également composée majoritairement d'un oxyde d'aluminium. Les particules intermétalliques sont réparties uniformément sur la surface et sont d'un seul type : la phase  $Al_2Cu$ . Ces particules sont davantage présentes à l'interface métal/oxyde et apparaissent proéminentes par rapport au métal. Cependant, les particules intermétalliques n'ont pas d'impact sur l'adsorption des molécules car un oxyde d'aluminium est présent en surface.

La même étude que pour l'aluminium pur a été menée sur la surface de l'alliage aluminium/cuivre. Les échantillons sont préparés de la même manière qu'au chapitre précédent : polissage, nettoyage aux ultrasons et immersion ou non dans une solution d'éthanol contenant  $5 \cdot 10^{-3}$  mol/L de molécules inhibitrices C8, C12 ou C18. Après la préparation d'un échantillon, celui-ci est utilisé pour réaliser une mesure d'OCP, dans le but d'obtenir un potentiel stable, puis pour enregistrer une courbe de polarisation. La comparaison des mesures électrochimiques est reportée sur la Figure VI-7 pour le suivi du potentiel de corrosion et sur la Figure VI-8 pour les courbes de polarisation.

Dans un premier temps, on observe sur la Figure VI-7 l'évolution de l'OCP dans une solution à 0,1M de NaCl. On remarque que pour l'échantillon témoin, le potentiel fluctue rapidement (200 secondes) autour d'une valeur de -0,61 V vs ECS. Cette valeur est couramment reportée dans la littérature pour les alliages aluminium/cuivre<sup>382,383</sup>. L'augmentation du potentiel dans le cas de l'alliage par rapport à l'aluminium pur est attribuée au cuivre qui possède un potentiel de corrosion plus noble que l'aluminium (-0,39 V vs ECS<sup>397</sup>). Dans notre étude, le cuivre est localisé au niveau des particules intermétalliques  $Al_2Cu$  (cf. chapitre V) dont le potentiel est supérieur à l'aluminium<sup>382</sup>. La présence de ces particules induit donc une augmentation du potentiel de corrosion de la surface.

En outre, la monocouche d'inhibiteurs n'a pas d'influence sur le potentiel de corrosion final (potentiel d'abandon). Pour tous les échantillons traités, le potentiel fluctue rapidement autour de la valeur de -0,61 V vs ECS. Ce résultat suggère que la monocouche d'acide carboxylique n'apporte pas de protection à l'alliage et ceci quelle que soit la taille de la chaîne carbonée. Le suivi de l'évolution des OCP ne met donc pas en évidence de déplacement du potentiel de corrosion pour les échantillons traités.

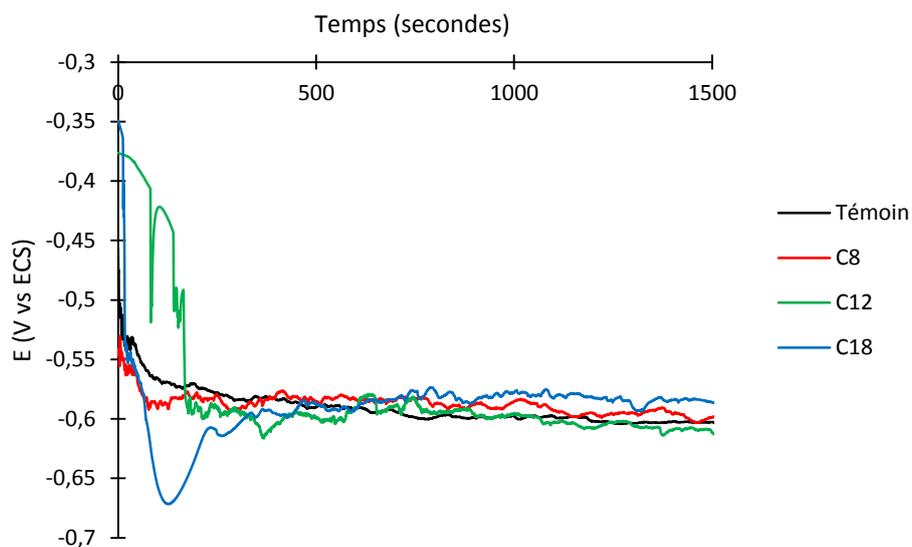


Figure VI-7 : Evolution de l'OCP des échantillons d'alliage Al-Cu témoin (noir) et traité 1h par C8 (rouge), C12 (vert) et C18 (bleu) en fonction du temps d'immersion dans 0,1M NaCl.

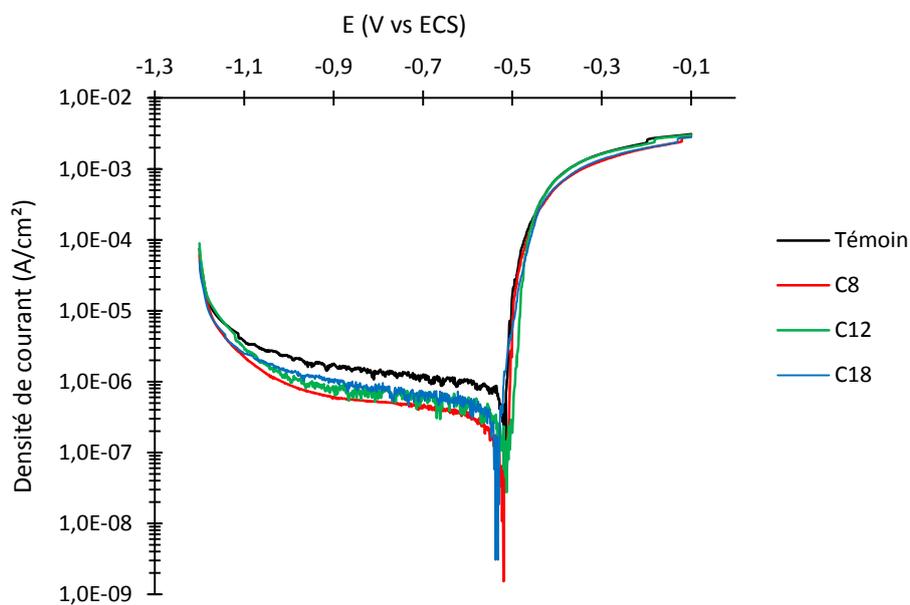


Figure VI-8 : Courbes de polarisation des échantillons d'alliage Al-Cu témoin (noir) et traitées 1h par C8 (rouge), C12 (vert) et C18 (bleu) dans 0,1M NaCl pour une vitesse de balayage de 1mV/s.

La courbe de polarisation obtenue pour l'échantillon témoin (voir Figure VI-8) est typique des alliages aluminium-cuivre<sup>382,383,392</sup> dans des solutions aérées de NaCl. Aucun domaine de passivation n'est observé. Le potentiel de corrosion et le potentiel de piqûration sont pratiquement confondus ( $E_{\text{corr}} = -0,52 \text{ V vs ECS}$ ) confirmant que la forme majoritaire de corrosion pour ces matériaux dans ce milieu est la piqûration. Sur la branche cathodique ( $-1,2 < V \text{ vs ECS} < E_{\text{corr}}$ ), la réaction majoritaire observée sur le pseudo-palier de courant, correspond à la réduction de l'oxygène (équation ( VI-5 )) dissous dans l'électrolyte<sup>24</sup> car le milieu est légèrement acide (pH~6,5).

La comparaison de la courbe de l'échantillon témoin avec les échantillons traités montrent peu de différence. Aucun palier de passivation n'est observable sur la branche anodique. Les potentiels de piqûration et de corrosion sont quasi-confondus pour tous les échantillons et la valeur est identique à celle l'échantillon témoin. Seul une diminution de la densité de courant de la branche cathodique est notable pouvant indiquer que la monocouche pourrait apporter une protection cathodique à l'échantillon. Tous les paramètres obtenus grâce aux courbes de polarisation sont reportés dans le Tableau VI-3.

Même si aucun décalage du potentiel de corrosion n'est observé, on remarque une augmentation significative de la résistance de polarisation pour les échantillons traités. Une illustration de la mesure de  $R_p$  est montrée en Figure VI-9. En effet, quelle que soit la monocouche d'inhibiteur recouvrant l'échantillon, on observe que la résistance à la polarisation croît d'une décade en comparaison à l'échantillon nu. La vitesse de corrosion de l'échantillon est donc réduite. Il est intéressant de noter que la tendance observée est contraire à celle sur aluminium pur. Ainsi un inhibiteur à plus longue chaîne carbonée n'apporte pas de protection supplémentaire à l'échantillon. On note néanmoins que l'incertitude sur la mesure est de l'ordre de  $\pm 2.10^3 \Omega \cdot \text{cm}^2$  pour les échantillons traités soit ~8%. Cette incertitude n'est pas suffisante pour modifier la différence observée entre les échantillons traités et témoin. Les échantillons traités voient donc leur vitesse de corrosion réduite.

Ce phénomène est corrélé à la modification de la densité du courant de corrosion  $i_{\text{corr}}$  pour les échantillons recouverts d'une monocouche. On remarque que la densité de courant de corrosion est plus élevée pour l'échantillon témoin que pour les échantillons traités. La densité de courant diminue par quatre pour les échantillons avec inhibiteurs. Une densité de courant plus élevée indique une cinétique de corrosion plus rapide. On note cependant une erreur sur la mesure importante (~20%). La monocouche apporte donc bien une protection à la corrosion.

Tableau VI-3 : Paramètres expérimentaux obtenus à partir des courbes de polarisation dans 0,1M de NaCl en fonction de la solution d'immersion (1h) des échantillons d'aluminium/cuivre.

Echantillon	$E_{corr}$ (VvsECS)	$E_{pit}$ (VvsECS)	$i_{corr}$ (A.cm <sup>-2</sup> )	$R_p$ (Ohm.cm <sup>2</sup> )
Al-4%wtCu témoin	-0,52	-0,52	$7,9.10^{-7}$	$8,63.10^3$
Immergé dans C8	-0,52	-0,52	$1,8.10^{-7}$	$8,41.10^4$
Immergé dans C12	-0,51	-0,51	$2,3.10^{-7}$	$4,57.10^4$
Immergé dans C18	-0,53	-0,53	$2,3.10^{-7}$	$2,73.10^4$

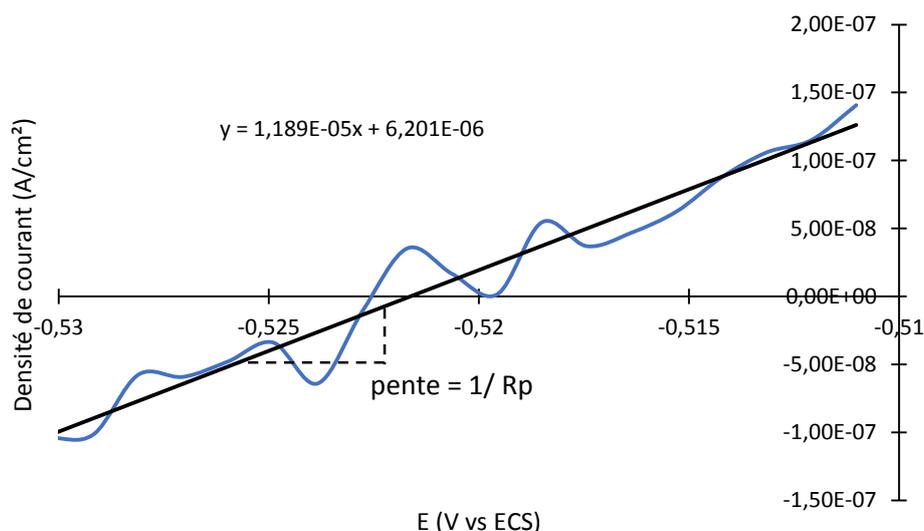


Figure VI-9 : Illustration de la mesure de  $R_p$  pour l'échantillon traité par C8.

Comme précédemment, nous pouvons quantifier le pouvoir inhibiteur de la monocouche d'acide carboxylique grâce à l'équation ( VI-11 ). Il apparaît que le pouvoir inhibiteur de la monocouche d'acide carboxylique C8 est estimé à 89%, celui de la monocouche C12 à 81% et celui de la monocouche C18 est évalué à 68%. Comme pour l'aluminium pur, ces valeurs sont trop faibles pour que les acides carboxyliques soient considérés comme de « bons » inhibiteurs, cependant elle indique tout de même qu'une monocouche d'acide carboxylique adsorbée en surface de l'aluminium possède un caractère protecteur vis-à-vis de la corrosion. La modification de  $i_{corr}$  et  $R_p$  rend compte du fait que la présence d'une monocouche d'acide carboxylique modifie la cinétique de la réduction de l'oxygène O<sub>2</sub> (réaction majoritaire observée sur la branche cathodique). La monocouche agit donc principalement comme un inhibiteur cathodique.

La comparaison des échantillons témoins d'aluminium pur et de l'alliage aluminium/cuivre témoigne de l'affaiblissement des propriétés inhibitrices de la couche d'oxyde en présence de cuivre. Dans notre étude, aucun domaine passif n'est observé sur l'alliage, la densité de courant  $i_{\text{corr}}$  est plus élevée sur l'alliage et est corrélée à une diminution de la résistance à la polarisation. Ce phénomène est couramment observé dans la littérature<sup>382,383,390,392</sup>. En effet, les éléments d'alliages et les composés intermétalliques qui en résultent, sont connus pour être à l'origine de nombreux défauts et perturbent la formation de la couche d'oxyde<sup>380</sup>. De plus, les précipités souvent présents à l'interface métal/oxyde sont le plus souvent plus noble que la matrice. C'est le cas du cuivre dans un alliage aluminium/cuivre. Un couplage galvanique peut donc se produire entre la particule  $\text{Al}_2\text{Cu}$  et la matrice environnante. Dans ce cas, la réaction de réduction du dioxygène sera favorisée au niveau de la particule. Une réaction anodique de dissolution de la matrice environnante se produit<sup>373,382,383</sup>. Les piqûres s'amorcent donc à côté de la particule, et résultent en une dissolution circonférentielle. L'aluminium autour de la particule se dissout donc préférentiellement (voir Figure VI-10).

Afin d'étudier la localisation des piqûres, nous avons effectué les mêmes mesures électrochimiques sur un échantillon recuit et observé la surface au microscope optique. Nous avons déjà démontré dans le chapitre précédent par analyse MEB-EDX et imagerie ToF-SIMS que sur un échantillon recuit 1h à 540°, le cuivre est présent aux joints de grain et la stœchiométrie des joints est proche de  $\text{Al}_2\text{Cu}$  tandis que la matrice est composée d'aluminium à plus de 99%. La Figure VI-10 montre la surface d'un échantillon d'alliage aluminium/cuivre obtenue au microscope optique avec un grossissement de 500 après polarisation de l'échantillon entre -1,2 et -0,1 V vs ECS dans 0,1M NaCl. On observe sur cette image que les piqûres (trous noirs) sont uniformément réparties sur la surface. Aucune zone spécifique ne subit d'attaque préférentielle. Les particules intermétalliques riches en cuivre étant réparties uniformément sur la surface sans traitement thermique (cf. chapitre V), les piqûres stables se forment sur toute la surface. Dans le cas de l'échantillon recuit (Figure VI-11), on observe des lignes de piqûres au niveau des joints de grains. Les intermétalliques étant localisés principalement au niveau des joints de grain, cette observation nous indique que les réactions de corrosion ont bien lieu préférentiellement proche des zones riches en cuivre. On remarque néanmoins que même si la matrice est composée à plus de 99% d'aluminium, des piqûres sont visibles au niveau des grains. Ces observations confirment que la corrosion par piqûre est bien la forme de corrosion la plus fréquente sur l'aluminium et ses alliages dans une solution aqueuse de NaCl.

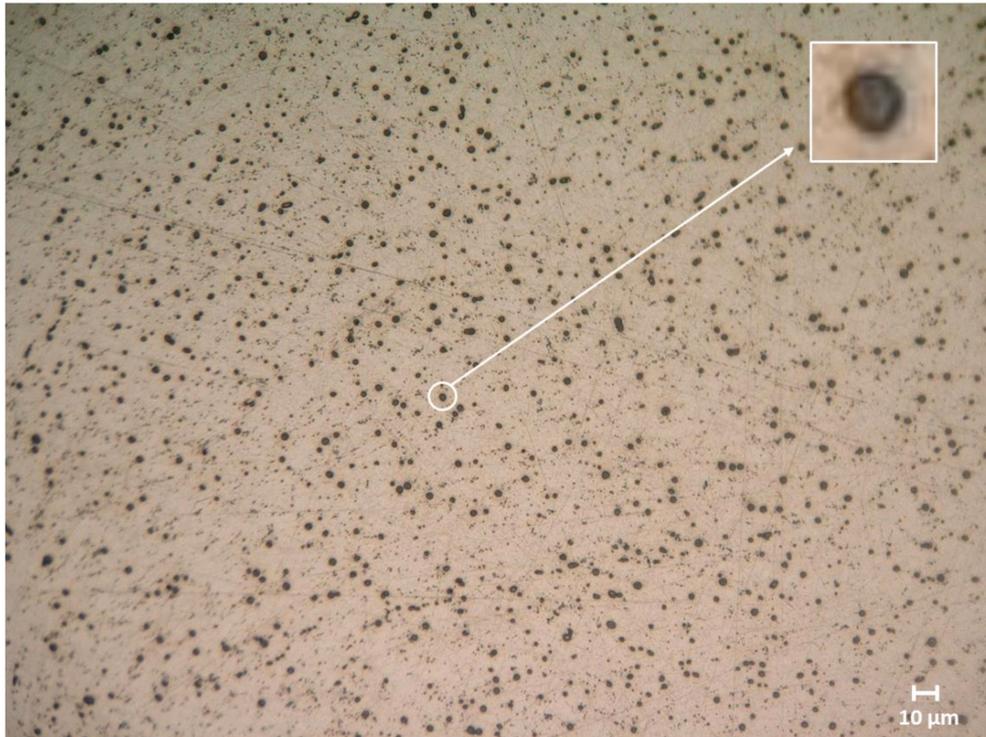


Figure VI-10 : Image obtenue au microscope optique avec un grossissement de 500 après polarisation d'un échantillon d'alliage aluminium/cuivre non recuit dans 0,1M NaCl.



Figure VI-11 : Image obtenue au microscope optique avec un grossissement de 500 après polarisation d'un échantillon d'alliage aluminium/cuivre recuit dans 0,1M NaCl.

### 3. Etude XPS d'un échantillon immergé en milieu chloruré.

Le phénomène de corrosion par piqûre met en jeu un mécanisme de pénétration des ions chlorures à travers la couche d'oxyde pour atteindre l'interface métal-oxyde<sup>14,21-23</sup>. Des études XPS effectuées par Natishan et al<sup>238-240</sup> ont permis de démontrer que les chlorures s'adsorbaient non seulement à la surface mais s'incorporaient également dans l'oxyde d'aluminium. Les énergies de liaison des chlorures en surface étant différentes des énergies de liaison des chlorures au sein du film passif, deux contributions distinctes ont été mises en évidence dans le spectre XPS du niveau de cœur Cl(2p). Dans cette partie, nous allons évaluer si l'immersion dans une solution contenant des chlorures modifie la surface de l'échantillon traité.

Pour cela, un échantillon d'aluminium pur traité 1h dans une solution d'éthanol contenant  $5.10^{-3}$  mol/L de l'acide stéarique C18 a été préparé, puis immergé durant 15min dans une solution aqueuse à 0,1 mol/L de NaCl à température ambiante et enfin passé aux ultrasons dans l'eau durant 2min.

Dans le chapitre précédent, nous avons vu que les particules intermétalliques n'ont pas d'impact sur l'adsorption des molécules. Le mode d'adsorption des molécules étant similaire sur les deux substrats, l'aluminium est utilisé comme modèle pour les alliages aluminium/cuivre. De plus, l'acide stéarique a été choisi parmi les différentes molécules potentiellement inhibitrices car c'est la molécule à chaîne carbonée la plus longue et donc celle pour laquelle l'intensité du pic de C1s est la plus grande.

La décomposition des spectres XPS pour un échantillon d'aluminium traité avec l'acide stéarique C18 et immergé 15min dans une solution aqueuse à 0,1 mol/L de NaCl est présentée en Figure VI-12. Le spectre général de la surface indique que les seuls éléments présents à la surface sont l'aluminium, l'oxygène, le carbone et le chlore en faible quantité. Comme précédemment tous les spectres des niveaux de cœur sont présentés non corrigés de l'effet de charge.

La décomposition des niveaux de cœur Al2p, C1s et O1s des spectres est identique à celle réalisée sur la surface non immergée dans NaCl. Le spectre XPS du niveau de cœur Al2p est décomposé en deux pics. Le pic à plus basse énergie de liaison reporté à 73,0 eV correspond à l'aluminium sous forme métallique. Le second pic à plus haute énergie, correspondant à une énergie de 76,1 eV, est attribué à l'aluminium Al<sup>3+</sup> sous une forme mixte oxyde/hydroxyde.

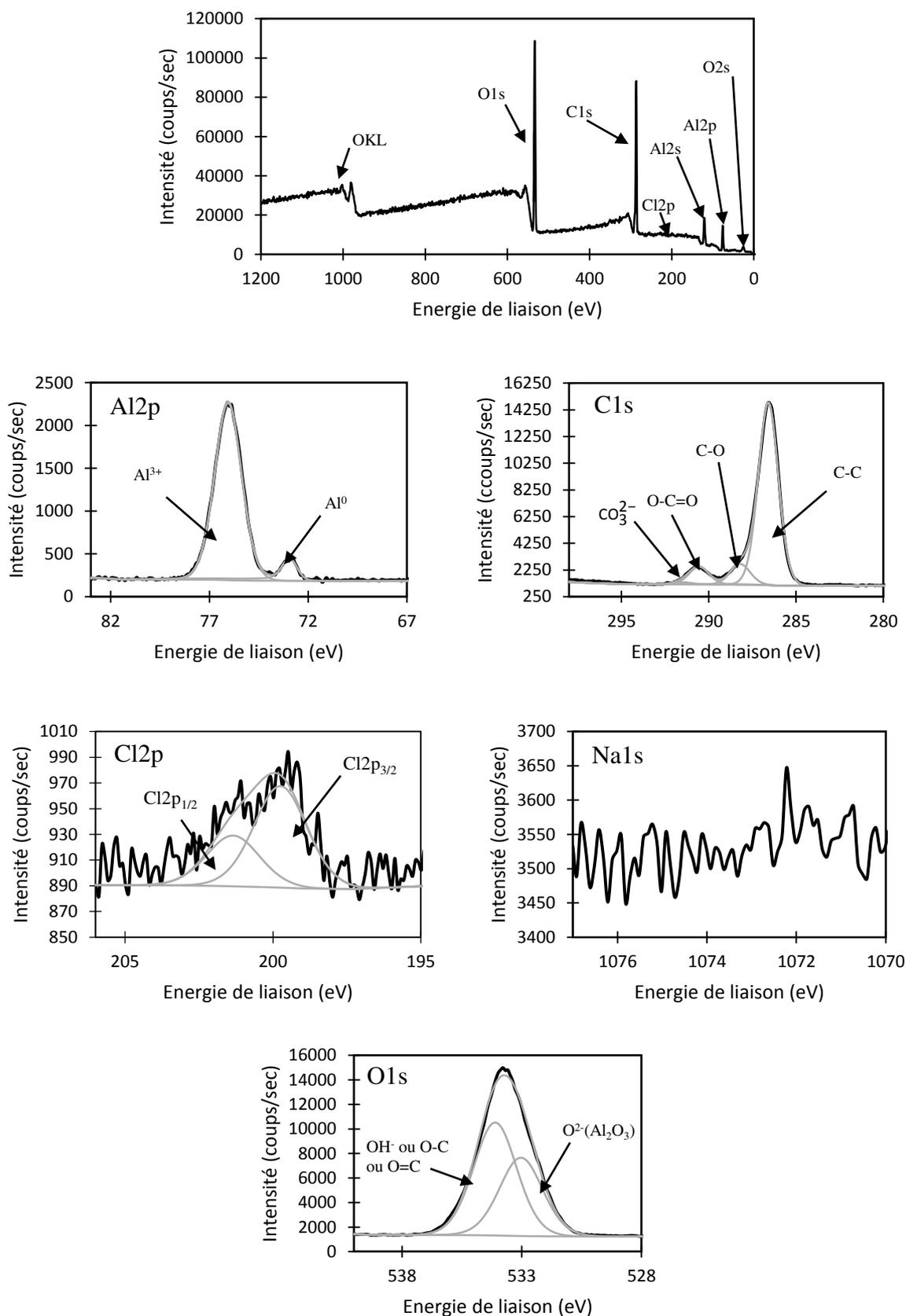


Figure VI-12 : Spectre général et spectre XPS des niveaux de cœur Al(2p), C(1s), Cl(2p), Na(1s) et O1s d'un échantillon d'aluminium traité 1h avec C18 puis immergé 15min dans NaCl à 0,1mol/L et rincé à l'eau dans un bain ultrason 2min.

Le niveau de cœur de l'oxygène O1s est décomposé en deux pics à 533,0eV et 534,1eV correspondant respectivement à l'oxygène O<sup>2-</sup> et à la présence d'une composante hydroxylée à la surface et/ou à l'oxygène dans la molécule.

Le spectre du niveau de cœur de C1s comporte quatre composantes : le pic à 286,6 eV correspondant à la liaison C-C, le pic à 288,2 eV à la liaison C-O, le pic à 290,6 eV pour la liaison O-C=O et enfin le pic peu intense à 291,7 eV est associé à la présence de carbonate CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>. La composante C-C est très intense et indique qu'une molécule à longue chaîne carbonée est adsorbée à la surface. La Figure VI-13 présente la comparaison du spectre du niveau de cœur C1s avant et après rinçage aux ultrasons. Il est intéressant de noter qu'après passage aux ultrasons l'intensité, la largeur à mi-hauteur et la position du pic correspondant à la composante C-C ne varie pas. Cette constatation nous permet d'affirmer que la quantité et la taille des chaînes carbonées est la même après passage aux ultrasons. Les molécules d'acides stéariques sont donc fortement liées à la surface.

Le niveau de cœur de Na1s est également reporté sur la Figure VI-12, cependant on observe que le sodium n'est pas présent en surface de l'échantillon.

Le spectre du niveau de cœur Cl2p est décomposé en deux composantes correspondant au doublet des orbitales 2p<sub>3/2</sub> et 2p<sub>1/2</sub>. La différence d'énergie de liaison entre les orbitales 2p<sub>3/2</sub> et 2p<sub>1/2</sub> du doublet est de 1,6eV<sup>332</sup>. L'orbitale 2p<sub>3/2</sub> est reportée à une énergie de liaison de 199,8eV (valeur non corrigée de l'effet de charge). Cette position en énergie est en bon accord avec les données de la littérature<sup>22,227,238</sup> pour Cl<sup>-</sup> dans AlCl<sub>3</sub> ayant pénétré dans l'oxyde. On note néanmoins qu'aucun pic correspondant aux chlorures en surface, reporté dans les études de Natishan et al<sup>238-240</sup> à une énergie de 197,9eV, n'est présent. La composante du Cl2p<sub>3/2</sub> reportée ici correspond donc bien à du chlorure dans l'oxyde, mais en très faible quantité (0,15%at de la surface). Il apparaît donc que l'immersion d'un échantillon traité dans une solution aqueuse à 0,1M de NaCl, n'inhibe pas la pénétration de chlorure.

En conclusion, la caractérisation par XPS de la surface d'un échantillon d'aluminium pur traité par l'inhibiteur C18 après immersion dans une solution aqueuse à 0,1mol/L de NaCl a permis de déterminer que la surface est composée d'une couche d'oxyde/hydroxyde d'aluminium. La monocouche d'inhibiteur C18 est présente en extrême surface de l'échantillon et le passage aux ultrasons ne modifie pas la couche adsorbée. Les molécules organiques sont donc fortement liées à la surface (chimisorption).

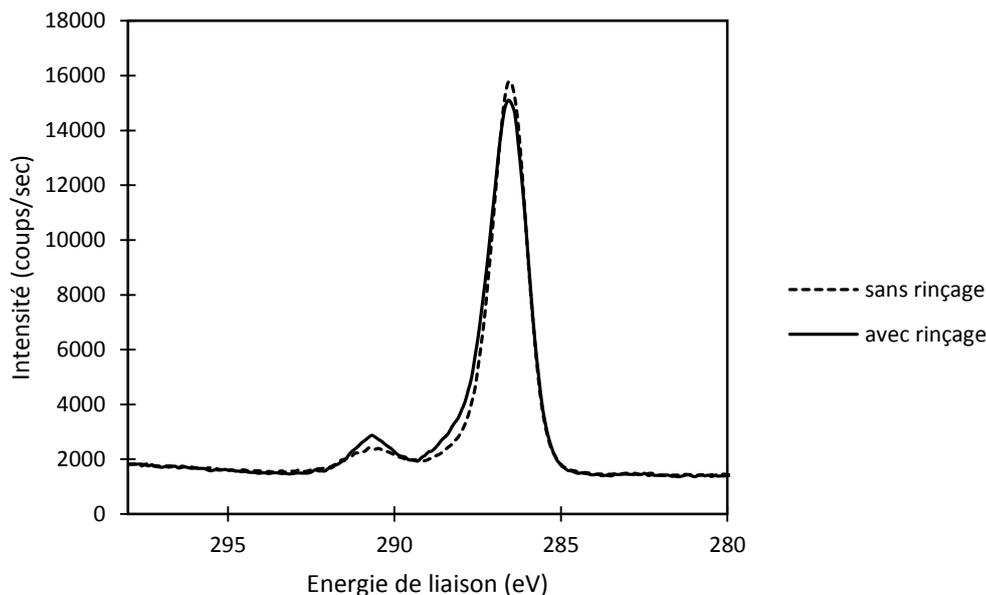


Figure VI-13 : Comparaison des niveaux de cœur C1s du même échantillon d'aluminium traité par C18 avant et après rinçage à l'eau aux ultrasons durant 2min.

Cependant, même pour un faible temps d'immersion (15min) dans NaCl, on observe que la monocouche n'inhibe pas la pénétration des chlorures dans l'oxyde. Il serait néanmoins intéressant de comparer ce résultat à une surface non traitée. En effet, même si la monocouche n'inhibe pas complètement l'entrée des chlorures dans l'oxyde/hydroxyde d'aluminium, elle pourrait ralentir leurs pénétrations (les mesures électrochimiques ayant montrées l'impact de la monocouche sur le domaine passif). Une comparaison des résultats pour différents temps d'immersion dans NaCl, d'échantillons traités et non traités, pourrait nous renseigner sur les éventuelles différences de vitesse de pénétration des ions chlorures.

#### 4. Conclusion

L'objet de ce chapitre était d'évaluer les propriétés d'inhibiteurs de corrosion de l'acide caprylique (C8), l'acide laurique (C12) et l'acide stéarique (C18) en milieu chloruré. L'étude XPS a démontré que le passage aux ultrasons d'un échantillon traité par l'acide stéarique ne modifie pas la monocouche d'inhibiteurs. Les molécules organiques sont donc fortement liées à la surface. Cependant, après immersion 15min dans une solution aqueuse à 0,1M de NaCl, une faible quantité de chlorures a été détectée sur la surface. La monocouche organique n'inhibe donc pas l'adsorption des chlorures en surface.

La comparaison des mesures électrochimiques entre l'aluminium pur et l'alliage aluminium/cuivre a établi que les propriétés inhibitrices de la couche d'oxyde de l'alliage aluminium/cuivre sont plus faibles que celle de l'aluminium pur. De plus, les mesures électrochimiques ont confirmé que les attaques par piqûres de la surface de l'alliage Al-Cu s'effectuent préférentiellement sur les particules intermétalliques riches en cuivre.

Le caractère d'inhibiteur de corrosion de la monocouche est confirmé par l'étude électrochimique. La présence de cette couche déplace le potentiel de corrosion de l'aluminium vers des valeurs plus cathodiques en modifiant la cinétique de réduction du dioxygène et/ou le l'eau. Le déplacement du potentiel de corrosion vers des valeurs plus cathodiques entraîne une augmentation du domaine de passivation. Cette augmentation rend la formation de piqûres stables plus difficile.

Un faible caractère inhibiteur est également observé sur les alliages aluminium/cuivre. La différence de pouvoir inhibiteur de molécules organiques entre un métal pur et un alliage a déjà été reportée dans la littérature<sup>390</sup>. Cette différence est attribuée aux particules intermétalliques qui accélèrent les processus de corrosion. Ces résultats suggèrent que les acides carboxyliques linéaires ont un potentiel en tant qu'inhibiteurs verts et peuvent être utilisés en tant qu'alternative aux inhibiteurs toxiques pour l'homme et l'environnement.

## Points clés du chapitre

- ✓ La monocouche d'acide carboxylique est fortement liée à la surface d'aluminium, le passage aux ultrasons ne modifiant pas la composition et l'épaisseur du film adsorbé.
- ✓ La présence de chlorures a été détectée par XPS sur les surfaces traitées par les inhibiteurs et immergées dans NaCl.
- ✓ Les mesures électrochimiques ont révélé que les propriétés inhibitrices de la couche d'oxyde de l'alliage aluminium/cuivre sont plus faibles que celle de l'aluminium pur.
- ✓ Les attaques par piqûres de la surface de l'alliage Al-Cu s'effectuent préférentiellement sur les particules intermétalliques riches en cuivre.
- ✓ La présence de la monocouche d'inhibiteur déplace le potentiel de corrosion de l'aluminium vers des valeurs plus cathodiques. Le déplacement du potentiel de corrosion vers des valeurs plus cathodiques entraîne une augmentation du domaine de passivation rendant la formation de piqûres stables plus difficile.
- ✓ Un faible caractère inhibiteur de la monocouche est observé sur les alliages aluminium/cuivre. La différence de pouvoir inhibiteur de molécules organiques entre un métal pur et un alliage est attribuée aux particules intermétalliques qui accélèrent les processus de corrosion.

# Conclusion générale

La corrosion des surfaces métalliques, et notamment la corrosion localisée, est un problème majeur dans l'industrie, et l'utilisation d'inhibiteur de corrosion est bien souvent indispensable. Les chromates, encore très largement utilisés, remplissent parfaitement leurs rôles d'inhibition mais seront d'ici peu interdits en raison de leurs toxicités pour l'homme et l'environnement. Afin de s'assurer de la fiabilité et la durabilité des matériaux en respectant les normes environnementales, la compréhension des mécanismes de corrosion et d'inhibition de la corrosion est alors un réel défi de la recherche aujourd'hui. Ce travail de thèse s'inscrit dans ce contexte et s'organise autour de trois axes : la compréhension des mécanismes d'initiation de la corrosion de l'aluminium, la compréhension de la relation entre la composition chimique de l'alliage et la résistance à la corrosion des alliages aluminium/cuivre, et enfin l'étude des acides carboxyliques en tant qu'inhibiteurs de corrosion. Ce projet s'appuie sur deux approches complémentaires : une approche théorique, basée sur des calculs *ab initio* par DFT utilisant le code VASP, et une approche expérimentale combinant des techniques d'analyse des surfaces (XPS, ToF-SIMS, AFM et MEB) ainsi que des techniques électrochimiques (OCP et courbes de polarisation), destinée à confirmer les calculs.

La première problématique de cette étude était de comprendre les mécanismes d'initiation de la corrosion de l'aluminium et en particulier l'influence des lacunes d'oxygène. Pour cela, une étude théorique par calcul DFT a été menée reposant sur un premier modèle d'oxyde d'aluminium supporté par de l'aluminium métallique, élaboré précédemment au laboratoire.

Ce modèle avait permis de mettre en évidence que la couche d'oxyde possède un caractère protecteur contre la réduction cathodique de  $O_2$  (première étape de la réaction cathodique), seulement si le film d'oxyde est suffisamment épais pour servir de barrière au transfert d'électrons du métal vers la surface. Cependant, si la couche d'oxyde est ultramince, la réduction de l'oxygène peut avoir lieu. Dans cette étude, nous nous sommes placés dans le cas d'un oxyde suffisamment épais pour être protecteur et afin d'étudier l'influence des défauts sur la réduction cathodique de l'oxygène, des lacunes d'oxygènes ont été modélisées au sein du film d'oxyde, proche de l'interface métal/oxyde et/ou à la surface de l'oxyde.

Dans un premier temps, une étude énergétique a été menée et il apparaît que la création de lacune au sein d'un film d'oxyde est toujours endothermique. Cependant, la localisation et la concentration de lacunes jouent un grand rôle sur la stabilité du film. Ainsi, le coût de création de lacunes diminue avec l'augmentation du nombre de lacunes dans le film. De plus, la création d'une lacune à l'interface métal/oxyde est moins endothermique que la création de lacune au sein du film. Cette stabilisation de la lacune à l'interface métal/oxyde a été attribuée à la présence du réservoir d'électrons (métal) proche de la lacune et confirmée par le calcul des charges de Bader. Pour toutes les localisations et/ou concentrations de lacunes, on observe que l'interface métal/oxyde gagne des électrons et donc se métallise. **Le résultat majeur de cette étude est de montrer que les atomes proches du défaut ne voient pas leurs charges modifiées, seuls les atomes d'interface sont impactés par la présence des lacunes.**

La présence de lacunes d'oxygène entraîne la diminution du travail de sortie des électrons (favorisant un transfert électronique de l'interface vers la surface), du gap électronique et du potentiel aux bornes du film (favorisant une diffusion des cations de l'interface vers la surface) par rapport au modèle sans défaut. Cependant, des différences apparaissent en fonction de la localisation. Ainsi, une lacune située à l'interface métal/oxyde a pour effet une forte chute du travail de sortie. En conséquence, un transfert de charge spontané se produit de l'interface métal/oxyde vers la molécule d'oxygène. **La lacune active ainsi la réduction du dioxygène et une étude énergétique a montré qu'elle peut initier la réaction cathodique de la corrosion jusqu'à la formation de  $H_2O_2$ .**

Dans un second temps, la stabilité et les propriétés du film d'oxyde avec ou sans lacunes d'oxygène, ont été étudiées en milieu contenant des chlorures. Nous avons mis en évidence que **l'adsorption de chlorure à la surface est favorisée par la présence des lacunes d'oxygène.** De plus, les lacunes peuvent promouvoir l'insertion spontanée de chlorures au sein du film

d'oxyde. L'augmentation du nombre de chlorures à la surface favorise également la pénétration des chlorures près de l'interface métal/oxyde. Enfin, l'adsorption des chlorures à la surface de l'oxyde induit une augmentation du travail de sortie des électrons, du potentiel et du gap électronique tandis que la pénétration des chlorures diminue ces grandeurs électroniques. **Les lacunes d'oxygènes, favorisant l'insertion de chlorures dans le film passif, peuvent donc activer la corrosion localisée de l'aluminium.**

La seconde problématique de ce travail était de comprendre la relation entre la composition chimique d'alliages d'aluminium/cuivre, et leurs résistances à la corrosion. Dans un premier temps, des alliages Al/Cu recouvert d'un film d'oxyde d'aluminium ultramince et hydroxylé ont été modélisés (l'épaisseur du film d'oxyde est suffisamment grande pour inhiber le transfert électronique dans un modèle tout aluminium). Différentes distributions et concentrations du cuivre dans l'aluminium ont été étudiées. Il apparaît que la présence de l'oxyde d'aluminium sur la surface renforce la ségrégation du cuivre sous l'oxyde, à l'interface métal/oxyde. De plus, les propriétés électroniques du film d'oxyde dépendent de la concentration en cuivre à l'interface. A faible concentration, la présence de cuivre à l'interface métal/oxyde induit une augmentation du travail de sortie des électrons par rapport à la surface  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}$  pur, tandis que pour des surfaces nues, aucune modification du travail de sortie n'est observée quand le cuivre est présent en surface. A forte concentration de cuivre, la présence d'une monocouche de cuivre à l'interface métal/oxyde déstabilise les niveaux électroniques de l'oxyde et le travail de sortie diminue. Ces résultats sont opposés à ceux obtenus pour les surfaces nues (sans oxyde) où le travail de sortie des électrons augmente lorsque la monocouche de cuivre est à la surface ou en sous-surface. **Un résultat important de cette étude est que la présence d'un film d'oxyde inverse cette tendance. Le travail de sortie des électrons diminue donc avec la concentration de l'élément le plus noble.**

Une forte concentration de cuivre dans un alliage Al/Cu tendrait donc à faire diminuer le travail de sortie des électrons. La modélisation de l'intermétallique  $\text{Al}_2\text{Cu}$  sous un film d'oxyde a révélé que les propriétés électroniques du film (travail de sortie et le gap électronique) s'écroulent comparés à l'aluminium pur. En conséquence, un transfert de charge à la molécule  $\text{O}_2$  est observé. **Ce résultat montre un véritable effet chimique de la présence du cuivre dans l'intermétallique.** La réduction de  $\text{O}_2$  peut être activée par la présence de  $\text{Al}_2\text{Cu}$ . Cela suggère que les particules intermétalliques sont des zones d'attaque préférentielle dans des alliages de la série des 2000.

Dans un second temps, des alliages modèles aluminium/cuivre (~2%at) ont été caractérisés par XPS et ToF-SIMS. L'analyse MEB-EDX a révélé que ces échantillons ne présentent qu'un seul type de particules intermétalliques  $Al_2Cu$  et que, hormis les particules, la surface est composée de la matrice d'aluminium pur. **La combinaison des techniques XPS et ToF-SIMS a montré que les particules sont davantage présentes à l'interface métal/oxyde.** L'utilisation de la très bonne résolution en profondeur du ToF-SIMS (inférieure au nanomètre) a révélé que **la couche d'oxyde est plus fine au-dessus des particules intermétalliques car celles-ci sont proéminentes par rapport à l'aluminium métallique.** La couche d'oxyde de 3nm environ, majoritairement composée d'oxyde/hydroxyde d'aluminium et en faible quantité d'oxyde de Cu(I), recouvrant ces échantillons n'est donc pas homogène. Des différences d'épaisseurs et de compositions apparaissent en fonction du métal sous-jacent. Un oxyde/hydroxyde d'aluminium d'environ 3nm d'épaisseur recouvre la matrice d'aluminium tandis que **la combinaison des techniques ToF-SIMS et XPS a révélé la présence d'îlots d'oxyde de cuivre d'environ 0,5nm d'épaisseur au-dessus des particules intermétalliques.** Ces îlots sont également recouverts d'oxyde d'aluminium dont l'épaisseur équivaut environ à 2nm.

Les images réalisées après les mesures électrochimiques effectuées sur un échantillon recuit dont le cuivre est présent majoritairement aux joints de grain avec une stœchiométrie proche de  $Al_2Cu$ , ont démontré que **les attaques par piqûres de la surface de l'alliage s'effectuent préférentiellement sur les particules intermétalliques riche en cuivre,** confirmant ainsi le rôle du cuivre dans les processus de corrosion. Les deux approches théoriques et expérimentales démontrent chacune que la composition chimique de l'alliage joue un grand rôle sur les propriétés protectrices du film d'oxyde. Un élément d'alliage plus noble que la matrice d'aluminium, présent en grande concentration sous l'oxyde (comme le cuivre dans les particules intermétalliques des alliages aluminium/cuivre), diminue donc la résistance à la corrosion du matériau.

Enfin, la troisième et dernière problématique de ce travail correspondait à l'étude des acides carboxyliques linéaires en tant qu'inhibiteurs de corrosion. Dans un premier temps, l'étude par calculs *ab initio* de l'adsorption et de la tenue à la corrosion d'acides carboxyliques linéaires  $C_nH_{2n+1}COOH$  sur la surface d'aluminium recouverte d'un film ultra-mince de  $\gamma-Al_2O_3$  qui est réactive vis-à-vis de la réduction de la molécule d'oxygène, a été réalisée.

Les acides carboxyliques  $C_nH_{2n+1}-COOH$  s'adsorbent via la liaison  $COO^-$  et forment une liaison covalente avec la surface. L'analyse énergétique de l'adsorption des monocouches a montré que les principaux éléments de l'adsorption des acides carboxyliques sur la surface d'aluminium sont : une composante de liaison de la molécule avec la surface (constante), et une composante due à l'autoassemblage des molécules dans le film organique (augmentant linéairement avec le nombre  $n$  de carbones dans la chaîne). Pour des SAM où  $n$  est supérieur à 7, l'énergie correspondant à l'autoassemblage des molécules entre elles est prépondérante. **Nous avons donc mis en évidence l'autoassemblage des monocouches d'acides carboxyliques sur la surface  $\gamma-Al_2O_3/Al$ .**

De plus, l'analyse électronique a révélé que les niveaux électroniques de l'oxyde sont stabilisés par la formation de liaisons covalentes avec les molécules et un gap électronique apparaît. En conséquence, le travail de sortie et le potentiel aux bornes du film augmentent faiblement par rapport à la surface non fonctionnalisée. Cette modification des propriétés électroniques du film d'oxyde pour des chaînes alkyles de taille  $n = 7$  et plus grandes, entraîne la diminution du transfert de charge à la molécule  $O_2$ . La réduction du dioxygène est ainsi inhibée. L'adsorption d'une monocouche auto-assemblée sur la surface joue donc le rôle de barrière physique et électronique. **Les acides carboxyliques linéaires possèdent donc un caractère protecteur vis-à-vis de la réaction cathodique de la corrosion.** Enfin, la monocouche auto-assemblée d'acide carboxylique possède également un caractère protecteur vis-à-vis de la réaction cathodique de la corrosion, même en présence de défauts (lacunes d'oxygène).

Dans un second temps, l'adsorption des acides carboxyliques linéaires  $C_nH_{2n+1}-COOH$  sur la surface d'aluminium pur et d'alliage  $Al/Cu$  a également été mise en évidence par la combinaison des données XPS et ToF-SIMS. Les molécules s'adsorbent efficacement à la surface de l'oxyde et une monocouche est donc formée en extrême surface, et ceci autant pour l'aluminium pur que pour l'alliage aluminium/cuivre. Les particules intermétalliques n'ont donc pas d'impacts sur l'adsorption des molécules organiques. L'utilisation des données théoriques (notamment pour déterminer la densité de carbones dans la couche organique) a permis de déterminer le mode d'adsorption des molécules organiques. **La combinaison de ces trois techniques (XPS, ToF-SIMS et DFT) montre que les molécules organiques s'adsorbent via l'acide carboxylique et forment une monocouche autoassemblée perpendiculaire à la surface.**

**Les études électrochimiques ont confirmé le caractère d'inhibiteur de corrosion de la monocouche sur la surface d'aluminium pur.** La présence de cette couche déplace le potentiel de corrosion de l'aluminium vers des valeurs plus cathodiques en modifiant la cinétique de réduction du dioxygène. Le déplacement du potentiel de corrosion entraîne une augmentation du palier de passivation, rendant la formation de piqûres stables plus difficile. Il est intéressant de noter que le comportement électrochimique des échantillons d'aluminium pur traités est similaire à celui d'échantillons vieillis à l'air trois jours. Sur les alliages aluminium/cuivre, seul un faible caractère inhibiteur est observé. La différence de pouvoir inhibiteur de molécule organique entre le métal pur et l'alliage est attribuée aux particules intermétalliques qui accélèrent les processus de corrosion. Ces résultats suggèrent que les acides carboxyliques linéaires ont un potentiel en tant qu'inhibiteurs verts cathodiques et peuvent être utilisés en tant qu'alternative aux inhibiteurs toxiques pour l'homme et l'environnement.

En guise de synthèse de ce travail, nous pouvons dire que la combinaison de calculs théoriques, d'outils de caractérisation expérimentale des surfaces et de techniques électrochimiques a permis d'ouvrir la voie à une compréhension plus complète des propriétés (adsorption, organisation, structures électroniques) de l'interface et de leur lien à la corrosion, qu'il ne l'a été fait auparavant. L'originalité de notre étude consiste à travailler sur les mêmes objets à la même échelle spatiale grâce à une collaboration étroite entre l'expérience et la théorie. Aucune approche ne peut être négligée, les outils quantiques et l'approche expérimentale étant complémentaires.

Les perspectives de recherche qui apparaissent à la suite de cette thèse sont nombreuses. Au niveau des calculs théoriques et dans le but d'aller vers un modèle toujours plus réaliste de la surface, la prise en compte explicite du solvant (de l'eau) est nécessaire pour obtenir une description plus fidèle de la réalité expérimentale. Des calculs de dynamique moléculaire ou des méthodes utilisant les champs de force réactifs pourraient améliorer la compréhension de la réactivité des surfaces, en particulier, la compétition entre l'adsorption de l'eau ou de l'oxygène dissout et les chlorures sur des surfaces avec défauts ou en présence de la monocouche d'acide carboxylique. La désorption de molécules organiques dans la couche auto-assemblée, et la diffusion de chlorures à travers la couche organique pourrait être étudiée. De plus, nous avons vu que la monocouche ne possède qu'un faible pouvoir inhibiteur, une perspective d'amélioration de l'efficacité inhibitrice consiste à fonctionnaliser la molécule organique. Il serait alors intéressant d'étudier différentes fonctions queues afin de déterminer

lesquelles confèrent le plus grand pouvoir inhibiteur. Enfin, la prise en compte d'une interface  $\text{Al}_2\text{Cu}$ /oxyde présentant une marche à l'interface permettrait de diminuer les contraintes dans l'oxyde et préciser les tendances observées.

Expérimentalement, il aurait également été intéressant de suivre la cinétique d'adsorption de l'acide carboxylique sur les surfaces, ce suivi peut être effectué par XPS en immergeant pour différents temps les surfaces dans des solutions contenant les inhibiteurs. De plus, même si la monocouche n'inhibe pas complètement l'entrée des chlorures dans l'oxyde/hydroxyde d'aluminium, elle pourrait ralentir leur pénétration (les mesures électrochimiques ayant montré l'impact de la monocouche sur le domaine passif). Une comparaison des résultats pour différents temps d'immersion dans NaCl, d'échantillons traités et non traités, pourrait nous renseigner sur les éventuelles différences de vitesse de pénétration des ions chlorures.

Finalement, l'ensemble de la démarche employée dans ce travail pourra être appliqué à d'autres inhibiteurs de corrosion et/ou d'autres surfaces afin de proposer des molécules permettant d'optimiser la protection des surfaces métalliques.

# Références bibliographiques

- (1) Landolt, D. Corrosion et chimie de surfaces des métaux; PPUR presses polytechniques, 1997.
- (2) Vargel, C. Corrosion of Aluminium, 1st ed.; Elsevier: Amsterdam ; Boston, 2004.
- (3) Jadhav, S. A. Self-Assembled Monolayers (SAMs) of Carboxylic Acids: An Overview. *Cent. Eur. J. Chem.* **2011**, 9 (3), 369–378.
- (4) Ulman, A. Formation and Structure of Self-Assembled Monolayers. *Chem. Rev.* **1996**, 96 (4), 1533–1554.
- (5) Benali, A.; Lacaze-Dufaure, C.; Morillo, J. Density Functional Study of Copper Segregation in Aluminum. *Surf. Sci.* **2011**, 605 (3–4), 341–350.
- (6) Héroult, P. Procédé Électrolytique Pour La Préparation de l'aluminium. 175711, April 23, 1886.
- (7) Kelly, T. D.; Matos, G. R.; comps. U.S. Geological Survey, 2014, Aluminum Statistics; Historical statistics for mineral and material commodities in the United States (2017 version): U.S. Geological Survey Data Series 140; 2017; p 4.
- (8) Richardson, T. J. A.; Cottis, B. R. A.; Lindsay, R.; Lyon, S.; Scantlebury, D. J. D.; Stott, H.; Graham, M. *Shreir's Corrosion.*; Elsevier Science: Burlington, 2009.
- (9) Idrac, J. COMPORTEMENT ÉLECTROCHIMIQUE D'ALLIAGES MODÈLES BINAIRES ALUMINIUM-CUIVRE, INSA de Lyon, 2005.
- (10) Strohmeier, B. R. An ESCA Method for Determining the Oxide Thickness on Aluminum Alloys. *Surf. Interface Anal.* **1990**, 15 (1), 51–56.
- (11) Marcus, P.; Hinnen, C.; Olefjord, I. Determination of Attenuation Lengths of Photoelectrons in Aluminium and Aluminium Oxide by Angle-Dependent x-Ray Photoelectron Spectroscopy. *Surf. Interface Anal.* **1993**, 20 (11), 923–929.
- (12) McCafferty, E.; Wightman, J. P. Determination of the Concentration of Surface Hydroxyl Groups on Metal Oxide Films by a Quantitative XPS Method. *Surf. Interface Anal.* **1998**, 26 (8), 549–564.
- (13) Hart, R. K. The Formation of Films on Aluminium Immersed in Water. *Trans. Faraday Soc.* **1957**, 53 (0), 1020–1027.
- (14) Corrosion Mechanisms in Theory and Practice, 3rd ed.; Marcus, P., Ed.; Corrosion technology; CRC Press: Boca Raton, 2012.
- (15) Pourbaix, M. *Atlas d'équilibres électrochimiques à 25°C.*; Gauthier-Villars: Paris, France, 1963.
- (16) Muster, T. H.; Hughes, A. E.; Thompson, G. E. Copper Distributions in Aluminum Alloys; Nova Science Publishers: New York, 2009.
- (17) Marcus, P.; Maurice, V.; Strehblow, H.-H. Localized Corrosion (Pitting): A Model of Passivity Breakdown Including the Role of the Oxide Layer Nanostructure. *Corros. Sci.* **2008**, 50 (9), 2698–2704.
- (18) Pride, S. T. Metastable Pitting of Aluminum and Criteria for the Transition to Stable Pit Growth. *J. Electrochem. Soc.* **1994**, 141 (11), 3028.
- (19) Szklarska-Smialowska, Z. Pitting Corrosion of Aluminum. *Corros. Sci.* **1999**, 41 (9), 1743–1767.
- (20) Frankel, G. S. Pitting Corrosion of Metals. *J. Electrochem. Soc.* **1998**, 145 (6), 2186.
- (21) McCafferty, E. Sequence of Steps in the Pitting of Aluminum by Chloride Ions. *Corros. Sci.* **2003**, 45 (7), 1421–1438.

- (22) Yu, S. Y.; O'Grady, W. E.; Ramaker, D. E.; Natishan, P. M. Chloride Ingress into Aluminum Prior to Pitting Corrosion An Investigation by XANES and XPS. *J. Electrochem. Soc.* **2000**, 147 (8), 2952–2958.
- (23) McCafferty, E. *Introduction to Corrosion Science*; Springer: New York, NY, 2010.
- (24) Vargel, C. *Corrosion de l'aluminium*; Dunod: Paris, 1999.
- (25) Béranger, G.; Mazille, H. *Corrosion des métaux et alliages: mécanismes et phénomènes*; Hermès Science Publications: Paris, 2002.
- (26) Scamans, G.; Birbilis, N.; Buchheit, R. *Corrosion of Aluminum and Its Alloys*; Tony Richardson: Netherland, 2010.
- (27) McCafferty, E. A Competitive Adsorption Model for the Inhibition of Crevice Corrosion and Pitting. *J. Electrochem. Soc.* **1990**, 137 (12), 3731.
- (28) Badawy, W. A.; Al-Kharafi, F. M.; El-Azab, A. S. Electrochemical Behaviour and Corrosion Inhibition of Al, Al-6061 and Al–Cu in Neutral Aqueous Solutions. *Corros. Sci.* **1999**, 41 (4), 709–727.
- (29) Twite, R. L.; Bierwagen, G. P. Review of Alternatives to Chromate for Corrosion Protection of Aluminum Aerospace Alloys. *Prog. Org. Coat.* **1998**, 33 (2), 91–100.
- (30) Breslin, C. B.; Treacy, G.; Carroll, W. M. Studies on the Passivation of Aluminium in Chromate and Molybdate Solutions. *Corros. Sci.* **1994**, 36 (7), 1143–1154.
- (31) Badawy, W. A.; Al-Kharafi, F. M. The Inhibition of the Corrosion of Al, Al-6061 and Al-Cu in Chloride Free Aqueous Media: I. Passivation in Acid Solutions. *Corros. Sci.* **1997**, 39 (4), 681–700.
- (32) Guan, H.; Buchheit, R. G. Corrosion Protection of Aluminum Alloy 2024-T3 by Vanadate Conversion Coatings. *CORROSION* **2004**, 60 (3), 284–296.
- (33) Ribeiro, T. «Green coating» à l'échelle atomique: étude théorique et expérimentale de l'adsorption d'inhibiteurs de corrosion respectueux de l'environnement sur surfaces d'aluminium. Thèse de doctorat, Université Pierre et Marie Curie: Paris, France, 2013.
- (34) Hauffman, T.; van Ingelgem, Y.; Breugelmans, T.; Tourwé, E.; Terryn, H.; Hubin, A. Dynamic, in Situ Study of Self-Assembling Organic Phosphonic Acid Monolayers from Ethanolic Solutions on Aluminium Oxides by Means of Odd Random Phase Multisine Electrochemical Impedance Spectroscopy. *Electrochimica Acta* **2013**, 106, 342–350.
- (35) Qu, J.; Chen, G.; Wang, H.; Nie, D. Effect of Water Content on Corrosion Inhibition Behavior of Self-Assembled TDPA on Aluminum Alloy Surface. *Trans. Nonferrous Met. Soc. China* **2013**, 23 (10), 3137–3144.
- (36) Mercier, D.; Rouchaud, J.-C.; Barthés-Labrousse, M.-G. Interaction of Amines with Native Aluminium Oxide Layers in Non-Aqueous Environment: Application to the Understanding of the Formation of Epoxy-Amine/Metal Interphases. *Appl. Surf. Sci.* **2008**, 254 (20), 6495–6503.
- (37) Schnieders, H.; Ozcan, O.; Grundmeier, G. Self-Localization of Mixed Organophosphonic Acid and Organothioliol Monolayers on Patterned Al–Cu Substrates. *Appl. Surf. Sci.* **2013**, 287, 397–403.
- (38) Allara, D. L.; Nuzzo, R. G. Spontaneously Organized Molecular Assemblies. 1. Formation, Dynamics, and Physical Properties of n-Alkanoic Acids Adsorbed from Solution on an Oxidized Aluminum Surface. *Langmuir* **1985**, 1 (1), 45–52.
- (39) Borck, Ø.; Hyldgaard, P.; Schröder, E. Adsorption of Methylamine on  $\alpha - \text{Al}_2\text{O}_3$  (0001) and  $\alpha - \text{Cr}_2\text{O}_3$  (0001) : Density Functional Theory. *Phys. Rev. B* **2007**, 75 (3).
- (40) Chakarova-Käck, S. D.; Borck, Ø.; Schröder, E.; Lundqvist, B. I. Adsorption of Phenol on Graphite(0001) and  $\alpha - \text{Al}_2\text{O}_3$  (0001) : Nature of van Der Waals Bonds from First-Principles Calculations. *Phys. Rev. B* **2006**, 74 (15).

- (41) Motta, A.; Gaigeot, M.-P.; Costa, D. AIMD Evidence of Inner Sphere Adsorption of Glycine on a Stepped (101) Boehmite AlOOH Surface. *J. Phys. Chem. C* **2012**, 116 (44), 23418–23427.
- (42) Arrouvel, C.; Diawara, B.; Costa, D.; Marcus, P. DFT Periodic Study of the Adsorption of Glycine on the Anhydrous and Hydroxylated (0001) Surfaces of  $\alpha$ -Alumina. *J. Phys. Chem. C* **2007**, 111 (49), 18164–18173.
- (43) Borck, Ø.; Schröder, E. First-Principles Study of the Adsorption of Methanol at the  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (0001) Surface. *J. Phys. Condens. Matter* **2006**, 18 (1), 1–12.
- (44) Zhou, S.-Q.; Ju, X.-H.; Zhao, F.-Q.; Xu, S.-Y. Periodic DFT Study of Adsorption of Nitroamine Molecule on  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(001) Surface. *Appl. Surf. Sci.* **2012**, 258 (19), 7334–7342.
- (45) Kovačević, N.; Kokalj, A. Chemistry of the Interaction between Azole Type Corrosion Inhibitor Molecules and Metal Surfaces. *Mater. Chem. Phys.* **2012**, 137 (1), 331–339.
- (46) Kovačević, N.; Kokalj, A. DFT Study of Interaction of Azoles with Cu(111) and Al(111) Surfaces: Role of Azole Nitrogen Atoms and Dipole–Dipole Interactions. *J. Phys. Chem. C* **2011**, 115 (49), 24189–24197.
- (47) Li, X.; Deng, S.; Xie, X. Experimental and Theoretical Study on Corrosion Inhibition of Oxime Compounds for Aluminium in HCl Solution. *Corros. Sci.* **2014**, 81, 162–175.
- (48) Xiao-Ci, Y.; Hong, Z.; Ming-Dao, L.; Hong-Xuan, R.; Lu-An, Y. Quantum Chemical Study of the Inhibition Properties of Pyridine and Its Derivatives at an Aluminum Surface. *Corros. Sci.* **2000**, 42 (4), 645–653.
- (49) Chiter, F.; Lacaze-Dufaure, C.; Tang, H.; Pébère, N. DFT Studies of the Bonding Mechanism of 8-Hydroxyquinoline and Derivatives on the (111) Aluminum Surface. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2015**, 17 (34), 22243–22258.
- (50) Yoon, T. H.; Johnson, S. B.; Musgrave, C. B.; Brown, G. E. Adsorption of Organic Matter at Mineral/Water Interfaces: I. ATR-FTIR Spectroscopic and Quantum Chemical Study of Oxalate Adsorbed at Boehmite/Water and Corundum/Water Interfaces. *Geochim. Cosmochim. Acta* **2004**, 68 (22), 4505–4518.
- (51) Yoon, T. H.; Johnson, S. B.; Brown, G. E. Adsorption of Organic Matter at Mineral/Water Interfaces. IV. Adsorption of Humic Substances at Boehmite/Water Interfaces and Impact on Boehmite Dissolution. *Langmuir* **2005**, 21 (11), 5002–5012.
- (52) Cheng, Z.; Lai, H.; Du, Y.; Hou, R.; Li, C.; Zhang, N.; Sun, K. Assembling Mixed Carboxylic Acid Molecules on Hierarchical Structured Aluminum Substrates for the Fabrication of Superoleophobic Surfaces with Controlled Oil Adhesion. *ChemPlusChem* **2015**, 80 (1), 151–157.
- (53) Thomas, J. E.; Kelley, M. J. Interaction of Mineral Surfaces with Simple Organic Molecules by Diffuse Reflectance IR Spectroscopy (DRIFT). *J. Colloid Interface Sci.* **2008**, 322 (2), 516–526.
- (54) Das, M. R.; Mahiuddin, S. Kinetics and Adsorption Behaviour of Benzoate and Phthalate at the  $\alpha$ -Alumina–water Interface: Influence of Functionality. *Colloids Surf. Physicochem. Eng. Asp.* **2005**, 264 (1–3), 90–100.
- (55) Moreau, P.; Colette-Maatouk, S.; Gareil, P.; Reiller, P. E. Modelling of the Adsorption of Phenolic Acids onto  $\alpha,\Gamma$ -alumina Particles. *Colloids Surf. Physicochem. Eng. Asp.* **2013**, 435, 97–108.
- (56) Barron, A. R. The Interaction of Carboxylic Acids with Aluminium Oxides: Journeying from a Basic Understanding of Alumina Nanoparticles to Water Treatment for Industrial and Humanitarian Applications. *Dalton Trans.* **2014**, 43 (22), 8127.

- (57) Hefter, G. T.; North, N. A.; Tan, S. H. Organic Corrosion Inhibitors in Neutral Solutions; Part 1 — Inhibition of Steel, Copper, and Aluminum by Straight Chain Carboxylates. *CORROSION* **1997**, 53 (8), 657–667.
- (58) Boisier, G.; Portail, N.; Pébère, N. Corrosion Inhibition of 2024 Aluminium Alloy by Sodium Decanoate. *Electrochimica Acta* **2010**, 55 (21), 6182–6189.
- (59) Boisier, G.; Lamure, A.; Pébère, N.; Portail, N.; Villatte, M. Corrosion Protection of AA2024 Sealed Anodic Layers Using the Hydrophobic Properties of Carboxylic Acids. *Surf. Coat. Technol.* **2009**, 203 (22), 3420–3426.
- (60) Yin, Y.; Liu, T.; Chen, S.; Liu, T.; Cheng, S. Structure Stability and Corrosion Inhibition of Super-Hydrophobic Film on Aluminum in Seawater. *Appl. Surf. Sci.* **2008**, 255 (5), 2978–2984.
- (61) van den Brand, J.; Van Gils, S.; Beentjes, P. C. J.; Terryn, H.; de Wit, J. H. W. Ageing of Aluminium Oxide Surfaces and Their Subsequent Reactivity towards Bonding with Organic Functional Groups. *Appl. Surf. Sci.* **2004**, 235 (4), 465–474.
- (62) van den Brand, J.; Blajiev, O.; Beentjes, P. C. J.; Terryn, H.; de Wit, J. H. W. Interaction of Anhydride and Carboxylic Acid Compounds with Aluminum Oxide Surfaces Studied Using Infrared Reflection Absorption Spectroscopy. *Langmuir* **2004**, 20 (15), 6308–6317.
- (63) Lim, M. S.; Feng, K.; Chen, X.; Wu, N.; Raman, A.; Nightingale, J.; Gawalt, E. S.; Korakakis, D.; Hornak, L. A.; Timperman, A. T. Adsorption and Desorption of Stearic Acid Self-Assembled Monolayers on Aluminum Oxide. *Langmuir* **2007**, 23 (5), 2444–2452.
- (64) Thompson, W. R.; Pemberton, J. E. Characterization of Octadecylsilane and Stearic Acid Layers on Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Surfaces by Raman Spectroscopy. *Langmuir* **1995**, 11 (5), 1720–1725.
- (65) Schrödinger, E. Quantisierung als Eigenwertproblem. *Ann. Phys.* **1926**, 384 (4), 361–376.
- (66) Born, M.; Oppenheimer, R. Zur Quantentheorie der Molekeln. *Ann. Phys.* **1927**, 389 (20), 457–484.
- (67) Hartree, D. R. The Wave Mechanics of an Atom with a Non-Coulomb Central Field. Part I. Theory and Methods. *Math. Proc. Camb. Philos. Soc.* **1928**, 24 (01), 89.
- (68) Hartree, D. R. The Wave Mechanics of an Atom with a Non-Coulomb Central Field. Part II. Some Results and Discussion. *Math. Proc. Camb. Philos. Soc.* **1928**, 24 (01), 111.
- (69) Fock, V. Näherungsmethode zur Lösung des quantenmechanischen Mehrkörperproblems. *Z. Für Phys.* **1930**, 61 (1–2), 126–148.
- (70) Fock, V. “Selfconsistent field” mit Austausch für Natrium. *Z. Für Phys.* **1930**, 62 (11–12), 795–805.
- (71) Slater, J. C. The Theory of Complex Spectra. *Phys. Rev.* **1929**, 34 (10), 1293–1322.
- (72) Roothaan, C. C. J. New Developments in Molecular Orbital Theory. *Rev. Mod. Phys.* **1951**, 23 (2), 69–89.
- (73) Hall, G. G.; Lennard-Jones, J. The Molecular Orbital Theory of Chemical Valency. III. Properties of Molecular Orbitals. *Proc. R. Soc. Math. Phys. Eng. Sci.* **1950**, 202 (1069), 155–165.
- (74) Lennard-Jones, J. E. The Electronic Structure of Some Diatomic Molecules. *Trans. Faraday Soc.* **1929**, 25, 668.
- (75) Thomas, L. H. The Calculation of Atomic Fields. *Math. Proc. Camb. Philos. Soc.* **1927**, 23 (05), 542.
- (76) Fermi, E. Un Metodo Statistico per La Determinazione Di Alcune Priorieta Dell’atome. *Rend Accad Naz Lincei* **1927**, 6 (602–607), 32.

- (77) Hohenberg, P.; Kohn, W. Inhomogeneous Electron Gas. *Phys. Rev.* **1964**, 136 (3B), B864–B871.
- (78) Kohn, W.; Sham, L. J. Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects. *Phys. Rev.* **1965**, 140 (4A), A1133–A1138.
- (79) Pauli, W. Über den Zusammenhang des Abschlusses der Elektronengruppen im Atom mit der Komplexstruktur der Spektren. *Z. Für Phys.* **1925**, 31 (1), 765–783.
- (80) Ceperley, D. M.; Alder, B. J. Ground State of the Electron Gas by a Stochastic Method. *Phys. Rev. Lett.* **1980**, 45 (7), 566–569.
- (81) Perdew, J. P.; Zunger, A. Self-Interaction Correction to Density-Functional Approximations for Many-Electron Systems. *Phys. Rev. B* **1981**, 23 (10), 5048–5079.
- (82) Becke, A. D. Density-Functional Exchange-Energy Approximation with Correct Asymptotic Behavior. *Phys. Rev. A* **1988**, 38 (6), 3098–3100.
- (83) Lee, C.; Yang, W.; Parr, R. G. Development of the Colle-Salvetti Correlation-Energy Formula into a Functional of the Electron Density. *Phys. Rev. B* **1988**, 37 (2), 785–789.
- (84) Perdew, J. P.; Wang, Y. Accurate and Simple Analytic Representation of the Electron-Gas Correlation Energy. *Phys. Rev. B* **1992**, 45 (23), 13244–13249.
- (85) Perdew, J. P.; Burke, K.; Ernzerhof, M. Generalized Gradient Approximation Made Simple. *Phys. Rev. Lett.* **1996**, 77 (18), 3865–3868.
- (86) Perdew, J. P.; Chevary, J. A.; Vosko, S. H.; Jackson, K. A.; Pederson, M. R.; Singh, D. J.; Fiolhais, C. Atoms, Molecules, Solids, and Surfaces: Applications of the Generalized Gradient Approximation for Exchange and Correlation. *Phys. Rev. B* **1992**, 46 (11), 6671–6687.
- (87) Grimme, S. Semiempirical GGA-Type Density Functional Constructed with a Long-Range Dispersion Correction. *J. Comput. Chem.* **2006**, 27 (15), 1787–1799.
- (88) Ehrlich, S.; Moellmann, J.; Reckien, W.; Bredow, T.; Grimme, S. System-Dependent Dispersion Coefficients for the DFT-D3 Treatment of Adsorption Processes on Ionic Surfaces. *ChemPhysChem* **2011**, 12 (17), 3414–3420.
- (89) Ruiz, V. G.; Liu, W.; Zojer, E.; Scheffler, M.; Tkatchenko, A. Density-Functional Theory with Screened van Der Waals Interactions for the Modeling of Hybrid Inorganic-Organic Systems. *Phys. Rev. Lett.* **2012**, 108 (14).
- (90) Tkatchenko, A.; Scheffler, M. Accurate Molecular Van Der Waals Interactions from Ground-State Electron Density and Free-Atom Reference Data. *Phys. Rev. Lett.* **2009**, 102 (7).
- (91) Rydberg, H.; Dion, M.; Jacobson, N.; Schröder, E.; Hyldgaard, P.; Simak, S. I.; Langreth, D. C.; Lundqvist, B. I. Van Der Waals Density Functional for Layered Structures. *Phys. Rev. Lett.* **2003**, 91 (12).
- (92) Dion, M.; Rydberg, H.; Schröder, E.; Langreth, D. C.; Lundqvist, B. I. Van Der Waals Density Functional for General Geometries. *Phys. Rev. Lett.* **2004**, 92 (24).
- (93) Hellmann, H. A New Approximation Method in the Problem of Many Electrons. *J. Chem. Phys.* **1935**, 3 (1), 61–61.
- (94) Blöchl, P. E. Projector Augmented-Wave Method. *Phys. Rev. B* **1994**, 50 (24), 17953–17979.
- (95) Kresse, G.; Joubert, D. From Ultrasoft Pseudopotentials to the Projector Augmented-Wave Method. *Phys. Rev. B* **1999**, 59 (3), 1758–1775.
- (96) Kresse, G.; Hafner, J. Ab Initio Molecular-Dynamics Simulation of the Liquid-Metal Amorphous-Semiconductor Transition in Germanium. *Phys. Rev. B* **1994**, 49 (20), 14251–14269.

- (97) Kresse, G.; Furthmüller, J. Efficiency of Ab-Initio Total Energy Calculations for Metals and Semiconductors Using a Plane-Wave Basis Set. *Comput. Mater. Sci.* **1996**, 6 (1), 15–50.
- (98) Kresse, G.; Furthmüller, J. Efficient Iterative Schemes for Ab Initio Total-Energy Calculations Using a Plane-Wave Basis Set. *Phys. Rev. B* **1996**, 54 (16), 11169–11186.
- (99) Perdew, J. P.; Chevary, J. A.; Vosko, S. H.; Jackson, K. A.; Pederson, M. R.; Singh, D. J.; Fiolhais, C. Atoms, Molecules, Solids, and Surfaces: Applications of the Generalized Gradient Approximation for Exchange and Correlation. *Phys. Rev. B* **1992**, 46 (11), 6671–6687.
- (100) Perdew, J. P.; Burke, K.; Ernzerhof, M. Generalized Gradient Approximation Made Simple. *Phys. Rev. Lett.* **1996**, 77 (18), 3865–3868.
- (101) Monkhorst, H. J.; Pack, J. D. Special Points for Brillouin-Zone Integrations. *Phys. Rev. B* **1976**, 13 (12), 5188–5192.
- (102) Methfessel, M.; Paxton, A. T. High-Precision Sampling for Brillouin-Zone Integration in Metals. *Phys. Rev. B* **1989**, 40 (6), 3616–3621.
- (103) Feynman, R. P. Forces in Molecules. *Phys. Rev.* **1939**, 56 (4), 340–343.
- (104) Verlet, L. Computer “Experiments” on Classical Fluids. I. Thermodynamical Properties of Lennard-Jones Molecules. *Phys. Rev.* **1967**, 159 (1), 98–103.
- (105) Verlet, L. Computer “Experiments” on Classical Fluids. II. Equilibrium Correlation Functions. *Phys. Rev.* **1968**, 165 (1), 201–214.
- (106) Strehblow, H.; Marcus, P. X-Ray Photoelectron Spectroscopy in Corrosion Research. In *Analytical methods in corrosion science and technology*; CRC Press, 2006; Vol. 22, pp 1–38.
- (107) Ely, M. Conversion chimique des surfaces d’alliages d’aluminium sans chrome hexavalent. Thèse de doctorat, Université Pierre et Marie Curie: Paris, France, 2016.
- (108) XPS,AES,UPS and ESCA, laSurface.com <http://www.lasurface.com/xps/imfp.php> (accessed Feb 5, 2017).
- (109) Feldman, L. C.; Mayer, J. W. *Fundamentals of Surface and Thin Film Analysis*; North-Holland: New York, 1986.
- (110) *Surface Analysis – The Principal Techniques*; Vickerman, J. C., Gilmore, I. S., Eds.; John Wiley & Sons, Ltd: Chichester, UK, 2009.
- (111) Voyshnis, S. Oxidation of a Nickel-Based Alloy Used in Pressurized Water Reactors, an Approach Experimental and Modelisation. Theses, Université Pierre et Marie Curie - Paris VI, 2016.
- (112) Mirhashemihaghighi, S. Nanometre-Thick Alumina Coatings Deposited by ALD on Metals : A Comparative Electrochemical and Surface Analysis Study of Corrosion Properties. Theses, Université Pierre et Marie Curie - Paris VI, 2015.
- (113) Seyeux, A.; Frankel, G. S.; Missert, N.; Unocic, K. A.; Klein, L. H.; Galtayries, A.; Marcus, P. ToF-SIMS Imaging Study of the Early Stages of Corrosion in Al-Cu Thin Films. *J. Electrochem. Soc.* **2011**, 158 (6), C165.
- (114) Fearn, S. *An Introduction to Time-of-Flight Secondary Ion Mass Spectrometry (ToF-SIMS) and Its Application to Materials Science*; 2053-2571; Morgan & Claypool Publishers, 2015.
- (115) *Metals Handbook*, 9th ed.; ASM Handbook Committee, ASM International, Eds.; American Society for Metals: Metals Park, Ohio, 1978.
- (116) *CRC Handbook of Chemistry and Physics: A Ready-Reference Book of Chemical and Physical Data*, 90. ed., 2009-2010.; Lide, D. R., Chemical Rubber Company, Eds.; CRC Press: Boca Raton, FL., 2009.

- (117) Baillon, J.-P.; Dorlot, J.-M. *Des matériaux*; Presses internationales Polytechnique: Montréal, 2000.
- (118) Khein, A.; Singh, D. J.; Umrigar, C. J. All-Electron Study of Gradient Corrections to the Local-Density Functional in Metallic Systems. *Phys. Rev. B* **1995**, 51 (7), 4105–4109.
- (119) Kittel, C. *Introduction to Solid State Physics*, 6th ed.; Wiley: New York, 1986.
- (120) Ashby, M. F.; Jones, D. R. H. *Matériaux*; Dunod: Paris, 2008.
- (121) Costa, D.; Ribeiro, T.; Mercuri, F.; Pacchioni, G.; Marcus, P. Atomistic Modeling of Corrosion Resistance: A First Principles Study of O<sub>2</sub> Reduction on the Al(111) Surface Covered with a Thin Hydroxylated Alumina Film. *Adv. Mater. Interfaces* **2014**, 1 (3), 1300072.
- (122) Fuchs, M.; Bockstedte, M.; Pehlke, E.; Scheffler, M. Pseudopotential Study of Binding Properties of Solids within Generalized Gradient Approximations: The Role of Core-Valence Exchange Correlation. *Phys. Rev. B* **1998**, 57 (4), 2134–2145.
- (123) Da Silva, J. L. F.; Stampfl, C.; Scheffler, M. Converged Properties of Clean Metal Surfaces by All-Electron First-Principles Calculations. *Surf. Sci.* **2006**, 600 (3), 703–715.
- (124) Da Silva, J. L. F. All-Electron First-Principles Calculations of Clean Surface Properties of Low-Miller-Index Al Surfaces. *Phys. Rev. B* **2005**, 71 (19), 195416.
- (125) Fuchs, M.; Da Silva, J. L. F.; Stampfl, C.; Neugebauer, J.; Scheffler, M. Cohesive Properties of Group-III Nitrides: A Comparative Study of All-Electron and Pseudopotential Calculations Using the Generalized Gradient Approximation. *Phys. Rev. B* **2002**, 65 (24), 245212.
- (126) Grimme, S. Semiempirical GGA-Type Density Functional Constructed with a Long-Range Dispersion Correction. *J. Comput. Chem.* **2006**, 27 (15), 1787–1799.
- (127) Peljhan, S.; Koller, J.; Kokalj, A. The Effect of Surface Geometry of Copper on Adsorption of Benzotriazole and Cl. Part I. *J. Phys. Chem. C* **2014**, 118 (2), 933–943.
- (128) Ribeiro, T.; Motta, A.; Marcus, P.; Gaigeot, M.-P.; Lopez, X.; Costa, D. Formation of the OOH Radical at Steps of the Boehmite Surface and Its Inhibition by Gallic Acid: A Theoretical Study Including DFT-Based Dynamics. *J. Inorg. Biochem.* **2013**, 128, 164–173.
- (129) Boettger, J. C. Nonconvergence of Surface Energies Obtained from Thin-Film Calculations. *Phys. Rev. B* **1994**, 49 (23), 16798–16800.
- (130) Fiorentini, V.; Methfessel, M. Extracting Convergent Surface Formation Energies from Slab Calculations. *J. Phys. Condens. Matter* **1998**, 10 (4), 895–895.
- (131) Boettger, J. C.; Smith, J. R.; Birkenheuer, U.; Rösch, N.; Trickey, S. B.; Sabin, J. R.; Apell, S. P. Extracting Convergent Surface Formation Energies from Slab Calculations. *J. Phys. Condens. Matter* **1998**, 10 (4), 893–894.
- (132) *Magnetism of Surfaces, Interfaces, and Nanoscale Materials*; Camley, R. E., Celinski, Z., Stamps, R. L., Maradudin, A. A. M., Eds.; Handbook of surface science; Elsevier: Amsterdam Boston Heidelberg London New York Oxford Paris San Diego San Francisco Singapore Sydney Tokyo, 2016.
- (133) Silva, J. L. F. D.; Stampfl, C.; Scheffler, M. Adsorption of Xe Atoms on Metal Surfaces: New Insights from First-Principles Calculations. *Phys. Rev. Lett.* **2003**, 90 (6).
- (134) Tyson, W. R.; Miller, W. A. Surface Free Energies of Solid Metals: Estimation from Liquid Surface Tension Measurements. *Surf. Sci.* **1977**, 62 (1), 267–276.
- (135) *Cohesion in Metals: Transition Metal Alloys*, 2., print.; Boer, F. R. de, Ed.; Cohesion and structure; North Holland: Amsterdam, 1988.

- (136) Zeppenfeld, P. Noble Gases on Metals and Semiconductors. In Adsorbed Layers on Surfaces. Part 1: Adsorption on Surfaces and Surface Diffusion of Adsorbates; Bonzel, A. P., Ed.; Springer-Verlag: Berlin/Heidelberg, 2001; Vol. 42A1, pp 67–74.
- (137) Noonan, J. R. Confirmation of an Exception to the “General Rule” of Surface Relaxations. *J. Vac. Sci. Technol. Vac. Surf. Films* **1990**, 8 (3), 2671.
- (138) Zhou, W.; Liu, L.; Li, B.; Song, Q.; Wu, P. Structural, Elastic, and Electronic Properties of Al-Cu Intermetallics from First-Principles Calculations. *J. Electron. Mater.* **2009**, 38 (2), 356–364.
- (139) Hang, C. J.; Wang, C. Q.; Mayer, M.; Tian, Y. H.; Zhou, Y.; Wang, H. H. Growth Behavior of Cu/Al Intermetallic Compounds and Cracks in Copper Ball Bonds during Isothermal Aging. *Microelectron. Reliab.* **2008**, 48 (3), 416–424.
- (140) Hume-Rothery, W.; Coles, B. R. Atomic Theory for Students of Metallurgy, 1st ed.; Monograph and report series; London : Institute of Metals, 1946.
- (141) BRADLEY, A. t; Jones, P. An X-Ray Investigation of the Copper-Aluminium Alloys. *J Inst Met* **1933**, 51 (1), 131–157.
- (142) Hoshino, T.; Fujima, N.; Asato, M.; Tamura, R. Medium-Ranged Interactions of Transition-Metal (3d and 4d) Impurity Pairs in Al and Atomic Structures of Al-Rich Al–transition-Metal Alloys. *J. Alloys Compd.* **2007**, 434–435, 572–576.
- (143) Guinier, A.; Preston, G. D. Structure of Age-Hardened Aluminium-Copper Alloys. *Nature* **1938**, 142 (55), 569–570.
- (144) Guinier, A. Heterogeneities in Solid Solutions. In *Solid State Physics*; Turnbull, F. S. and D., Ed.; Academic Press, 1959; Vol. 9, pp 293–398.
- (145) Cohen, J. B. The Internal Structure of Guinier-Preston Zones in Alloys. In *Solid State Physics*; Turnbull, H. E. and D., Ed.; Academic Press, 1986; Vol. 39, pp 131–206.
- (146) Gerold, V. On the Structures of Guinier-Preston Zones in AlCu Alloys Introductory Paper. *Scr. Metall.* **1988**, 22 (7), 927–932.
- (147) Konno, T. J.; Hiraga, K.; Kawasaki, M. Guinier-Preston (GP) Zone Revisited: Atomic Level Observation by HAADF-TEM Technique. *Scr. Mater.* **2001**, 44 (8–9), 2303–2307.
- (148) ASM Handbook Volume 3: Alloy Phase Diagrams, 10th editon.; Okamoto, H., Schlesinger, M. E., Mueller, E. M., Eds.; ASM International: Materials Park, Ohio, 2016.
- (149) Binary Alloy Phase Diagrams, 2nd ed.; Massalski, T. B., Okamoto, H., Subramanian, P. R., Kacprzak, L., Eds.; ASM International: Materials Park, Ohio, 1990.
- (150) Braunovic, M.; Alexandrov, N. Intermetallic Compounds at Aluminum-to-Copper Electrical Interfaces: Effect of Temperature and Electric Current. *IEEE Trans. Compon. Packag. Manuf. Technol. Part A* **1994**, 17 (1), 78–85.
- (151) Lee, M. J. G.; Gensch, M.; Shkrebtii, A. I.; Herrmann, T.; Richter, W.; Esser, N.; Hofmann, P. Surface States and Resonances on Al(110): Ultraviolet Photoemission Spectroscopy and  $\text{ab Initio}$  Calculations. *Phys. Rev. B* **2005**, 72 (8), 085408.
- (152) Vaithyanathan, V.; Wolverton, C.; Chen, L. Q. Multiscale Modeling of Precipitate Microstructure Evolution. *Phys. Rev. Lett.* **2002**, 88 (12), 125503.
- (153) Vaithyanathan, V.; Wolverton, C.; Chen, L. Q. Multiscale Modeling of  $\Theta'$  Precipitation in Al–Cu Binary Alloys. *Acta Mater.* **2004**, 52 (10), 2973–2987.
- (154) Wolverton, C.; Ozoliņš, V. First-Principles Aluminum Database: Energetics of Binary Al Alloys and Compounds. *Phys. Rev. B* **2006**, 73 (14).
- (155) Wolverton, C.; Ozoliņš, V. Entropically Favored Ordering: The Metallurgy of Al<sub>2</sub>Cu Revisited. *Phys. Rev. Lett.* **2001**, 86 (24), 5518–5521.

- (156) Wolverton, C.; Yan, X.-Y.; Vijayaraghavan, R.; Ozolinš, V. Incorporating First-Principles Energetics in Computational Thermodynamics Approaches. *Acta Mater.* **2002**, 50 (9), 2187–2197.
- (157) Ye, M.; Zhang, Y.; Li, L.; Liu, R.; Qiu, M.; Xu, C.; Chen, X. A Periodic Density Functional Theory Calculation: The Structure of Isolated Copper(I) Oxide Species on  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (110) Surface and Its Adsorption Ability toward Thiophene and Benzene. *Appl. Surf. Sci.* **2015**, 346, 165–171.
- (158) Wang, J.; Wolverton, C.; Müller, S.; Liu, Z.-K.; Chen, L.-Q. First-Principles Growth Kinetics and Morphological Evolution of Cu Nanoscale Particles in Al. *Acta Mater.* **2005**, 53 (9), 2759–2764.
- (159) Mohamed, I. F.; Yonenaga, Y.; Lee, S.; Edalati, K.; Horita, Z. Age Hardening and Thermal Stability of Al–Cu Alloy Processed by High-Pressure Torsion. *Mater. Sci. Eng. A* **2015**, 627, 111–118.
- (160) Wang, S. Q.; Schneider, M.; Ye, H. Q.; Gottstein, G. First-Principles Study of the Formation of Guinier–Preston Zones in Al–Cu Alloys. *Scr. Mater.* **2004**, 51 (7), 665–669.
- (161) Domain, C.; Becquart, C. S. Ab Initio Calculations of Defects in Fe and Dilute Fe-Cu Alloys. *Phys. Rev. B* **2001**, 65 (2), 024103.
- (162) Wolverton, C. First-Principles Prediction of Equilibrium Precipitate Shapes in Al-Cu Alloys. *Philos. Mag. Lett.* **1999**, 79 (9), 683–690.
- (163) Korringa, J. On the Calculation of the Energy of a Bloch Wave in a Metal. *Physica* **1947**, 13 (6–7), 392–400.
- (164) Kohn, W.; Rostoker, N. Solution of the Schrodinger Equation in Periodic Lattices with an Application to Metallic Lithium. *Phys. Rev.* **1954**, 94 (5), 1111–1120.
- (165) Polak, M.; Rubinovich, L. The Interplay of Surface Segregation and Atomic Order in Alloys. *Surf. Sci. Rep.* **2000**, 38 (4–5), 127–194.
- (166) Wynblatt, P.; Ku, R. C. Surface Energy and Solute Strain Energy Effects in Surface Segregation. *Surf. Sci.* **1977**, 65 (2), 511–531.
- (167) Tréglia, G.; Legrand, B.; Ducastelle, F.; Saúl, A.; Gallis, C.; Meunier, I.; Mottet, C.; Senhaji, A. Alloy Surfaces: Segregation, Reconstruction and Phase Transitions. *Comput. Mater. Sci.* **1999**, 15 (2), 196–235.
- (168) Friedel, J. Electronic Structure of Primary Solid Solutions in Metals. *Adv. Phys.* **1954**, 3 (12), 446–507.
- (169) Vandenberg, J. M.; Hamm, R. A. An in Situ X-Ray Study of Phase Formation in Cu-Al Thin Film Couples. *Thin Solid Films* **1982**, 97 (4), 313–323.
- (170) Rajan, K.; Wallach, E. R. A Transmission Electron Microscopy Study of Intermetallic Formation in Aluminium-Copper Thin-Film Couples. *J. Cryst. Growth* **1980**, 49 (2), 297–302.
- (171) Campisano, S. U.; Costanzo, E.; Scaccianoce, F.; Cristofolini, R. Growth Kinetics of the  $\theta$  Phase in Al-Cu Thin Film Bilayers. *Thin Solid Films* **1978**, 52 (1), 97–101.
- (172) Hentzell, H. T. G.; Thompson, R. D.; Tu, K. N. Motion of W Marker during Sequential Compound Formation in Bimetallic Al-Cu Thin Films. *Mater. Lett.* **1983**, 2 (2), 81–84.
- (173) Hentzell, H. T. G.; Thompson, R. D.; Tu, K. N. Interdiffusion in Copper–aluminum Thin Film Bilayers. I. Structure and Kinetics of Sequential Compound Formation. *J. Appl. Phys.* **1983**, 54 (12), 6923–6928.
- (174) Jiang, H. G.; Dai, J. Y.; Tong, H. Y.; Ding, B. Z.; Song, Q. H.; Hu, Z. Q. Interfacial Reactions on Annealing Cu/Al Multilayer Thin Films. *J. Appl. Phys.* **1993**, 74 (10), 6165.

- (175) Gershinskii, A. E.; Fomin, B. I.; Cherepov, E. I.; Edelman, F. L. Investigation of Diffusion in the Cu-Al Thin Film System. *Thin Solid Films* **1977**, 42 (3), 269–275.
- (176) Friauf, J. B. THE CRYSTAL STRUCTURES OF TWO INTERMETALLIC COMPOUNDS. *J. Am. Chem. Soc.* **1927**, 49 (12), 3107–3114.
- (177) Chen, C.-Y.; Hwang, W.-S. Effect of Annealing on the Interfacial Structure of Aluminum-Copper Joints. *Mater. Trans.* **2007**, 48 (7), 1938–1947.
- (178) Haidara, F.; Record, M.-C.; Duployer, B.; Mangelinck, D. Investigation of Reactive Phase Formation in the Al–Cu Thin Film Systems. *Surf. Coat. Technol.* **2012**, 206 (19–20), 3851–3856.
- (179) Li, C.; Yang, H.; Ren, Z.; Ren, W.; Wu, Y. Application of Differential Thermal Analysis to Investigation of Magnetic Field Effect on Solidification of Al–Cu Hypereutectic Alloy. *J. Alloys Compd.* **2010**, 505 (1), 108–112.
- (180) Gao, K.; Song, S.; Li, S.; Fu, H. Characterization of Microstructures and Growth Orientation Deviating of Al<sub>2</sub>Cu Phase Dendrite at Different Directional Solidification Rates. *J. Alloys Compd.* **2016**, 660, 73–79.
- (181) Gao, K.; Li, S.; Xu, L.; Fu, H. Effect of Sample Size on Intermetallic Al<sub>2</sub>Cu Microstructure and Orientation Evolution during Directional Solidification. *J. Cryst. Growth* **2014**, 394, 89–96.
- (182) Yilmaz, F.; Elliott, R. Faceting in the Al-CuAl<sub>2</sub> System. *J. Cryst. Growth* **1984**, 66 (2), 465–468.
- (183) Gao, K.; Li, S. M.; Fu, H. Z. Intermetallic Al<sub>2</sub>Cu Orientation and Deviation Angle Measured by the Rotating Directional Test during Directional Solidification. *Adv Mater Lett* **2011**, 2, 368–372.
- (184) Trivedi, R.; Liu, S.; Mazumder, P.; Simsek, E. Microstructure Development in the Directionally Solidified Al–4.0 Wt% Cu Alloy System. *Sci. Technol. Adv. Mater.* **2001**, 2 (1), 309–320.
- (185) Hamar, R.; Lemaignan, C. Facetting Behaviour of Al<sub>2</sub>Cu during Solidification. *J. Cryst. Growth* **1981**, 53 (3), 586–590.
- (186) Loli, L. S.; Gaudry, É.; Fournée, V.; De Weerd, M.-C.; Ledieu, J. Dynamic Structure Mediated by Graphitelike Al Nets on the Al<sub>2</sub>Cu (001) Surface. *Phys. Rev. Lett.* **2012**, 108 (14), 146101.
- (187) Ledieu, J.; Gaudry, É.; Fournée, V. Surfaces of Al-Based Complex Metallic Alloys: Atomic Structure, Thin Film Growth and Reactivity. *Sci. Technol. Adv. Mater.* **2014**, 15 (3), 034802.
- (188) Marín, L.; Nanayakkara, C. E.; Veyan, J.-F.; Warot-Fonrose, B.; Joulie, S.; Estève, A.; Tenailleau, C.; Chabal, Y. J.; Rossi, C. Enhancing the Reactivity of Al/CuO Nanolaminates by Cu Incorporation at the Interfaces. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2015**, 7 (22), 11713–11718.
- (189) Marín, L.; Warot-Fonrose, B.; Estève, A.; Chabal, Y. J.; Alfredo Rodriguez, L.; Rossi, C. Self-Organized Al<sub>2</sub>Cu Nanocrystals at the Interface of Aluminum-Based Reactive Nanolaminates to Lower Reaction Onset Temperature. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2016**, 8 (20), 13104–13113.
- (190) Seyeux, A.; Frankel, G. S.; Missert, N.; Unocic, K. A.; Klein, L. H.; Galtayries, A.; Marcus, P. ToF-SIMS Imaging Study of the Early Stages of Corrosion in Al-Cu Thin Films. *J. Electrochem. Soc.* **2011**, 158 (6), C165–C171.
- (191) Shin, D.; Saal, J. E.; Liu, Z.-K. Thermodynamic Modeling of the Cu–Si System. *Calphad* **2008**, 32 (3), 520–526.
- (192) Murray, J. L. The Aluminium-Copper System. *Int. Met. Rev.* **1985**, 30 (1), 211–234.
- (193) Ansara, I.; Rand, M. H.; Dinsdale, A. T. Al-Mg COST 507 Thermochemical Database for Light Metal Alloys. **1998**.

- (194) Meetsma, A.; De Boer, J. L.; Van Smaalen, S. Refinement of the Crystal Structure of Tetragonal Al<sub>2</sub>Cu. *J. Solid State Chem.* **1989**, 83 (2), 370–372.
- (195) Chen, H.; Yang, L.; Long, J. First-Principles Investigation of the Elastic, Vickers Hardness and Thermodynamic Properties of Al–Cu Intermetallic Compounds. *Superlattices Microstruct.* **2015**, 79, 156–165.
- (196) Grin, Y.; Wagner, F. R.; Armbrüster, M.; Kohout, M.; Leithe-Jasper, A.; Schwarz, U.; Wedig, U.; Georg von Schnering, H. CuAl<sub>2</sub> Revisited: Composition, Crystal Structure, Chemical Bonding, Compressibility and Raman Spectroscopy. *J. Solid State Chem.* **2006**, 179 (6), 1707–1719.
- (197) Yang, C. D.; Li, W.; Zhi, W. Study on Mechanical Behavior and Electronic Structures of Al–Cu Intermetallic Compounds Based on First-Principles Calculations. *Solid State Commun.* **2011**, 151 (18), 1270–1274.
- (198) Behler, J.; Delley, B.; Lorenz, S.; Reuter, K.; Scheffler, M. Dissociation of O<sub>2</sub> at Al(111): The Role of Spin Selection Rules. *Phys. Rev. Lett.* **2005**, 94 (3), 036104.
- (199) Cai, N.; Zhou, G.; Müller, K.; Starr, D. E. Effect of Oxygen Gas Pressure on the Kinetics of Alumina Film Growth during the Oxidation of Al(111) at Room Temperature. *Phys. Rev. B* **2011**, 84 (12), 125445.
- (200) Popova, I.; Zhukov, V.; Yates, J. T. Electrostatic Field Enhancement of Al(111) Oxidation. *Phys. Rev. Lett.* **2002**, 89 (27), 276101.
- (201) Hellman, A.; Razaznejad, B.; Yourdshahyan, Y.; Ternow, H.; Zorić, I.; Lundqvist, B. I. Initial Sticking of O<sub>2</sub> Modeled by Nonadiabatic Charge Transfer. *Surf. Sci.* **2003**, 532–535, 126–131.
- (202) Cai, N.; Zhou, G.; Müller, K.; Starr, D. E. Tuning the Limiting Thickness of a Thin Oxide Layer on Al(111) with Oxygen Gas Pressure. *Phys. Rev. Lett.* **2011**, 107 (3), 035502.
- (203) Jennison, D. R.; Bogicevic, A. Ultrathin Aluminum Oxide Films: Al-Sublattice Structure and the Effect of Substrate on Ad-Metal Adhesion. *Surf. Sci.* **2000**, 464 (2–3), 108–116.
- (204) Siegel, D. J.; Hector, L. G.; Adams, J. B. Adhesion, Atomic Structure, and Bonding at the {Al}(111)/Alpha-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(0001) Interface: A First Principles Study. *Phys. Rev. B* **2002**, 65 (8), 085415.
- (205) Kang, J.; Zhu, J.; Curtis, C.; Blake, D.; Glatzmaier, G.; Kim, Y.-H.; Wei, S.-H. Atomically Abrupt Liquid-Oxide Interface Stabilized by Self-Regulated Interfacial Defects: The Case of Al/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Interfaces. *Phys. Rev. Lett.* **2012**, 108 (22), 226105.
- (206) Vermeersch, M.; Malengreau, F.; Sporcken, R.; Caudano, R. The Aluminium/Sapphire Interface Formation at High Temperature: An AES and LEED Study. *Surf. Sci.* **1995**, 323 (1), 175–187.
- (207) Jeurgens, L. P. H.; Sloof, W. G.; Tichelaar, F. D.; Mittemeijer, E. J. Thermodynamic Stability of Amorphous Oxide Films on Metals: Application to Aluminum Oxide Films on Aluminum Substrates. *Phys. Rev. B* **2000**, 62 (7), 4707–4719.
- (208) Jennison, D. R.; Verdozzi, C.; Schultz, P. A.; Sears, M. P. Ab Initio Structural Predictions for Ultrathin Aluminum Oxide Films on Metallic Substrates. *Phys. Rev. B* **1999**, 59 (24), R15605–R15608.
- (209) Baran, J. D.; Grönbeck, H.; Hellman, A. Mechanism for Limiting Thickness of Thin Oxide Films on Aluminum. *Phys. Rev. Lett.* **2014**, 112 (14).
- (210) Lanthony, C.; Ducéré, J. M.; Rouhani, M. D.; Hemeryck, A.; Estève, A.; Rossi, C. On the Early Stage of Aluminum Oxidation: An Extraction Mechanism via Oxygen Cooperation. *J. Chem. Phys.* **2012**, 137 (9), 094707.
- (211) Digne, M.; Sautet, P.; Raybaud, P.; Euzen, P.; Toulhoat, H. Hydroxyl Groups on  $\gamma$ -Alumina Surfaces: A DFT Study. *J. Catal.* **2002**, 211 (1), 1–5.

- (212) McCafferty, E.; Wightman, J. P. Determination of the Concentration of Surface Hydroxyl Groups on Metal Oxide Films by a Quantitative XPS Method. *Surf. Interface Anal.* **1998**, 26 (8), 549–564.
- (213) Lanthony, C. Modélisation Multiéchelle de La Structuration Des Interfaces Dans Les Nanothermites Multicouches Al/CuO Déposées En Phase Vapeur, Université de Toulouse, Université Toulouse III-Paul Sabatier, 2014.
- (214) Fernández, E. M.; Eglitis, R. I.; Borstel, G.; Balbás, L. C. Ab Initio Calculations of H<sub>2</sub>O and O<sub>2</sub> Adsorption on Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Substrates. *Comput. Mater. Sci.* **2007**, 39 (3), 587–592.
- (215) Ranea, V. A.; Schneider, W. F.; Carmichael, I. DFT Characterization of Coverage Dependent Molecular Water Adsorption Modes on  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(0001). *Surf. Sci.* **2008**, 602, 268–275.
- (216) Wippermann, S.; Schmidt, W. G.; Thissen, P.; Grundmeier, G. Dissociative and Molecular Adsorption of Water on  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(0001). *Phys. Status Solidi C* **2010**, 7 (2), 137–140.
- (217) Fehlner, F. P.; Mott, N. F. Low-Temperature Oxidation. *Oxid. Met.* **1970**, 2 (1), 59–99.
- (218) Atkinson, A. Transport Processes during the Growth of Oxide Films at Elevated Temperature. *Rev. Mod. Phys.* **1985**, 57 (2), 437–470.
- (219) Cabrera, N.; Mott, N. F. Theory of the Oxidation of Metals. *Rep. Prog. Phys.* **1949**, 12 (1), 163.
- (220) Huang, X. C.; Lu, H.; Li, D. Y. Understanding the Corrosion Behavior of Isomorphous Cu–Ni Alloy from Its Electron Work Function. *Mater. Chem. Phys.* **2016**, 173, 238–245.
- (221) Normand, B.; Pébère, N.; Richard, C.; Balland, B. Prévention et lutte contre la corrosion: Une approche scientifique et technique; Presses polytechniques et universitaires romandes: Lausanne, 2004.
- (222) Hoar, T. P.; Mears, D. C.; Rothwell, G. P. The Relationships between Anodic Passivity, Brightening and Pitting. *Corros. Sci.* **1965**, 5 (4), 279–289.
- (223) Burstein, G. T.; Souto, R. M. Observations of Localised Instability of Passive Titanium in Chloride Solution. *Electrochimica Acta* **1995**, 40 (12), 1881–1888.
- (224) Mattin, S. P.; Burstein, G. T. Detailed Resolution of Microscopic Depassivation Events on Stainless Steel in Chloride Solution Leading to Pitting. *Philos. Mag. Lett.* **1997**, 76 (5), 341–348.
- (225) McCafferty, E. Lewis Acid/Lewis Base Effects in Corrosion and Polymer Adhesion at Aluminum Surfaces. *J. Electrochem. Soc.* **2003**, 150 (7), B342.
- (226) McCafferty, E. Semiconductor Aspects of the Passive Oxide Film on Aluminum as Modified by Surface Alloying. *Corros. Sci.* **2003**, 45 (2), 301–308.
- (227) Natishan, P. M.; O’Grady, W. E. Chloride Ion Interactions with Oxide-Covered Aluminum Leading to Pitting Corrosion: A Review. *J. Electrochem. Soc.* **2014**, 161 (9), C421–C432.
- (228) Alwitt, R. S. Aluminium-Water System. *Oxides Oxide Films Marcell Dekker Inc N. Y.* 1976 4 169-254 **1976**.
- (229) Alwitt, R. S. The Growth of Hydrous Oxide Films on Aluminum. *J. Electrochem. Soc.* **1974**, 121 (10), 1322–1328.
- (230) McCafferty, E.; Wightman, J. P. Determination of the Surface Isoelectric Point of Oxide Films on Metals by Contact Angle Titration. *J. Colloid Interface Sci.* **1997**, 194 (2), 344–355.
- (231) Bockris, J. O.; Minevski, L. V. On the Mechanism of the Passivity of Aluminum and Aluminum Alloys. *J. Electroanal. Chem.* **1993**, 349 (1), 375–414.

- (232) Nguyen, T. H. The Chemical Nature of Aluminum Corrosion. *J. Electrochem. Soc.* **1980**, 127 (12), 2563.
- (233) Bockris, J. O.; Kang, Y. The Protectivity of Aluminum and Its Alloys with Transition Metals. *J. Solid State Electrochem.* **1997**, 1 (1), 17–35.
- (234) Kolics, A.; Besing, A. S.; Baradlai, P.; Haasch, R.; Wieckowski, A. Effect of PH on Thickness and Ion Content of the Oxide Film on Aluminum in NaCl Media. *J. Electrochem. Soc.* **2001**, 148 (7), B251–B259.
- (235) Kolics, A.; Polkinghorne, J. C.; Wieckowski, A. Adsorption of Sulfate and Chloride Ions on Aluminum. *Electrochimica Acta* **1998**, 43 (18), 2605–2618.
- (236) Kolics, A.; Polkinghorne, J. C.; Thomas, A. E.; Wieckowski, A. Sorption of Sulfate and Chloride Anions on a Well-Characterized Al 2024 Electrode. *Chem. Mater.* **1998**, 10 (3), 812–824.
- (237) Martin, F. J.; Cheek, G. T.; O’Grady, W. E.; Natishan, P. M. Impedance Studies of the Passive Film on Aluminium. *Corros. Sci.* **2005**, 47 (12), 3187–3201.
- (238) Natishan, P. M.; O’Grady, W. E.; Martin, F. J.; Rayne, R. J.; Kahn, H.; Heuer, A. H. The Effect of Chloride on Passive Oxide Film Breakdown on Stainless Steels and Aluminum. *ECS Trans.* **2012**, 41 (25), 49–57.
- (239) Natishan, P. M.; Yu, S. Y.; O’Grady, W. E.; Ramaker, D. E. X-Ray Absorption near Edge Structure and X-Ray Photoelectron Spectroscopy Studies of Chloride in Passive Oxide Films. *Electrochimica Acta* **2002**, 47 (19), 3131–3136.
- (240) O’Grady, W. E.; Roeper, D. F.; Natishan, P. M. Structure of Chlorine K-Edge XANES Spectra During the Breakdown of Passive Oxide Films on Aluminum. *J. Phys. Chem. C* **2011**, 115 (51), 25298–25303.
- (241) Serna, L. M.; Zavadil, K. R.; Johnson, C. M.; Wall, F. D.; Barbour, J. C. A Critical Implanted Cl Concentration for Pit Initiation on Aluminum Thin Films. *J. Electrochem. Soc.* **2006**, 153 (8), B289–B295.
- (242) Wall, F. D.; Johnson, C. M.; Barbour, J. C.; Martinez, M. A. The Effects of Chloride Implantation on Pit Initiation in Aluminum. *J. Electrochem. Soc.* **2004**, 151 (2), B77–B81.
- (243) Brown, F.; Mackintosh, W. D. The Use of Rutherford Backscattering to Study the Behavior of Ion- Implanted Atoms During Anodic Oxidation of Aluminum: Ar, Kr, Xe, K, Rb, Cs, Cl, Br, and L. *J. Electrochem. Soc.* **1973**, 120 (8), 1096–1102.
- (244) Skeldon, M.; Shimizu, K.; Skeldon, P.; Thompson, G. E.; Wood, G. C. The Migration of Cl<sup>-</sup> and I<sup>-</sup> Ions in Anodic Alumina. *Corros. Sci.* **1995**, 37 (9), 1473–1488.
- (245) Chang, C.-L.; Sankaranarayanan, S. K. R. S.; Engelhard, M. H.; Shutthanandan, V.; Ramanathan, S. On the Relationship between Nonstoichiometry and Passivity Breakdown in Ultrathin Oxides: Combined Depth-Dependent Spectroscopy, Mott–Schottky Analysis, and Molecular Dynamics Simulation Studies. *J. Phys. Chem. C* **2009**, 113 (9), 3502–3511.
- (246) Fernandes, J. C. S.; Picciochi, R.; Da Cunha Belo, M.; Moura e Silva, T.; Ferreira, M. G. S.; Fonseca, I. T. E. Capacitance and Photoelectrochemical Studies for the Assessment of Anodic Oxide Films on Aluminium. *Electrochimica Acta* **2004**, 49 (26), 4701–4707.
- (247) Di Franco, F.; Santamaria, M.; Di Quarto, F.; La Mantia, F.; de Sa, A. I.; Rangel, C. M. Dielectric Properties of Al-Nb Amorphous Mixed Oxides. *ECS J. Solid State Sci. Technol.* **2013**, 2 (11), N205–N210.
- (248) Santamaria, M.; Di Franco, F.; Di Quarto, F.; Skeldon, P.; Thompson, G. E. Tailoring of the Solid State Properties of Al–Nb Mixed Oxides: A Photoelectrochemical Study. *J. Phys. Chem. C* **2013**, 117 (8), 4201–4210.

- (249) Zaffora, A.; Santamaria, M.; Di Franco, F.; Habazaki, H.; Di Quarto, F. Photoelectrochemical Evidence of Nitrogen Incorporation during Anodizing Sputtering – Deposited Al–Ta Alloys. *Phys Chem Chem Phys* **2016**, 18 (1), 351–360.
- (250) Zaffora, A.; Di Franco, F.; Santamaria, M.; Habazaki, H.; Di Quarto, F. The Influence of Composition on Band Gap and Dielectric Constant of Anodic Al-Ta Mixed Oxides. *Electrochimica Acta* **2015**, 180, 666–678.
- (251) Zaffora, A.; Santamaria, M.; Franco, F. D.; Habazaki, H.; Quarto, F. D. Photoelectrochemical Evidence of Inhomogeneous Composition at Nm Length Scale of Anodic Films on Valve Metals Alloys. *Electrochimica Acta* **2016**, 201, 333–339.
- (252) Frankel, G. S.; Sridhar, N. Understanding Localized Corrosion. *Mater. Today* **2008**, 11 (10), 38–44.
- (253) Gaudet, G. T.; Mo, W. T.; Hatton, T. A.; Tester, J. W.; Tilly, J.; Isaacs, H. S.; Newman, R. C. Mass Transfer and Electrochemical Kinetic Interactions in Localized Pitting Corrosion. *AIChE J.* **1986**, 32 (6), 949–958.
- (254) Evans, U. R. Inhibition, Passivity and Resistance: A Review of Acceptable Mechanisms. *Electrochimica Acta* **1971**, 16 (11), 1825–1840.
- (255) Evans, U. R.; King, C. V. The Corrosion and Oxidation of Metals. *J. Electrochem. Soc.* **1961**, 108 (4), 94C.
- (256) Videm, K. The Electrochemistry of Uniform Corrosion and Pitting of Aluminium, 1974.
- (257) Galvele, J. R. Transport Processes and the Mechanism of Pitting of Metals. *J. Electrochem. Soc.* **1976**, 123 (4), 464.
- (258) Taylor, C. D. Atomistic Modeling of Corrosion Events at the Interface between a Metal and Its Environment. *Int. J. Corros.* **2012**, 2012, e204640.
- (259) Ranea, V. A. Potential Energy Surface of H<sub>2</sub>O on Al{111} and Rh{111} from Theoretical Methods. *J. Chem. Phys.* **2012**, 137 (20), 204702.
- (260) Magnussen, O. M. Ordered Anion Adlayers on Metal Electrode Surfaces. *Chem. Rev.* **2002**, 102 (3), 679–726.
- (261) Ignaczak, A.; Gomes, J. A. N. F. Quantum Calculations on the Adsorption of Halide Ions on the Noble Metals. *J. Electroanal. Chem.* **1997**, 420 (1), 71–78.
- (262) de Leeuw, N. H.; Nelson, C. J.; Catlow, C. R. A.; Sautet, P.; Dong, W. Density-Functional Theory Calculations of the Adsorption of Cl at Perfect and Defective Ag(111) Surfaces. *Phys. Rev. B* **2004**, 69 (4), 045419.
- (263) Taylor, C. D.; Kelly, R. G.; Neurock, M. A First-Principles Analysis of the Chemisorption of Hydroxide on Copper under Electrochemical Conditions: A Probe of the Electronic Interactions That Control Chemisorption at the Electrochemical Interface. *J. Electroanal. Chem.* **2007**, 607 (1–2), 167–174.
- (264) Bouzoubaa, A.; Diawara, B.; Maurice, V.; Minot, C.; Marcus, P. Ab Initio Modelling of Localized Corrosion: Study of the Role of Surface Steps in the Interaction of Chlorides with Passivated Nickel Surfaces. *Corros. Sci.* **2009**, 51 (9), 2174–2182.
- (265) Bouzoubaa, A.; Diawara, B.; Maurice, V.; Minot, C.; Marcus, P. Ab Initio Study of the Interaction of Chlorides with Defect-Free Hydroxylated NiO Surfaces. *Corros. Sci.* **2009**, 51 (4), 941–948.
- (266) Zhang, R.; Ling, L.; Li, Z.; Wang, B. Solvent Effects on Cu<sub>2</sub>O(1 1 1) Surface Properties and CO Adsorption on Cu<sub>2</sub>O(1 1 1) Surface: A DFT Study. *Appl. Catal. Gen.* **2011**, 400 (1–2), 142–147.
- (267) Yeh, K.-Y.; Janik, M. J. Density Functional Theory-Based Electrochemical Models for the Oxygen Reduction Reaction: Comparison of Modeling Approaches for Electric Field and Solvent Effects. *J. Comput. Chem.* **2011**, 32 (16), 3399–3408.

- (268) Otani, M.; Hamada, I.; Sugino, O.; Morikawa, Y.; Okamoto, Y.; Ikeshoji, T. Electrode Dynamics from First Principles. *J. Phys. Soc. Jpn.* **2008**, *77* (2), 024802.
- (269) Gossenberger, F.; Roman, T.; Groß, A. Equilibrium Coverage of Halides on Metal Electrodes. *Surf. Sci.* **2015**, 631, 17–22.
- (270) Bouzoubaa, A.; Costa, D.; Diawara, B.; Audiffren, N.; Marcus, P. Insight of DFT and Atomistic Thermodynamics on the Adsorption and Insertion of Halides onto the Hydroxylated NiO(111) Surface. *Corros. Sci.* **2010**, *52* (8), 2643–2652.
- (271) Lashgari, M.; Malek, A. M. Fundamental Studies of Aluminum Corrosion in Acidic and Basic Environments: Theoretical Predictions and Experimental Observations. *Electrochimica Acta* **2010**, *55* (18), 5253–5257.
- (272) Grassman, T. J.; Poon, G. C.; Kummel, A. C. Low Coverage Spontaneous Etching and Hyperthermal Desorption of Aluminum Chlorides from Cl[Sub 2]/Al(111). *J. Chem. Phys.* **2004**, *121* (18), 9018.
- (273) Liu, M.; Jin, Y.; Zhang, C.; Leygraf, C.; Wen, L. Density-Functional Theory Investigation of Al Pitting Corrosion in Electrolyte Containing Chloride Ions. *Appl. Surf. Sci.* **2015**, 357, Part B, 2028–2038.
- (274) Vácha, R.; Slavíček, P.; Mucha, M.; Finlayson-Pitts, B. J.; Jungwirth, P. Adsorption of Atmospherically Relevant Gases at the Air/Water Interface: Free Energy Profiles of Aqueous Solvation of N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, O<sub>3</sub>, OH, H<sub>2</sub>O, HO<sub>2</sub>, and H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. *J. Phys. Chem. A* **2004**, *108* (52), 11573–11579.
- (275) Bader, R. F. W. A Bond Path: A Universal Indicator of Bonded Interactions. *J. Phys. Chem. A* **1998**, *102* (37), 7314–7323.
- (276) Costa, D.; Ribeiro, T.; Cornette, P.; Marcus, P. DFT Modeling of Corrosion Inhibition by Organic Molecules: Carboxylates as Inhibitors of Aluminum Corrosion. *J. Phys. Chem. C* **2016**, *120* (50), 28607–28616.
- (277) Scheffler, M.; Stampfl, C. Theory of Adsorption on Metal Substrates. In *Electronic Structure*; Horn, K. and Scheffler, M.: Amsterdam, 2000; Vol. 2, p 286.
- (278) Lee, W.-J.; Pyun, S.-I. Effects of Hydroxide Ion Addition on Anodic Dissolution of Pure Aluminium in Chloride Ion-Containing Solution. *Electrochimica Acta* **1999**, *44* (23), 4041–4049.
- (279) Frers, S. E.; Stefanel, M. M.; Mayer, C.; Chierchie, T. AC-Impedance Measurements on Aluminium in Chloride Containing Solutions and below the Pitting Potential. *J. Appl. Electrochem.* **1990**, *20* (6), 996–999.
- (280) Lenderink, H. J. W.; Linden, M. V. D.; De Wit, J. H. W. Corrosion of Aluminium in Acidic and Neutral Solutions. *Electrochimica Acta* **1993**, *38* (14), 1989–1992.
- (281) Costa, D.; Marcus, P. Adsorption of Organic Inhibitor Molecules on Metal and Oxidized Surfaces Studied by Atomistic Theoretical Methods. In *Molecular Modeling of Corrosion Processes*; Taylor, C. D., Marcus, P., Eds.; John Wiley & Sons, Inc: Hoboken, NJ, 2015; pp 125–156.
- (282) Obot, I. B.; Macdonald, D. D.; Gasem, Z. M. Density Functional Theory (DFT) as a Powerful Tool for Designing New Organic Corrosion Inhibitors. Part 1: An Overview. *Corros. Sci.* **2015**, *99*, 1–30.
- (283) Gece, G. Drugs: A Review of Promising Novel Corrosion Inhibitors. *Corros. Sci.* **2011**, *53* (12), 3873–3898.
- (284) Gece, G. The Use of Quantum Chemical Methods in Corrosion Inhibitor Studies. *Corros. Sci.* **2008**, *50* (11), 2981–2992.
- (285) Kokalj, A.; Peljhan, S.; Finšgar, M.; Milošev, I. What Determines the Inhibition Effectiveness of ATA, BTAH, and BTAOH Corrosion Inhibitors on Copper? *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132* (46), 16657–16668.

- (286) Finšgar, M.; Lesar, A.; Kokalj, A.; Milošev, I. A Comparative Electrochemical and Quantum Chemical Calculation Study of BTAH and BTAOH as Copper Corrosion Inhibitors in near Neutral Chloride Solution. *Electrochimica Acta* **2008**, 53 (28), 8287–8297.
- (287) Kokalj, A. Ab Initio Modeling of the Bonding of Benzotriazole Corrosion Inhibitor to Reduced and Oxidized Copper Surfaces. *Faraday Discuss.* **2015**, 180, 415–438.
- (288) Sein, L. T.; Forsyth, L. J. Adsorption of Quinonediimines on Aluminum(100): A Computational and FT-IR Study. *Synth. Met.* **2012**, 162 (24), 2390–2400.
- (289) Kovačević, N.; Kokalj, A. Analysis of Molecular Electronic Structure of Imidazole- and Benzimidazole-Based Inhibitors: A Simple Recipe for Qualitative Estimation of Chemical Hardness. *Corros. Sci.* **2011**, 53 (3), 909–921.
- (290) Kokalj, A. Comments on the “Reply to Comments on the Paper ‘On the Nature of Inhibition Performance of Imidazole on Iron Surface’” by J.O. Mendes and A.B. Rocha. *Corros. Sci.* **2013**, 70, 294–297.
- (291) Guo, L.; Zhang, S. T.; Lv, T. M.; Feng, W. J. Comparative Theoretical Study on the Corrosion Inhibition Properties of Benzoxazole and Benzothiazole. *Res. Chem. Intermed.* **2015**, 41 (6), 3729–3742.
- (292) Hoang, V. H.; Nguyen, T. D.; Nguyen, N. H. Corrosion Inhibition Mechanism of Pyridine on Iron and Its Alloys Using DFT. *Asian J. Chem.* **2013**, 25 (6).
- (293) Kokalj, A.; Peljhan, S. Density Functional Theory Study of ATA, BTAH, and BTAOH as Copper Corrosion Inhibitors: Adsorption onto Cu(111) from Gas Phase. *Langmuir* **2010**, 26 (18), 14582–14593.
- (294) Camacho-Mendoza, R. L.; Aquino-Torres, E.; Cruz-Borbolla, J.; Alvarado-Rodríguez, J. G.; Olvera-Neria, O.; Narayanan, J.; Pandiyan, T. DFT Analysis: Fe<sub>4</sub> Cluster and Fe(110) Surface Interaction Studies with Pyrrole, Furan, Thiophene, and Selenophene Molecules. *Struct. Chem.* **2014**, 25 (1), 115–126.
- (295) Kokalj, A. Formation and Structure of Inhibitive Molecular Film of Imidazole on Iron Surface. *Corros. Sci.* **2013**, 68, 195–203.
- (296) Wang, W.; Li, Z.; Sun, Q.; Du, A.; Li, Y.; Wang, J.; Bi, S.; Li, P. Insights into the Nature of the Coupling Interactions between Uracil Corrosion Inhibitors and Copper: A DFT and Molecular Dynamics Study. *Corros. Sci.* **2012**, 61, 101–110.
- (297) Kokalj, A. Is the Analysis of Molecular Electronic Structure of Corrosion Inhibitors Sufficient to Predict the Trend of Their Inhibition Performance. *Electrochimica Acta* **2010**, 56 (2), 745–755.
- (298) Islam, M. M.; Diawara, B.; Marcus, P.; Costa, D. Synergy between Iono-Covalent Bonds and van Der Waals Interactions in SAMs Formation: A First-Principles Study of Adsorption of Carboxylic Acids on the Zn–ZnO(0001) Surface. *Catal. Today* **2011**, 177 (1), 39–49.
- (299) Kovačević, N.; Kokalj, A. The Relation between Adsorption Bonding and Corrosion Inhibition of Azole Molecules on Copper. *Corros. Sci.* **2013**, 73, 7–17.
- (300) Kovačević, N.; Milošev, I.; Kokalj, A. The Roles of Mercapto, Benzene, and Methyl Groups in the Corrosion Inhibition of Imidazoles on Copper: II. Inhibitor–copper Bonding. *Corros. Sci.* **2015**, 98, 457–470.
- (301) Yan, Y.; Wang, X.; Zhang, Y.; Wang, P.; Zhang, J. Theoretical Evaluation of Inhibition Performance of Purine Corrosion Inhibitors. *Mol. Simul.* **2013**, 39 (13), 1034–1041.
- (302) Gattinoni, C.; Michaelides, A. Understanding Corrosion Inhibition with van Der Waals DFT Methods: The Case of Benzotriazole. *Faraday Discuss.* **2015**, 180, 439–458.

- (303) Yoon, T. H.; Johnson, S. B.; Brown, G. E. Adsorption of Suwannee River Fulvic Acid on Aluminum Oxyhydroxide Surfaces: An In Situ ATR-FTIR Study. *Langmuir* **2004**, 20 (14), 5655–5658.
- (304) Guo, Q.; Cocks, I.; Williams, E. M. The Adsorption of Benzoic Acid on a TiO<sub>2</sub>(110) Surface Studied Using STM, ESDIAD and LEED. *Surf. Sci.* **1997**, 393 (1–3), 1–11.
- (305) Krüger, J.; Bach, U.; Grätzel, M. Modification of TiO<sub>2</sub> Heterojunctions with Benzoic Acid Derivatives in Hybrid Molecular Solid-State Devices. *Adv. Mater.* **2000**, 12 (6), 447–451.
- (306) Charlot, G.; Trémillon, B. Les réactions chimiques dans les solvants et les sels fondus.; Gauthier-Villars: Paris, France, 1963.
- (307) The Nomenclature of Lipids. Recommendations, 1976. *Eur. J. Biochem.* **1977**, 79 (1), 11–21.
- (308) Swift, A.; Paul, A. J.; Vickerman, J. C. Investigation of the Surface Activity of Corrosion Inhibitors by XPS and Time-of-Flight SIMS. *Surf. Interface Anal.* **1993**, 20 (1), 27–35.
- (309) Benninghoven, A. Chemical Analysis of Inorganic and Organic Surfaces and Thin Films by Static Time-of-Flight Secondary Ion Mass Spectrometry (TOF-SIMS). *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, 33 (10), 1023–1043.
- (310) Cai, L.; Feng, X.-Q.; Hua, X.; He, X.-P.; Long, Y.-T.; Chen, G.-R. Chelation as a Strategy to Reinforce Cationic Copper Surface Protection in Acidic Solutions. *RSC Adv.* **2016**, 6 (72), 68351–68356.
- (311) Coelho, L. B.; Mouanga, M.; Druart, M.-E.; Recloux, I.; Cossement, D.; Olivier, M.-G. A SVET Study of the Inhibitive Effects of Benzotriazole and Cerium Chloride Solely and Combined on an Aluminium/Copper Galvanic Coupling Model. *Corros. Sci.* **2016**, 110, 143–156.
- (312) Briggs, D.; Brewis, D. M.; Dahm, R. H.; Fletcher, I. W. Analysis of the Surface Chemistry of Oxidized Polyethylene: Comparison of XPS and ToF-SIMS. *Surf. Interface Anal.* **2003**, 35 (2), 156–167.
- (313) Jungnickel, H.; Laux, P.; Luch, A. Time-of-Flight Secondary Ion Mass Spectrometry (ToF-SIMS): A New Tool for the Analysis of Toxicological Effects on Single Cell Level. *Toxics* **2016**, 4 (1), 5.
- (314) Cho, Y.-L.; Kim, Y.-P.; Son, J. G.; Son, M.; Lee, T. G. On-Chip Peptide Mass Spectrometry Imaging for Protein Kinase Inhibitor Screening. *Anal. Chem.* **2017**, 89 (1), 799–806.
- (315) Potts, S. E.; Schmalz, L.; Fenker, M.; Díaz, B.; Światowska, J.; Maurice, V.; Seyeux, A.; Marcus, P.; Radnóczy, G.; Tóth, L.; et al. Ultra-Thin Aluminium Oxide Films Deposited by Plasma-Enhanced Atomic Layer Deposition for Corrosion Protection. *J. Electrochem. Soc.* **2011**, 158 (5), C132–C138.
- (316) Ely, M.; Światowska, J.; Seyeux, A.; Zanna, S.; Marcus, P. Role of Post-Treatment in Improved Corrosion Behavior of Trivalent Chromium Protection (TCP) Coating Deposited on Aluminum Alloy 2024-T3. *J. Electrochem. Soc.* **2017**, 164 (6), C276–C284.
- (317) Díaz, B.; Härkönen, E.; Światowska, J.; Maurice, V.; Seyeux, A.; Marcus, P.; Ritala, M. Low-Temperature Atomic Layer Deposition of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Thin Coatings for Corrosion Protection of Steel: Surface and Electrochemical Analysis. *Corros. Sci.* **2011**, 53 (6), 2168–2175.
- (318) Mirhashemihaghighi, S.; Światowska, J.; Maurice, V.; Seyeux, A.; Klein, L. H.; Salmi, E.; Ritala, M.; Marcus, P. Interfacial Native Oxide Effects on the Corrosion Protection of Copper Coated with ALD Alumina. *Electrochimica Acta* **2016**, 193, 7–15.

- (319) Viroulaud, R.; Światowska, J.; Seyeux, A.; Zanna, S.; Tardelli, J.; Marcus, P. Influence of Surface Pretreatments on the Quality of Trivalent Chromium Process Coatings on Aluminum Alloy. *Appl. Surf. Sci.* **2017**, 423, 927–938.
- (320) Mirhashemihaghighi, S.; Światowska, J.; Maurice, V.; Seyeux, A.; Zanna, S.; Salmi, E.; Ritala, M.; Marcus, P. Corrosion Protection of Aluminium by Ultra-Thin Atomic Layer Deposited Alumina Coatings. *Corros. Sci.* **2016**, 106, 16–24.
- (321) Mosa, J.; C. Rosero-Navarro, N.; Aparicio, M. Active Corrosion Inhibition of Mild Steel by Environmentally-Friendly Ce-Doped Organic–inorganic Sol–gel Coatings. *RSC Adv.* **2016**, 6 (46), 39577–39586.
- (322) Grams, J. *New Trends and Potentialities of ToF-SIMS in Surface Studies*; Nova Science Publishers: New York, 2007.
- (323) Mantel, M.; Wightman, J. P. Influence of the Surface Chemistry on the Wettability of Stainless Steel. *Surf. Interface Anal.* **1994**, 21 (9), 595–605.
- (324) Shen, K. *Experimental Approaches to the Study of Insulating Materials by Electron Spectroscopy.* **2001**.
- (325) Alexander, M. R.; Thompson, G. E.; Beamson, G. Characterization of the Oxide/Hydroxide Surface of Aluminium Using x-Ray Photoelectron Spectroscopy: A Procedure for Curve Fitting the O 1s Core Level. *Surf. Interface Anal.* **2000**, 29 (7), 468–477.
- (326) Böse, O.; Kemnitz, E.; Lippitz, A.; Unger, W. E. S. C 1s and Au 4f7/2 Referenced XPS Binding Energy Data Obtained with Different Aluminium Oxides, -Hydroxides and -Fluorides. *Fresenius J. Anal. Chem.* **1997**, 358 (1–2), 175–179.
- (327) McIntyre, N. S.; Cook, M. G. X-Ray Photoelectron Studies on Some Oxides and Hydroxides of Cobalt, Nickel, and Copper. *Anal. Chem.* **1975**, 47 (13), 2208–2213.
- (328) Olefjord, I.; Mathieu, H. J.; Marcus, P. Intercomparison of Surface Analysis of Thin Aluminium Oxide Films. *Surf. Interface Anal.* **1990**, 15 (11), 681–692.
- (329) van den Brand, J.; Sloof, W. G.; Terryn, H.; de Wit, J. H. W. Correlation between Hydroxyl Fraction and O/Al Atomic Ratio as Determined from XPS Spectra of Aluminium Oxide Layers. *Surf. Interface Anal.* **2004**, 36 (1), 81–88.
- (330) Barr, T. L. An ESCA Study of the Termination of the Passivation of Elemental Metals. *J. Phys. Chem.* **1978**, 82 (16), 1801–1810.
- (331) Naumkin, A. V.; Kraut-Vass, A.; Gaarenstroom, S. W.; Powell, C. J. NIST X-ray photoelectron spectroscopy database, Version 4.1 (National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg, 2012) <http://srdata.nist.gov/xps/>.
- (332) Wagner, C. D.; Muilenberg, G. E.; Riggs, W. M.; Davis, L. E.; Moulder, J. F. *Handbook of X-Ray Photoelectron Spectroscopy*; Perkin-Elmer: Eden Prairie, Minn, 1979.
- (333) Barr, T. L. An XPS Study of Si as It Occurs in Adsorbents, Catalysts, and Thin Films. *Appl. Surf. Sci.* **1983**, 15 (1), 1–35.
- (334) Breeze, P. A.; Hartnagel, H. L.; Sherwood, P. M. A. An Investigation of Anodically Grown Films on GaAs Using X-Ray Photoelectron Spectroscopy. *J. Electrochem. Soc.* **1980**, 127 (2), 454–461.
- (335) Carley, A. F.; Roberts, M. W. An X-Ray Photoelectron Spectroscopic Study of the Interaction of Oxygen and Nitric Oxide with Aluminium. *Proc. R. Soc. Lond. Math. Phys. Eng. Sci.* **1978**, 363 (1714), 403–424.
- (336) Di Castro, V.; Polzonetti, G.; Contini, G.; Cozza, C.; Paponetti, B. XPS Study of MnO<sub>2</sub> Minerals Treated by Bioleaching. *Surf. Interface Anal.* **1990**, 16 (1–12), 571–574.

- (337) Dua, A. K.; George, V. C.; Agarwala, R. P. Characterization and Microhardness Measurement of Electron-Beam-Evaporated Alumina Coatings. *Thin Solid Films* **1988**, 165 (1), 163–172.
- (338) Ertl, G.; Hierl, R.; Knözinger, H.; Thiele, N.; Urbach, H. P. XPS Study of Copper Aluminate Catalysts. *Appl. Surf. Sci.* **1980**, 5 (1), 49–64.
- (339) Hughes, A. E.; Sexton, B. A. Comments on the Use of Implanted Ar as a Binding Energy Reference. *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **1990**, 50 (2), C15–C18.
- (340) Katrib, A.; Petit, C.; Légaré, P.; Hilaire, L.; Maire, G. An Investigation of Metal-Support Interaction in Bimetallic Pt-Mo Catalysts Deposited on Silica and Alumina. *Surf. Sci.* **1987**, 189, 886–893.
- (341) Klein, J. C.; Hercules, D. M. Surface Characterization of Model Urushibara Catalysts. *J. Catal.* **1983**, 82 (2), 424–441.
- (342) Lars, S.; Andersson, T.; Scurrrell, M. S. Infrared and ESCA Studies of a Heterogenized Rhodium Carbonylation Catalyst. *J. Catal.* **1979**, 59 (3), 340–356.
- (343) Maurice, V.; Despert, G.; Zanna, S.; Josso, P.; Bacos, M.-P.; Marcus, P. XPS Study of the Initial Stages of Oxidation of  $\alpha$ -Ti<sub>3</sub>Al and  $\gamma$ -TiAl Intermetallic Alloys. *Acta Mater.* **2007**, 55 (10), 3315–3325.
- (344) Maurice, V.; Frémy, N.; Marcus, P. Hydroxylation-Induced Modifications of the Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/NiAl(001) Surface at Low Water Vapour Pressure. *Surf. Sci.* **2005**, 581 (1), 88–104.
- (345) McGuire, G. E.; Schweitzer, G. K.; Carlson, T. A. Core Electron Binding Energies in Some Group IIIA, VB, and VIB Compounds. *Inorg. Chem.* **1973**, 12 (10), 2450–2453.
- (346) Mullins, W. M.; Averbach, B. L. Bias-Reference X-Ray Photoelectron Spectroscopy of Sapphire and Yttrium Aluminum Garnet Crystals. *Surf. Sci.* **1988**, 206 (1), 29–40.
- (347) Nefedov, V. I.; Salyn, Y. V.; Leonhardt, G.; Scheibe, R. A Comparison of Different Spectrometers and Charge Corrections Used in X-Ray Photoelectron Spectroscopy. *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **1977**, 10 (2), 121–124.
- (348) Nefedov, V. I. A Comparison of Results of an ESCA Study of Nonconducting Solids Using Spectrometers of Different Constructions. *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **1982**, 25 (1), 29–47.
- (349) Okamoto, Y.; Imanaka, T.; Teranishi, S. Surface Structure of CoO-MoO<sub>3</sub>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Catalysts Studied by X-Ray Photoelectron Spectroscopy. *J. Catal.* **1980**, 65 (2), 448–460.
- (350) Papparazzo, E. XPS and Auger Spectroscopy Studies on Mixtures of the Oxides SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **1987**, 43 (2), 97–112.
- (351) Strohmeier, B. R.; Hercules, D. M. Surface Spectroscopic Characterization of the Interaction between Zinc Ions and  $\gamma$ -Alumina. *J. Catal.* **1984**, 86 (2), 266–279.
- (352) Strohmeier, B. R.; Hercules, D. M. Surface Spectroscopic Characterization of Manganese/Aluminum Oxide Catalysts. *J. Phys. Chem.* **1984**, 88 (21), 4922–4929.
- (353) Strohmeier, B. R.; Levden, D. E.; Field, R. S.; Hercules, D. M. Surface Spectroscopic Characterization of CuAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Catalysts. *J. Catal.* **1985**, 94 (2), 514–530.
- (354) Taylor, J. A. An XPS Study of the Oxidation of AlAs Thin Films Grown by MBE. *J. Vac. Sci. Technol.* **1982**, 20 (3), 751–755.
- (355) Turner, N. H.; Single, A. M. Determination of Peak Positions and Areas from Wide-Scan XPS Spectra. *Surf. Interface Anal.* **1990**, 15 (3), 215–222.
- (356) Wagner, C. D.; Passoja, D. E.; Hillery, H. F.; Kinisky, T. G.; Six, H. A.; Jansen, W. T.; Taylor, J. A. Auger and Photoelectron Line Energy Relationships in Aluminum–oxygen and Silicon–oxygen Compounds. *J. Vac. Sci. Technol.* **1982**, 21 (4), 933–944.

- (357) Yide, X.; Xinguang, W.; Yingzhen, S.; Yihua, Z.; Xiexian, G. Effect of Various Pretreatments on Rhenium Oxide-Alumina Catalysts: The Structure and Activity of Active Sites for Propene Metathesis. *J. Mol. Catal.* **1986**, 36 (1), 79–89.
- (358) Klopprogge, J. T.; Duong, L. V.; Wood, B. J.; Frost, R. L. XPS Study of the Major Minerals in Bauxite: Gibbsite, Bayerite and (Pseudo-)Boehmite. *J. Colloid Interface Sci.* **2006**, 296 (2), 572–576.
- (359) Lindsay, J. R.; Rose, H. J.; Swartz, W. E.; Watts, P. H.; Rayburn, K. A. X-Ray Photoelectron Spectra of Aluminum Oxides: Structural Effects on the “Chemical Shift.” *Appl. Spectrosc.* **1973**, 27 (1), 1–5.
- (360) Sugama, T.; Kukacka, L. E.; Carciello, N.; Hocker, N. J. Study of Interactions at Water-Soluble Polymer/Ca(OH)<sub>2</sub> or Gibbsite Interfaces by XPS. *Cem. Concr. Res.* **1989**, 19 (6), 857–867.
- (361) Chidambaram, D.; Clayton, C. R.; Halada, G. P. A Duplex Mechanism-Based Model for the Interaction Between Chromate Ions and the Hydrated Oxide Film on Aluminum Alloys. *J. Electrochem. Soc.* **2003**, 150 (5), B224–B237.
- (362) Chidambaram, D.; Clayton, C. R.; Kendig, M. W.; Halada, G. P. Surface Pretreatments of Aluminum Alloy AA2024-T3 and Formation of Chromate Conversion Coatings. *J. Electrochem. Soc.* **2004**, 151 (11), B613.
- (363) Tanuma, S.; Powell, C. J.; Penn, D. R. Calculations of Electron Inelastic Mean Free Paths. V. Data for 14 Organic Compounds over the 50–2000 EV Range. *Surf. Interface Anal.* **1994**, 21 (3), 165–176.
- (364) Shimizu, K.; Kobayashi, K.; Skeldon, P.; Thompson, G. E.; Wood, G. C. An Atomic Force Microscopy Study of the Corrosion and Filming Behaviour of Aluminium. *Corros. Sci.* **1997**, 39 (4), 701–718.
- (365) Ogawa, H.; Chihara, T.; Taya, K. Selective Monomethyl Esterification of Dicarboxylic Acids by Use of Monocarboxylate Chemisorption on Alumina. *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, 107 (5), 1365–1369.
- (366) Allara, D. L.; Nuzzo, R. G. Spontaneously Organized Molecular Assemblies. 2. Quantitative Infrared Spectroscopic Determination of Equilibrium Structures of Solution-Adsorbed n-Alkanoic Acids on an Oxidized Aluminum Surface. *Langmuir* **1985**, 1 (1), 52–66.
- (367) Tao, Y. T. Structural Comparison of Self-Assembled Monolayers of n-Alkanoic Acids on the Surfaces of Silver, Copper, and Aluminum. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115 (10), 4350–4358.
- (368) Johansson, G.; Hedman, J.; Berndtsson, A.; Klasson, M.; Nilsson, R. Calibration of Electron Spectra. *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **1973**, 2 (3), 295–317.
- (369) Deroubaix, G.; Marcus, P. X-Ray Photoelectron Spectroscopy Analysis of Copper and Zinc Oxides and Sulphides. *Surf. Interface Anal.* **1992**, 18 (1), 39–46.
- (370) Biesinger, M. C.; Lau, L. W. M.; Gerson, A. R.; Smart, R. S. C. Resolving Surface Chemical States in XPS Analysis of First Row Transition Metals, Oxides and Hydroxides: Sc, Ti, V, Cu and Zn. *Appl. Surf. Sci.* **2010**, 257 (3), 887–898.
- (371) Moffitt, C. E.; Wieliczka, D. M.; Yasuda, H. K. An XPS Study of the Elemental Enrichment on Aluminum Alloy Surfaces from Chemical Cleaning. *Surf. Coat. Technol.* **2001**, 137 (2), 188–196.
- (372) Torres Bautista, B. E.; Wikieł, A. J.; Datsenko, I.; Vera, M.; Sand, W.; Seyeux, A.; Zanna, S.; Frateur, I.; Marcus, P. Influence of Extracellular Polymeric Substances (EPS) from *Pseudomonas NCIMB 2021* on the Corrosion Behaviour of 70Cu–30Ni Alloy in Seawater. *J. Electroanal. Chem.* **2015**, 737, 184–197.

- (373) Buchheit, R. G.; Grant, R. P.; Hlava, P. F.; McKenzie, B.; Zender, G. L. Local Dissolution Phenomena Associated with S Phase ( Al<sub>2</sub>CuMg ) Particles in Aluminum Alloy 2024- T3. *J. Electrochem. Soc.* **1997**, 144 (8), 2621–2628.
- (374) Jakab, M. A.; Little, D. A.; Scully, J. R. Experimental and Modeling Studies of the Oxygen Reduction Reaction on AA2024-T3. *J. Electrochem. Soc.* **2005**, 152 (8), B311–B320.
- (375) Bessone, J. B.; Salinas, D. R.; Mayer, C. E.; Ebert, M.; Lorenz, W. J. An EIS Study of Aluminium Barrier-Type Oxide Films Formed in Different Media. *Electrochimica Acta* **1992**, 37 (12), 2283–2290.
- (376) Bargeron, C. B.; Givens, R. B. Localized Corrosion of Aluminum: Blister Formation as a Precursor of Pitting. *J. Electrochem. Soc.* **1977**, 124 (12), 1845.
- (377) Perkins, J.; Cummings, J. R.; Graham, K. J. Morphological Studies of Occluded Cells in the Pitting of Dilute Aluminum Alloys in Seawater. *J. Electrochem. Soc.* **1982**, 129 (1), 137.
- (378) Natishan, P. M.; McCafferty, E. The Mechanism of Blister Formation and Rupture in the Pitting of Ion-Implanted Aluminum. *J. Electrochem. Soc.* **1989**, 136 (1), 53.
- (379) Natishan, P. M. Chloride Uptake by Oxide Covered Aluminum as Determined by X-Ray Photoelectron and X-Ray Absorption Spectroscopy. *J. Electrochem. Soc.* **1999**, 146 (5), 1737.
- (380) Reboul, M. Corrosion Des Alliages d'aluminium. *Techniques de l'ingénieur* 2005.
- (381) Lee, E.-J.; Pyun, S.-I. The Effect of Oxide Chemistry on the Passivity of Aluminium Surfaces. *Corros. Sci.* **1995**, 37 (1), 157–168.
- (382) Buchheit, R. G. A Compilation of Corrosion Potentials Reported for Intermetallic Phases in Aluminum Alloys. *J. Electrochem. Soc.* **1995**, 142 (11), 3994.
- (383) Hughes, A. E.; Parvizi, R.; Forsyth, M. Microstructure and Corrosion of AA2024. *Corros. Rev.* **2015**, 33 (1–2), 1–30.
- (384) Cavanaugh, M. K.; Birbilis, N.; Buchheit, R. A Quantitative Study on the Effects of Environment and Microstructure on Pit Initiation in Al-Alloys; ECS, 2009; pp 1–11.
- (385) Boag, A.; Hughes, A. E.; Glenn, A. M.; Muster, T. H.; McCulloch, D. Corrosion of AA2024-T3 Part I: Localised Corrosion of Isolated IM Particles. *Corros. Sci.* **2011**, 53 (1), 17–26.
- (386) Hughes, A. E.; Boag, A.; Glenn, A. M.; McCulloch, D.; Muster, T. H.; Ryan, C.; Luo, C.; Zhou, X.; Thompson, G. E. Corrosion of AA2024-T3 Part II: Co-Operative Corrosion. *Corros. Sci.* **2011**, 53 (1), 27–39.
- (387) Glenn, A. M.; Muster, T. H.; Luo, C.; Zhou, X.; Thompson, G. E.; Boag, A.; Hughes, A. E. Corrosion of AA2024-T3 Part III: Propagation. *Corros. Sci.* **2011**, 53 (1), 40–50.
- (388) Guillaumin, V.; Mankowski, G. Localized Corrosion of 2024 T351 Aluminium Alloy in Chloride Media. *Corros. Sci.* **1998**, 41 (3), 421–438.
- (389) Suter, T.; Alkire, R. C. Microelectrochemical Studies of Pit Initiation at Single Inclusions in Al 2024-T3. *J. Electrochem. Soc.* **2001**, 148 (1), B36.
- (390) Halambek, J.; Berković, K.; Vorkapić-Furač, J. Laurus Nobilis L. Oil as Green Corrosion Inhibitor for Aluminium and AA5754 Aluminium Alloy in 3% NaCl Solution. *Mater. Chem. Phys.* **2013**, 137 (3), 788–795.
- (391) Pyun, S.-I.; Lee, W.-J. The Effect of Prior Cl<sup>-</sup> Ion Incorporation into Native Oxide Film on Pure Aluminium in Neutral Chloride Solution on Pit Initiation. *Corros. Sci.* **2001**, 43 (2), 353–363.
- (392) Carbonini, P.; Monetta, T.; Mitton, D. B.; Bellucci, F.; Mastronardi, P.; Scatteia, B. Degradation Behaviour of 6013-T6, 2024-T3 Alloys and Pure Aluminium in Different Aqueous Media. *J. Appl. Electrochem.* **1997**, 27 (10), 1135–1142.

- (393) Sherif, E.-S. M. Corrosion and Corrosion Inhibition of Aluminum in Arabian Gulf Seawater and Sodium Chloride Solutions by 3-Amino-5-Mercapto-1,2,4-Triazole. *Int. J. Electrochem. Sci.* **2011**, 6, 1479–1492.
- (394) Galvele, J. R. Tafel's Law in Pitting Corrosion and Crevice Corrosion Susceptibility. *Corros. Sci.* **2005**, 47 (12), 3053–3067.
- (395) Mercier, D. Étude Des Mécanismes de Formation de l'interphase Dans Les Systèmes Époxy-Amine/Aluminium. Thèse de doctorat, Université Paris-Est Créteil Val de Marne (UPEC), 2006.
- (396) Ambat, R.; Dwarakadasa, E. S. Studies on the Influence of Chloride Ion and PH on the Electrochemical Behaviour of Aluminium Alloys 8090 and 2014. *J. Appl. Electrochem.* **1994**, 24 (9), 911–916.
- (397) Mirhashemihaghighi, S.; Światowska, J.; Maurice, V.; Seyeux, A.; Klein, L. H.; Salmi, E.; Ritala, M.; Marcus, P. The Role of Surface Preparation in Corrosion Protection of Copper with Nanometer-Thick ALD Alumina Coatings. *Appl. Surf. Sci.* **2016**, 387, 1054–1061.

# **Annexe I : Complément pour l'étude**

## **DFT**

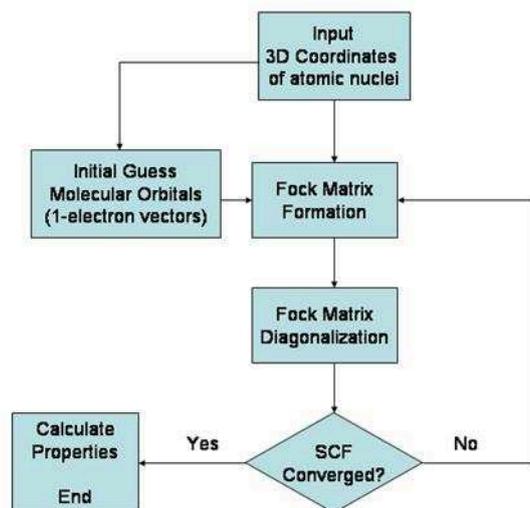


Figure I-I : Algorithme simplifié illustrant la méthode Hartree-Fock.

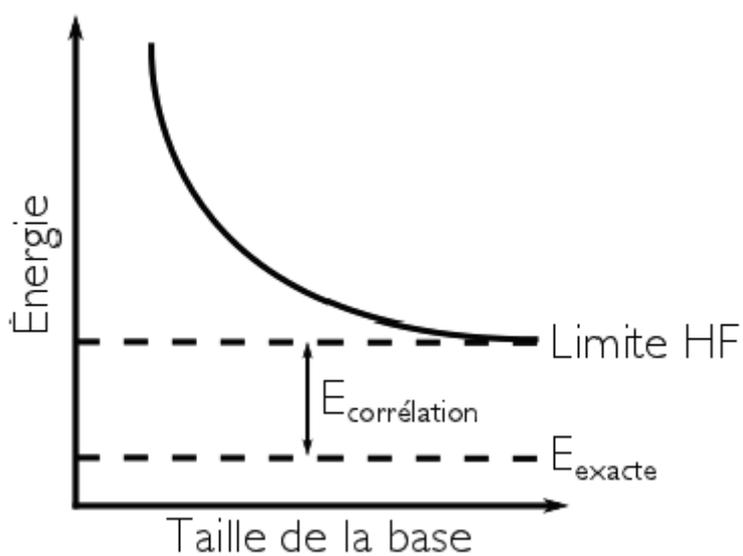


Figure I-II : Illustration de la limite Hartree-Fock.

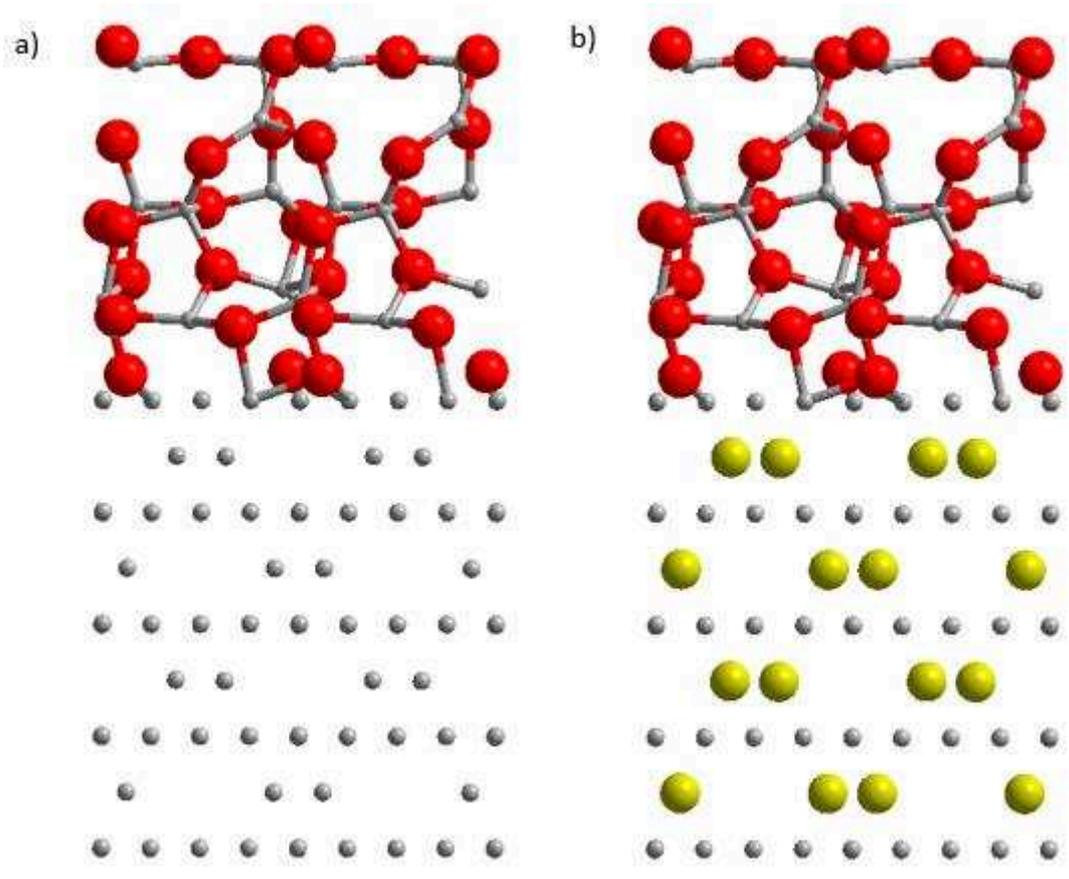


Figure I-III : Modèle a)  $\alpha$ -  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}$  et b)  $\alpha$ -  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{Cu}$  dans la structure de  $\text{Al}_2\text{Cu}$ . En présence de cuivre le travail de sortie diminue de 0,45eV.

Liste des modèles considérés dans l'étude de l'insertion de chlorures dans le film d'oxyde

Lacunes		Cl	
nombre	localisation	nombre	localisation
0		1	Subst OH (2 configurations)
0		1	Subst O1
1	VO1 (surface)	1	Subst OH (2 configurations)
		1	Subst VO1
		2	Subst VO1
		3	Subst VO1
1	VO3 interface	1	Subst OH (2 configurations)
		1	Subst VO3
		2	Subst OH, Subst VO3
		3	Subst OH, subst OH, Subst VO3
3	VO1 VO2 VO3	1	Subst OH (2 configurations)
		1	Subst VO1
		1	Subst VO2
		1	Subst VO3
		2	Subst OH Subst OH
		2	Subst OH Subst VO1
		2	Subst OH Subst VO2
		2	Subst OH Subst VO3
		3	Subst OH Subst OH Subst OH -> Subst OH Subst OH Subst VO1
		3	Subst OH Subst OH Subst VO2
		3	Subst OH Subst OH Subst VO3
		3	Subst OH Subst VO1 Subst VO2
		3	Subst OH Subst VO1 Subst VO3
		3	Subst VO1 Subst VO2 Subst VO3

Tableau des propriétés électroniques du film d'oxyde quand les chlorures sont en surface, en fonction du nombre de chlorures. Si deux événements (substitution et insertion) arrive en même temps alors la valeur n'est pas reportée.

Modèle	Concentration en surface	Propriétés		
		Travail de sortie $\phi$ (eV)	Potentiel $\Delta V$ (V)	Gap électronique $\Delta$ (eV)
Sans défaut	1	5,32	3,17	4,43
	2	5,58	3,47	4,46
	3	5,81	3,81	4,55
Lacune de surface	1	4,84	2,01	4,10
	2	-	-	-
	3	-	-	-
Lacune d'interface	1	4,27	1,60	4,24
	2	4,45	1,74	4,24
	3	4,64	1,85	4,41
Lignes de lacunes	1	4,51	1,37	3,14
	2	-	-	-
	3	-	-	-

Tableau des propriétés électroniques du film d'oxyde quand les chlorures sont insérés dans l'oxyde, en fonction de la position du chlorure. Le nombre de chlorure est indiqué entre parenthèse.

Modèle	Position du/des chlorures	Propriétés		
		Travail de sortie $\phi$ (eV)	Potentiel $\Delta V$ (V)	Gap électronique $\Delta$ (eV)
Sans défaut	Surface (1Cl)	4,46	1,49	3,97
Lacune de surface	Surface (1Cl) + substitution OH (2Cl)	3,90	1,37	3,97
Lacune d'interface	Interface (1Cl)	3,14	0,93	4,21
Lignes de lacunes	Surface (1Cl)	4,01	1,46	3,37
	Milieu de l'oxyde (1Cl)	3,28	0,97	3,46
	Interface (1Cl)	3,62	1,31	3,72
	Surface (1Cl) + substitution OH (1Cl)	3,99	1,92	3,38
	Surface (1Cl) + substitution OH (2Cl)	4,39	1,87	3,09

# **Annexe II : Complément pour l'étude**

**XPS**

Paramètres utilisés pour les études XPS

Données	Valeurs
$D_{Al}^{m\acute{e}tal Al}$	0,10007042
$D_{Al}^{Al_2O_3}$	0,078
$D_{Al}^{Al_2Cu}$	0,074
$D_C^{mol\acute{e}cule}$	0,071
$D_{Cu}^{Al_2Cu}$	0,037
$D_{Cu}^{Cu_2O}$	0,084
$\lambda_{Al}^{m\acute{e}tal Al} 2p$	19,7
$\lambda_{Al}^{m\acute{e}tal Al} 2s$	19,4
$\lambda_{Al}^{Al_2O_3} 2p$	21,9
$\lambda_{Al}^{Al_2O_3} 2s$	21,6
$\lambda_{Al}^{mol\acute{e}cule}$	45
$\lambda_{Al}^{Al_2Cu} 2s$	16,1
$\lambda_{Cu}^{Al_2O_3} 2p$	16,3
$\lambda_{Cu}^{Cu_2O} 2p$	12,3
$\lambda_{Cu}^{Al_2Cu} 2p$	13,1
$\lambda_{Cu}^{mol\acute{e}cule}$	21,7
$\lambda_{Cu}^{m\acute{e}tal Cu}$	10,1
$\lambda_C^{mol\acute{e}cule}$	39,6
$\lambda_{Cl}^{Al_2O_3} 2p$	20,4
$\lambda_{Na}^{Na_2CO_3} 1s$	12,3
$\sigma_{Al} 2p$	0,574
$\sigma_{Al} 2s$	0,753
$\sigma_{Cu} 2p_{3/2}$	16,73
$\sigma_C 1s$	1
$\sigma_{Cl} 2p$	1,51
$\sigma_{Na} 1s$	8,52
$T_{Al} 2p$	2835,8
$T_{Al} 2s$	2881
$T_C$	3079
$T_{Cu} 2p$	4264,3
$T_{Cl} 2p$	2975
$T_{Na} 1s$	4690

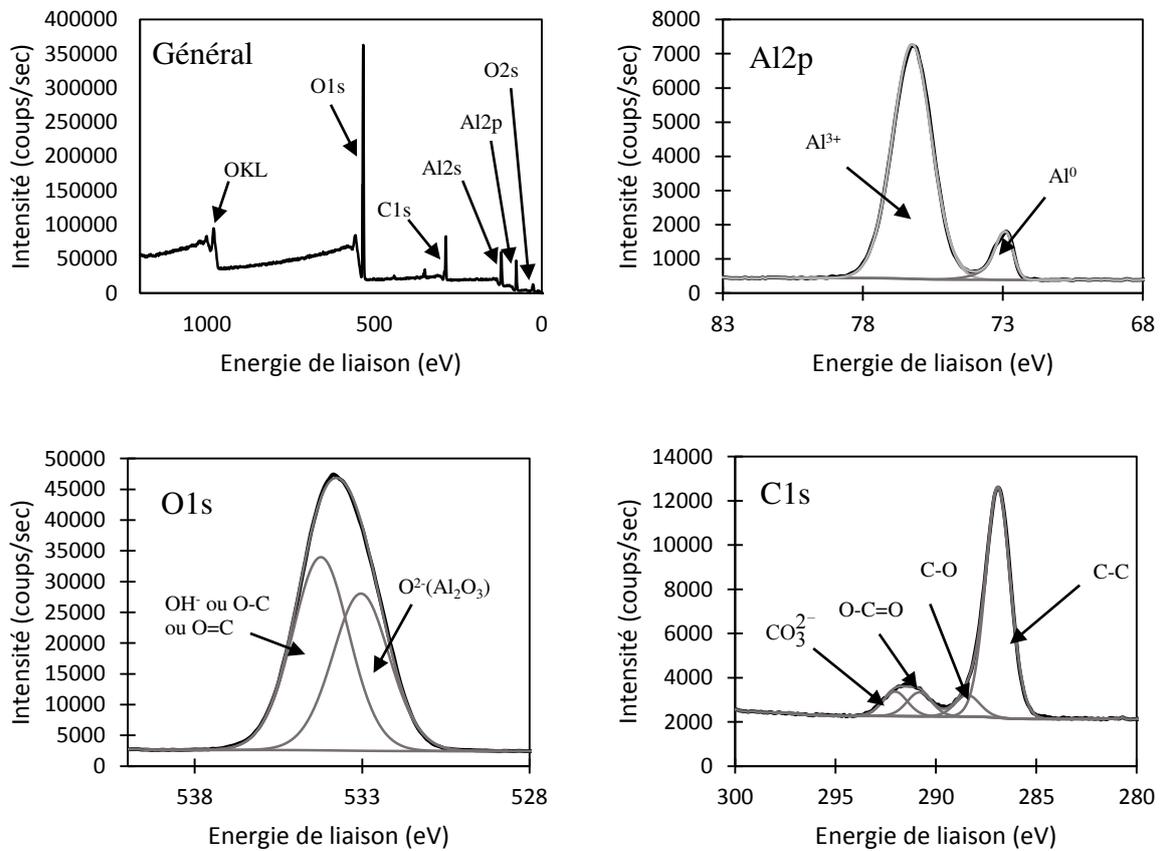


Figure I : Spectre général et spectre XPS des niveaux de cœur Al(2p), C(1s) et O1s d'un échantillon d'aluminium pur traité 1h avec C8.

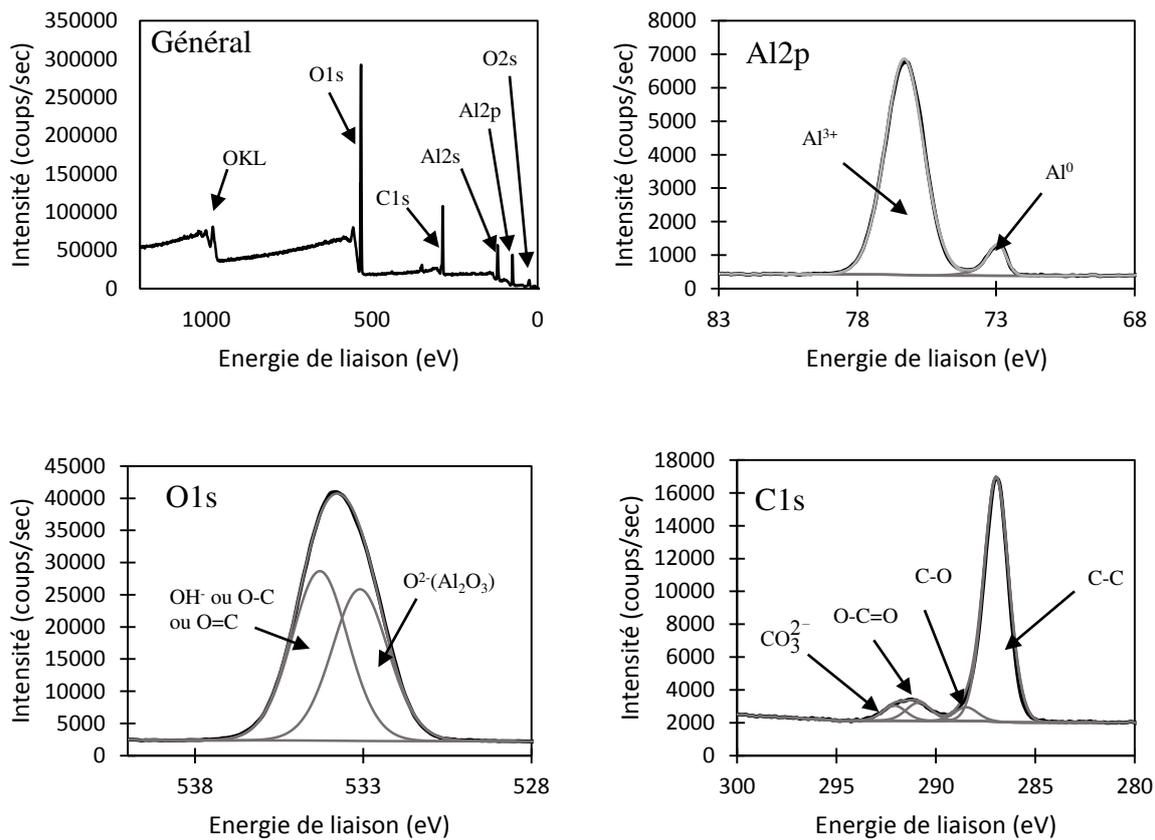


Figure II : Spectre général et spectre XPS des niveaux de cœur Al(2p), C(1s) et O1s d'un échantillon d'aluminium pur traité 1h avec C12.

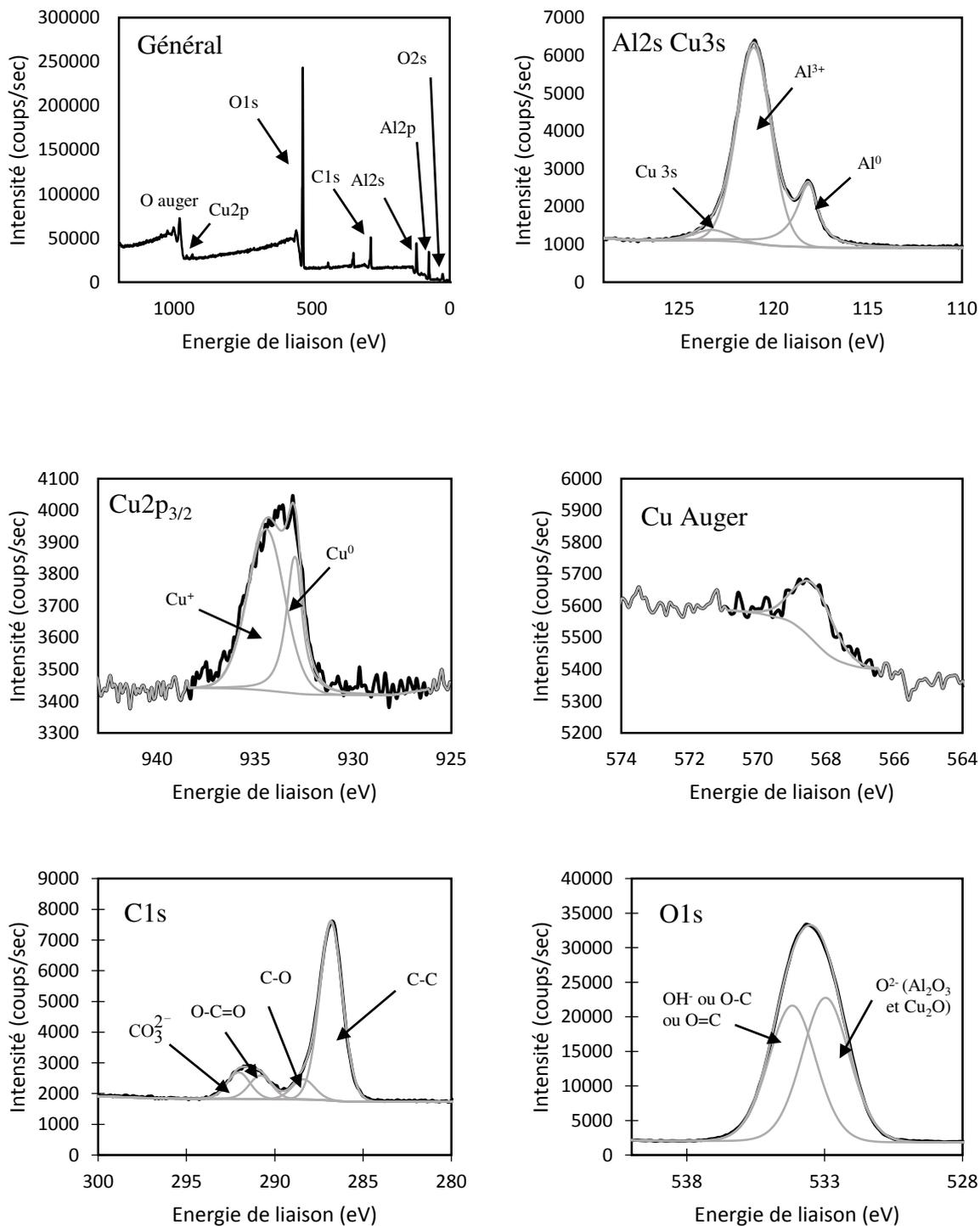


Figure III : Spectre général et spectre XPS des niveaux de cœur, Al(2s), Cu(2p<sub>3/2</sub>), Cu Auger, C1s et O1s d'un alliage aluminium/cuivre polis et traité 1h avec C8.

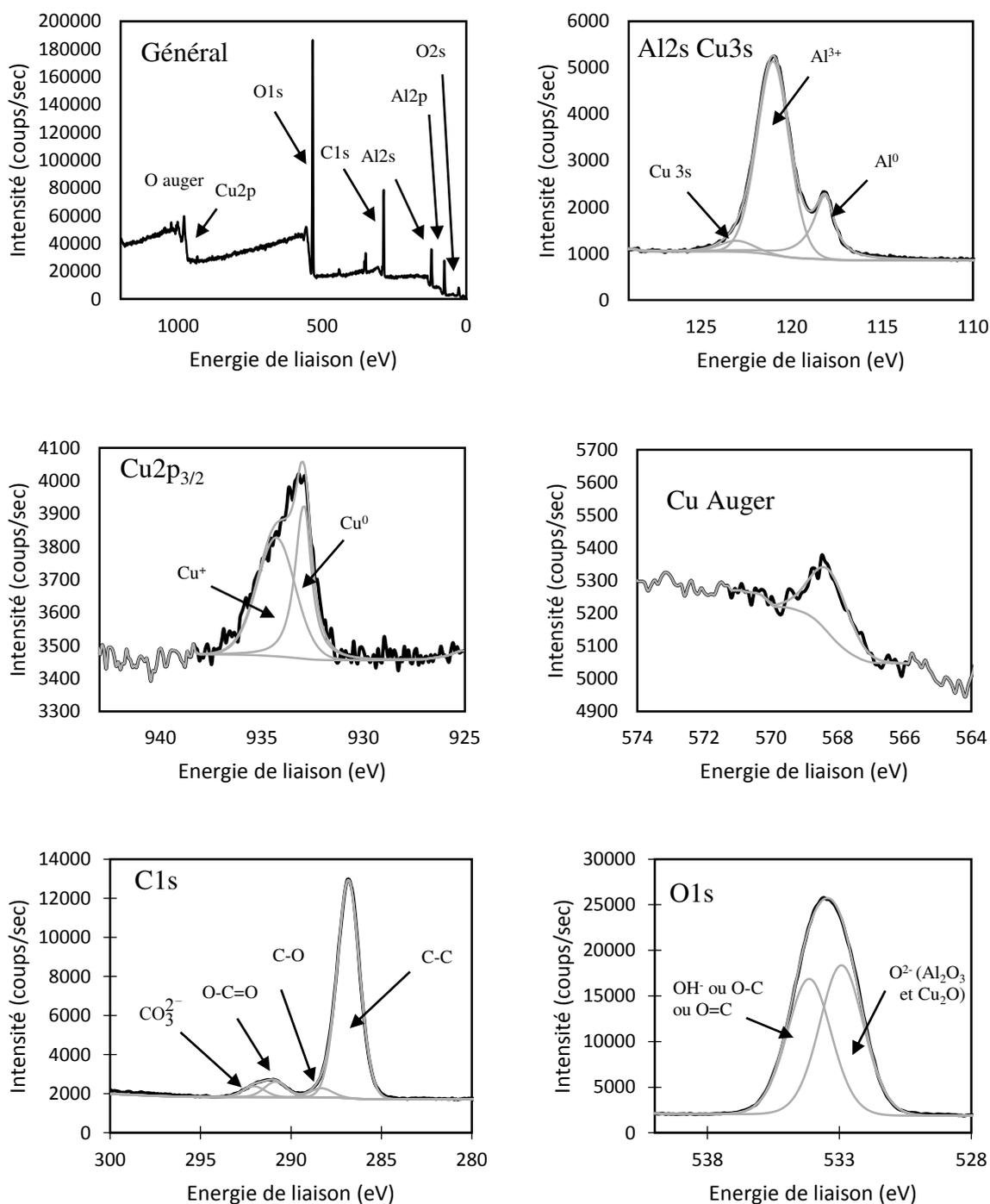


Figure IV : Spectre général et spectre XPS des niveaux de cœur, Al(2s), Cu(2p<sub>3/2</sub>), Cu Auger, C1s et O1s d'un alliage aluminium/cuivre polis et traité 1h avec C12.

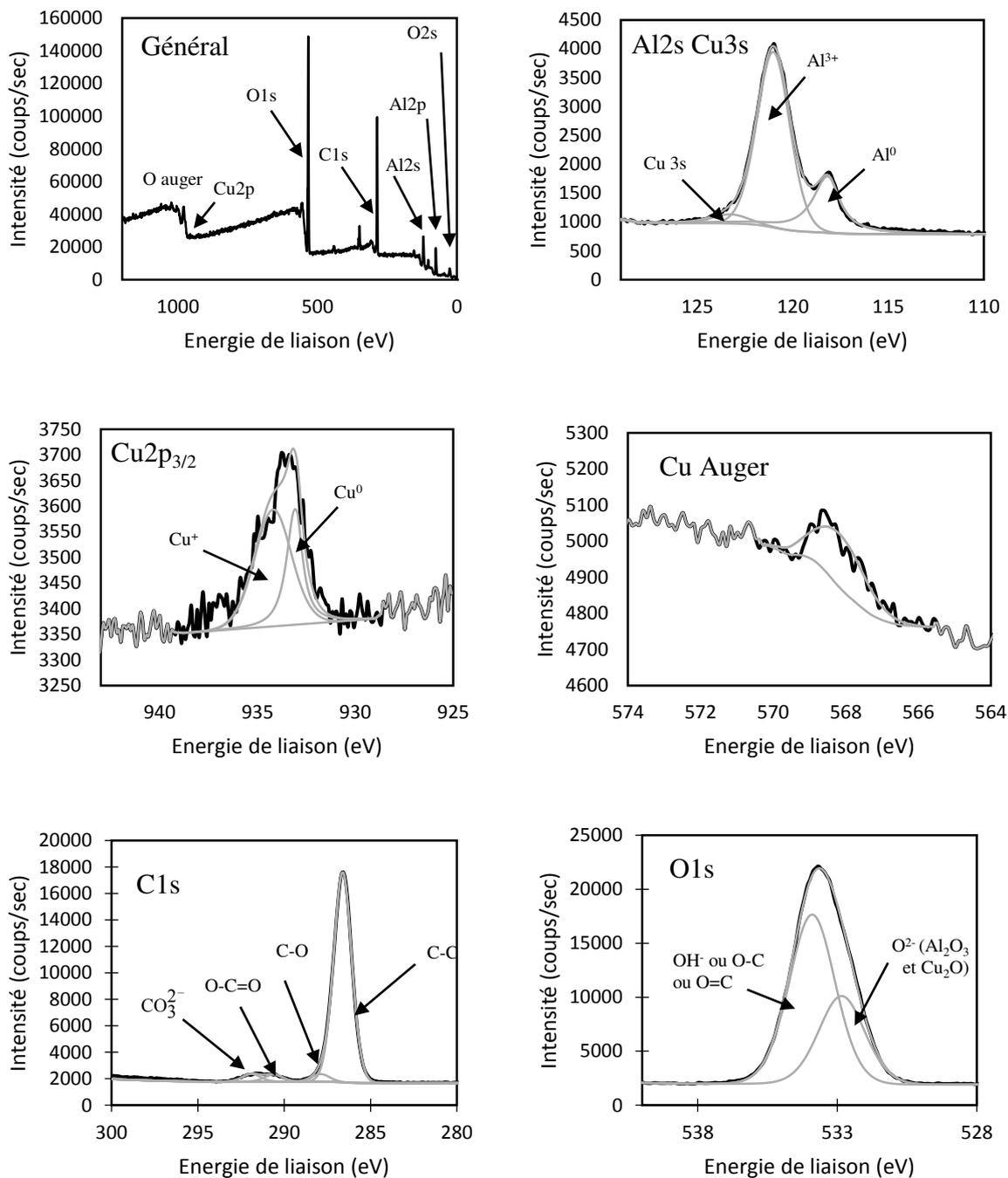


Figure V : Spectre général et spectre XPS des niveaux de cœur, Al(2s), Cu(2p<sub>3/2</sub>), Cu Auger, C1s et O1s d'un alliage aluminium/cuivre polis et traité 1h avec C18.

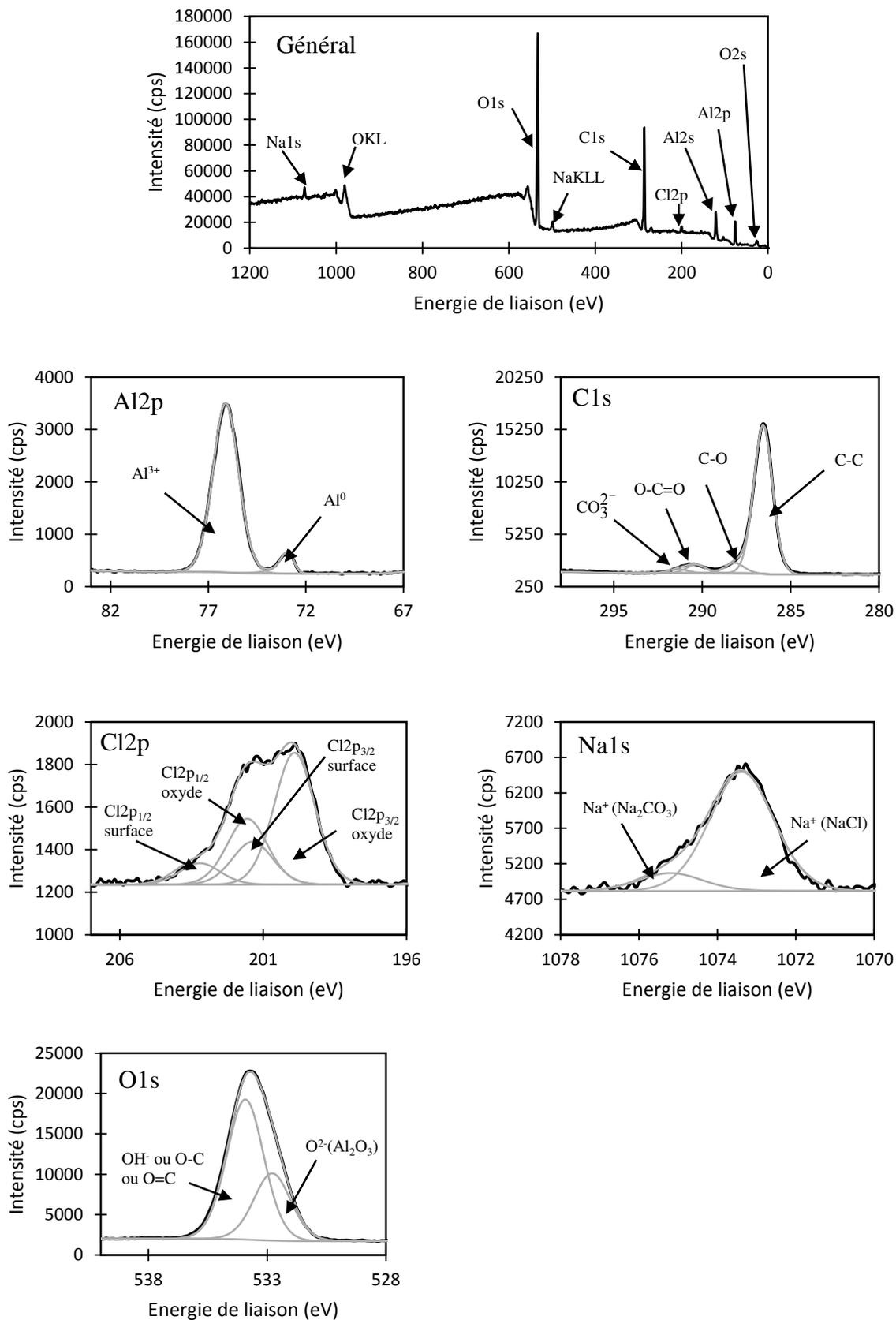


Figure 0VI : Spectre général et spectre XPS des niveaux de cœur Al(2p), C(1s), Cl(2p), Na(1s) et O(1s) d'un échantillon d'aluminium traité 1h avec C18 puis immergé 15min dans NaCl à 0,1mol/L

## **Annexe III : Articles**

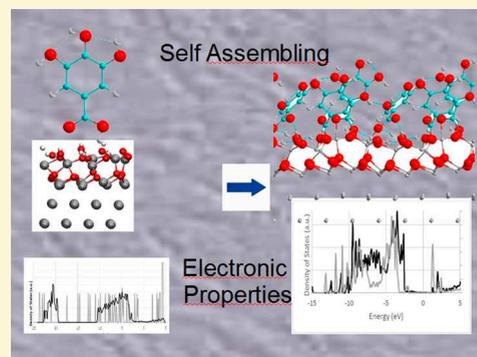
# DFT Modeling of Corrosion Inhibition by Organic Molecules: Carboxylates as Inhibitors of Aluminum Corrosion

D. Costa,<sup>\*</sup> T. Ribeiro, P. Cornette, and P. Marcus

Institut de Recherche de Chimie Paris/Research Group of Physical Chemistry of Surfaces, UMR 8247, CNRS-Chimie Paristech, 11 rue Pierre et Marie Curie, 75005 Paris, France

## Supporting Information

**ABSTRACT:** In order to model the adsorption of organic corrosion inhibitors on ultrathin oxide layers on aluminum, the formation of a self-assembled layer of gallic acid, the smallest tannin molecule, at the surface of an  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ultrathin layer supported by Al(111) was studied using periodic density functional theory including dispersion forces (DFT-D). A dense self-assembled layer (SAM) was formed with a density of 3.6 molecules/ $\text{nm}^2$ , adsorbed in a monodentate way by ligand exchange, with an adsorption energy of 2.27 eV/molecule. The electronic analysis shows that the oxide levels are significantly stabilized by the covalent bonding with the COOH moiety of the molecule. The permittivity of the surface layers falls from 109 for the ultrathin  $\text{Al}_2\text{O}_3$  film to 4 for the joint oxide and organic film. The permittivity of the surface constrained gallic acid SAM is 1.4, a value slightly lower than that of the *free* hexagonal compact, SAM (2.4). The organic layer forms an efficient barrier against electron transfer to dioxygen, thus providing good cathodic inhibition. The potential drop at the edge of the oxide and organic layer is found to be around 2 V. Studies of benzoates derivatives (benzoic acid and nitrobenzoic acid) show that the potential drop and the electronic work function difference (with respect to the nonfunctionalized oxide film) induced by the organic SAM increase linearly with the charge of the adsorbed molecules. The reported results give indications for the rational design of corrosion inhibitors.



## 1. INTRODUCTION

Corrosion inhibition by green molecules is required for the replacement of chromates, which are toxic. There is a strong activity in the research of environmental friendly corrosion inhibitors.

Quantum chemical methods are now often used to describe the molecular properties and understand—or even predict—the trend in corrosion inhibition. A few review articles are available.<sup>1–3</sup> In many works, the individual, molecular properties such as highest occupied molecular orbital (HOMO), lowest unoccupied molecular orbital (LUMO), and dipole moment are calculated and put in relationship with the inhibiting properties of the molecule. The general trend is that a good inhibitor has a high HOMO and a small energy gap to maximize the molecule–metal interaction. Indeed, according to the frontier molecular orbital theory, the energy of the highest occupied molecular orbital (EHOMO) is often associated with the electron donating ability of the molecule, while the energy of the lowest unoccupied molecular orbital (ELUMO) is associated with the electron accepting ability of the molecule. The energy gap ( $\Delta E$ ), which is the difference between ELUMO and EHOMO, is a measure of reactivity of a molecule. In a simple relation, the inhibition efficiency is expected to be high for a molecule with a high EHOMO, a low ELUMO, and a low  $\Delta E$ . There is still some confusion regarding the effect of the dipole moment value on corrosion inhibition, with some works reporting that a small dipole moment is required and others

claiming that a high value of the dipole moment enhances corrosion inhibition, probably by increasing the adsorption strength between the inhibitor and the metal surface.<sup>2</sup> Such criteria are often used to explain the differences in inhibitor effect of various molecules, despite the huge complexity of the whole system and the complexity of the (electro)chemical reactions taking place at the interface.

However, the analysis of the properties of the molecule alone cannot fully explain differences in the inhibitor character. For e.g. the benzotriazole (BTAH) and 1-hydroxybenzotriazole (BTAOH) molecules,<sup>4</sup> it was shown that the self-assembly properties of the molecules must be taken into account to explain the differences in inhibition properties.

Theoretical studies including the characterization of the molecule–metal interaction have been published.<sup>3–16,16–27</sup> More work is still needed to cover more molecule–metal systems and draw some general view. At present, it seems that each case has to be studied carefully and separately at the atomic scale. For example, for one given molecule, BTAH, adsorption depends on the nature of the metal, and a simple picture of the organic layer density and self-assembly on the metal cannot yet be predicted.<sup>14</sup> Furthermore, depending on the environmental conditions, the metal or alloy may be

**Received:** September 22, 2016

**Revised:** November 23, 2016

**Published:** November 28, 2016

**Table 1. Coverages of Carboxylic Acid Self-Assembled Monolayers (SAMs) Formed on Alumina Polymorphs (and TiO<sub>2</sub> for Comparison)**

molecule	surface	coverage (molecules nm <sup>-2</sup> )	adsorption type	ref
oxalic acid	$\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /AlOOH	1.5	chemisorption	36
benzoate/phthalate	$\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.0	chemisorption	38
myristic acid	$\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2	chemisorption	39
fulvic acid	AlOOH	3.1	physisorption	49
humic acid	AlOOH	3.2	physisorption	37
gallic acid	$\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.5	chemisorption	40
gallic acid	AlOOH	3.7	chemisorption	48
benzoic acid	TiO <sub>2</sub>	3.25	chemisorption	50, 51

covered by an ultrathin oxide film. This is the case for Al and Al alloys in near-neutral conditions. In a previous work,<sup>28</sup> we showed that although a surface oxide layer is expected to have a protective character against the cathodic reduction of O<sub>2</sub>, an ultrathin film (that represents a possible model for early stages of passivation or conditions where the passive film has become thinner) does not inhibit the O<sub>2</sub> reduction. Thus, one interesting question is if the inhibitor molecule is able to adsorb and form a dense, continuous layer on the ultrathin oxide film surface and be protective against O<sub>2</sub> reduction.

The reactivity of organic molecules with metals is often attributed to electron interaction via  $\pi$  or  $\sigma$  bond between the metal and heteroelements in the molecule, such as S, N, O, etc. However, adsorption on an oxide film induces often an acid–base reaction with creation of a covalent bond. Therefore, a good candidate for Al corrosion inhibition should be a molecule able to react with both a metal surface and an oxide surface. Several works are devoted to the atomic scale characterization of organic molecule adsorption on native oxide films formed on Al,<sup>29–33</sup> and more particularly, carboxylic acids are known to form full layers on aluminum metal and alumina polymorphs.<sup>34–36,36–41</sup> To get an indication of a realistic coverage of the monolayer, we reported some quantitative data from the literature (Table 1). Among carboxylates, the family of tannins is reported as a green inhibitor candidate.<sup>42–47</sup> Gallic acid, the smallest tannin, has been reported to have an inhibition effect on pure Al<sup>45,46</sup> and steel.<sup>47</sup> Gallic acid adsorption and layer formation on alumina polymorph have been evidenced.<sup>40,48</sup>

It is interesting to notice that full layers of benzoic acid and derivatives were formed on TiO<sub>2</sub> as a heterojunction modifier.<sup>50,51</sup> Scanning tunneling microscopy (STM), electron stimulated desorption ion angular distribution (ESDIAD), and low energy electron diffraction (LEED) experiments showed that the adsorption is dissociative, a proton being transferred to the surface. A concentration of 5.4  $\mu\text{mol}/\text{m}^2$  (3.25 molecules/nm<sup>2</sup>) was reached at saturation. More generally, metal/oxide/organic junctions are currently done for electronic devices.<sup>52</sup>

In the present work, we explore the adsorption of the smallest tannin molecule, gallic acid (GA), on an ultrathin Al oxide film on Al metal. We investigate the formation of a self-assembled layer, which is shown to inhibit the O<sub>2</sub> reduction reaction. The electronic analysis of the system is performed in order to disentangle the different factors leading to corrosion inhibition. The data are then discussed from a comprehensive point of view. Some benzoic derivatives are also tested to make a step forward in the design of corrosion inhibitors.

## 2. CALCULATION DETAILS

**2.1. Method.** Calculations were performed using the periodic density functional theory (DFT) method based on

the GGA approximation, employing the PBE exchange–correlation functional as implemented in the plane-wave program VASP.<sup>53</sup> The projector-augmented wave (PAW) potentials<sup>54,55</sup> were used for the core electron representation with a PAW core radius of 1.52 Å for oxygen.

The unit cell of the ultrathin supported oxide film model is the same as in our previous paper,<sup>28</sup> i.e., a (3 × 4) Al(111) unit cell, and has dimensions of 9.79 × 8.48 × 48 Å<sup>3</sup> and a surface of 0.83 nm<sup>2</sup>. The quality of the basis set is determined by a single parameter, the energy cutoff ( $E_{\text{cut}}$ ), and here we used  $E_{\text{cut}} = 520$  eV. The integration in reciprocal space was performed with a Monkhorst–Pack grid (3 × 3 × 1). Dispersion forces were considered in the D2 Grimme approach.<sup>56,57</sup> Calculation conditions for bulk materials are the same as in ref 28 and are reported in the SI-1 section of the Supporting Information.

Geometry optimizations starting from chemically intuitive configurations were performed. In addition, to allow the system to explore the potential energy surface, some finite temperature ab initio molecular dynamics were performed, as explained hereunder.

**2.2. Electronic and Charge Analysis, Dipole Moments, and Permittivity.** Density of states (DOS) curves were obtained using a grid of 3 × 3 × 1 K-points. The electronic work function was obtained by analyzing the LOCPOT file provided in VASP and reporting the difference between the vacuum potential near the surface and the metal Fermi level. Our periodic cells exhibit two different surfaces: the pure Al(111) surface at the bottom and the (functionalized) oxide film at the top. Thus, we could calculate directly the electronic work function difference with the pure metal, measuring the difference between the vacuum level near the surface of the (functionalized) oxide film and the vacuum level near the surface of the metal. For the Al(111) surface, a calculated value of 3.98 eV was obtained, to be compared with the experimental value of 4.25 eV.<sup>58</sup> Preliminary tests in which the Al(111) slab thickness was increased up to 13 layers, as recommended in ref 59, allowed us to conclude that a three-layer slab is enough to reproduce the main electronic features of the metal. In the present study, a slab of five metallic layers is used. We also checked the variation of the electronic work function with the vacuum height. Also, for the supported films, additional calculations were performed with slabs of 13 Al layers; all tests confirmed that the model used was sufficiently robust.

To have the zero reference for the isolated molecule, we reported the difference of the HOMO with the level of vacuum. To this value, we added the metal work function, and this way we can compare the HOMO of the molecule with the Fermi level of the supported oxide film.

In summary, we calculated

$$E_{\text{HOMO}} - E_{\text{vac}} - (E_{\text{F}} - E_{\text{vac}}) = E_{\text{HOMO}} - E_{\text{F}}$$

The Fermi level of the solid is taken as the reference energy in all our figures.

Note that this value is equal to  $\Phi - \text{IE}$ , i.e., the work function minus the ionization potential of the molecule. Recent works have demonstrated that this parameter allows to preview the possible variations of  $\Phi$  with organic layer adsorption.<sup>60</sup>

From the electrostatic potential drop at the interfaces of the films (oxide, organic), we deduced the potential across the films with the equation  $\Delta V = \Delta E/Q$ , where  $\Delta V$ ,  $\Delta E$ , and  $Q$  are the potential difference, the electrostatic potential difference between the interfaces, and the charge integrated between the interfaces, respectively.

The charge analysis was performed within the Bader scheme.<sup>61</sup> With this method the mean Al and O charges in bulk  $\text{Al}_2\text{O}_3$  are +2.49 and  $-1.66 e$ , respectively. This allowed us to calculate the permittivity of the oxide film ( $\kappa_{\text{ox}}$ ) and of the organic layer ( $\kappa_{\text{org}}$ ).

In the oxide film, the permittivity  $\kappa$  was calculated between the different successive charged layers of the oxide film and the different contributions summed

$$\kappa = Qd/\Delta VA(1/4\pi\epsilon_0)$$

where  $Q$  is the charge,  $d$  the distance between the charged planes,  $\Delta V$  is the potential difference,  $A$  is the surface area, and  $\epsilon_0$  is the vacuum permittivity. The charge of each plane is calculated averaging the Bader charge analysis along the  $z$ -axis with the Virtual NanoLab software.<sup>62–64</sup>

The dipole moments of the molecules in vacuum and in the SAM were calculated applying the formula ( $\mu = \sum q_i r_i$ ), where  $q_i$  and  $r_i$  refer to the atomic charge and coordinates of the atom  $i$ . The contribution of  $\mu$  in the three directions ( $\mu_x$ ,  $\mu_y$ ,  $\mu_z$ ) can be calculated.

The concept of relative permittivity of an organic monolayer was introduced to account for the discrepancy between the dipole moment evaluated using the Helmholtz equation and experimental results of dipole moments in monolayers, which are found to be much lower than in bulk.<sup>65,66</sup> Indeed, the Helmholtz equation stipulates that  $\Delta V = \mu_{\perp}/A\epsilon_0$ , where  $\mu_{\perp}$  is the average component of the molecular dipole moment normal to the plane of the monolayer,  $A = 1/n$  is the average area available per molecule, and  $\epsilon_0$  is the permittivity of free space. The local relative permittivity  $\kappa$  in a monolayer is given by  $\Delta V = \mu_{\perp}/A\kappa\epsilon_0$ , where  $\kappa$  is an apparent relative permittivity defined as the ratio  $\kappa = \mu_{\text{iso}}/\mu_{\text{eff}}$  where  $\mu_{\text{iso}}$  is the dipole moment of the isolated molecule and  $\mu_{\text{eff}}$  is the effective dipole moment of the molecule in the organic layer. This value accounts for the depolarization of the dipoles from  $\mu_{\text{iso}}$  to  $\mu_{\text{eff}}$  in self-assembly. The same formula was applied for the adsorbed SAM.

**2.3. Molecules.** **2.3.1. Gallic Acid (GA) and Other Organic Molecules.** The gallic acid molecule was optimized in a large cell of  $20 \times 20 \times 20 \text{ \AA}^3$ . The electronic properties, charges, and dipole moment were evaluated. For the isolated molecule, corrections of the dipole moment in the three directions were applied to correct the electrostatic interactions between cells in the periodic scheme. The same procedure was followed for benzoic acid and nitrobenzene.

Self-assembled molecules in a monolayer (SAM) were also considered. Two types of SAMs were envisaged: (i) a layer of gallic acid optimized without imposing any constraint in a hexagonal cell, which we call here a *free* SAM; (ii) a layer of

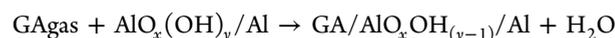
gallic acid obtained after the study of SAM formation above the oxide supported ultrathin film, thus optimized with the constraints imposed by the surface. This SAM is referred here as the *surface-constrained* SAM. To do this, the gallic acid molecules in the SAM were reprotonated and the H position of the COOH was optimized (the rest of the atoms being kept frozen as in the adsorbed SAM). As for the isolated molecule, electronic properties, charges, and dipole moments were evaluated. In the case of SAMs, which are repeated periodically in the ( $x$ ,  $y$ ) directions, a correction for the dipole moment is applied in the  $z$  direction only.

For the chemisorption of gallic acid, we substituted one OH group of the surface by one GA. We considered monodentate adsorption in substitution of  $\mu_1$  and  $\mu_2$ -OH groups.  $\mu_1$  and  $\mu_2$ -OH groups refer to the monodentate (bound to one Al atom) and bidentate (bridging two Al atoms) OH groups. Three GA molecules were adsorbed by unit cell.

**2.3.2.  $\text{O}_2$ .** The calculated O–O distance in  $\text{O}_2$  is  $1.24 \text{ \AA}$ , which compares well to the experiment value ( $1.21 \text{ \AA}$ ).<sup>67,68,59,60</sup>

$\text{O}_2$  adsorption was studied by placing the dioxygen molecule parallel to the surface at several fixed distances from the surface and letting the molecule relax under this constraint. The distance to the surface is defined taking the plane of the surface oxygen atoms as a reference. Spin-polarized calculations were performed in order to take into account the magnetic nature of  $\text{O}_2$  and  $\text{O}_2^-$ . The surface coverage of  $\text{O}_2$  is  $1.2 \text{ molecules/nm}^2$ , a coverage low enough to ensure no lateral interaction between image cells.

**2.4. Energetics.** The substitution of one  $\text{OH}^-$  ligand by one anionic GA corresponds to the reaction



The adsorption energy of reactions is then

$$E_{\text{ads}}/\text{cell} = E(\text{GA}/\text{AlO}_x\text{OH}_{(y-1)}/\text{Al}) - E(\text{GAgas}) - E(\text{AlO}_x(\text{OH})_y/\text{Al}) - E(\text{H}_2\text{Ogas}) \quad (1)$$

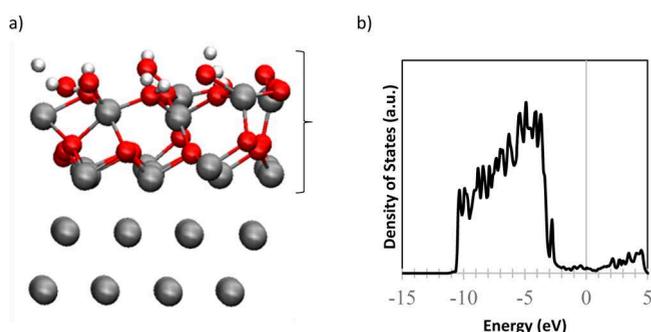
When  $n$  GA molecules are adsorbed, the energy of adsorption per cell is

$$E_{\text{ads}}/\text{cell} = E(n\text{GA}/\text{AlO}_x\text{OH}_{(y-1)}/\text{Al}) - nE(\text{GAgas}) - E(\text{AlO}_x(\text{OH})_y/\text{Al}) - nE(\text{H}_2\text{Ogas}) \quad (1')$$

## 3. RESULTS

**3.1. Passive Films Modeling and Characterization.** In our previous work, we studied the epitaxial relationship between  $\text{Al}(111)$  and  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3(111)$ .<sup>28</sup> The film is shown in Figure 1. It has a stoichiometry of  $\text{Al}_{14}\text{O}_{24}\text{H}_{12}$  or  $\text{Al}_{14}\text{O}_{18}\text{-6H}_2\text{O}$  with an excess of Al in the oxide film (stoichiometry  $\text{Al}_2\text{O}_{2.57}$ ) and exhibits a hydroxyl density of  $14.4 \text{ OH/nm}^2$ . A simple view of hydroxylation is that  $\text{OH}^-$  ions are on top of under-coordinated Al ions and  $\text{H}^+$  on top of surface oxygens; however, surface relaxation allows the formation of bridging OH groups. This is the reason why we have at the end slightly more bridging OH groups (60% are bridging  $\mu_2$ -OH groups (coordinated to two Al surface atoms)) than terminal ones (40% nonbridging (coordinated to one single Al atom)  $\mu_1$ -OH groups). The H has a Bader charge between 0 and  $0.3 e$  typical for protons in surface OH groups.

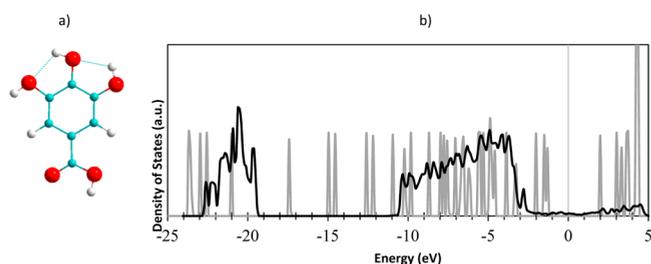
The charge transfer ( $0.0014 e/\text{\AA}^2$ ) from oxide to metal induces a work function decrease of  $\Delta\Phi e = -0.4 \text{ eV}$  with



**Figure 1.** (a) Model of the ultrathin supported oxide film on Al(111), from ref 28. (b) Projected density of states (DOS) of the oxide layer of the supported oxide/metal film (shown by the bracket in (a)). The zero is set at the Fermi level of the metal.

respect to pure Al(111). The projected DOS of the oxide layer shows that there are electronic states until the Fermi level, and thus the oxide has a metallic character (Figure 1b). We have shown in our previous work that the metallic character of the film allows electron transfer toward oxygen, and thus the film has not a protective character against cathodic reduction. The decrease of insulating character is typical of ultrathin oxide films.<sup>69</sup> The valence band is constituted of Al 2p and O 2p states. It is located 3.3 eV under the Fermi level and thus 6.9 eV under the vacuum level. This value compares well with the experimental value of 7.28 eV for the valence band (essentially O 2p levels) of metal oxides.<sup>70</sup> The calculated potential drop across the oxide is 0.1 V, a value in the same range as the experimental ones (some tenths of volts) obtained for oxide films on Al(111).<sup>71–73</sup>

**3.2. Gallic Acid.** Gallic acid electronic states are reported in Figure 2, and the numerical values are reported in Table 2. The



**Figure 2.** (a) Optimized gallic acid molecule. (b) Electronic levels of isolated gallic acid molecule (gray line) in comparison with the DOS of the ultrathin oxide film (black line). The zero is set to the Fermi level of the oxide/metal film. Note that the HOMO of the gallic acid molecule falls below the Fermi level of the supported oxide film.

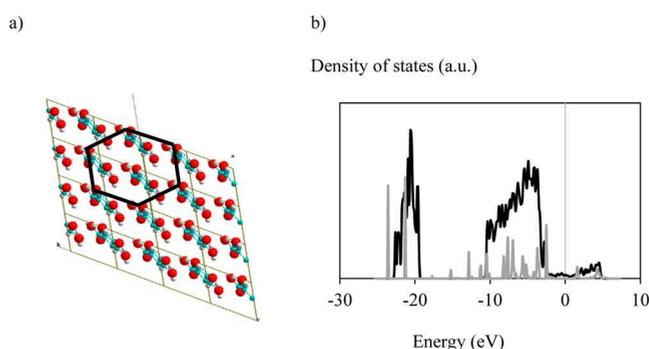
HOMO–LUMO gap of the molecule is 3.3 eV. The HOMO is constituted of carboxylic and alcohol functions. The valence band is constituted of mixing of Al 2p and O 2p orbitals.<sup>74</sup> The HOMO of the molecule is near the solid valence band (VB), and this makes possible orbital overlap between Al 2p and the orbitals of the carboxylate. The HOMO of the carboxylic moiety lies 1.3 eV below the Fermi energy of the supported oxide film (Figure 2b). The LUMO is a 2p acceptor state of the carboxylate O atom. The total dipole moment of the molecule is 2.38 D, a value in excellent agreement with that calculated at the B3LYP level (2.39 D).<sup>75</sup> The  $\mu_z$  contribution of the molecule (oriented with the  $z$ -axis parallel to the molecule axis (Figure 2)) is  $\mu_z = 2$  D.

**Table 2. Electronic Levels (LUMO, HOMO, Gap) (eV), Dipole Moments (D), and Permittivity of the Gallic Acid Molecule in Different Environments<sup>a</sup>**

molecule state	LUMO	HOMO	GAP	$\mu$	$\mu_{\perp} = \mu_z$	$\kappa$
isolated	2	−1.3	3.3	2.38	2	
free self-assembled	1.5	−1.7	3.2		0.9	2.4
surface-constrained <sup>b</sup>	1.6	−1.7	3.3		1.4	1.4
adsorbed	1.3	−3.2	4.5			1.03

<sup>a</sup>The zero reference in energy is the Fermi level of the oxide/metal film. The molecule was placed with the  $z$ -axis in the axis of the molecule, as shown in Figure 2. <sup>b</sup>The surface-constrained SAM is the SAM without the surface, but taking into account the geometrical constraints imposed by the surface.

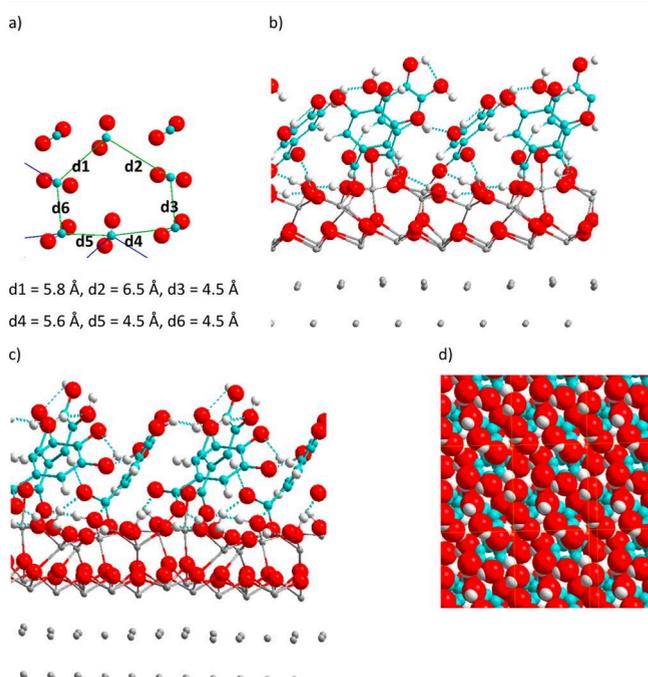
**3.3. Gallic Acid Free Self-Assembled Layer.** To get an estimation of the self-assembling properties of molecules, it is interesting to examine the structure of the molecular crystals. Gallic acid crystallizes in a monoclinic crystal system in planes where the COOH moieties are involved in H bonds with OH moieties of neighbor molecules.<sup>76</sup> This structure is likely not the one found in a layer of carboxylate molecules chemically adsorbed on oxide surfaces, which are anchored via the carboxylate group.<sup>18</sup> Thus, the crystal structure gives no indication on the density of a self-assembled GA layer. Therefore, it is interesting to model *ab initio* this self-assembled layer to get an indication on the optimal organic layer density. SAMs of organic molecules often assemble in a hexagonal network.<sup>66,77</sup> A full layer of gallic acid molecules was optimized (Figure 3a). The full layer has a density of 4 molecules/nm<sup>2</sup>.



**Figure 3.** (a) Top view of the optimized self-organized plane of gallic acid. The cell formed is rhomboedral, of length 4.7 and 5.6 Å, and contains one GA molecule. (b) Electronic levels of the carboxyl group in a molecule in the free SAM in comparison to the DOS of the oxide film.

The energy of self-assembling is −0.5 eV/molecule and consists exclusively in weak forces, as estimated with the Grimme D2 approach. The effective dipole moment along  $z$  is  $\mu_{z,\text{eff}} = \mu_{z,\text{eff}} = 0.9$  D per molecule (it was  $\mu_{z,\text{iso}} = 2$  in the isolated molecule), giving a relative permittivity of  $\kappa = 2.4$  (Table 2). The electronic analysis (Figure 3b and Supporting Information SI-2 section) reveals that the electronic states of the carboxyl oxygens are only slightly stabilized in the free SAM, as compared to the isolated molecule, and again falls below the oxide Fermi level. This result suggests that when the organic layer–oxide junction will be done, the equalization of the electron chemical potentials will induce a charge transfer from the oxide to the molecule. The HOMO–LUMO gap of the carboxyl group in the SAM is now 3.2 eV (see Table 2).

**3.4. Construction of the Gallic Acid Layer on the Surface.** In the following paragraph, we briefly describe the strategy for modeling a gallic acid SAM adsorbed on the supported ultrathin oxide film. More details are given in the Supporting Information SI-3 section. To build a representative model, we searched structural and chemical data concerning SAMs of carboxylates on alumina polymorphs, which are reported in Table 1. These data generally report the SAM density, and in some cases information on the mode of adsorption, generally mentioned as chemisorption (i.e., ligand exchange). We thus consider here the case of chemisorption. Seeing the lack of structural information found in the literature, our strategy was to build a SAM in epitaxial relationship with the oxide surface. The oxide surface is composed of OH groups, which form a pseudo-hexagonal network (see Supporting Information SI-3 section for more details). Therefore, to find the anchoring modes for the gallic acid molecules, we choose sites forming a pseudo-hexagonal network in order to ensure an epitaxial relationship with the SAM. Then molecular dynamics at finite temperature (300 K) was performed in order to allow the system to explore the energetic landscape, and slowly cooled, in order to allow the system to find a minimum in the energy landscape. This simulated annealing (SA) procedure is described elsewhere.<sup>78</sup> We considered a density of 3.6 molecules/nm<sup>2</sup>, in good agreement with the experimental values reported for full monolayers on aluminum oxides (Table 1) and with the density of the nonsupported gallic acid SAM optimized in vacuum. The final structure, shown in Figure 4, is



**Figure 4.** (a) Pseudo-hexagonal network formed by the carboxylate groups adsorbed on the oxide film. (b, c) GA SAM on the Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> film along (b) *x* and (c) *y*. (d) Top view of the adsorbed GA SAM.

exothermic by  $-2.3$  eV/molecule (eq 1). This energy is decomposed in  $-1.5$  eV for the Kohn–Sham energy and  $-0.8$  eV for the vdW energy. During the SA procedure, the hexagonal lattice of the anchoring points is distorted to allow minimizing steric hindrance between the benzenic cycles, and the distances between carboxylates is between 4.2 and 5.3 Å

(Figure 4a). We furthermore observe a bending of the molecules on the surface. The bending angle is around 30° for two molecules; a third one has a more pronounced inclination of 45°. Because of the bending of the molecules, the layer formed is compact as shown in Figure 4c.

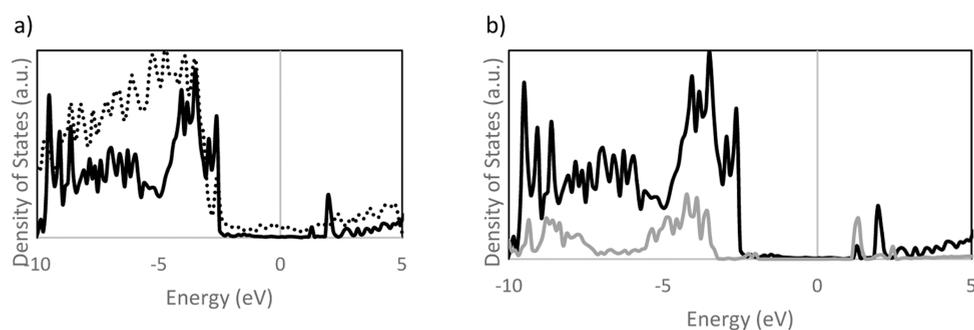
**3.5. Electronic Properties of the GA-Functionalized Oxide Film.** Figure 5 shows the projected density of states of the ultrathin oxide and of the carboxylate function of the organic layer after adsorption on the oxide film. More details are given in the Supporting Information.

We observe that the oxide film DOS evolves when the SAM is present (Figure 5a). There are no states in the gap at the Fermi level anymore, and thus the oxide loses the metallic character observed before adsorption. A semiconducting character is recovered, with the valence band (VB) at 2.3 eV below the Fermi level and a conduction band at 1.3 eV, thus with a band gap of 3.6 eV. For purposes of comparison, we calculated band gaps of 4.8 eV in bulk Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and 3.4 eV in a 9 Å thick Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> film on Al(111). The adsorbed carboxyl group has a HOMO located at  $-3.2$  eV (Figure 5b and Table 2), indicating surface Al 2p and carboxyl O 2p covalent bonds.<sup>28</sup>

Table 2 provides a comparison of the frontier orbital levels of the COO(H) of GA in vacuum, isolated, self-assembled (free and with the constraints imposed by the surface), and adsorbed on the surface. We observe that self-assembling without adsorption does not modify significantly the COO(H) orbital levels. The geometrical constraints (imposed by the surface) have also no significant effect on the electronic levels. The carboxyl function of the gallic acid molecule has its HOMO located 1.6 eV below the oxide/metal Fermi level and is located in the same energy range as the valence band of the oxide, thus allowing orbital mixing and chemical bonding. Indeed, when the SAM is adsorbed on the surface, the HOMO of the COO group is stabilized by 1.5 eV as compared to that of the carboxyl group in a free SAM due to the bond formation. The LUMO corresponds to the conduction band of the oxide, and the resulting band gap of 4.5 eV is higher than for the isolated molecule.

**3.6. Charges Analysis, Potential Drop, and Permittivity.** For the oxide film, there is a slightly negative charge at the interface with the metal and a slightly positive charge at the outer surface. The induced electric field is thus directed from the oxide to the metal, and the drop potential is very low, 0.1 V (directed toward the metal). From those data, it is possible to determine the relative permittivity of the ultrathin oxide film; we calculated a value of  $\kappa$  of 109, a much higher value than for the bulk Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ( $\kappa = 9$ ), for passive films on pure Al formed in NaCl ( $\kappa = 12$ )<sup>79</sup> and for a 24 nm thick passive film on pure Al ( $\kappa = 4$ ).<sup>80</sup> This higher value is consistent with the noninsulator character of ultrathin Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> film with respect to the bulk, the dielectric constant of oxides being known to decrease with increasing band gap of the oxide (see ref 69 for a comprehensive review).

Before analyzing the oxide + SAM system, we report now the electronic and charge analysis of the *surface-constrained* SAM. The potential drop across the SAM (assimilated here to a capacitor) was calculated as 0.23 V, and the molecular dipole moment along *z* is  $\mu_{z,\text{eff}} = 1.44$  D, so the associated permittivity is  $\kappa_{\text{org}} = 1.4$  (with  $\mu_{z,\text{mol}} = 2.06$ ). This value falls in the range of experimental permittivity measured for organic layers: A value near 2 can be estimated from the capacitance measurements of benzoate melts,<sup>81</sup> on line with experimental values estimated



**Figure 5.** Projected DOS of (a) the oxide layer before (dotted line) and after (plain line) functionalization. (b) Adsorbed COO function (gray) and oxide DOS (plain line) (after functionalization). The zero is set at the metal Fermi level.

from 1.844 to 2.015 for the relative permittivity of *n*-alkane self-assembled monolayers.<sup>66,77</sup>

Now, when the oxide film is functionalized with the GA-SAM, the potential drop is  $-2.1$  V, a value significantly higher than that calculated for the nonfunctionalized oxide ( $-0.1$  V). It is the sum of the potential drop in the oxide,  $-0.2$  V, and in the SAM,  $-1.9$  V. We notice that (i) the potential drop in the oxide, albeit remaining small, as is known for ultrathin films, is somewhat larger than when it is not functionalized (it was  $0.1$  V on the nonfunctionalized oxide); indeed, bonding with the molecules induces a slight stabilization of the O 2p and Al 2p orbitals composing the valence band (VB) of the film; (ii) the potential drop due to the SAM is large and accounts for most of the total Mott potential.

We calculate permittivities of  $\kappa_{\text{org}} = 1.03$  (Table 2) for the adsorbed organic layer and of 12 for the oxide layer. It is interesting to notice that the permittivity of the adsorbed layer is not very different from that of the *surface constrained* SAM ( $\kappa_{\text{org}} = 1.4$ ) but is somewhat smaller than the *free* SAM permittivity value ( $\kappa_{\text{org}} = 2.4$ ). In other words, the geometrical constraints induced by the surface have the main influence on the permittivity. This is an important point that suggests that the permittivities of adsorbed layers can be predicted by just considering the anchoring points at a given surface.

Another approach consists in considering the oxide + SAM layers as a single medium. The corresponding global permittivity was found to be ( $\kappa = 4.3$ ). It is significantly lower than that of the ultrathin, nonfunctionalized supported oxide film ( $\kappa = 109$ ). This reflects the more insulating character of the SAM-functionalized system. This suggests that an inhibitor molecule is able to heal the passive film at specific zones where it is thinner, as will be verified in the next paragraph.

**3.7. Reactivity of the GA-Functionalized Oxide Film toward Dioxygen.** The reactivity toward the dioxygen molecule was studied after SAM adsorption, as for the uncovered oxide film (Table 3). We recall that in the case of the ultrathin oxide film studied here we found that it was not protective against  $\text{O}_2$  reduction.<sup>28</sup>

**Table 3.** Reactivity of the Nonfunctionalized and SAM-Functionalized Passive Films

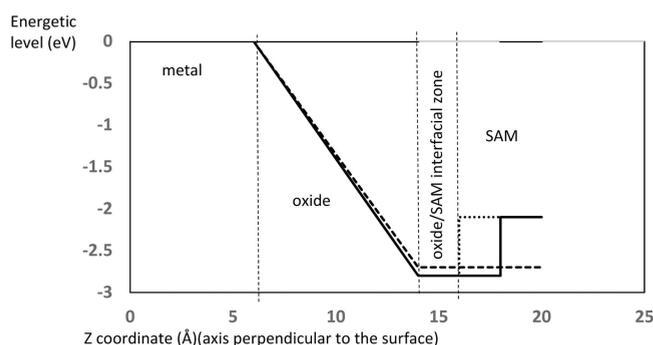
GA density (/nm <sup>2</sup> )	reactivity toward $\text{O}_2$	
	O–O distance	(e <sup>-</sup> transferred)
3.5	1.274	0.32
0	OOH formation <sup>28</sup>	1 <sup>28</sup>

On the nonfunctionalized film, the O–O bond length spontaneously increases when the molecule is at the vicinity of the surface, due to a charge transfer from the metal layers underneath the oxide film to the molecule. The charged  $\text{OO}^-$  molecule then attracts a proton from the surface to form a OOH adduct.

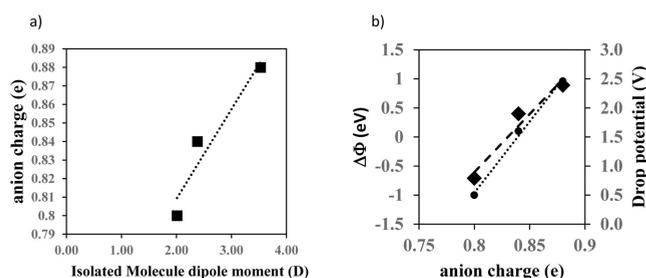
In contrast, on the functionalized oxide, no reduction is observed. Only a small amount of electronic charge (0.32 electron) is transferred to the dioxygen molecule, and no OOH adduct is formed. Thus, the SAM has a protective character against the cathodic reaction. This is an important result that suggests that DFT calculations are a valuable tool to predict corrosion and corrosion resistance.

**3.8. Influence of the Nature of the “Tail” Group of the Inhibitor Molecule.** In the present work we have shown that the gallic acid molecule induces a stabilization of the electronic states of the oxide ultrathin film. Now we will investigate the influence of the nature of the tail function of the organic molecule on the electronic properties of the functionalized systems. It is interesting to notice that benzoic derivatives have been used to monitor the work function change of semiconductor devices (AsGa,  $\text{TiO}_2$ ) in a linear fashion as a function of the tail group dipole moment.<sup>51,82</sup> In other words, neither the anchoring of the carboxylates functions nor the self-assembly properties alter the properties of the tail dipole.

Inspired by this result, we explored the influence of the tail function composition on the electronic properties of the functionalized film. We optimized SAMs composed of benzoic acid (tail function H) and nitrobenzene (tail function  $\text{NO}_2$ ). The calculated dipole moments of the three molecules are 2.01, 2.38, and 3.53 D for benzoic, gallic acid, and nitrobenzene, respectively. The electronic analysis of all the systems is reported in Figure 6. For the nonfunctionalized oxide film, the oxide level is aligned with the metal Fermi level one. For all functionalized systems, the anchoring of the carboxylates induces a strong stabilization of the electronic levels of the oxide. For the three molecules, the levels of the carboxylate groups are at 2.7–2.8 eV below the metal Fermi level. The electronic states of the benzenic group of the benzoic acid are aligned to the energy of the carboxylates. In contrast, the gallic acid and nitrobenzene which contain OH and  $\text{NO}_2$  groups, respectively, bear a negative charge (see also Figure 7a) and are accordingly higher in energy. Figure 7a shows that the charge of the adsorbed anion is nearly linearly increasing with the dipole moment of the free molecule. We also observed (Figure 7b) that the potential drop across the organic film and the electronic work function differences with respect to the nonfunctionalized film depend linearly on the anion charge.



**Figure 6.** Electronic levels in the metal, oxide and the organic layers, referred to the metal Fermi level, for benzoic acid (---), gallic acid (···), and nitrobenzene (—). The zero is set at the metal Fermi level. A value of 3.98 eV must be added to retrieve the energetic levels referred to vacuum. Four zones are delimited with dashed lines: the metal zone, the oxide, the interfacial oxide/SAM zone, which comprises OH groups and the anchored carboxylates, and the part of the benzenic cycles and the “tail” functions.



**Figure 7.** (a) Anion charge in the adsorbed SAM as a function of the dipole moment of the free molecule for benzoic (2.01 D), gallic (2.38 D), and nitrobenzoic acids (3.53 D). (b) Electronic work function variation with respect to the nonfunctionalized oxide film (−1, 0.1, and 0.96 eV for benzoic, gallic, and nitrobenzene, respectively) (●) and drop potential (◆) across the organic layer (0.8, 1.9, and 2.4 V for benzoic, gallic acid, and nitrobenzene, respectively) as a function of the adsorbed anion charge. Lines are a guide to the eyes.

**3.9. Discussion and Concluding Remarks.** We showed in a previous work that the ultrathin passive film is not protective against  $O_2$  reduction. The present analysis allows us to give additional explanation of this reactivity, considering the permittivity of the ultrathin oxide film. The high calculated value,  $\kappa = 109$ , shows that the ultrathin oxide film has no insulating character.

We modeled a gallic acid monolayer formed on the surface by adsorbing through the COO function in an inner-sphere coordination (ligand exchange). The electronic analysis showed that the oxide electronic levels are stabilized (lower energy) by the formation of the covalent bonds with the molecules. In consequence, the permittivity falls to  $\kappa = 4.3$ , and the Mott potential increases, resulting in a larger barrier against electron transfer, as verified when studying the reduction of dioxygen. This suggests that gallic acid is likely to inhibit the cathodic reaction inhibition.

It was also shown that the Mott potential can be tuned by modifying the composition of the “tail” group of the SAM, and a linear relationship between the potential drop of the functionalized oxide film and the free molecule dipole moment was calculated.

To summarize, in the present work, the different descriptors used were the following: (i) Standard QSAR descriptors: the

electronic analysis of the isolated molecule allows predicting that the molecule is able to form covalent bonds with the surface and to identify the nature of the species that react with the surface. (ii) QSAR descriptors extrapolated to self-assembled layers: studying the electronic properties of the self-assembled organic molecules candidates for corrosion inhibition, helps to predict the ability of the SAM to interact with the surface, and takes into account modifications of electronic properties from the isolated molecule to the molecule in an organized layer. (iii) Descriptors of the surface-molecule interfacial chemistry: the electronic analysis of the functionalized surface is necessary to understand the nature of the protecting effect against corrosion. In the present case, we found that the reactivity of the carboxyl group toward the surface is well described by the analysis of the isolated molecule because GA self-assembling does not modify significantly its electronic levels and does not hinder the reactivity of the COOH moiety, responsible for adsorption.

In a further step, we showed that the reduction of oxygen is inhibited in the presence of a gallic acid layer adsorbed on the ultrathin oxide film. We found that the protection effect against the dioxygen reduction is explained by the stabilization of the oxide valence band through chemical bond. This induces a potential barrier against electron transfer to dioxygen.

Our goal is to find new routes for designing corrosion inhibitors. The concepts emerging are that a strong anchoring to the surface with covalent bonding allows both adhesion of the organic molecule and stabilization of the electronic levels of the oxidized surface. Once functionalized, the electronic states of the ultrathin oxide become similar to those of the oxide bulk. We have even shown that the presence of the organic layer can give to the system a more insulating character than that of the bulk oxide itself. The potential drop across the oxide + organic film has a linear dependency with the dipole moment of the free molecules, provided the orientation of the molecules to the surface is identical. Note that the dipole required for increasing the Mott potential to inhibit electron transfer to the surface is one with a negative charge at the outer surface, and this charge is also likely repulsive for anions such as chlorides. More work will be done in the near future to extend the present approach to other molecule families and to investigate also the anodic reaction inhibition. Indeed, chlorides have been recently studied by DFT on pure and O-covered Al surfaces, and the weakening of the O-covered Al surface was evidenced.<sup>83</sup> The next step will also consider explicitly the interface with water, as done in pioneers works (see refs 3, 48, and 84–87 and references therein).

## ■ ASSOCIATED CONTENT

### Supporting Information

The Supporting Information is available free of charge on the ACS Publications website at DOI: 10.1021/acs.jpcc.6b09578.

Figures S1–S3 (PDF)

## ■ AUTHOR INFORMATION

### Corresponding Author

\*E-mail dominique.costa@chimie-paristech.fr (D.C.).

### ORCID

D. Costa: 0000-0002-3781-9867

### Notes

The authors declare no competing financial interest.

## ACKNOWLEDGMENTS

GENCI is acknowledged for high performance calculations in the national (IDRIS, CINES) centers under the project c2016082217. Pauline Cornette thanks the french Research Ministry for PHD grant.

## REFERENCES

- (1) Gece, G. The Use of Quantum Chemical Methods in Corrosion Inhibitor Studies. *Corros. Sci.* **2008**, *50* (11), 2981–2992.
- (2) Obot, I. B.; Macdonald, D. D.; Gasem, Z. M. Density Functional Theory (DFT) as a Powerful Tool for Designing New Organic Corrosion Inhibitors. Part 1: An Overview. *Corros. Sci.* **2015**, *99*, 1–30.
- (3) Costa, D.; Marcus, P. Adsorption of Organic Inhibitor Molecules on Metal and Oxidized Surfaces Studied by Atomistic Theoretical Methods. In *Molecular Modeling of Corrosion Processes: Scientific Development and Engineering Applications*; Taylor, C. D., Ed.; Wiley: 2015.
- (4) Kokalj, A.; Peljhan, S.; Finsgar, M.; Milosev, I. What Determines the Inhibition Effectiveness of ATA, BTAH, and BTAOH Corrosion Inhibitors on Copper? *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 16657–16668.
- (5) Kokalj, A. Is the Analysis of Molecular Electronic Structure of Corrosion Inhibitors Sufficient to Predict the Trend of Their Inhibition Performance. *Electrochim. Acta* **2010**, *56*, 745–755.
- (6) Kokalj, A. Comments on the “Reply to Comments on the Paper ‘On the Nature of Inhibition Performance of Imidazole on Iron Surface’” by JO Mendes and AB Rocha. *Corros. Sci.* **2013**, *70*, 294–297.
- (7) Kokalj, A. Formation and Structure of Inhibitive Molecular Film of Imidazole on Iron Surface. *Corros. Sci.* **2013**, *68*, 195–203.
- (8) Kokalj, A. Molecular Modeling of Organic Corrosion Inhibitors: Why Bare Metal Cations Are Not Appropriate Models of Oxidized Metal Surfaces and Solvated Metal Cations. *Acta Chim. Slov.* **2014**, *61*, 340–349.
- (9) Kokalj, A. Ab Initio Modeling of the Bonding of Benzotriazole Corrosion Inhibitor to Reduced and Oxidized Copper Surfaces. *Faraday Discuss.* **2015**, *180*, 415–438.
- (10) Kokalj, A.; Peljhan, S. Density Functional Theory Study of ATA, BTAH, and BTAOH as Copper Corrosion Inhibitors: Adsorption onto Cu(111) from Gas Phase. *Langmuir* **2010**, *26*, 14582–14593.
- (11) Finsgar, M.; Lesar, A.; Kokalj, A.; Milosev, I. A Comparative Electrochemical and Quantum Chemical Calculation Study of BTAH and BTAOH as Copper Corrosion Inhibitors in near Neutral Chloride Solution. *Electrochim. Acta* **2008**, *53*, 8287–8297.
- (12) Kovacevic, N.; Milosev, I.; Kokalj, A. The Roles of Mercapto, Benzene, and Methyl Groups in the Corrosion Inhibition of Imidazoles on Copper: II. Inhibitor-Copper Bonding. *Corros. Sci.* **2015**, *98*, 457–470.
- (13) Kovacevic, N.; Kokalj, A. Analysis of Molecular Electronic Structure of Imidazole- and Benzimidazole-Based Inhibitors: A Simple Recipe for Qualitative Estimation of Chemical Hardness. *Corros. Sci.* **2011**, *53*, 909–921.
- (14) Kovacevic, N.; Kokalj, A. Chemistry of the Interaction between Azole Type Corrosion Inhibitor Molecules and Metal Surfaces. *Mater. Chem. Phys.* **2012**, *137*, 331–339.
- (15) Kovacevic, N.; Kokalj, A. The Relation between Adsorption Bonding and Corrosion Inhibition of Azole Molecules on Copper. *Corros. Sci.* **2013**, *73*, 7–17.
- (16) Milosev, I.; Kovacevic, N.; Kovac, J.; Kokalj, A. The Roles of Mercapto, Benzene and Methyl Groups in the Corrosion Inhibition of Imidazoles on Copper: I. Experimental Characterization. *Corros. Sci.* **2015**, *98*, 107–118.
- (17) Chiter, F.; Lacaze-Dufaure, C.; Tang, H.; Pebere, N. DFT Studies of the Bonding Mechanism of 8-Hydroxyquinoline and Derivatives on the (111) Aluminum Surface. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2015**, *17*, 22243–22258.
- (18) Islam, M. M.; Diawara, B.; Marcus, P.; Costa, D. Synergy between Iono-Covalent Bonds and van Der Waals Interactions in SAMs Formation: A First-Principles Study of Adsorption of Carboxylic Acids on the Zn-ZnO(0001) Surface. *Catal. Today* **2011**, *177*, 39–49.
- (19) Eddy, N. O.; Momoh-Yahaya, H.; Oguzie, E. E. Theoretical and Experimental Studies on the Corrosion Inhibition Potentials of Some Purines for Aluminum in 0.1 M HCl. *J. Adv. Res.* **2015**, *6*, 203–217.
- (20) Camacho-Mendoza, R. L.; Aquino-Torres, E.; Cruz-Borbolla, J.; Alvarado-Rodriguez, J. G.; Olvera-Neria, O.; Narayanan, J.; Pandiyan, T. DFT Analysis: Fe-4 Cluster and Fe(110) Surface Interaction Studies with Pyrrole, Furan, Thiophene, and Selenophene Molecules. *Struct. Chem.* **2014**, *25*, 115–126.
- (21) Yan, Y.; Wang, X.; Zhang, Y.; Wang, P.; Zhang, J. Theoretical Evaluation of Inhibition Performance of Purine Corrosion Inhibitors. *Mol. Simul.* **2013**, *39*, 1034–1041.
- (22) Gattinoni, C.; Michaelides, A. Understanding Corrosion Inhibition with van Der Waals DFT Methods: The Case of Benzotriazole. *Faraday Discuss.* **2015**, *180*, 439–458.
- (23) Guo, L.; Zhang, S. T.; Lv, T. M.; Feng, W. J. Comparative Theoretical Study on the Corrosion Inhibition Properties of Benzoxazole and Benzothiazole. *Res. Chem. Intermed.* **2015**, *41*, 3729–3742.
- (24) Hoang, V. H.; Nguyen, T. D.; Nguyen, N. H. Corrosion Inhibition Mechanism of Pyridine on Iron and Its Alloys Using DFT. *Asian J. Chem.* **2013**, *25*, 3117–3120.
- (25) Sein, L. T.; Forsyth, L. J. Adsorption of Quinonediiimines on aluminum(100): A Computational and FT-IR Study. *Synth. Met.* **2012**, *162*, 2390–2400.
- (26) Ahmad, Y. H.; Hassan, W. M. I. Corrosion Inhibition of Steel in Hydrochloric Acid Solution Using a Triazole Derivative: Electrochemical and Computational Studies. *Int. J. Electrochem. Sci.* **2012**, *7*, 12456–12469.
- (27) Wang, W.; Li, Z.; Sun, Q.; Du, A.; Li, Y.; Wang, J.; Bi, S.; Li, P. Insights into the Nature of the Coupling Interactions between Uracil Corrosion Inhibitors and Copper: A DFT and Molecular Dynamics Study. *Corros. Sci.* **2012**, *61*, 101–110.
- (28) Costa, D.; Ribeiro, T.; Mercuri, F.; Pacchioni, G.; Marcus, P. Atomistic Modeling of Corrosion Resistance: A First Principles Study of O-2 Reduction on the Al(111) Surface Covered with a Thin Hydroxylated Alumina Film. *Adv. Mater. Interfaces* **2014**, *1*, 1300072.
- (29) Allara, D. L.; Nuzzo, R. G. Spontaneously Organized Molecular Assemblies. I. Formation, Dynamics, and Physical Properties of N-Alkanoic Acids Adsorbed from Solution on an Oxidized Aluminum Surface. *Langmuir* **1985**, *1* (1), 45–52.
- (30) Mercier, D.; Rouchaud, J.-C.; Barthés-Labrousse, M.-G. Interaction of Amines with Native Aluminium Oxide Layers in Non-Aqueous Environment: Application to the Understanding of the Formation of Epoxy-Amine/metal Interphases. *Appl. Surf. Sci.* **2008**, *254* (20), 6495–6503.
- (31) Hauffman, T.; van Ingelgem, Y.; Breugelmans, T.; Tourwé, E.; Terry, H.; Hubin, A. Dynamic, in Situ Study of Self-Assembling Organic Phosphonic Acid Monolayers from Ethanolic Solutions on Aluminium Oxides by Means of Odd Random Phase Multisine Electrochemical Impedance Spectroscopy. *Electrochim. Acta* **2013**, *106*, 342–350.
- (32) Schnieders, H.; Ozcan, O.; Grundmeier, G. Self-Localization of Mixed Organophosphonic Acid and Organothiol Monolayers on Patterned Al–Cu Substrates. *Appl. Surf. Sci.* **2013**, *287*, 397–403.
- (33) Qu, J.; Chen, G.; Wang, H.; Nie, D. Effect of Water Content on Corrosion Inhibition Behavior of Self-Assembled TDPA on Aluminum Alloy Surface. *Trans. Nonferrous Met. Soc. China* **2013**, *23* (10), 3137–3144.
- (34) Barron, A. R. The Interaction of Carboxylic Acids with Aluminium Oxides: Journeying from a Basic Understanding of Alumina Nanoparticles to Water Treatment for Industrial and Humanitarian Applications. *Dalton Trans.* **2014**, *43*, 8127–8143.
- (35) Cheng, Z.; Lai, H.; Du, Y.; Hou, R.; Li, C.; Zhang, N.; Sun, K. Assembling Mixed Carboxylic Acid Molecules on Hierarchical Structured Aluminum Substrates for the Fabrication of Superoleophobic Surfaces with Controlled Oil Adhesion. *ChemPlusChem.* **2015**, *80*, 151–157.

- (36) Yoon, T. H.; Johnson, S. B.; Musgrave, C. B.; Brown, G. E., Jr. Adsorption of Organic Matter at Mineral/water Interfaces: I. ATR-FTIR Spectroscopic and Quantum Chemical Study of Oxalate Adsorbed at Boehmite/water and Corundum/water Interfaces. *Geochim. Cosmochim. Acta* **2004**, *68* (22), 4505–4518.
- (37) Yoon, T. H.; Johnson, S. B.; Brown, G. E. Adsorption of Organic Matter at Mineral/water Interfaces. IV. Adsorption of Humic Substances at Boehmite/water Interfaces and Impact on Boehmite Dissolution. *Langmuir* **2005**, *21*, S002–S012.
- (38) Das, M. R.; Mahiuddin, S. Kinetics and Adsorption Behaviour of Benzoate and Phthalate at the Alpha-Alumina-Water Interface: Influence of Functionality. *Colloids Surf., A* **2005**, *264*, 90–100.
- (39) Thomas, J. E.; Kelley, M. J. Interaction of Mineral Surfaces with Simple Organic Molecules by Diffuse Reflectance IR Spectroscopy (DRIFT). *J. Colloid Interface Sci.* **2008**, *322*, 516–526.
- (40) Moreau, P.; Colette-Maatouk, S.; Gareil, P.; Reiller, P. E. Modelling of the Adsorption of Phenolic Acids onto Alpha,gamma-Alumina Particles. *Colloids Surf., A* **2013**, *435*, 97–108.
- (41) Jadhav, S. A. Self-Assembled Monolayers (SAMs) of Carboxylic Acids: An Overview. *Cent. Eur. J. Chem.* **2011**, *9*, 369–378.
- (42) Dargahi, M.; Olsson, A. L. J.; Tufenkji, N.; Gaudreault, R. Green Technology: Tannin-Based Corrosion Inhibitor for Protection of Mild Steel. *Corrosion* **2015**, *71*, 1321–1329.
- (43) Nnaji, N. J. N.; Obi-Egbedi, N. O.; Okoye, C. O. B. Cashew Nut Testa Tannin: Assessing Its Effects on the Corrosion of Aluminium in HCl. *Port. Electrochimica Acta* **2014**, *32*, 157–182.
- (44) Rajendran, S.; Sri, V. G.; Arockiaselvi, J.; Amalraj, A. J. Corrosion Inhibition by Plant Extracts - an Overview. *Bull. Electrochem.* **2005**, *21*, 367–377.
- (45) Muller, B.; Kubitzki, G.; Kinet, G. Aromatic 2-Hydroxy-Oximes as Corrosion Inhibitors for Aluminium and Zinc Pigments. *Corros. Sci.* **1998**, *40*, 1469–1477.
- (46) Muller, B.; Kubitzki, S. Corrosion Inhibition of Aluminium Pigments by Esters of Gallic Acid. *Mater. Corros.* **1997**, *48*, 755–758.
- (47) Obot, I. B.; Madhankumar, A. Enhanced Corrosion Inhibition Effect of Tannic Acid in the Presence of Gallic Acid at Mild steel/HCl Acid Solution Interface. *J. Ind. Eng. Chem.* **2015**, *25*, 105–111.
- (48) Ribeiro, T.; Motta, A.; Marcus, P.; Gaigeot, M. P.; Lopez, X.; Costa, D. Formation of the OOH Center Dot Radical at Steps of the Boehmite Surface and Its Inhibition by Gallic Acid: A Theoretical Study Including DFT-Based Dynamics. *J. Inorg. Biochem.* **2013**, *128*, 164–173.
- (49) Yoon, T. H.; Johnson, S. B.; Brown, G. E. Adsorption of Suwannee River Fulvic Acid on Aluminum Oxyhydroxide Surfaces: An in Situ ATR-FTIR Study. *Langmuir* **2004**, *20*, S655–S658.
- (50) Guo, Q.; Cocks, I.; Williams, E. M. The Adsorption of Benzoic Acid on a TiO<sub>2</sub>(110) Surface Studied Using STM, ESDIAD and LEED. *Surf. Sci.* **1997**, *393*, 1–11.
- (51) Kruger, J.; Bach, U.; Gratzel, M. Modification of TiO<sub>2</sub> Heterojunctions with Benzoic Acid Derivatives in Hybrid Molecular Solid-State Devices. *Adv. Mater.* **2000**, *12*, 447–451.
- (52) Di Franco, F.; Santamaria, M.; Di Quarto, F.; Macaluso, R.; Mosca, M.; Cali, C. Electrochemical Fabrication and Physicochemical Characterization of Metal/High-K Insulating Oxide/Polymer/Electrolyte Junctions. *J. Phys. Chem. C* **2014**, *118* (51), 29973–29980.
- (53) Kresse, G.; Hafner, J. Ab Initio Molecular Dynamics Simulation of the Liquid-Metal Amorphous-Semiconductor Transition in Germanium. *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.* **1994**, *49*, 14251–14269.
- (54) Kresse, G.; Joubert, D. From Ultrasoft Pseudopotentials to the Projector Augmented-Wave Method. *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.* **1999**, *59*, 1758–1775.
- (55) Blochl, P. E.; Jepsen, O.; Andersen, O. K. Improved Tetrahedron Method for Brillouin Zone Integrations. *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.* **1994**, *49*, 16223–16233.
- (56) Grimme, S. Semiempirical GGA-Type Density Functional Constructed with a Long-Range Dispersion Correction. *J. Comput. Chem.* **2006**, *27*, 1787–1799.
- (57) Grimme, S.; Antony, J.; Ehrlich, S.; Krieg, H. A Consistent and Accurate Ab Initio Parametrization of Density Functional Dispersion Correction (DFT-D) for the 94 Elements H-Pu. *J. Chem. Phys.* **2010**, *132*, 154104.
- (58) Eastment, R. M.; Mee, C. H. B. Work Function Measurements on (100), (110), and (111) Surfaces of Aluminum. *J. Phys. F: Met. Phys.* **1973**, *3*, 1738–1745.
- (59) Benali, A.; Lacaze-Dufaure, C.; Morillo, J. Density Functional Study of Copper Segregation in Aluminum. *Surf. Sci.* **2011**, *605*, 341–350.
- (60) Greiner, M. T.; Helander, M. G.; Tang, W.-M.; Wang, Z.-B.; Qiu, J.; Lu, Z.-H. Universal Energy-Level Alignment of Molecules on Metal Oxides. *Nat. Mater.* **2012**, *11* (1), 76–81.
- (61) Bader, R. F. W. A Bond Path: A Universal Indicator of Bonded Interactions. *J. Phys. Chem. A* **1998**, *102*, 7314–7323.
- (62) Atomistix ToolKit, 2015.
- (63) Brandbyge, M.; M, J.-L. *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.* **2002**, *65*, 165401.
- (64) Soler, J. M.; et al. *J. Phys.: Condens. Matter* **2002**, *14*, 2745.
- (65) Oliveira, O. N.; Taylor, D. M.; Lewis, T. J.; Salvagno, S.; Stirling, C. J. M. Estimation of Group Dipole Moments from Surface Potential Measurements on Langmuir Monolayers. *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1* **1989**, *85*, 1009–1018.
- (66) Taylor, D. M.; Bayes, G. F. Calculating the Surface Potential of Unionized Monolayers. *Phys. Rev. E: Stat. Phys., Plasmas, Fluids, Relat. Interdiscip. Top.* **1994**, *49*, 1439–1449.
- (67) Stohr, J.; Outka, D. A. Determination of Molecular Orientations on Surfaces From the Angular Dependence of near Edge X-Ray Absorption Fine Structure Spectra. *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.* **1987**, *36*, 7891–7905.
- (68) Wurth, W.; Stohr, J.; Feulner, P.; Pan, X.; Bauchspiess, K. R.; Baba, Y.; Hudel, E.; Rucker, G.; Menzel, D. Bonding, Structure and Magnetism of Physisorbed and Chemisorbed O-2 on Pt(111). *Phys. Rev. Lett.* **1990**, *65*, 2426–2429.
- (69) Chang, C. L.; Engelhard, M. H.; Ramanathan, S. *Appl. Phys. Lett.* **2008**, *92*, 263103.
- (70) Santamaria, M.; Di Franco, F.; Di Quarto, F.; Skeldon, P.; Thompson, G. E. Tailoring of the Solid State Properties of Al–Nb Mixed Oxides: A Photoelectrochemical Study. *J. Phys. Chem. C* **2013**, *117* (8), 4201–4210.
- (71) Cai, N.; Zhou, G.; Mueller, K.; Starr, D. E. Effect of Oxygen Gas Pressure on the Kinetics of Alumina Film Growth during the Oxidation of Al(111) at Room Temperature. *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.* **2011**, *84*, 125445.
- (72) Cai, N.; Zhou, G.; Mueller, K.; Starr, D. E. Tuning the Limiting Thickness of a Thin Oxide Layer on Al(111) with Oxygen Gas Pressure. *Phys. Rev. Lett.* **2011**, *107*, 035502.
- (73) Cai, N.; Zhou, G.; Mueller, K.; Starr, D. E. Comparative Study of the Passivation of Al(111) by Molecular Oxygen and Water Vapor. *J. Phys. Chem. C* **2013**, *117*, 172–178.
- (74) Ranea, V. A.; Schneider, W. F.; Carmichael, I. DFT Characterization of Coverage Dependent Molecular Water Adsorption Modes on  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(0 0 0 1). *Surf. Sci.* **2008**, *602* (1), 268–275.
- (75) Lund, M. N.; Liang, R.; Zhang, J.-P.; Han, R.-M.; Tian, Y.-X.; Skovsgaard, T. F.; Nielsen, J.; Skibsted, L. H. Emulsifier-Phenol Bioconjugates as Antioxidants. Molecular Descriptors Based on Density Functional Theory in Quantitative Structure–activity Relationships. *Food Res. Int.* **2013**, *54*, 230–238.
- (76) Billes, F.; Mohammed-Ziegler, I.; Bombicz, P. Vibrational Spectroscopic Study on the Quantum Chemical Model and the X-Ray Structure of Gallic Acid, Solvent Effect on the Structure and Spectra. *Vib. Spectrosc.* **2007**, *43*, 193–202.
- (77) Taylor, D. M.; Bayes, G. F. The Surface Potential of Langmuir Monolayers. *Mater. Sci. Eng., C* **1999**, *8–9*, 65–71.
- (78) Mercuri, F.; Costa, D.; Marcus, P. Theoretical Investigations of the Relaxation and Reconstruction of the Gamma-AlO(OH) Boehmite (101) Surface and Boehmite Nanorods. *J. Phys. Chem. C* **2009**, *113*, 5228–5237.

(79) Martin, F. J.; Cheek, G. T.; O'Grady, W. E.; Natishan, P. M. Impedance Studies of the Passive Film on Aluminium. *Corros. Sci.* **2005**, *47* (12), 3187–3201.

(80) Zaffora, A.; Di Franco, F.; Santamaria, M.; Habazaki, H.; Di Quarto, F. The Influence of Composition on Band Gap and Dielectric Constant of Anodic Al-Ta Mixed Oxides. *Electrochim. Acta* **2015**, *180*, 666–678.

(81) Kichigin, V. I.; Petukhov, I. V.; Mushinskii, S. S.; Karmanov, V. I.; Shevtsov, D. I. Electrical Conductivity and IR Spectra of Molten Benzoic Acid. *Russ. J. Appl. Chem.* **2011**, *84* (12), 2060–2064.

(82) Rivest, J. B.; Li, G.; Sharp, I. D.; Neaton, J. B.; Milliron, D. J. Phosphonic Acid Adsorbates Tune the Surface Potential of TiO<sub>2</sub> in Gas and Liquid Environments. *J. Phys. Chem. Lett.* **2014**, *5*, 2450–2454.

(83) Liu, M.; Jin, Y.; Zhang, C.; Leygraf, C.; Wen, L. Density-Functional Theory Investigation of Al Pitting Corrosion in Electrolyte Containing Chloride Ions. *Appl. Surf. Sci.* **2015**, *357*, 2028–2038.

(84) Taylor, C. D. Predictions of Surface Electrochemistry of Saturated and Alkaline NH<sub>4</sub>Cl Solutions Interacting with Fe(110) from Ab Initio Calculations. *Corrosion* **2012**, *68*, 591–599.

(85) Taylor, C. D.; Kelly, R. G.; Neurock, M. A First-Principles Analysis of the Chemisorption of Hydroxide on Copper under Electrochemical Conditions: A Probe of the Electronic Interactions That Control Chemisorption at the Electrochemical Interface. *J. Electroanal. Chem.* **2007**, *607*, 167–174.

(86) Taylor, C. D.; Neurock, M.; Scully, J. R. First-Principles Investigation of the Fundamental Corrosion Properties of a Model Cu(38) Nanoparticle and the (111), (113) Surfaces. *J. Electrochem. Soc.* **2008**, *155*, C407–C414.

(87) Taylor, C. D. Atomistic Modeling of Corrosion Events at the Interface between a Metal and Its Environment. *Int. J. Corros.* **2012**, *2012*, 1–13.

Article

# DFT Modelling of Cu Segregation in Al-Cu Alloys Covered by an Ultrathin Oxide Film and Possible Links with Passivity

Pauline Cornette \*, Dominique Costa \* and Philippe Marcus

Institut de Recherche de Chimie Paris, CNRS—Chimie ParisTech (PSL) Research University, (UMR 8247),  
Equipe de Physico-Chimie des Surfaces, 11 rue Pierre et Marie Curie, 75005 Paris, France;  
philippe.marcus@chimie-paristech.fr

\* Correspondence: pauline.cornette@chimie-paristech.fr (P.C.); dominique.costa@chimie-paristech.fr (D.C.);  
Tel.: +33-1-4427-2525 (D.C.)

Received: 15 August 2017; Accepted: 7 September 2017; Published: 12 September 2017

**Abstract:** We modelled with Density Functional Theory (DFT) an Al-Cu alloy covered with a passive film, with several Cu concentrations (from the limit of the isolated atom to the monolayer) at the interface with the oxide, as well as Guinier-Preston 1 (GP1) zones. At low (respectively high) concentration, Cu segregates in the first (respectively second) metal layer underneath the passive film. The Cu monolayer is the most stable configuration ( $-0.37$  eV/Cu atom). GP1 zones were modelled, with a three-copper atom cluster in the alloy. The GP1 zone is slightly favoured with respect to the Cu monolayer under the oxide film. A low (respectively high) Cu concentration induces an electronic workfunction increase (respectively decrease) by 0.3 eV (respectively  $-0.4$  to  $-0.6$  eV) as compared to pure Al. In contrast, without oxide, Cu segregation at the Al surface induces no workfunction change at low concentration and an increase of 0.3 eV of the workfunction at high concentration. Thus, the presence of oxide modifies the expected tendency of workfunction increase by adding a more noble metal. For the studied models, no spontaneous electron transfer occurs to the  $O_2$  molecule.

**Keywords:** DFT; aluminium; Al-Cu alloy; corrosion; passive film; electronic workfunction; dioxygen reduction reaction

## 1. Introduction

Al alloys are widely used in aeronautics and space. To obtain good mechanical properties, alloying elements are used. Alloys of the 2000 series contain copper. On Al/Cu alloys, the passive film is mainly composed of Al oxide/hydroxide [1,2]. Metal Cu enrichment underneath the passive film is a common situation due to the preferential oxidation of Al in Al-rich/Cu alloy [3–7]. This Cu enrichment may alter the corrosion resistance properties of the passive film.

Since some years, theoretical studies based on first principles calculations have been developed to better understand corrosion and corrosion protection [6,8–13]. However, very few works exist on AlCu alloys. Hoshino et al. [14] showed that because of the strong hybridization of Aluminium *sp* orbitals and metal *d* orbitals of transition atom in Al-M type alloys (where M is the transition metal), the stability of the bulk alloy depends on the medium range interactions of M atoms. Benali et al. [15] also investigate theoretically the Al-Cu interactions in bulk phase at low Cu concentrations and found weak negative values of the mixing enthalpies, indicating a low tendency to form a solid solution at  $T = 0$  K. Models of copper segregation within a given layer of (111) aluminium surface were proposed. The layer formation energy has a strong dependence on its composition and its position with respect to the surface. Thus, at low copper concentration (less than 50% per layer), the system is more stable

when the doped layer is buried one layer under the surface, whereas for more than 50% of copper in the layer, the doped layer is more stable when buried two layers under the surface. Furthermore, at high copper concentration in the layer, the Cu atoms have a strong tendency to clusterize, in good agreement with the Al-Cu phase diagram.

Some DFT theoretical studies have dealt with microstructure alloy phase in surface including metastable precipitates formed during cooling of the alloy, as Guinier-Preston (GP) zones [16,17]. A multiscale approach [18] was applied to model  $\text{Al}_2\text{Cu}-\theta$  phase, and was validated by the comparison with the morphology and microstructural experimental data. It was followed by several ab initio studies of Wolverton et al. [19–23] and Zhou et al. [24]. Wolverton et al. [20] and Wang et al. [25] showed that copper monolayers were more stable than bilayers. They also found that the formation energies decrease in absolute value with respect to copper concentration increasing for both bilayer or monolayer. Other studies have analysed the atomic structure and the formation enthalpy of mixed Al-Cu layer [26–28]. Benali et al. [15] found that GP1 (one monolayer of Cu atoms on a {100} lattice plane) and GP2 (multilayers of Al and Cu atoms) zones segregation one and two layers under the surface is favoured, GP1 being more stable than GP2.

None of the presented works have considered an alloy surface covered with oxide. However, it is important to understand the role of the presence of the oxide film on the thermodynamics of Cu segregation, and clusterization at the alloy/passive film interface. Several models of oxidized Al are found in the literature: Poberznik and Kokalj [13] explained why the O monolayer on Al has attractive lateral interactions which allows the oxide growing. Lantony et al. [29] studied the first steps of O adsorption on Al, and the formation of a  $\gamma$ -like ultrathin film. Costa et al. [6] modelled an hydroxylated  $\gamma$ -(111)  $\text{Al}_2\text{O}_3$  film on Al(111). Baran et al. [30] studied  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  films on Al and found that the electronic properties of the film depend on the oxide thickness.

In the present work, we present a study of Cu location and concentration in the alloy covered with a passive film composed of hydroxylated  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . The energetics of Cu segregation, and monolayer formation underneath the passive film is calculated. In addition, structural phases as GP zones are considered. The electronic analysis of each system is performed in order to understand the potential influence of the alloy composition underneath the passive film on the passivity. Mainly, the electronic workfunction is taken as an indicator of the cathodic corrosion resistance. Indeed, as stated by Huang et al. [31], this parameter is a measure of the difficulty for changing the electronic state of the solid, which is related to the corrosion behavior of materials. A higher work function corresponds to a more stable electron state and thus a higher resistance to corrosion reactions. Huang et al. [31] also established the link between the electron workfunction and macroscopic properties, as interfacial bond strength and mechanical properties.

## 2. Methods

### 2.1. Calculations

All calculations were performed using the periodic density functional theory (DFT) method based on the generalized gradient approximation (GGA) [32], employing the Perdew, Burke and Ernzerhof (PBE) [33] exchange-correlation functional as implemented in the plane-wave program Vienna ab initio simulation package (VASP) [34]. The projector-augmented wave (PAW) potentials [35,36] were used for the core electron representation with a PAW core radius of 1.52 Å for oxygen.

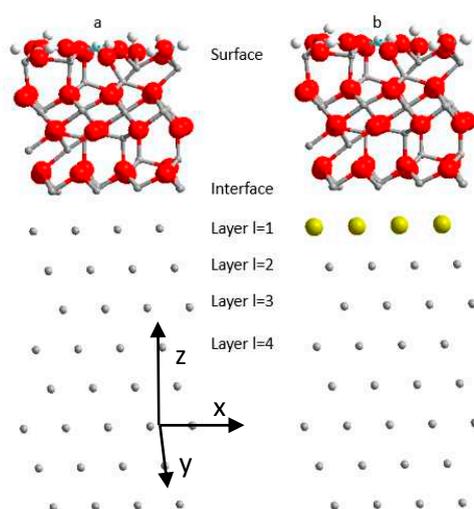
For the bulk materials, the simulation supercells contained 4 atoms for Al and Cu, and 120 atoms for  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ (111). A converged K-points mesh of  $(6 \times 6 \times 6)$  was used for each bulk Al, Cu and  $(4 \times 1 \times 4)$  for  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Within this approach, the bulk lattice constants are  $a = 4.05$  Å for Al,  $a = 3.63$  Å for Cu, and  $a = 9.78$  Å,  $b = 8.32$  Å and  $c = 13.56$  Å ((111)  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) in good agreement with experimental values and previous studies [6,15]. The unit cell of the supported oxide film model for segregation study has dimensions of  $(8.58 \times 9.90 \times 58 \text{ Å}^3)$  and a surface of  $0.85 \text{ nm}^2$ . For GP1 zone, the dimensions of the unit cell are  $(8.58 \times 19.81 \times 58 \text{ Å}^3)$  with a corresponding surface area of  $1.7 \text{ nm}^2$ .

For each calculation, the quality of the basis set is determined by a single parameter, the energy cutoff ( $E_{\text{cut}}$ ). In this work, we used  $E_{\text{cut}} = 520$  eV and a smearing  $\sigma = 0.01$  eV was applied. A dipolar

correction was applied along the  $z$  axis. The integration in reciprocal space was performed with a Monkhorst-Pack [37] grid ( $3 \times 3 \times 1$ ). Dispersion forces were considered in the D2 Grimme approach [38]. Geometry optimizations performed all along this work were considered converged when the forces were inferior to  $10^{-4}$  eV per cell.

## 2.2. Models

The slab containing 8 metallic aluminium layers supporting a 9 Å thick hydroxylated aluminium oxide film is shown in Figure 1. The oxide film has a stoichiometry of  $\text{Al}_2\text{O}_{2.57}$  and exhibits a hydroxyl density of  $14.4 \text{ OH/nm}^2$  [6,39]. It is composed of  $\gamma$ -alumina (111). This face is polar, with alternance of oxygen planes and Al planes. The Al planes contain Al with either octahedric or tetrahedral coordination. We showed in our previous work that the oxide layer has an Al octahedric plane at the interface with the metal. This Al plane is named here the interfacial Al layer. It was shown in our previous work that the Al atoms of this plane have a metallic character.



**Figure 1.** Slab model (a) Aluminium oxide supported by pure aluminium; (b) Aluminium oxide supported by an alloy with a full layer of copper in position  $l = 1$ . Aluminium atoms are in grey, copper atoms in yellow, oxygen atoms in red and hydrogen atoms in white.

The first full metal layer under this Al interface layer is referred here with the index  $l = 1$ , then  $l = 2$  represents the next underneath metal layer and  $l = 3$  the third metal layer. The layer  $l = 4$  is considered as a bulk layer.

To study the effect of alloying with Cu, 1, 2, 3, 4, 5, 10 and 12 copper atoms by layer or a copper concentration in the layer of 8, 16, 25, 33, 42, 83 and 100% respectively were considered. The Cu atoms were placed in the layer in the most homogeneous possible repartition and trying to avoid small clusters formation.

The models of the GP zones are shown in the corresponding Section 3.4.

## 2.3. Electronic and Charge Analysis

DOS curves were obtained using a grid of  $3 \times 3 \times 1$  K-points. The electronic work function was obtained by analysing the LOCPOT file provided in VASP, and reporting the difference between the vacuum potential near the surface and the metal Fermi level. Our periodic cells exhibit two different surfaces, the pure metal surface at the bottom and the oxide film at the top. Thus, we could calculate directly the electronic workfunction difference with the pure metal, measuring the difference between the vacuum level near the surface of the oxide film and the vacuum level near the surface of the metal. For the Al(111) surface, a calculated value of 4.1 eV was obtained, to be compared with the experimental value of 4.25 eV [40].

In preliminary tests, we increased the Al(111) slab thickness up to nineteen layers, as recommended in reference [15]. We concluded that a six layer slab is enough to reproduce the main electronic features of the metal. In the present study, a slab of eight metallic layers is used. We also checked the variation of the electronic workfunction with the vacuum height. All tests confirmed that the model used was sufficiently robust.

Atomic charges were obtained using the Bader charge analysis [41]. With this method the mean Al and O charges in bulk Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> are +2.49 e and −1.66 e, respectively. This allowed us to calculate the charge transfer between the metal and the oxide film.

#### 2.4. Energetics

The segregation energy corresponds to the driving force for surface segregation. It is defined as the variation of energy per atom of copper resulting from the exchange of one or more copper atoms in a volume of layer transferred to the surface. It is calculated by:

$$E_{\text{seg}}(c_l) = \frac{E(c_l, x) - \lim_{l \rightarrow \infty} E(c_l, x)}{c_l} \quad (1)$$

In this equation,  $c_l$  is the concentration of copper in the layer  $l$  and  $E(c_l, x)$  the total energy of a semi-infinite alloy Al<sub>(1-x)</sub>Cu<sub>x</sub> at a copper concentration  $c_l$  in the layer. The energy of segregation tends to 0 when  $l$  approaches infinity.

As explained in the reference [15], the segregation energy is a way to measure the copper tendency to form aggregates in a given layer. At the lowest concentration of copper, we substituted one atom by layer and buried this atom to the layer  $l = 4$ . The equivalent concentration is therefore  $c_l = 1/12$  or 8% per layer or 0.93% by volume. At this concentration, the Cu-Cu distance is 8.3 Å. Hoshino et al. [14,42] showed using theoretical calculations that the Cu-Cu interaction in Al is negligible for Cu atoms distances are >5.5 Å. To this respect, we can consider this concentration as the infinite dilution limit for copper. The segregation energy is the difference between the energy of substituting  $N_l$  Al atoms by Cu atoms in a layer, and the same in the bulk at infinite dilution and is written:

$$E_{\text{seg}}\left(\frac{N_l}{N}\right) = \frac{E_{\text{slab}}(N_l) - E_{\text{slab}}(0)}{N_l} + \mu_{\text{Al}}(x_{\text{Al}} \rightarrow 1) - \mu_{\text{Cu}}(x_{\text{Cu}} \rightarrow 0) \quad (2)$$

Here,  $N$  is the total number of atoms per layer,  $N_l$  the copper atom number per layer,  $E_{\text{slab}}(N_l)$  the slab total energy for  $N_l$  copper atoms,  $\mu_{\text{Al}}$  is the chemical potential of aluminium in pure aluminium (here  $\mu_{\text{Al}}(x_{\text{Al}} \rightarrow 1)$  is equivalent to the cohesive energy in Al) and  $\mu_{\text{Cu}}(x_{\text{Cu}} \rightarrow 0)$  the chemical potential of copper at infinite dilution in the alloy Al<sub>(1-x)</sub>Cu<sub>x</sub>. The chemical potential of Al and Cu are evaluated as in the reference [15]. Note that for an isolated Cu atom in the fourth layer, the energy of Cu dilution in Al is −0.147 eV, a value very near that of Cu dilution in bulk Al (−0.14 eV). This difference (0.007 eV) is small enough to allow us to consider that Cu in the fourth layer is our internal reference for Cu in a dilute solid solution.

At increasing copper concentration, Cu aggregates form with interacting Cu (Cu-Cu distances < 5.5 Å). In this case, applying Equation (2) results into the sum of aggregation and segregation energies. Therefore, to get the segregation energy only, the solid reference energy taken is that of the aggregate formation in the bulk. In other words, we separate the aggregation energy from the segregation energy and consider the segregation of an already formed Cu aggregate from the bulk to the surface. The segregation energy is thus calculated by:

$$E_{\text{seg}}\left(\frac{N_l}{N}\right) = \frac{E_{\text{slab}}(N_l) - E_{\text{slab}}(N_{l_b})}{N_l} \quad (3)$$

In this equation  $N_l$  is the number of copper atoms in the layer  $l$ ,  $N$  is the number of atoms per layer,  $E_{\text{slab}}(N_l)$  the slab energy and  $E_{\text{slab}}(N_{l_b})$  the energy of the slab where copper is buried in the layer  $l_b$ ,  $l_b$  being large enough to converge to the value of the crystal.  $l_b = 4$  is considered as the representative configuration of the condensed phase volume.

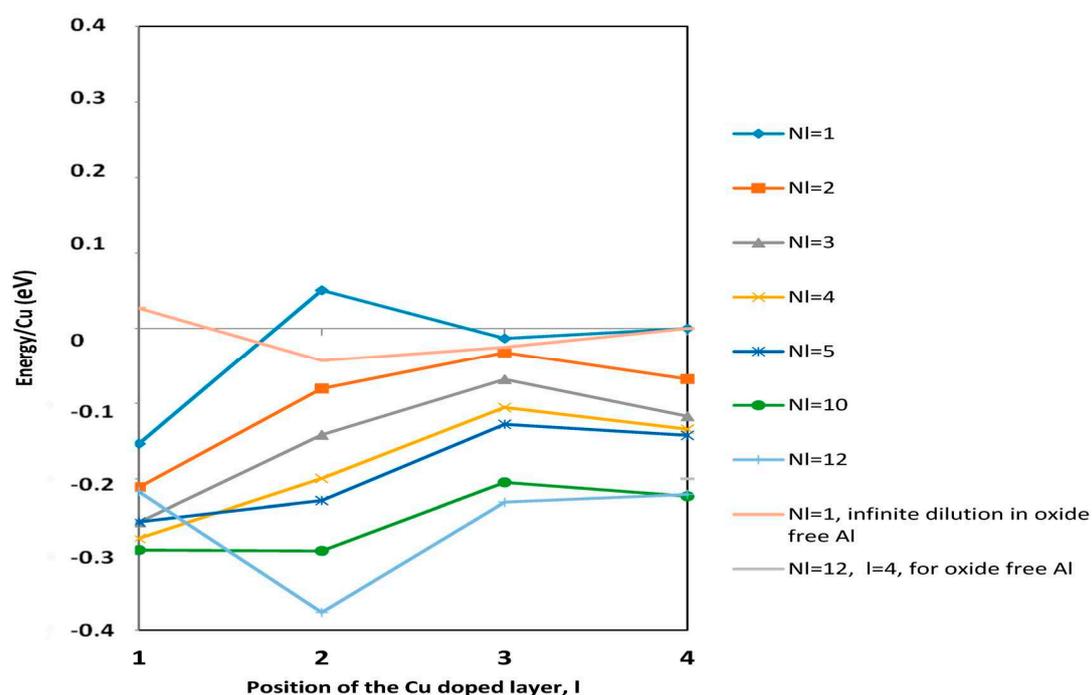
In the present work, we used Equation (2) for studying the GP zone formation. Equation (3) at higher concentrations was used for the other situations, i.e., specifically Cu segregation. Obviously, at low Cu concentrations, Equations (2) and (3) are equivalent.

### 3. Results

We study Al based alloy with different Cu locations and concentrations in the first metallic layers under the oxide film, and GP zone, all models being covered with an aluminium oxide film. We substituted one or several aluminium atom(s) by copper in the first, second, third or fourth layer (taken as a reference of the bulk) of the (111) surface under the oxide film. We increased the copper concentration in each layer up to form a copper complete layer and varied its position from the surface to the bulk. Thus, by simply comparing the energy in the layer  $l = 1, 2$  or  $3$  with respect to the energy of Cu in  $l = 4$ , we could obtain the energy of Cu segregation from the bulk towards the third, second and first layer underneath the interface with the oxide (Equation (3)).

#### 3.1. Energetics of Cu in Al(111) Covered by an Oxide Layer as a Function of Cu Concentration and Location

We first present the overall energetic results. As mentioned in the introduction, two trends were identified in literature on metallic Al [15]: The tendency for Cu aggregation, and that of Cu segregation towards the surface. Here, we study if these general trends observed on Al(111) are maintained when an oxide layer covers the surface. Figure 2 reports the energies of Cu segregation and/or aggregation in the first layers under the oxide film, calculated with Formula (2). The reference is one Cu atom in the  $l = 4$  layer, which is the internal reference for Cu at the infinite dilution limit in the Al bulk (Equation (2)). For comparison, we also reported data that we calculated for the oxide-free Al(111) surface.



**Figure 2.** Energy of Cu segregation and aggregation/Cu atom (calculated with Formula (2)) in the Al(111) slab covered with the oxide film as a function of the location of Cu underneath the oxide-metal interface, in the layer  $l$ .  $l = 1$  is the first layer underneath the metal oxide interface, and  $l = 4$  is the fourth layer underneath the metal-oxide interface, as shown in Figure 1.  $NI$  is the number of Cu atoms in the layer (see Formula (2)). Data obtained for the oxide-free Al(111) surface are also indicated. As stated in the text, the reference energy is the isolated Cu atom in the  $l = 4$  layer, which is representative of the Cu infinite dilution in bulk Al.

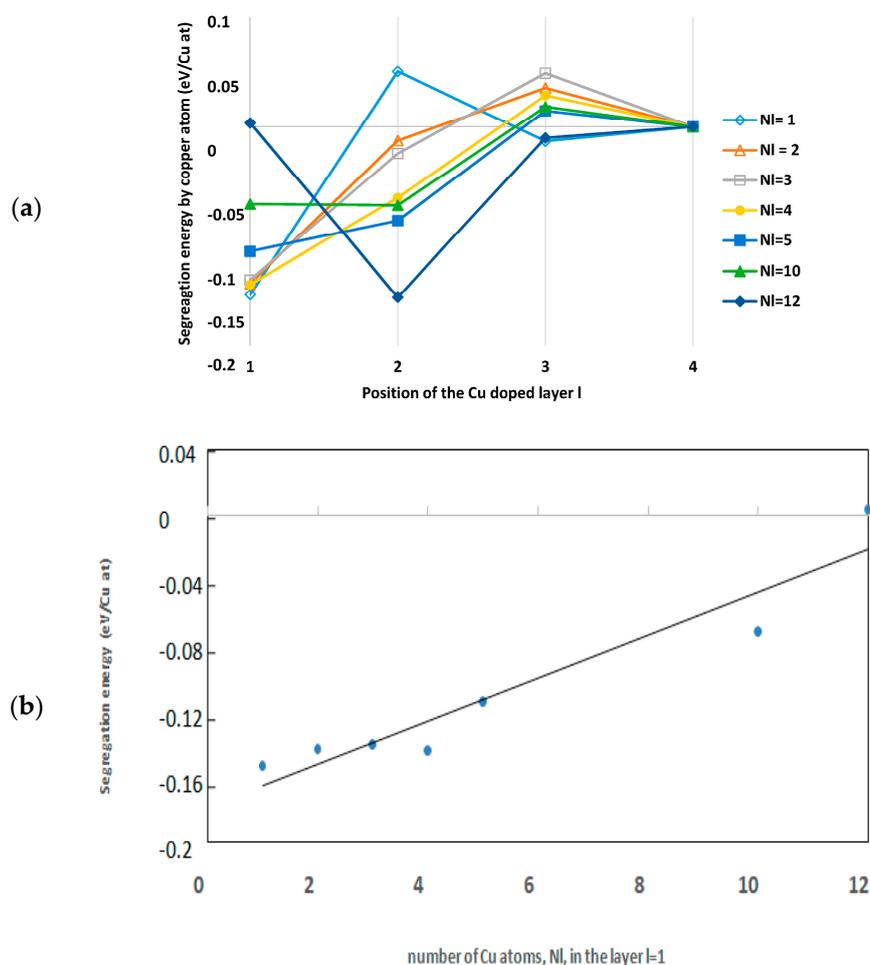
In the  $l = 4$  layer, we found that increasing the Cu concentration up to the Cu ML is energetically favourable. Without oxide, we found nearly the same energy of Cu ML formation ( $-0.15$  eV without oxide,  $-0.18$  eV with oxide). The tendency of energy gain with increasing Cu concentration in a given layer is observed also for the  $l = 3$  and  $l = 2$  layers. We observe the stabilization of the system by Cu aggregation to form a full layer underneath the Al/oxide interface, the most stable configuration being a full Cu layer in  $l = 2$  position. But for  $l = 1$ , at the interface with the oxide, albeit all Cu concentrations are energetically favored with respect to infinite dilution in the bulk, the full Cu layer is slightly less stable than partial Cu contents with  $Nl = 10, 4$  and  $5$  Cu atoms.

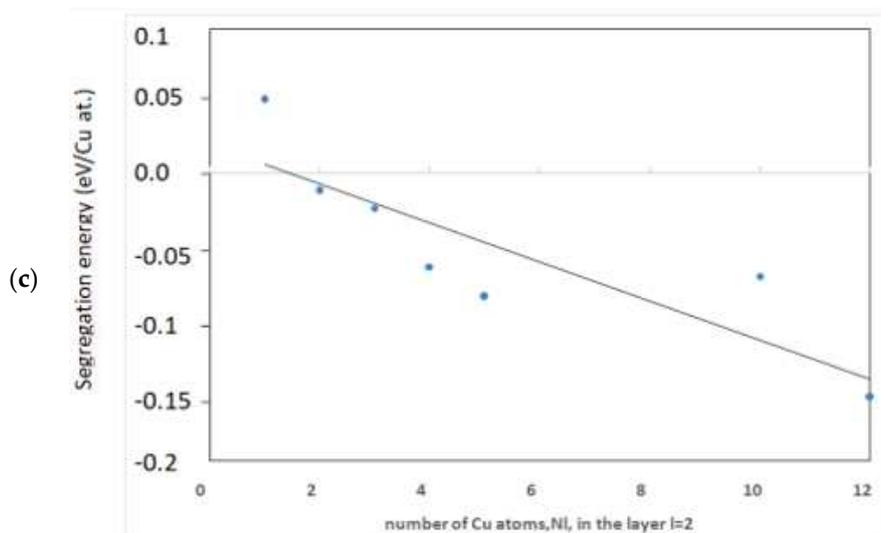
In the next paragraph we focus on the Cu segregation energy.

### 3.2. Copper Segregation at the Interface with the Passive Film

#### 3.2.1. Energy of Segregation

Figure 3 shows the segregation energy relative to the layer position for different Cu concentrations. Cu segregation from  $l = 4$  to the first metallic plane ( $l = 1$ ), just under the oxide film, is always favourable. For concentrations higher than 8% per layer ( $Nl = 1$ ), segregation to  $l = 2$  is also favoured, whereas segregation of a single Cu atom from  $l = 3$  to  $l = 2$  is unfavorable by  $0.05$  eV. Figure 3b,c show that the energy of segregation of Cu from the bulk to the  $l = 2$  plane decreases with increasing concentration, whereas the reverse is observed in  $l = 1$  plane. Comparing energies in  $l = 2$  and  $l = 1$ , segregation from  $l = 2$  to  $l = 1$  is favoured for  $Nl = 1, 2, 3, 4$  and  $5$  Cu atoms in the plane, athermic for  $Nl = 10$  Cu atoms and endothermic for a full Cu layer. Copper location  $l = 3$  is still slightly different from bulk.





**Figure 3.** (a) Evolution of the segregation energy of copper to the Al(111)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> interface for different concentrations with respect to the doped layer position  $l$  in the slab. With respect to Figure 2, Figure 3a shows results calculated with Formula (3), thus, for each position and concentration, the energy reference is the same concentration of Cu in the  $l = 4$  position; (b) Segregation energy of copper in the layer  $l = 1$  as a function of the number of Cu atoms in the layer.  $Nl$ , formula (3); (c) Segregation energy of copper in the layer  $l = 2$  with respect to the number of Cu atoms in the layer  $Nl$  Formula (3). Lines are guides to the eye.

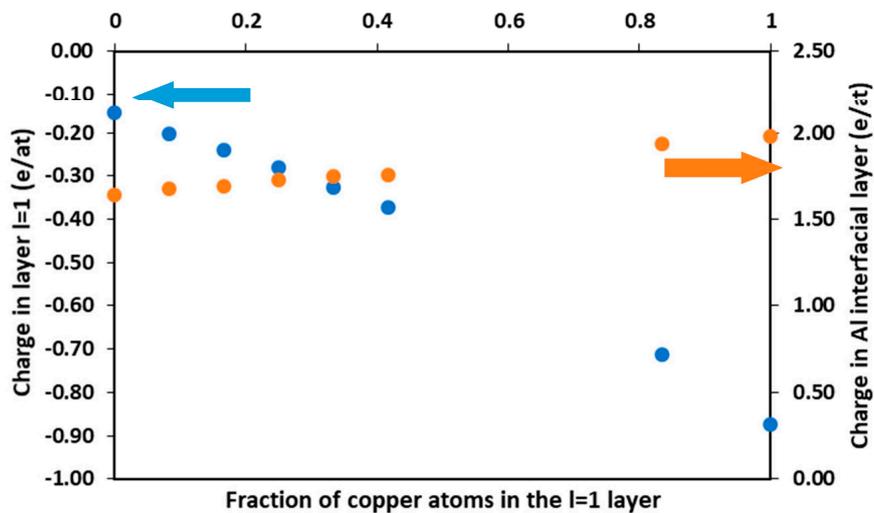
It is interesting to note that the favoured positions for Cu move closer to the interface in presence of the oxide film. It was shown that without the oxide film, the favoured positions are in  $l = 2$  and  $l = 3$  plane [15]. The first aluminium layer of the oxide film might stabilize the copper atoms close to the interface. Indeed, this interface layer has metal properties and can be considered as a layer with vacancies (10 aluminium atoms against 12 in the metal plane); thus the nature of the first neighbours of the  $l = 1$  layer of the oxide covered alloy is not so different from the environment of the  $l = 2$  layer in the uncovered alloy. The most stable configuration thus consists in a Cu monolayer under one Al metal layer ( $l = 2$ ).

We have highlighted a segregation phenomenon to the metal/oxide interface for all Cu concentrations, with a stabilisation in  $l = 1$  at low Cu concentration, and in  $l = 2$  for concentrations higher than  $Nl = 1$ , i.e., 8% Cu per layer.

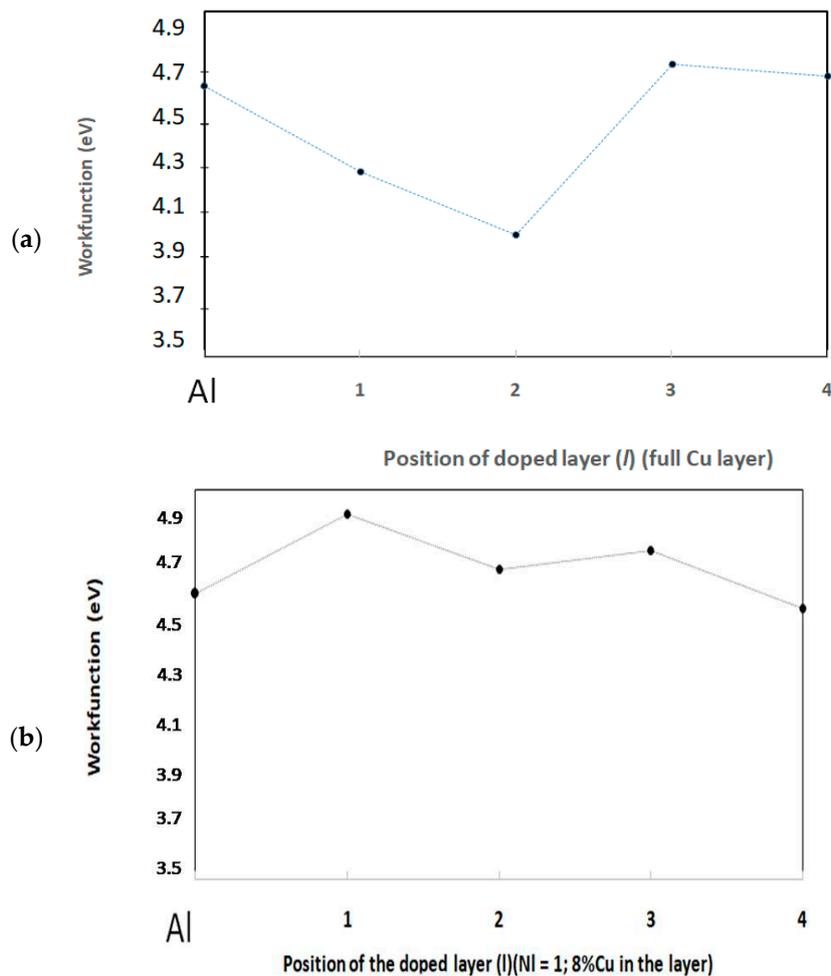
### 3.2.2. Charge Analysis and Electronic Workfunction

#### Cu Located in the $l = 1$ Layer

Figure 4 shows the average electron charge per atom of the plane  $l = 1$  and of the Al atoms of the oxide interface, as a function of the copper concentration in the first metallic layer  $l = 1$ . The amount of charge evolves monotonously with the Cu concentration: The more substitution of aluminium by copper, the more negative charge is transferred to the layer  $l = 1$ . For a full Cu layer at  $l = 1$ , a charge transfer of 0.87 e/Cu occurs from the oxide layer towards the Cu layer. This charge transfer originates from the oxidation of the Al interface layer from Al<sup>+1.6</sup> to Al<sup>2+</sup> (Figure 4), which nearly recover the charge of Al ions in Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (for Al<sup>2.5+</sup> in bulk Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). The other layers of the oxide film are not impacted. The charge transfer from the interface layer to  $l = 1$ , induces the formation of a net dipole; an electric field attractive for the electrons originating from the metal is created between the interface aluminium positively charged and the negative copper of the metallic plane. This field induces a workfunction decrease (see Figure 5).



**Figure 4.** Evolution of the average electron charge per atom in the interfacial Al layer (orange, right  $y$  axis) and the layer  $l = 1$  (blue, left  $y$  axis) depending on the copper fraction in the metallic layer  $l = 1$ .



**Figure 5.** Workfunction (eV) of the alloys (a) for a complete monolayer of copper; (b) for  $Nl = 1$  Cu atom in the layer, a concentration of 8% Cu in the layer, infinite dilution limit, as a function of the position of the doped layer. Position  $i$  corresponds to the layer  $l = i$  ( $i = 1$  to 4). The position "Al" corresponds to pure aluminum.

We mention for comparison that in the absence of oxide, the workfunction of Al(111) (calculated as 3.98 in the present work) is not modified by the presence of Cu at low concentration at the surface, and is increased by 0.3 eV when a full Cu monolayer is at  $l = 1$ . Indeed, Cu being more noble than Al, has a workfunction of 4.6 eV higher than that of Al (4.2 eV), an increase in electronic workfunction is expected when Cu is at the Al surface.

We thus observe a drastic change in the electronic properties of the Cu-doped Al(111) surface in the presence of an oxide layer, the charge transfer from metal/oxide interfacial Al to Cu inducing a lowering of the electronic workfunction.

#### Full Cu Layer at Depths $l = 2, 3, 4$

When a full Cu layer is in the position  $l = 2$ , a charge transfer occurs between the Cu plane and the  $l = 1$  layer of Al metal with a value of 0.34 e/at charge (not shown). The charge transfer to the Al ions of the oxide at the interface with the metal is  $-0.05$  e/at, thus the oxide is not affected by the presence of the Cu layer. The workfunction (Figure 5a) is lower and the system is more stabilized. Again, the reverse is observed on the Al(111) surface without oxide, for which we calculate a workfunction increase of 0.18 eV with respect to pure Al(111) for a full Cu layer at  $l = 2$ .

When the full Cu layer is in position  $l = 3$  and  $l = 4$ , we observe a charge transfer to the above neighbour plane, but no charge transfer to the interface Al, and in consequence, no significant modification of the workfunction with respect to pure Al (all calculated workfunctions are around 4.6 eV) (Figure 5a). The same is found without oxide.

#### Cu at Low Concentration

At very low Cu concentration (i.e.,  $Nl = 1$ , 8% per layer or 1% per slab concentration), the charge transfer between Cu and the oxide, 0.02 e/at when the Cu is in  $l = 1$  (Figure 4) and negligible when the Cu is at  $l = 2$  and  $l = 3$ . This suggests that covalent bonds are formed between Cu and Al in the metal, see also Section 3.2.3.

Figure 5b shows that the workfunction is higher relative to pure aluminium (covered with oxide) when the Cu atom is at the interface or sub-interface, in the  $l = 1$ ,  $l = 2$  or  $l = 3$  layer. We observe that the more stable the position of the dispersed Cu in the metal layer, the higher the workfunction, the ranking of stability and of workfunctions being  $l = 1$  (+0.3 eV)  $>$   $l = 3$  (+0.2 eV)  $>$   $l = 2$  (+0.1 eV). The formation of Cu-Al bonds in the metal may explain this trend, as it is known that the increase of bond strength induces an increase in the workfunction [31]. The workfunction of pure Al covered by the oxide layer (4.60 eV) is nearly recovered when the Cu atom is in  $l = 4$  (4.55 eV).

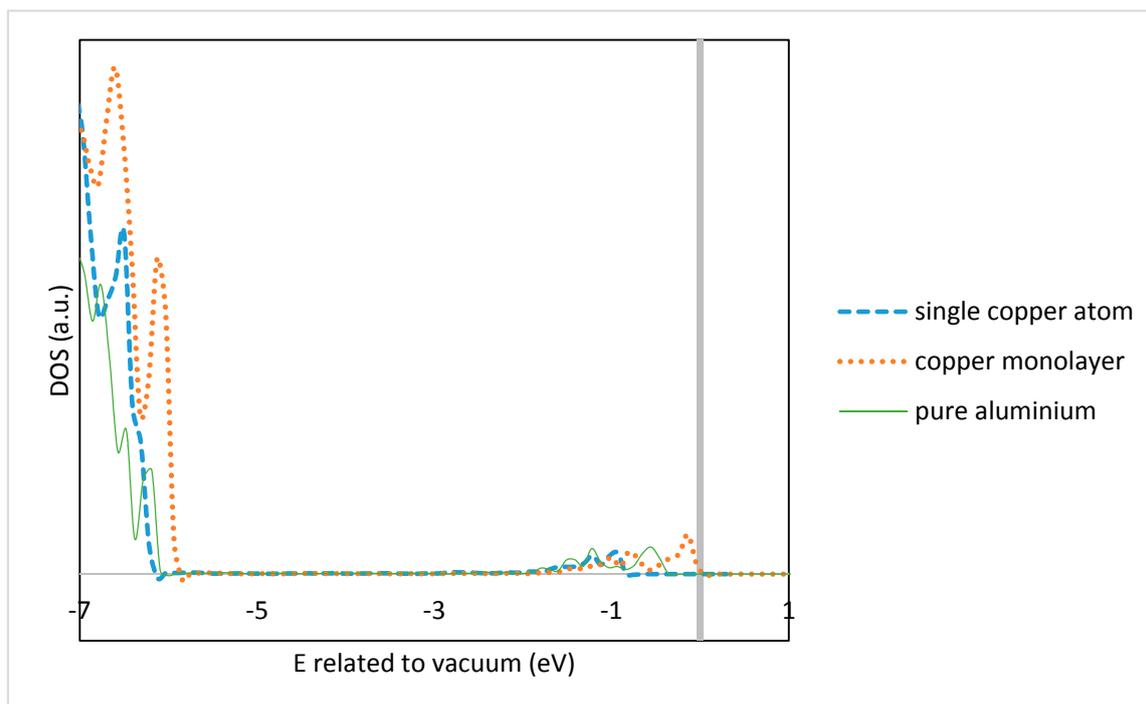
These results contrast with those obtained in the absence of oxide, for which Cu at low concentration has no effect on the Al(111) workfunction, whatever the Cu location at and underneath the surface.

#### 3.3. Electronic Density of States Analysis

To better understand the effects of Cu on the electronic workfunction, the DOS analysis was performed in two extreme cases,  $Nl = 1$ , one copper atom and  $Nl = 12$ , one Cu monolayer in layer  $l = 1$  (see Figure 6 which shows a zoom on the valence band edges). The valence band edge of the oxide on Al with a single copper atom is slightly lower than that for the oxide on pure aluminium. As the charge transfer from Cu to the oxide is negligible, we attribute the VB stabilisation in the case of  $Nl = 1$  to the formation of Al-Cu bonds at the interface, that stabilize the levels of the interfacial Al atoms and in consequence the levels of the oxide at the interface.

We also observe that the presence of a full Cu layer at  $l = 1$  induces a shift in the VB of the oxide towards higher energies. This trend is in agreement with the formation of the interfacial dipole that induces a workfunction decrease.

The energy gap (see Figure 6 and Table 2) varies as the workfunction, with values of 4.37 eV for the monolayer copper, 4.48 eV for pure aluminium (covered with oxide) and 4.53 eV for Al (covered with oxide) with a single copper atom.



**Figure 6.** Comparison of the valence band edges of the inner layer of the supported oxide on pure Al, Al with a single copper atom and Al with a copper monolayer in  $l = 1$  (a.u.: Arbitrary units). The reference energy is set to the vacuum level.

To summarize, (see Table 1) the present calculations suggest that the electronic levels inside the oxide depend on the presence and concentration of Cu at the near interface region of the Al metal: Segregation of Cu at low (respectively high) concentration under the passive film induces an increase (respectively decrease) of the electronic workfunction and of the electronic gap. Finally, the ability of the surface to transfer an electron to  $O_2$  was studied following the same procedure as in our previous works [6,39]. We found that the workfunction decrease calculated here is not high enough to induce an electron transfer towards  $O_2$ .

In the absence of oxide, the segregation of the more noble, Cu metal, at high concentration at the Al(111) surface, induces an increase of the workfunction; we showed here that the presence of the oxide inverts this trend, as a charge transfer from the first metallic layers to the oxide induces a workfunction decrease.

**Table 1.** Summary of the calculated properties of the different models of passive film on Al and AlCu alloy considered in this work: Pure aluminium, a single copper at the oxide/metal interface, a copper monolayer in  $l = 1$ , a copper monolayer in  $l = 2$ .

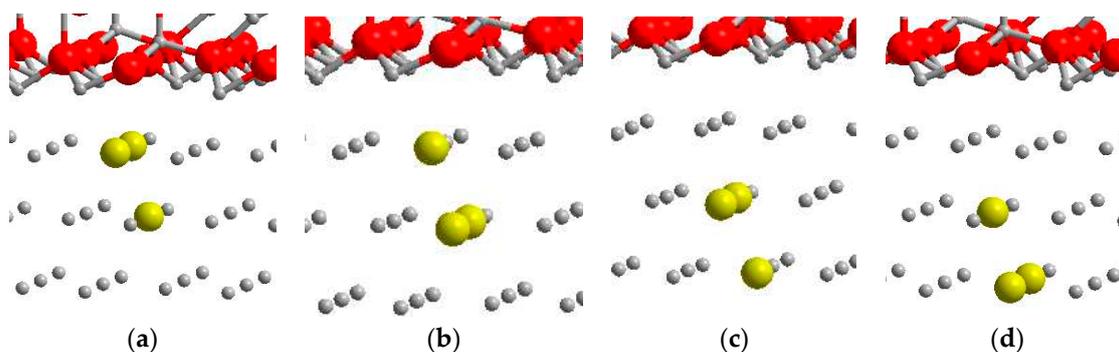
Composition of the Metal Layers Under the Oxide Film	Oxide Band Gap (eV)	Valence Band Level/Vacuum (eV)	Workfunction $\phi_e$ (eV)
Pure Al	4.48	-6.00	4.60
$Nl = 1$ Cu	4.53	-6.09	4.91
$Nl = 12$ Cu, $l = 1$	4.37	-5.84	4.25
$Nl = 12$ Cu, $l = 2$	4.78*	-6.44 *	4.00 *

\* Data not shown in the Figures.

### 3.4. Copper Segregation in GP Zones

Experimental and theoretical results have shown that the GP1 zones are more stable than the GP2 [15]. We therefore focus on the GP1 zones only. We start from the idea developed by Benali [15] indicating an increased stability of the system by a multilayer segregation instead of a monolayer segregation. We thus model the GP1 zones with a cluster of 3 copper atoms in the (100) plane of the

metallic slab of aluminium (111) covered with the oxide film. In GP1 zones, clusters with 3 copper atoms in the (100) plane are separated by 7 aluminium (100) planes. As seen in the previous section, two localizations ( $l = 1$  and  $l = 2$ ) of copper are favoured. We consider two configurations or cluster orientations: In the first configuration, two copper atoms are in the plane  $l = 1$  and the third atom in the plane  $l = 2$ , and in configuration 2 one copper atom is in the plane  $l = 1$  and the other two in the plane  $l = 2$ . Configurations 2 and 1 are thus symmetrical configurations. We also investigate two positions: Position 1, or interface position, when the nearest copper to the interface is in  $l = 1$  position and position 2, or sub-interface position, when the nearest copper to the interface copper is in  $l = 2$  (see Figure 7).



**Figure 7.** Models of GP1 zone considered. (a) configuration 1 and position 1; (b) configuration 2 and position 1; (c) configuration 1 and position 2; (d) configuration 2 and position 2.

Table 2 shows the results obtained for the copper segregation energies (in eV per atom) of the GP1 zones calculated from the Equation (2) as a function of their in-depth positions relative to the interface and for the different configurations considered. The interface position (1) is 40 meV more stable than the sub-interface position (2) for configuration 1 and 20 meV for configuration 2. In addition, configuration 1 is also always more stable than configuration 2, by 40 meV/at for position 1 and by about 30 meV/at for position 2. We have a system stabilization by a bilayer segregation in interface and sub-interface. The most favourable position is the position 1 (interface position) and the configuration 1 (two copper atoms in the upper position), as shown in Figure 7a. So, the most stable position of the copper doped layers is in the interface under the oxide film, with segregation energy of  $-160$  meV/at (calculated for the limit of the isolated atom in the bulk). By comparison, we calculated bulk clusterisation energy for both configurations and found  $-60$  meV/at. The three copper atoms energy in a monolayer under the oxide film is  $-140$  meV/at while the most stable multilayer is  $-160$  meV/at. Therefore, the bilayer formation is slightly favoured over the monolayer one. These results confirm the tendency to formation and segregation of GP1 just below the metal/oxide interface.

Table 2 also reports the segregation energies in absence of oxide layer. It appears that position 2 with the highest copper content in the layer underneath the surface ( $l = 2$ ) is the most stable position in absence of oxide, whereas the position 1, with the highest Cu in the interface layer ( $l = 1$ ), is the most stable in presence of oxide. Furthermore, whereas for position 2, configuration 1 and 2 are isoenergetic in absence of oxide, the configuration 1, position 1 is clearly the most favored configuration under the oxide.

It is interesting to compare the energy of three Cu atoms coplanar in  $l = 1$ , under the oxide film to that of the GP1 formation. The energy associated to three copper atoms under the oxide film is  $-140$  meV/at while for the GP1 it is  $-160$  meV/at. These results show a tendency to formation and segregation of GP1 in configuration 1 and position 1 just below the metal/oxide interface. This suggests that clusterization in the bilayer is stabilized as compared to the monolayer formation.

**Table 2.** Segregation energy (in eV/at) for the formation of copper aggregates in an aluminum slab covered by an oxide film according to the position and configuration of the doped layers. See Figure 7 for the illustration of the different configurations.

Configuration	Position 1	Position 1 in Absence of Oxide	Position 2	Position 2 in Absence of Oxide	Bulk Position
Configuration 1	-0.16	-0.08	-0.12	-0.13	-0.06
Configuration 2	-0.11	-0.08	-0.09	-0.12	-0.06

#### 4. Discussion and Conclusions

In this work, Al-Cu alloys covered by an ultrathin, hydroxylated  $\text{Al}_2\text{O}_3$  film have been modelled. We investigated different distributions of Cu in Al: Pure Al, Cu segregated at the oxide-metal interface at different concentrations, and GP zones. In the model, aluminium atoms are substituted by copper atoms in the metallic layers underneath the oxide film.

Copper segregation is favoured in the first (respectively second) layer underneath the oxide film at low (respectively high) concentration. The presence of the oxide reinforces the tendency to Cu segregation just underneath the Al surface (interface with oxide) as evidenced for oxide-free Al [15].

The study of the electronic properties revealed two different regimes:

Copper at low concentration ( $Nl = 1$ ) at the metal/oxide interface induces an increase in the workfunction as compared to pure Al/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ , whereas no significant modification of the workfunction is observed when Cu at low concentration (<8%) segregates at the Al surface.

At high copper concentration, for a Cu ML at the metal/oxide interface or sub-interface, the oxide electronic levels are destabilised by a charge transfer from the metal (copper atoms) to the oxide, inducing a decrease of the electronic workfunction. These results are opposite to that obtained without the oxide film where the workfunction increases when the copper monolayer is at the Al surface or sub-surface.

These results can be compared to those obtained by Huang et al. [31], who found that Ni-Cu alloys have a workfunction increasing with the Ni content (the more noble metal). In acidic solution, no oxide layer is formed on the alloy surface, the resistance to corrosion increases with the Ni content, and this was attributed to the increase of workfunction. However, in neutral solution, the alloys are covered with an oxide film, and the corrosion resistance increased with the Cu content in the alloy. We are now able to explain that the presence of an oxide film might inverse the tendency of workfunction increasing with the increase in the noble element.

The important decrease of the workfunction of 0.4–0.6 eV observed at full Cu layer suggests that the system is less resistant to electron transfer.

The study of the GP zones showed that multilayers are slightly more stable than the monolayer.

Further work on  $\text{Al}_2\text{Cu}$  covered with  $\text{Al}_2\text{O}_3$  are in progress to complete the present study in taking in consideration intermetallic phases. Future works will also include the presence of Cu in the oxide.

**Acknowledgments:** GENCI is acknowledged for high performance calculations in the national (IDRIS, CINES) centres under the project c2016082217. Pauline Cornette thanks doctoral school ED388 (UPMC and PSL) for a PhD grant.

**Author Contributions:** Pauline Cornette, Dominique Costa and Philippe Marcus conceived the modeling approach. Pauline Cornette performed the calculations; Pauline Cornette and Dominique Costa analyzed the data; Pauline Cornette wrote the paper; Dominique Costa and Philippe Marcus read and corrected the paper.

**Conflicts of Interest:** The authors declare no conflict of interest. The founding sponsors had no role in the design of the study; in the collection, analyses, or interpretation of data; in the writing of the manuscript, and in the decision to publish the results.

#### References

1. Vargel, C. *Corrosion of Aluminium*, 1st ed.; Elsevier: Amsterdam, The Netherlands, 2004.

2. Strohmeier, B.R. An ESCA method for determining the oxide thickness on aluminum alloys. *Surf. Interface Anal.* **1990**, *15*, 51–56, doi:10.1002/sia.740150109.
3. Van den Brand, J.; Sloof, W.G.; Terryn, H.; De Wit, J.H.W. Correlation between hydroxyl fraction and O/Al atomic ratio as determined from XPS spectra of aluminium oxide layers. *Surf. Interface Anal.* **2004**, *36*, 81–88, doi:10.1002/sia.1653.
4. McCafferty, E.; Wightman, J.P. Determination of the concentration of surface hydroxyl groups on metal oxide films by a quantitative XPS method. *Surf. Interface Anal.* **1998**, *26*, 549–564.
5. Vargel, C. *Corrosion De L'aluminium*; Dunod: Paris, France, 1999.
6. Costa, D.; Ribeiro, T.; Mercuri, F.; Pachioni, G.; Marcus, P. Atomistic Modeling of Corrosion Resistance: A First Principles Study of O<sub>2</sub> Reduction on the Al(111) Surface Covered with a Thin Hydroxylated Alumina Film. *Adv. Mater. Interfaces* **2014**, *1*, 1300072, doi:10.1002/admi.201300072.
7. Marcus, P. (Ed.) *Corrosion Mechanisms in Theory and Practice*, 3rd ed.; CRC Press: Boca Raton, FL, USA, 2012.
8. Taylor, C.D.; Marcus, P. *Theoretical Methods in Modeling Corrosion*; Wiley and Sons: New York, NY, USA, 2015.
9. Kokalj, A.; Peljhan, S.; Finsgar, M.; Milosev, I. What Determines the Inhibition Effectiveness of ATA, BTAH, and BTAOH Corrosion Inhibitors on Copper? *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 16657–16668, doi:10.1021/ja107704y.
10. Milosev, I.; Kovacevic, N.; Kovac, J.; Kokalj, A. The roles of mercapto, benzene and methyl groups in the corrosion inhibition of imidazoles on copper: I. Experimental characterization. *Corros. Sci.* **2015**, *98*, 107–118, doi:10.1016/j.corsci.2015.05.006.
11. Taylor, C.D. Atomistic Modeling of Corrosion Events at the Interface between a Metal and Its Environment. *Int. J. Corros.* **2012**, *2012*, 204640.
12. Chiter, F.; Lacaze-Dufaure, C.; Tang, H.; Pebere, N. DFT studies of the bonding mechanism of 8-hydroxyquinoline and derivatives on the (111) aluminum surface. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2015**, *17*, 22243–22258, doi:10.1039/c5cp03095a.
13. Poberžnik, M.; Kokalj, A. Origin of Surprising Attractive Interactions between Electronegative Oxygen Adatoms on Aluminum Surfaces. *J. Phys. Chem. C* **2016**, *120*, 25915–25922, doi:10.1021/acs.jpcc.6b08894.
14. Hoshino, T.; Fujima, N.; Asato, M.; Tamura, R. Medium-ranged interactions of transition-metal (3d and 4d) impurity pairs in Al and atomic structures of Al-rich Al-transition-metal alloys. *J. Alloys Compd.* **2007**, *434–435*, 572–576, doi:10.1016/j.jallcom.2006.08.191.
15. Benali, A.; Lacaze-Dufaure, C.; Morillo, J. Density functional study of copper segregation in aluminum. *Surf. Sci.* **2011**, *605*, 341–350, doi:10.1016/j.susc.2010.10.040.
16. Braunovic, M.; Alexandrov, N. Intermetallic compounds at aluminum-to-copper electrical interfaces: Effect of temperature and electric current. *IEEE Trans. Compon. Packag. Manuf. Technol. Part A* **1994**, *17*, 78–85, doi:10.1109/95.296372.
17. Lee, M.J.G.; Gensch, M.; Shkrebtii, A.I.; Herrmann, T.; Richter, W.; Esser, N.; Hofmann, P. Surface states and resonances on Al(110): Ultraviolet photoemission spectroscopy and ab initio calculations. *Phys. Rev. B* **2005**, *72*, 85408, doi:10.1103/PhysRevB.72.085408.
18. Vaithyanathan, V.; Wolverton, C.; Chen, L.Q. Multiscale Modeling of Precipitate Microstructure Evolution. *Phys. Rev. Lett.* **2002**, *88*, 125503, doi:10.1103/PhysRevLett.88.125503.
19. Wolverton, C.; Ozoliņš, V. Entropically Favored Ordering: The Metallurgy of Al<sub>2</sub>Cu Revisited. *Phys. Rev. Lett.* **2001**, *86*, 5518–5521, doi:10.1103/PhysRevLett.86.5518.
20. Wolverton, C.; Ozoliņš, V. First-principles aluminum database: Energetics of binary Al alloys and compounds. *Phys. Rev. B* **2006**, *73*, 144104, doi:10.1103/PhysRevB.73.144104.
21. Wolverton, C.; Yan, X.-Y.; Vijayaraghavan, R.; Ozoliņš, V. Incorporating first-principles energetics in computational thermodynamics approaches. *Acta Mater.* **2002**, *50*, 2187–2197.
22. Vaithyanathan, V.; Wolverton, C.; Chen, L.Q. Multiscale modeling of θ' precipitation in Al-Cu binary alloys. *Acta Mater.* **2004**, *52*, 2973–2987, doi:10.1016/j.actamat.2004.03.001.
23. Wolverton, C.; Ozolins, V.; Zunger, A. Short-range-order types in binary alloys: A reflection of coherent phase stability. *J. Phys. Condens. Matter.* **2000**, *12*, 2749, doi:10.1088/0953-8984/12/12/314.
24. Zhou, W.; Liu, L.; Li, B.; Song, Q.; Wu, P. Structural, Elastic, and Electronic Properties of Al-Cu Intermetallics from First-Principles Calculations. *J. Electron. Mater.* **2009**, *38*, 356–364.
25. Wang, S.Q.; Schneider, M.; Ye, H.Q.; Gottstein, G. First-principles study of the formation of Guinier-Preston zones in Al-Cu alloys. *Scr. Mater.* **2004**, *51*, 665–669, doi:10.1016/j.scriptamat.2004.06.018.

26. Ye, M.; Zhang, Y.; Li, L.; Liu, R.; Qiu, M.; Xu, C.; Chen, X. A periodic density functional theory calculation: The structure of isolated copper (I) oxide species on  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (110) surface and its adsorption ability toward thiophene and benzene. *Appl. Surf. Sci.* **2015**, *346*, 165–171, doi:10.1016/j.apsusc.2015.03.084.
27. Wang, J.; Wolverton, C.; Müller, S.; Liu, Z.-K.; Chen, L.-Q. First-principles growth kinetics and morphological evolution of Cu nanoscale particles in Al. *Acta Mater.* **2005**, *53*, 2759–2764, doi:10.1016/j.actamat.2005.02.035.
28. Mohamed, I.F.; Yonenaga, Y.; Lee, S.; Edalati, K.; Horita, Z. Age hardening and thermal stability of Al-Cu alloy processed by high-pressure torsion. *Mater. Sci. Eng. A* **2015**, *627*, 111–118, doi:10.1016/j.msea.2014.12.117.
29. Lanthony, C.; Ducéré, J.M.; Rouhani, M.D.; Hemeryck, A.; Estève, A.; Rossi, C. On the early stage of aluminum oxidation: An extraction mechanism via oxygen cooperation. *J. Chem. Phys.* **2012**, *137*, 94707, doi:10.1063/1.4746943.
30. Baran, J.D.; Grönbeck, H.; Hellman, A. Mechanism for Limiting Thickness of Thin Oxide Films on Aluminum. *Phys. Rev. Lett.* **2014**, *112*, 146103, doi:10.1103/PhysRevLett.112.146103.
31. Huang, X.C.; Lu, H.; Li, D.Y. Understanding the corrosion behavior of isomorphous Cu–Ni alloy from its electron work function. *Mater. Chem. Phys.* **2016**, *173*, 238–245.
32. Perdew, J.P.; Chevary, J.A.; Vosko, S.H.; Jackson, K.A.; Pederson, M.R.; Singh, D.J.; Fiolhais, C. Atoms, molecules, solids, and surfaces: Applications of the generalized gradient approximation for exchange and correlation. *Phys. Rev. B* **1992**, *46*, 6671–6687, doi:10.1103/PhysRevB.46.6671.
33. Perdew, J.P.; Burke, K.; Ernzerhof, M. Generalized Gradient Approximation Made Simple. *Phys. Rev. Lett.* **1996**, *77*, 3865–3868, doi:10.1103/PhysRevLett.77.3865.
34. Kresse, G.; Hafner, J. Ab initio molecular-dynamics simulation of the liquid-metal amorphous-semiconductor transition in germanium. *Phys. Rev. B* **1994**, *49*, 14251–14269, doi:10.1103/PhysRevB.49.14251.
35. Blöchl, P.E.; Jepsen, O.; Andersen, O.K. Improved tetrahedron method for Brillouin-zone integrations. *Phys. Rev. B* **1994**, *49*, 16223–16233, doi:10.1103/PhysRevB.49.16223.
36. Kresse, G.; Joubert, D. From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wave method. *Phys. Rev. B* **1999**, *59*, 1758–1775, doi:10.1103/PhysRevB.59.1758.
37. Monkhorst, H.J.; Pack, J.D. Special points for Brillouin-zone integrations. *Phys. Rev. B* **1976**, *13*, 5188–5192, doi:10.1103/PhysRevB.13.5188.
38. Grimme, S. Semiempirical GGA-type density functional constructed with a long-range dispersion correction. *J. Comput. Chem.* **2006**, *27*, 1787–1799, doi:10.1002/jcc.20495.
39. Costa, D.; Ribeiro, T.; Cornette, P.; Marcus, P. DFT Modeling of Corrosion Inhibition by Organic Molecules: Carboxylates as Inhibitors of Aluminum Corrosion. *J. Phys. Chem. C* **2016**, *120*, 28607–28616, doi:10.1021/acs.jpcc.6b09578.
40. Eastment, R.M.; Mee, C.H.B. Work function measurements on (100), (110) and (111) surfaces of aluminium. *J. Phys. F Met. Phys.* **1973**, *3*, 1738, doi:10.1088/0305-4608/3/9/016.
41. Bader, R.F.W. A Bond Path: A Universal Indicator of Bonded Interactions. *J. Phys. Chem. A* **1998**, *102*, 7314–7323, doi:10.1021/jp981794v.
42. Hoshino, T.; Asato, M.; Tanaka, S.; Nakamura, F.; Fujima, N. First-principles calculations for stability of atomic structures of Al-rich AlX (X = Sc–Zn) alloys, including AlMn quasicrystal: II. Medium-ranged interactions of X pairs in Al. *Intermetallics* **2006**, *14*, 913–916, doi:10.1016/j.intermet.2006.01.009.







## Résumé

La corrosion des surfaces d'aluminium et d'alliages aluminium/cuivre, et notamment la corrosion localisée, est un problème majeur dans l'industrie, et l'utilisation d'inhibiteur de corrosion est bien souvent indispensable. Les chromates remplissent parfaitement leurs rôles d'inhibition mais seront d'ici peu interdits en raison de leurs toxicités pour l'homme et l'environnement. La compréhension des mécanismes de corrosion et d'inhibition de la corrosion est alors un réel défi de la recherche aujourd'hui. Ce travail de thèse s'organise autour de trois axes de recherche : la compréhension des mécanismes d'initiation de la corrosion de l'aluminium, la relation entre la composition chimique et la résistance à la corrosion des alliages aluminium/cuivre, et enfin l'étude des acides carboxyliques linéaires en tant qu'inhibiteurs verts de corrosion. Ce projet s'appuie sur deux approches complémentaires : une approche théorique, basée sur des calculs DFT, et une approche expérimentale combinant des techniques d'analyse des surfaces ainsi que des techniques électrochimiques.

Dans un premier temps, la réactivité vis-à-vis de  $O_2$  de modèles de couches minces d'alumine sur aluminium métallique, a été étudiée par calculs *ab initio* en présence de lacunes d'oxygène dans l'oxyde, ou de cuivre dans le métal, ainsi qu'en présence d'une monocouche d'acides carboxyliques sur la surface.

Des techniques d'analyse de surface (XPS, ToF-SIMS, AFM et MEB) ont ensuite été utilisées pour analyser la composition chimique et la morphologie de surfaces d'aluminium pur et d'alliages modèles Al/Cu avant et après adsorption d'une monocouche d'acides carboxyliques. L'influence de la présence de cette couche en surface sur la corrosion en milieu chloruré est finalement étudiée par mesures électrochimiques.

## Mots Clés

Alliage Al/Cu, mécanisme et inhibition de corrosion, DFT, XPS, ToF-SIMS, électrochimie

## Abstract

Corrosion of aluminum and aluminum/copper alloy surfaces, including localized corrosion, is a major problem in the industry, and the use of a corrosion inhibitor is often essential. Chromates perfectly fulfill their role of inhibition but will soon be prohibited because of their toxicities for humans and environment. Understanding the mechanisms of corrosion and corrosion inhibition is therefore a real challenge for research today. This thesis work is organized around three lines of research: the understanding of the aluminum corrosion initiation mechanisms, the relationship between the chemical composition of the alloy and the corrosion resistance of aluminum/copper alloys, and finally the study of linear carboxylic acids as green corrosion inhibitors. This project relies on two complementary approaches: a theoretical approach, based on DFT calculations, and an experimental approach combining surface analysis techniques as well as electrochemical techniques.

First, the reactivity with respect to  $O_2$  of alumina thin film models on metallic aluminum, was studied by *ab initio* calculations in the presence of oxygen vacancies in the oxide, or copper in the metal, as well as in the presence of a carboxylic acids monolayer on the surface.

Surface analysis techniques (XPS, ToF-SIMS, AFM and SEM) were then used to analyze the chemical composition and morphology of pure aluminum surfaces and Al/Cu model alloys before and after adsorption of a carboxylic acids monolayer. The influence of the presence of this surface layer on the corrosion in chloride medium is finally studied by electrochemical measurements.

## Keywords

Alloy Al/Cu, corrosion mechanism and inhibition, DFT, XPS, ToF-SIMS, electrochemistry