

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> . . . . .	9
<b>Chapitre 1. Les phénomènes d'adsorption</b> . . . . .	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

<b>Chapitre 2. Structure des solides : aspects physico-chimiques</b>	<b>39</b>
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>	<b>51</b>
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>	<b>83</b>
4.1. Introduction	83
4.2. Phénomènes aux interfaces	84
4.3. Équilibres 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>	<b>125</b>
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>	<b>153</b>
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

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>