

collection capteurs et instrumentation dirigée par Dominique Placko

# Physico-chimie des interfaces solide-gaz 1

*concepts et méthodologie  
pour l'étude des interactions solide-gaz*

René Lalauze

 *hermes*

*Lavoisier*

## TABLE DES MATIÈRES

<b>Avant-propos . . . . .</b>	<b>9</b>
<b>Chapitre 1. Les phénomènes d'adsorption . . . . .</b>	<b>11</b>
1.1. La surface d'un solide : généralités . . . . .	11
1.2. Mise en évidence du phénomène d'adsorption . . . . .	12
1.3. Forces intervenant entre une molécule de gaz et la surface d'un solide . . . . .	15
1.3.1. Rappels sur les forces de Van der Waals . . . . .	15
1.3.2. Expression du potentiel entre une molécule et un solide . . . . .	16
1.3.3. Forces chimiques entre une espèce gazeuse et la surface d'un solide . . . . .	18
1.3.4. Distinction entre adsorption physique et chimique . . . . .	18
1.4. Etude thermodynamique de l'adsorption physique . . . . .	19
1.4.1. Les différents modèles de l'adsorption . . . . .	19
1.4.2. Le modèle de Hill . . . . .	19
1.4.3. Le modèle de Hill et Everett . . . . .	20
1.4.4. Thermodynamique de l'équilibre d'adsorption dans le modèle de Hill . . . . .	21
1.4.4.1. Formulation de l'équilibre . . . . .	21
1.4.4.2. Equation de l'isotherme . . . . .	22
1.4.5. Thermodynamique de l'équilibre d'adsorption dans le modèle de Hill et Everett . . . . .	23
1.5. Les isothermes d'adsorption physique . . . . .	24
1.5.1. Généralités . . . . .	24
1.5.2. Isothermes d'adsorption en monocouches mobiles . . . . .	25
1.5.3. Isothermes d'adsorption en monocouches localisées . . . . .	26
1.5.3.1. Méthode thermodynamique . . . . .	26
1.5.3.2. Le modèle cinétique . . . . .	28
1.5.4. Isothermes d'adsorption en multicouches . . . . .	29
1.6. Les isothermes d'adsorption chimique . . . . .	34

## 6 Physico-chimie des interfaces solides-gaz 1

<b>Chapitre 2. Structure des solides : aspects physico-chimiques</b> . . . . .	39
2.1. Notion de phase. . . . .	39
2.2. Solutions solides . . . . .	41
2.3. Défauts ponctuels dans un solide . . . . .	43
2.4. Notation des éléments de structure d'un réseau cristallin. . . . .	44
2.5. Création des défauts ponctuels de structure . . . . .	47
2.5.1. Création de défauts dans la matrice solide. . . . .	47
2.5.2. Création de défauts à partir des éléments de surface . . . . .	47
2.5.3. Notion de sauts élémentaires . . . . .	48
<b>Chapitre 3. Les interactions solide-gaz : aspects électroniques</b> . . . . .	51
3.1. Introduction . . . . .	51
3.2. Propriétés électroniques des gaz . . . . .	51
3.3. Propriétés électroniques des solides . . . . .	52
3.3.1. Introduction. . . . .	52
3.3.2. Spectre énergétique d'un électron dans un réseau cristallin . . . . .	53
3.3.2.1. Rappels sur les principes de la mécanique quantique . . . . .	53
3.3.2.2. Diagramme de bandes d'un solide . . . . .	57
3.3.2.3. Masse apparente d'un électron . . . . .	65
3.4. Conductivité électrique dans les solides . . . . .	67
3.4.1. Cas d'une bande complète . . . . .	68
3.4.2. Cas d'une bande incomplète . . . . .	68
3.5. Influence de la température sur le comportement électrique d'un solide . . . . .	70
3.5.1. Diagramme de bande et niveau de Fermi dans un conducteur . . . . .	70
3.5.2. Cas du semi-conducteur intrinsèque . . . . .	74
3.5.3. Cas du semi-conducteur extrinsèque. . . . .	75
3.5.4. Cas des matériaux à défauts ponctuels . . . . .	77
3.5.4.1. Oxydes métalliques à défauts anioniques notés $MO_{1-x}$ . . . . .	78
3.5.4.2. Oxydes métalliques à lacunes cationiques notés $M_{1-x}O$ . . . . .	79
3.5.4.3. Oxydes métalliques à cations interstitiels notés $M_{1+x}O$ . . . . .	80
3.5.4.4. Oxydes métalliques à anions interstitiels notés $MO_{1+x}$ . . . . .	81
<b>Chapitre 4. Etude des équilibres aux interfaces.</b> . . . . .	83
4.1. Introduction . . . . .	83
4.2. Phénomènes aux interfaces . . . . .	84
4.3. Equilibres solide-gaz liés à des transferts d'électrons ou de trous d'électrons . . . . .	86
4.3.1. Notions d'états de surface . . . . .	86
4.3.2. Région de charge d'espace . . . . .	88
4.3.3. Travail de sortie des électrons . . . . .	91

4.3.4. Effet de l'adsorption sur le travail de sortie des électrons . . . . .	95
4.3.4.1. Effet de l'adsorption sur la barrière de surface $V_S$ . . . . .	95
4.3.4.2. Effet de l'adsorption sur la composante dipolaire $V_D$ . . . . .	106
4.4. Equilibres solide-gaz liés à des transferts de matières et de charges . . . . .	107
4.4.1. Solides à lacunes anioniques . . . . .	108
4.4.2. Solides à cations interstitiels . . . . .	110
4.4.3. Solides à anions interstitiels . . . . .	110
4.4.4. Solides à lacunes cationiques . . . . .	112
4.5. Interfaces homogènes de type semi-conducteur . . . . .	113
4.6. Jonction hétérogène métal semi-conducteur . . . . .	124
 <b>Chapitre 5. Modélisation des phénomènes aux interfaces</b> . . . . .	125
5.1. Généralités sur la cinétique des processus . . . . .	125
5.1.1. Chaînes linéaires . . . . .	127
5.1.1.1. Hypothèse des régimes purs . . . . .	130
5.1.1.2. Hypothèse de l'état stationnaire de Bodeinstein . . . . .	135
5.1.1.3. Evolution de la vitesse en fonction du temps et de la pression de gaz . . . . .	136
5.1.1.4. Diffusion en phase solide homogène . . . . .	138
5.1.2. Chaînes ramifiées . . . . .	142
5.2. Aspect électrochimique des processus cinétiques . . . . .	143
5.3. Expression du potentiel mixte . . . . .	149
 <b>Chapitre 6. Moyens d'études expérimentales : exemples d'applications</b> . . . . .	153
6.1. Introduction . . . . .	153
6.2. La calorimétrie . . . . .	154
6.2.1. Généralités . . . . .	154
6.2.1.1. Théorie du microcalorimètre Tian et Calvet . . . . .	155
6.2.1.2. Effet Seebeck . . . . .	155
6.2.1.3. Effet Peltier . . . . .	156
6.2.1.4. Equation de Tian . . . . .	156
6.2.1.5. Description d'un dispositif de type Tian et Calvet . . . . .	158
6.2.1.6. Allure des thermogrammes . . . . .	160
6.2.1.7. Exemples d'applications . . . . .	162
6.3. La thermodésorption . . . . .	173
6.3.1. Introduction . . . . .	173
6.3.2. Aspect théorique . . . . .	174
6.3.3. Présentation de résultats . . . . .	178
6.3.3.1. Le dioxyde d'étain . . . . .	178
6.3.3.2. L'oxyde de nickel . . . . .	180

## 8 Physico-chimie des interfaces solides-gaz 1

6.4. Méthodes du condensateur vibrant . . . . .	189
6.4.1. Différence de potentiel de contact . . . . .	190
6.4.2. Principe de la méthode du condensateur vibrant . . . . .	193
6.4.2.1. Introduction . . . . .	193
6.4.2.2. Etude théorique de la méthode du condensateur vibrant . . . . .	194
6.4.3. Les avantages de la technique du condensateur vibrant . . . . .	196
6.4.3.1. Les matériaux étudiés . . . . .	196
6.4.3.2. Utilisation en température . . . . .	196
6.4.3.3. Utilisation en pression. . . . .	198
6.4.4. Les contraintes de la méthode . . . . .	198
6.4.4.1. L'électrode de référence . . . . .	198
6.4.4.2. Modulation de la capacité. . . . .	199
6.4.5. Présentation des résultats expérimentaux . . . . .	199
6.4.5.1. Etude des interactions entre l'oxygène et le dioxyde d'étain .	202
6.4.5.2. Etude des interactions entre l'oxygène et l'alumine bêta . .	203
6.5. Caractérisation électrique des interfaces . . . . .	205
6.5.1. Généralités . . . . .	205
6.5.2. Mesures en courant continu . . . . .	207
6.5.3. Mesures en courant alternatif . . . . .	209
6.5.3.1. Généralités . . . . .	209
6.5.3.2. Principe de la technique de spectroscopie d'impédance . . .	209
6.5.4. Utilisation de la spectroscopie d'impédance.	
Résultats expérimentaux . . . . .	214
6.5.4.1. Protocole opératoire . . . . .	214
6.5.4.2. Résultats expérimentaux :	
caractéristiques propres à chaque matériau. . . . .	215
6.5.5. Evolution des paramètres électriques	
en fonction de la température . . . . .	221
6.5.6. Evolution des paramètres électriques en fonction de la pression .	227
<b>Bibliographie . . . . .</b>	<b>233</b>