

collection capteurs et instrumentation dirigée par Dominique Placke

Physico-chimie des interfaces solide-gaz 1

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

René Lalauze

Sciences

Lavoisier

TABLE DES MATIÈRES

Avant-propos	9
Chapitre 1. Les phénomènes d'adsorption	11
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

Chapitre 2. Structure des solides : aspects physico-chimiques	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
Chapitre 3. Les interactions solide-gaz : aspects électroniques	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. Massse 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
Chapitre 4. Etude des équilibres aux interfaces	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
 Chapitre 5. Modélisation des phénomènes aux interfaces	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
 Chapitre 6. Moyens d'études expérimentales : exemples d'applications	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

II Physico-chimie des interfaces solides-gaz. I

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	214
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
 Bibliographie	233