

N° d'ordre 270

50 376
1971
103

50376
1971
103

THESE

présentée

A L'UNIVERSITÉ DES SCIENCES ET TECHNIQUES
DE LILLE

pour obtenir

LE TITRE DE DOCTEUR TROISIÈME CYCLE

par

Jacques PATIGNY

Maitre es Sciences



MESURE EN ULTRA VIDE

DU CHAMP ELECTRIQUE SUPERFICIEL

soutenu le 27 Septembre 1971, devant la Commission d'examen.

MM. E. CONSTANT	Président
J.P. BEUFILS	} Examineurs
J.P. BONNELLE	
D. DEGRAS	Membre invité

Mme SCHWARTZ Marie-Hélène	Mathématiques
M. TILLIEU Jacques	Physique Théorique
M. TRIDOT Gabriel	Chimie Minérale Appliquée
M. VAILLAND Jean	Mathématiques
M. VIDAL Pierre	Automatique
M. VIVIER Emile	Biologie Animale
M. WATERLOT Gérard	Géologie et Minéralogie
M. WERTHEIMER Raymond	Physique Générale

PROFESSEURS A TITRE PERSONNEL

M. BOUISSET Simon	Physiologie Animale
M. DELHAYE Michel	Chimie Physique et Minérale 1er cycle
M. FLATRES Pierre	Géographie
M. LEBRUN André	Electronique
M. LINDER Robert	Botanique
M. LUCQUIN Michel	Chimie Physique
M. PARREAU Michel	Mathématiques
M. PRUDHOMME Rémy	Sciences Economiques
M. SAVART Jean	Chimie Générale
M. SCHALLER François	Zoologie
M. SCHILTZ René	Physique

PROFESSEURS SANS CHAIRE

M. BELLET Jean	Physique
M. BODARD Marcel	Biologie Végétale
M. BOILLET Pierre	Physique
M. DERCOURT Jean-Michel	Géologie
M. DEVRAINNE Pierre	Chimie Minérale
Mlle MARQUET Simone	Mathématiques
M. PROUVOST Jean	Minéralogie

MAITRES DE CONFERENCES (et chargés des fonctions)

M. ADAM Michel	Economie Politique
M. ANDRE Charles	Mathématiques et Statistiques
M. ANGRAND Jean-Pierre	Géographie
M. AUBIN Thierry	Mathématiques Pures
M. BEGUIN Paul	Mécanique des Fluides
M. BILLARD Jean	Physique
M. BKUCHE Rudolphe	Mathématiques
M. BOILLY Bénoni	Zoologie
M. BONNEMAIN Jean-Louis	Biologie Végétale
M. BONNOT Ernest	Biologie Végétale
M. BRIDOUX Michel	Chimie
M. BRUYELLE Pierre	Géographie et Aménagement Spatial
M. CAPURON Alfred	Biologie Animale
M. CAKREZ Christian	Analyse Numérique
M. CHOQUET Marcel	Biologie Appliquée
M. CORDONNIER Vincent	Informatique
M. CORTOIS Jean	Physique

M. COULON Jean-Paul	Electrotechnique
M. DEBRABANT Pierre	Instrumentation Physique
M. ESCAIG Bertrand	Physique
Mme EVRARD Micheline	Chimie
M. FAIDHERBE Jacques	Psychophysiologie
M. FONTAINE Jacques	Génie Electrique
M. FROELICH Daniel	Chimie
M. GAMBLIN André	Géographie
M. GOBLOT Rémi	Mathématiques
M. GOSSELIN Gabriel	Sociologie
M. GOUDMAND Pierre	Chimie
M. GRANELLE Jean-Jacques	Sciences Economiques
M. GRUSON Laurent	Mathématiques
M. GUILBAULT Pierre	Physiologie Animale
M. HERMAN Maurice	Physique
M. HUARD DE LA MARRE Pierre	Mathématiques Appliquées
M. JOLY Robert	Biologie (Amiens)
M. JOURNEL Gérard	Physique Appliquée
Mle KOSMANN Yvette	Mathématiques
M. LABLACHE-COMBIER Alain	Chimie Générale
M. LACOSTE Louis	Biologie Végétale
M. LANDAIS Jean	Chimie Organique
M. LAURENT François	Automatique
M. LAVAGNE Pierre	Gestion
Mle LEGRAND Solange	Mathématiques
M. LEHMANN Daniel	Mathématiques
Mme LEHMANN Josiane	Mathématiques
M. LENTACKER Firmin	Géographie et Aménagement Spatial
M. LEROY Jean-Marie	Chimie
M. LEROY Yves	Electronique
M. LHENAFF René	Géographie
M. LOCQUENEUX Robert	Physique
M. LOUAGE Francis	Mesures Industrielles
M. LOUCHEUX Claude	Chimie Macromoléculaire
M. MAES Serge	Physique
Mme MAILLET Monique	Sciences Economiques
M. MAIZIERES Christian	Automatique
M. MALAUSSENA Jean-Louis	Sciences Economiques
M. MESSELYN Jean	Physique
M. MIGEON Michel	Instrumentation Chimique
M. MONTEL Marc	Physique
M. MONTUELLE Bernard	Biologie Végétale
M. MUSSCHE Guy	Economie et Sociologie d'Entreprises
M. NICOLE Jacques	Chimie Analytique
M. OUZIAUX Roger	Construction Mécanique
M. PANET Marius	Physique Industrielle
M. PAQUET Jacques	Géotechnique
M. PARSY Fernand	Mathématiques Appliquées
M. PONSOLLE Louis	Chimie (Valenciennes)
M. POVY Jean-Claude	Automatique non linéaire
M. RACZY Ladislas	Physique Industrielle et Radioélectricité
Mme RENVERSEZ Françoise	Sciences Economiques
M. ROUSSEAU Jean-Paul	Physiologie Animale
M. ROYNETTE Bernard	Mathématiques
M. SALMER Georges	Radio-Electricité et Electronique

M. SEGUIER Guy
M. SIMON Michel
M. SMET Pierre
M. SOMME Jean
Mle SPIK Geneviève
M. THOMAS Daniel
M. TOULOTTE Jean-Marc
M. TREANTON Jean-René
M. VANDORPE Bernard
M. VILETTE Michel
M. WATERLOT Michel
Mme ZINN JUSTIN Nicole

Electronique
Psychologie
Physique
Géographie
Chimie Biologique
Chimie Minérale Appliquée
Informatique
Psychologie
Chimie Minérale
Génie Mécanique
Géologie
Mathématiques

A mes Parents

expression de ma reconnaissance.

A ma femme

témoignage de ma tendresse.

A Monsieur Jean-Pierre BEAUFILS, Professeur à l'Université des Sciences et Techniques de LILLE, qui a suggéré et guidé cette étude.

Qu'il trouve ici l'expression de ma profonde reconnaissance pour l'aide et les conseils qu'il m'a apportés dans la réalisation de ce travail.

Ce travail a été effectué au Laboratoire de Catalyse de l'Université des Sciences et Techniques de LILLE.

Je remercie vivement Monsieur le Professeur E. CONSTANT qui a bien voulu présider le jury de cette thèse.

Je remercie J.P. BONNELLE qui a accepté d'examiner ce travail.

Je suis extrêmement reconnaissant à Monsieur D. DEGRAS, Chef de la Section d'Etudes des interactions gaz-solides au Centre d'Etudes Nucléaires de SACLAY, d'avoir bien voulu par sa présence nous faire bénéficier de sa grande compétence dans ce domaine de recherche.

J'adresse des remerciements particuliers à Messieurs M. CLEMENT et J.C. MARCHAL dont j'ai pu apprécier la compétence et le dévouement.

Que tous mes camarades du Laboratoire trouvent ici un témoignage de sympathie et d'amitié.

I N T R O D U C T I O N

--0000000--

Plusieurs auteurs, en particulier Gomer (1), Mignolet (2) et Suhrmann (3) ont observé des variations importantes du potentiel de surface lors de l'adsorption des gaz rares sur un métal, correspondant à une diminution, $\Delta\varphi$, du travail d'extraction des électrons.

L'adsorption de gaz rare, réversible, ne perturbe pas la surface du solide, de sorte que $\Delta\varphi$ peut être considéré comme une information sur la surface telle qu'elle était avant l'adsorption.

L'atome de gaz rare joue le rôle d'une jauge.

Cependant l'information obtenue est plus ou moins exploitable suivant son interprétation.

Il est généralement admis que le moment dipolaire est associé à l'atome adsorbé et qu'il peut être calculé par la relation

$$\Delta\varphi = \frac{N\mu}{\epsilon_0}$$

où N est le nombre d'atomes adsorbés par unité de surface.

Dans le cas d'une adsorption en plusieurs couches, seule la première est prise en considération.

Pour le moment dipolaire deux types d'interprétation ont été proposés :

1° - Mignolet (1950) a suggéré qu'il existe un champ électrique E_S , à la surface du solide, qui polarise l'atome adsorbé.

Le champ électrique superficiel peut être calculé pour la relation

$$\mu = \alpha E_S$$

où α est la polarisabilité de l'atome adsorbé.

2° - Mignolet (1953) a suggéré plus tard que le moment dipolaire était dû à un transfert de charge partiel entre l'atome et le solide, justiciable du traitement de Mulliken (4) par la mécanique quantique: c'est le modèle de non-bond charge transfert (N B C T).

Si l'hypothèse 1°) est correcte, la valeur du champ électrique superficiel serait la même pour différents gaz rares, en d'autres termes les moments dipolaires seraient dans le rapport des polarisabilités, ce qui n'a pas de raison d'être vérifié si l'hypothèse 2°) est correcte.

La comparaison des effets des différents gaz rares est donc considérée comme un test crucial (Gundry et Tompkins 1960, Suhrmann 1956).

Le but du présent travail est d'effectuer une mesure expérimentale de ces effets en vue de cette comparaison, et de discuter les effets secondaires qu'il faut prendre en considération avant d'aboutir à une comparaison significative.

La première partie consiste en une description rapide de la cellule de Ranchoux. Elle fonctionne en vide classique. Les résultats obtenus montrent l'importance de construire une autre cellule travaillant en ultra-vide. La réalisation de cette nouvelle cellule fait l'objet de la deuxième partie.

--0000000--

I - CELLULE FONCTIONNANT

EN VIDE CLASSIQUE

I - R A P P E L S T H E O R I Q U E S

--0000000--

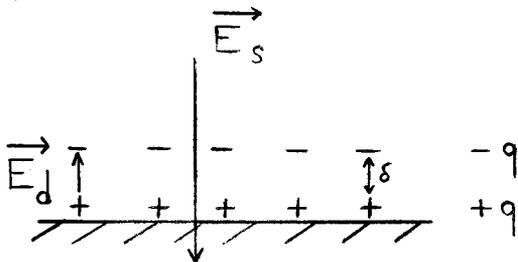
1° - COUCHE DIPOLAIRE -

Supposons le champ électrique superficiel homogène de direction perpendiculaire à la surface.

Ce champ n'agit que sur une distance d'ordre atomique et dépend de la structure électronique du métal près de la surface.

Considérons une molécule adsorbée sur une surface refroidie. Si elle a un moment dipolaire permanent, le champ électrique superficiel tendra à l'orienter. Si elle n'a pas de moment dipolaire permanent, le champ électrique la polarisera : il apparaîtra également un moment dipolaire normal à la surface. Ceci se produit lors de l'adsorption physique de gaz rares.

Ces atomes de gaz rares adsorbés sur la surface forment une double couche de charges + et -.



Si, par exemple, le champ dipolaire est dirigé vers l'extérieur du solide, la couche de charges négatives est plus extérieure que la couche de charges positives : le film formé est négatif.

Supposons un champ homogène superficiel \vec{E}_S polarisant les atomes. Le moment dipolaire sera :

$$\mu = q \cdot \delta$$

A l'intérieur du condensateur formé par la double couche de charges, nous savons que :

$$E = \frac{Q}{\epsilon_0} = \frac{N q}{\epsilon_0}$$

E : champ résultant.

N : nombre de dipôles par unité de surface.

$$E = - \frac{\partial V}{\partial r} = \frac{V}{\delta}$$

d'où
$$V = \frac{N q \delta}{\epsilon_0} = \frac{N \cdot \mu}{\epsilon_0}$$

On déduit μ de la valeur de V .

Connaissant la polarisabilité α des atomes adsorbés, on calculera le champ local.

2° - ETUDE DU POTENTIEL DE SURFACE -

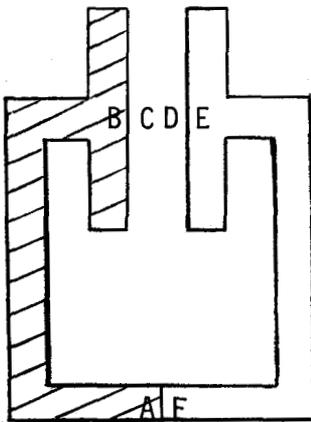
Le travail d'extraction électronique est défini par :

$$W = - e V_e - \bar{\mu}$$

où :

V_e : potentiel électrostatique

$\bar{\mu}$: potentiel électrochimique des électrons situés au niveau de Fermi, à 0°K.



Soit un condensateur formé de deux armatures de métal différent. Les électrons des deux armatures en contact sont en équilibre thermodynamique pour un système isotherme.

Le potentiel électrochimique est le même dans les deux solides.

$$\bar{\mu}_B = \bar{\mu}_E$$

$$W_B - W_E = e (V_D - V_C)$$

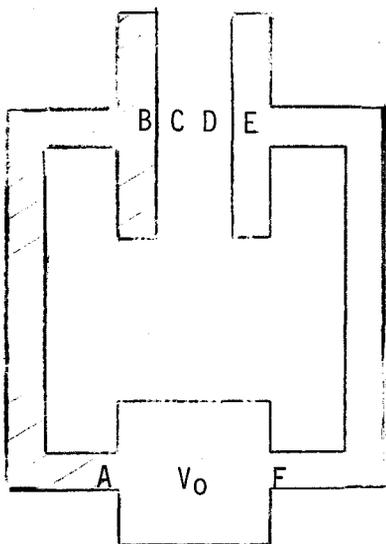
$V_D - V_C$: différence de potentiel de volta entre les surfaces D et C.

Thermodynamiquement, le potentiel de volta ne constitue pas un générateur susceptible de débiter dans un appareil de mesure.

II - DESCRIPTION DE LA PREMIERE CELLULE
DE MESURE UTILISEE

--0000000--

1° - METHODE DE MESURE -



Soit V_0 la force électromotrice de la source extérieure introduite dans le circuit, et $V_D - V_C$ la différence de potentiel de Volta.

La charge du condensateur est :

$$Q = C (V_C - V_D + V_0)$$

Une variation de capacité entraîne une variation de charge et crée un courant i :

$$i = \frac{dQ}{dt} = (V_C - V_D + V_0) \frac{dC}{dt}$$

Nous voyons que :

$$i = 0 \quad \text{si} \quad V_0 = V_D - V_C$$

C'est le principe de la méthode de Kelvin.

Si le potentiel d'une des électrodes demeure constant $V_C = 0$ par exemple, on a :

$$\Delta V_D = \Delta V_0$$

Zisman (6) a modifié la méthode de Kelvin en produisant des variations de capacité périodiques ; il obtient de cette manière, un courant alternatif. C'est la différence de potentiel engendrée par ce courant aux bornes d'une résistance de $10^9 \Omega$ que l'on détecte.

2° - ASSERVISSEMENT -

On dispose d'un asservissement qui réalise automatiquement la condition $i = 0$ en ajustant la valeur de V_0 , tension de contre réaction.

Cet asservissement est identique à celui utilisé par J.P. Beaufiles (7) et R. Ranchoux (8).

La figure n°1 nous montre les différents éléments du bloc d'asservissement. L'isolement de l'électrode haute impédance doit toujours être supérieur à 10^9 ohm afin de ne pas diminuer le gain de la chaîne et rendre tout asservissement impossible. Dans ces conditions, la précision sur la mesure du potentiel de surface est de 1 mV.

3° - LA CELLULE DE MESURE -

Cette cellule, conçue par R. Ranchoux (8) est en acier inoxydable 18/8. Elle comporte trois parties (fig. 2 bis) :

- la partie interne, cylindrique et montée sur une bride dans le haut, triangulaire et d'épaisseur 1 mm au niveau des électrodes, constitue la paroi froide du dewar.

Les électrodes sont rapportées et maintenues en place par des barrettes d'acier inoxydable vissées.

- le corps de la cellule est cylindrique, deux brides ont été usinées aux extrémités. Sur la bride inférieure sont montés des passages Kover-verre : sorties "haut isolement" et supports d'électrode vibrante.

Un filament de chauffage en thermocoax est fixé derrière chaque électrode vibrante.

- une bride de raccordement au circuit de vide.

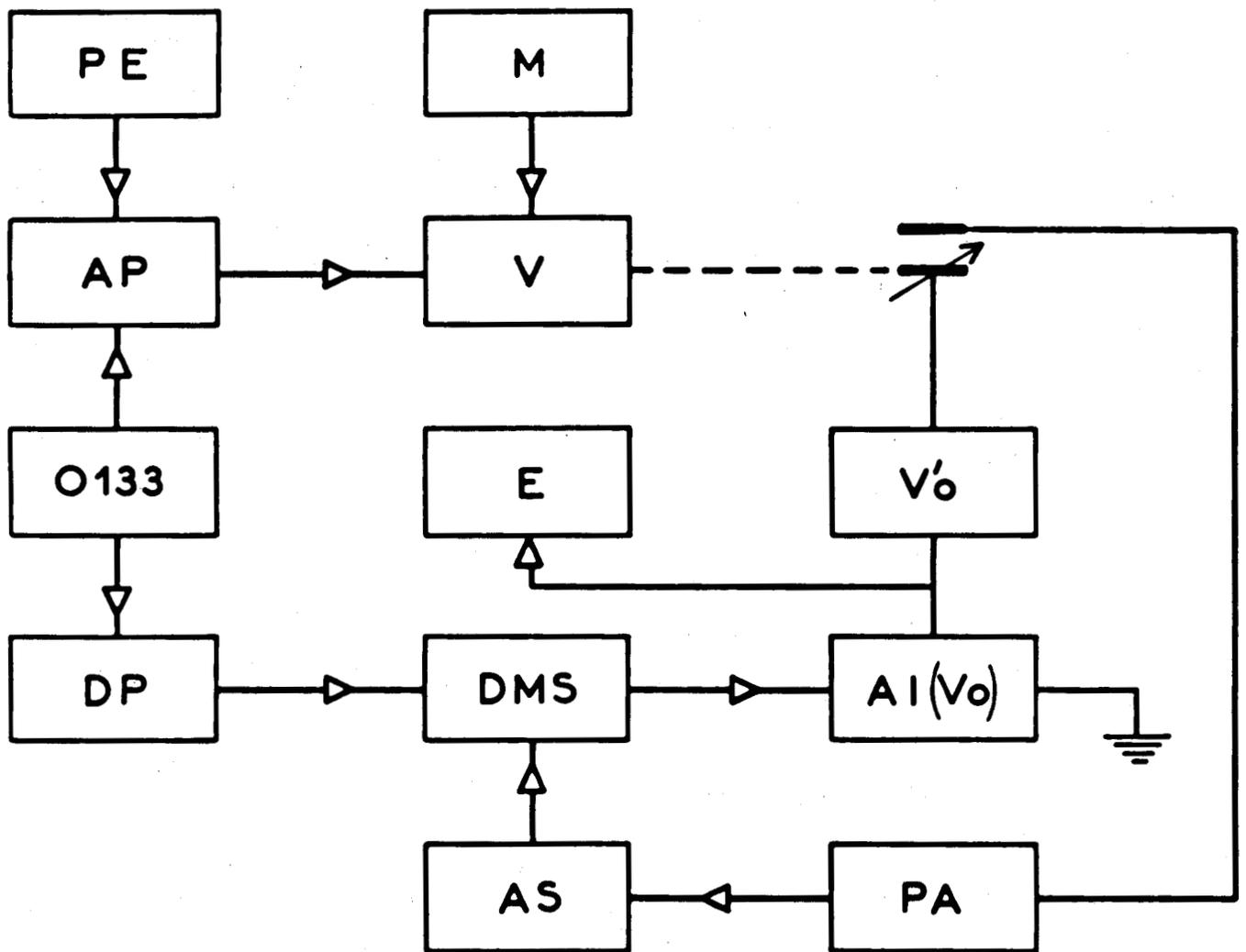
4° - CIRCUIT DE VIDE ET D'INTRODUCTION DES GAZ - (Fig. 3) -

Le circuit de vide primaire, en verre, comporte des robinets et des rodages graissés à l'apiézon.

Le prévidage de l'installation est assuré par une pompe à palettes. Un piège contenant du tamis moléculaire type 13X empêche la rétrodiffusion des vapeurs d'huile vers l'enceinte.

Deux pompes à sorption P_1 et P_2 , garnies de zéolithe, refroidies à la température de l'azote liquide permettent d'atteindre rapidement un vide de 10^{-3} Torr.

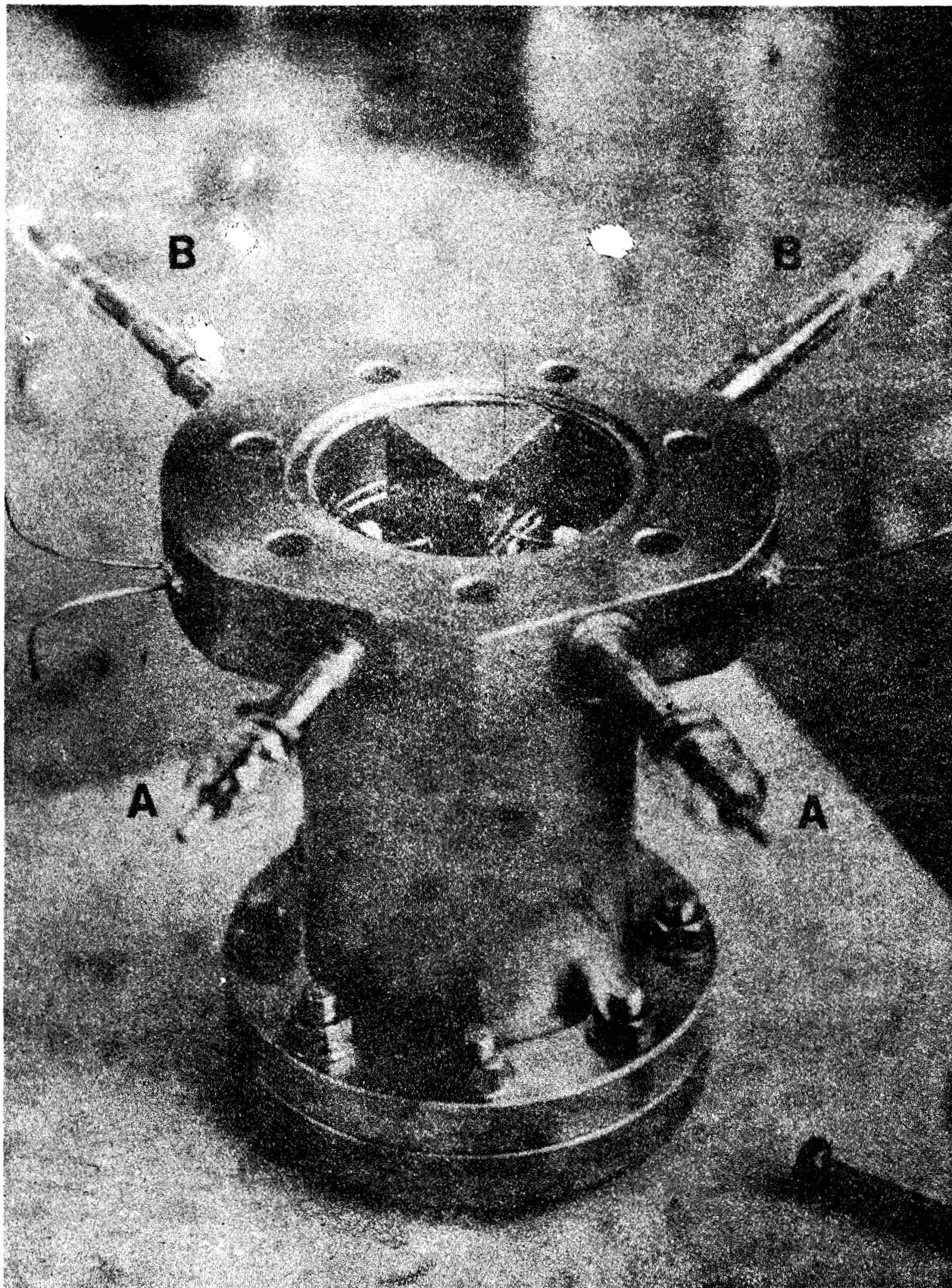
SCHEMA BLOC DE L'ASSERVISSEMENT



M	Magnétisation
O133	Oscillateur 133 Hertz
AP	Amplificateur de puissance 10 Watts
PE	Positionnement de l'électrode
V	Vibreur
PA	Préamplificateur
AS	Amplificateur sélectif
DP	Déphaseur
DMS	Démodulateur synchrone
AI	Amplificateur intégrateur
E	Enregistreur
V'o	F.E.M d'appoint



fig 1.



BUS
LILLE

CELLULE "POTENTIEL DE CONTACT BASSE TEMPERATURE"

A : sortie haute impédance

C : filament

B : contact blindage

D : électrode de référence

① support electrode mobile

② electrodes mobiles

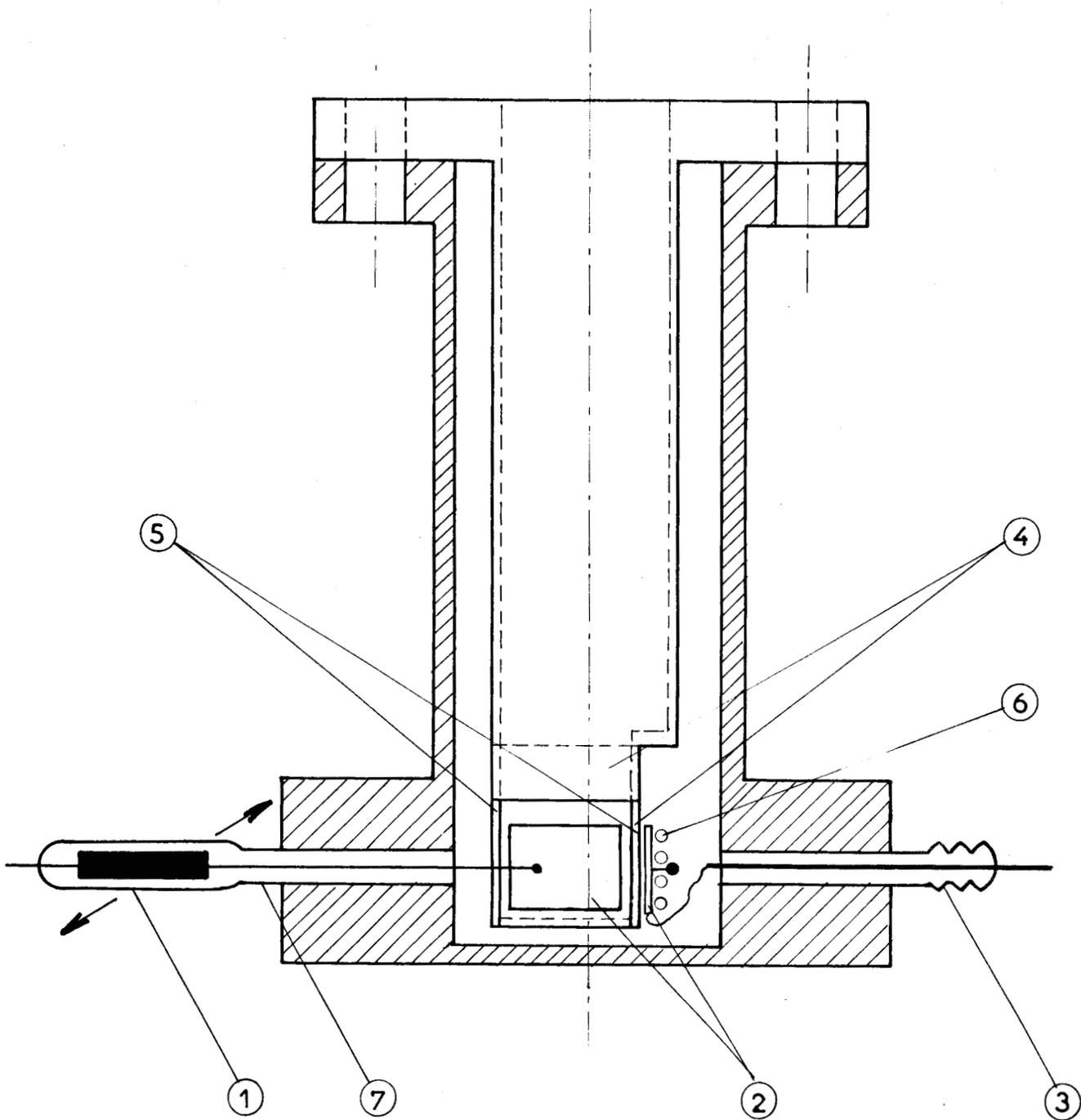
③ sortie haut isolement

④ electrodes fixes

⑤ barrettes d'acier

⑥ filament de chauffage

⑦ passage verre métal



BUS
LILLE

Fig 2 bis

La pression est mesurée à l'aide d'un manomètre métallique Bourdon entre 1 et 150 millibars et avec une jauge thermique entre 10^{-1} et 10^{-4} Torr.

Le circuit de vide secondaire, également en verre, comporte 3 vannes métalliques étuvables à 250°C , une pompe ionique 8 l s^{-1} et une jauge Bayard Alpert.

L'installation peut être dégazée à l'aide d'un four en tôle d'aluminium muni d'un infratube.

L'introduction des gaz s'effectue de 2 manières différentes :

- l'argon passe dans un condenseur, qui est un piège garni de billes de verre, plongé dans l'azote liquide. Le gaz solidifié, peut ensuite être admis dans l'enceinte après détente dans un volume mort. Le condenseur permet d'éliminer l'eau contenue dans l'argon. Lors d'une introduction d'argon de 10^{-9} à 10^{-5} Torr, l'évolution de la pression partielle de l'eau n'est pas décelable.

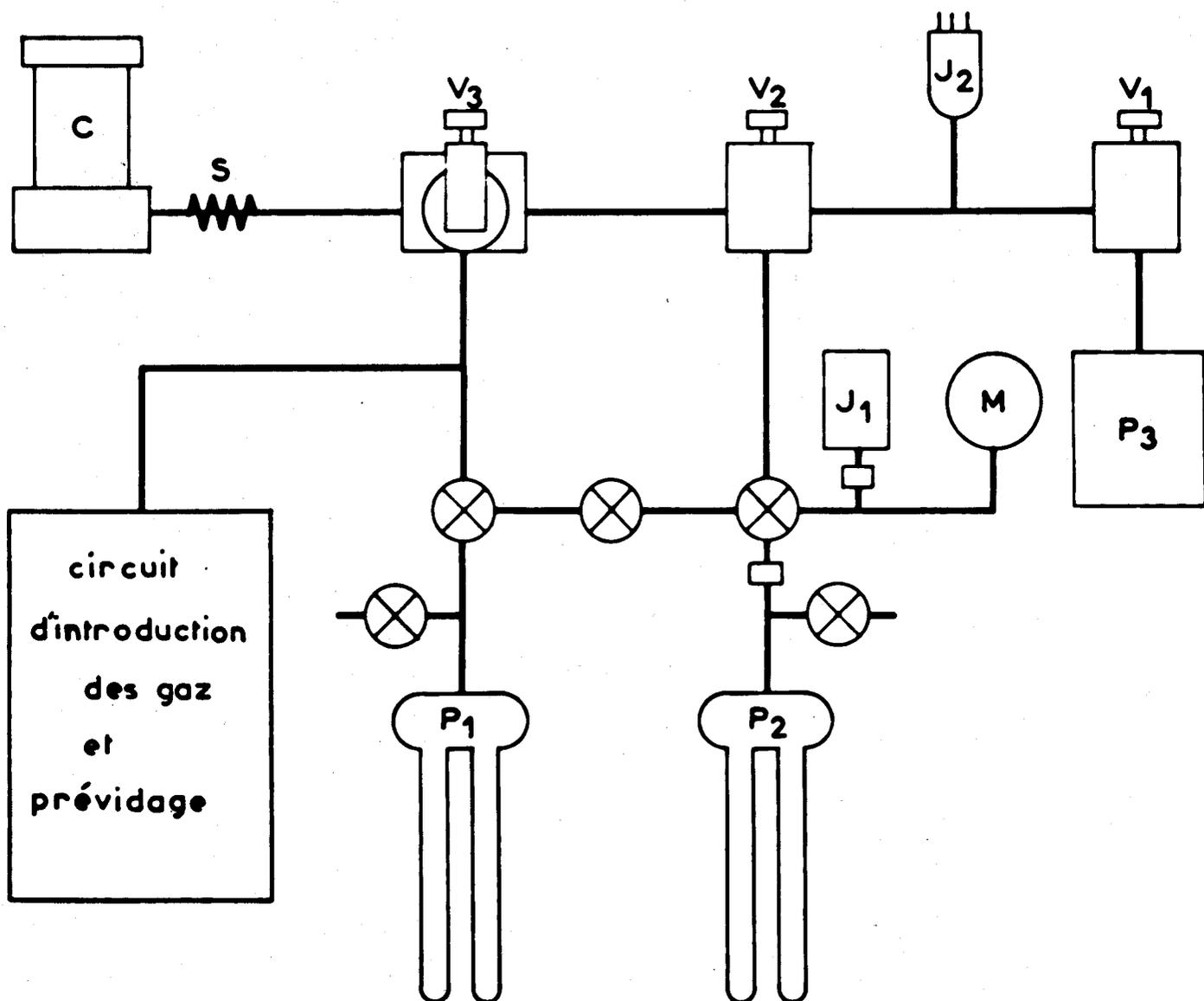
- le krypton, emprisonné dans une ampoule scellée, est mis en communication avec l'enceinte en brisant l'ampoule avec une bille d'acier manoeuvrée de l'extérieur au moyen d'un aimant.

5° - MISE SOUS VIDE :

Après prévidage le vide est réalisé dans toute l'installation, à l'aide des charges de tamis moléculaires refroidies, jusque 10^{-3} Torr. On ferme la vanne V_2 et on amorce la pompe ionique.

Après un étuvage sous vide secondaire, la pression limite est de 2.10^{-7} Torr.

CIRCUIT ULTRA VIDE



- M Manomètre métallique
- C Cellule
- V₁V₂ Vannes haute conductance
- V₃ Vanne de fuite
- S Soufflet d'élasticité
- J₁ Jauge thermique
- J₂ Jauge Bayard Alpert
- P₁ P₂ Pompe à sorption
- P₃ Pompe ionique ou à sorption
- Rodage
- ⊗ Robinet

fig 3



III - PARTIE EXPERIMENTALE

--0000000--

Nous avons effectué avec la cellule de Ranchoux des séries de mesure du champ électrique par adsorption d'argon sur feuilles d'or à la température d'ébullition de l'azote.

1° - RESULTATS ET DISCUSSIONS -

Les résultats obtenus sont rassemblés dans le tableau 4. Les courbes représentant les variations de potentiel V en fonction des pressions partielles d'argon forment, pour une série de mesures, une famille d'isothermes (fig. 5).

Ranchoux a montré que la courbe $P = f(P')$ doit être une droite passant par l'origine et de pente P_0/P'_0 (fig. 6).

P_0 et P'_0 sont les pressions de vapeur saturante à la température de la surface étudiée, P et P' les pressions de gaz donnant une même valeur du potentiel $V = f(P) = f(P')$.

Des mesures gravimétriques B.E.T. d'adsorption d'argon et de krypton ont été effectuées sur des feuilles d'or extrêmement minces (feuilles "en livret") à la température de l'azote liquide.

La masse d'adsorbant était 251 mg. Les masses adsorbées sont en microgrammes. L'aire géométrique de l'échantillon est 2700 cm^2 .

- Pour l'argon :

$\frac{P}{P_0}$	m	$\frac{P}{P_0}$	m	$\frac{P}{P_0}$	m
0,00334	69	0,1335	236	0,59	446
0,01095	101	0,186	257	0,695	498
0,01285	125	0,238	279	0,81	569
0,042	162	0,324	317	0,895	634
0,062	181	0,443	369	0,98	696
0,081	204	0,510	398	1	737

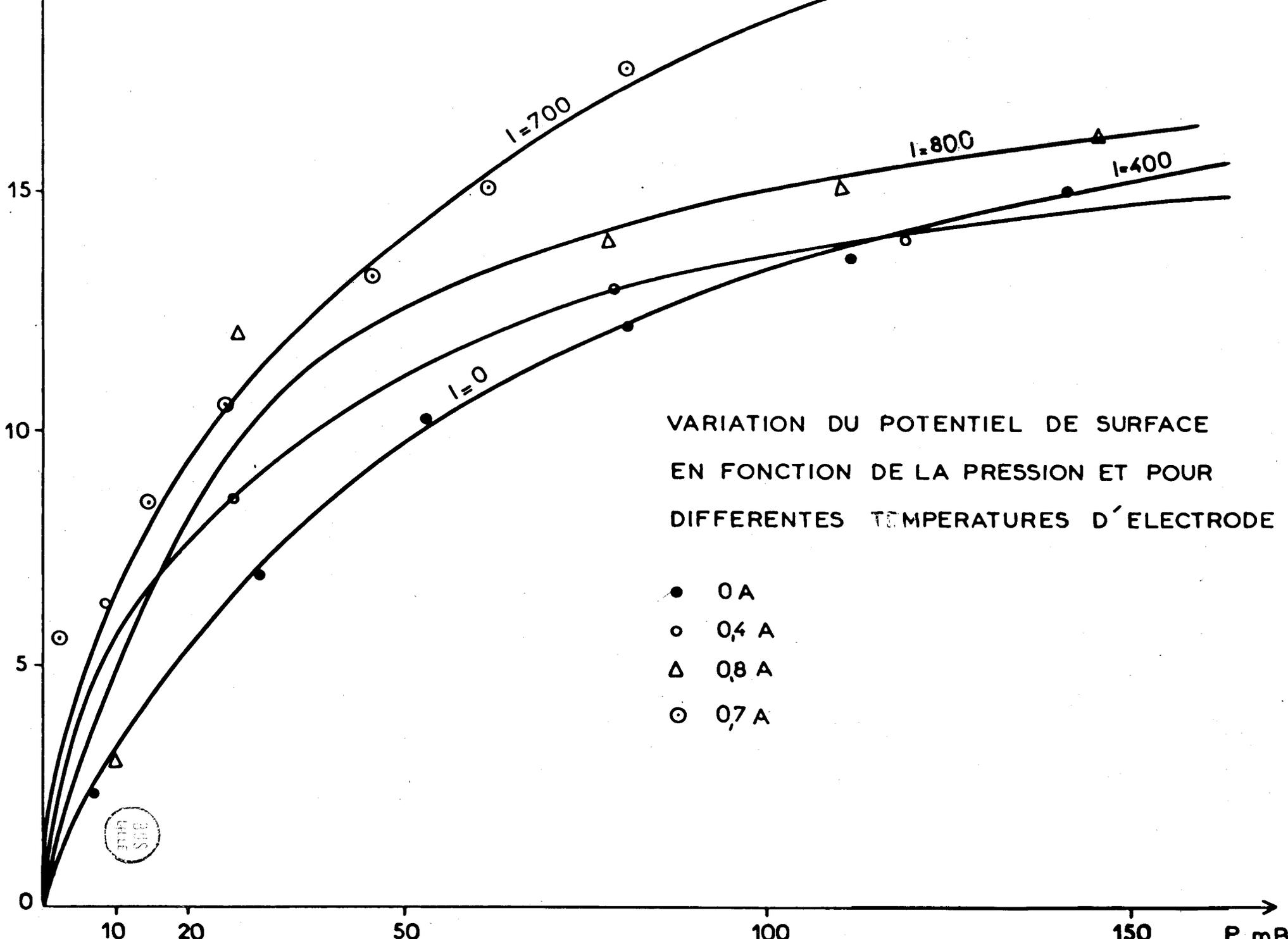


Fig 5

- pour le krypton :

$\frac{P}{P_0}$	m	$\frac{P}{P_0}$	m	$\frac{P}{P_0}$	m
0,04	346	0,327	569	0,734	858
0,0934	415	0,4	611	0,787	913
0,1465	452	0,42	623	0,92	1017
0,1865	480	0,5	713	1	1213
0,22	500	0,653	813		

Les courbes $m = f\left(\frac{P}{P_0}\right)$ sont tracées sur la figure 7.

2° - INCONVENIENTS - SOURCES D'ERREURS -

On trouve des valeurs du potentiel moins élevées, avec la cellule d'ultra-
vide, que celles obtenues avec la cellule en verre (8).

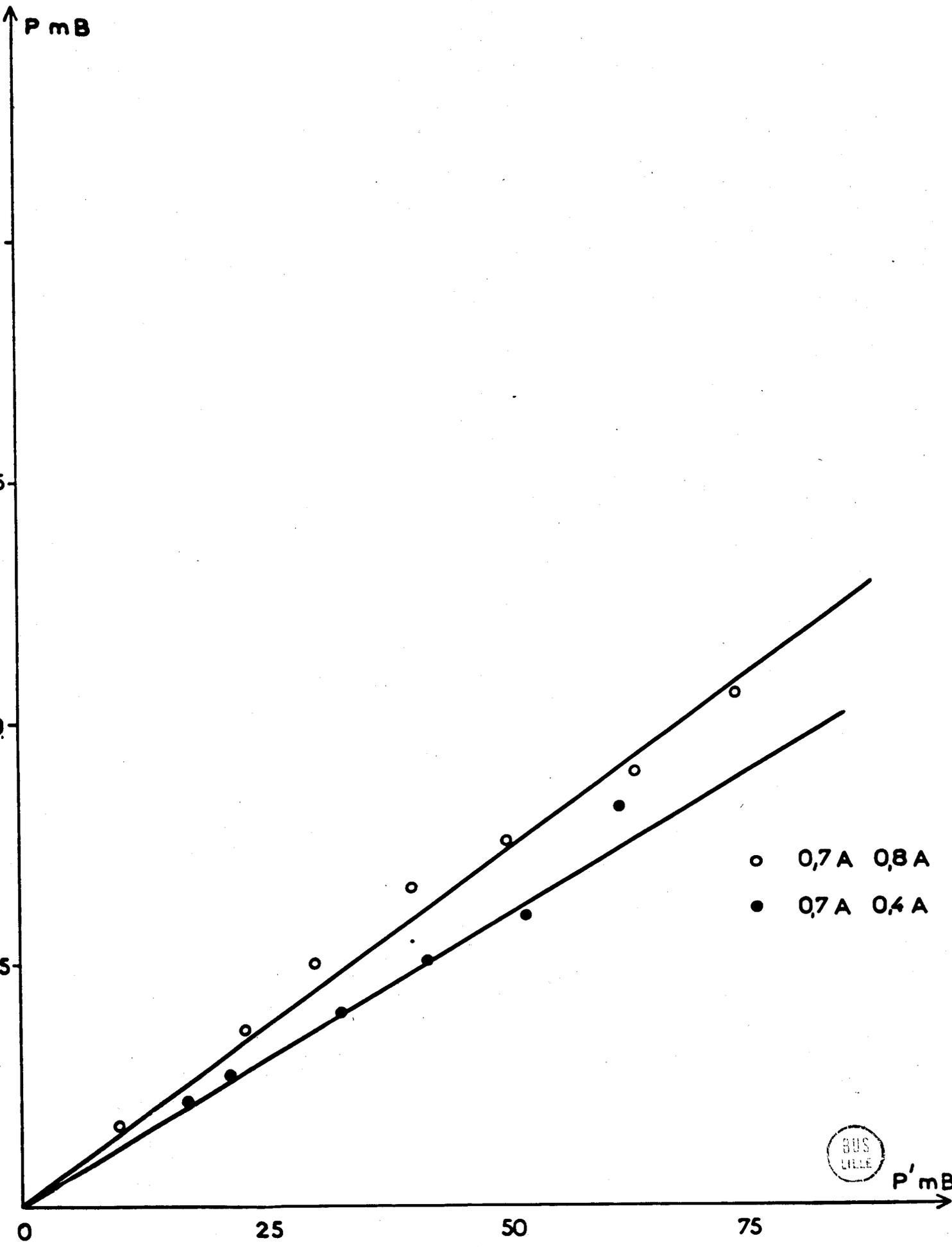
Nous pensons que l'oxygène et peut-être l'azote perturbent fortement le
potentiel dans la cellule d'ultra-vide.

Gomer (9) montre d'ailleurs que la chimisorption d'oxygène provoque d'im-
portantes variations de potentiel qui peuvent masquer les effets de l'argon.

Comme nous pouvons le voir dans le tableau 4, les variations totales de
potentiel sous P_0 ne sont pas très reproductibles.

La mise en froid du dewar se traduit par une variation du potentiel de
surface de l'électrode de mesure de plusieurs dizaines de millivolts. L'adsorp-
tion correspondante est détectable à l'aide de la jauge Bayard Alpert.

La première adsorption d'argon ne donne lieu à une variation du potentiel
que pour une pression supérieure à 10^{-2} Torr. Cette variation est particulière-
ment importante entre 10^{-1} et 10^{-2} Torr : il est possible qu'elle provienne de
l'adsorption chimique d'un contaminant introduit à faible concentration avec
l'argon. Ceci expliquerait la non reproductibilité et la mauvaise réversibilité
du phénomène. Remarquons que les courbes $V = f(P)$, correspondant à des intensités
de chauffage différentes, se coupent en deux endroits d'une manière inattendue.
La température des électrodes est mal définie. Le courant de chauffage ne permet
pas de caractériser une véritable isotherme.



BUS
LILLE

Fig 6

ETUDE DU SYSTEME Au-A

Le vide de départ est de l'ordre de 10^{-3} Torr

0	PmB	10^{-6} T	6	29	52	81	111	141	P ₀
	VmV		2,4	7	10,2	12,2	13,6	15	17
	1/P		16,7	3,42	2,08	1,27	0,9	0,72	
	1/V		42	14,3	10	8,3	7,35	6,65	
400 mA	P	0,2 T	8	26	46	80	119		P ₀
	V	4	6,4	8,6	9,6	13	14	15	
	1/P		12,5	3,9	2,18	1,25	0,84		
	1/V		15,6	11,6	10,4	7,7	7,15	6,7	
800 mA	P	3	26	47	78	110			P ₀
	V	9	12	13	14	15	18		
	1/P	33,4	3,84	2,12	1,28	0,91			
	1/V	11,1	8,35	7,70	7,15	6,70	5,55		
700 mA	P	1	14	25	45	61	80	130	P ₀
	V	5,6	8,4	10,5	13	15	17,6	20	22
	1/P	100	7,15	4	2,22	1,64	1,25	0,77	
	1/V	17,9	11,9	9,5	7,7	6,66	5,7	5	4,55

P : millibars

1/P : m Bar⁻¹

V : millivolts

1/V : m Volt⁻¹



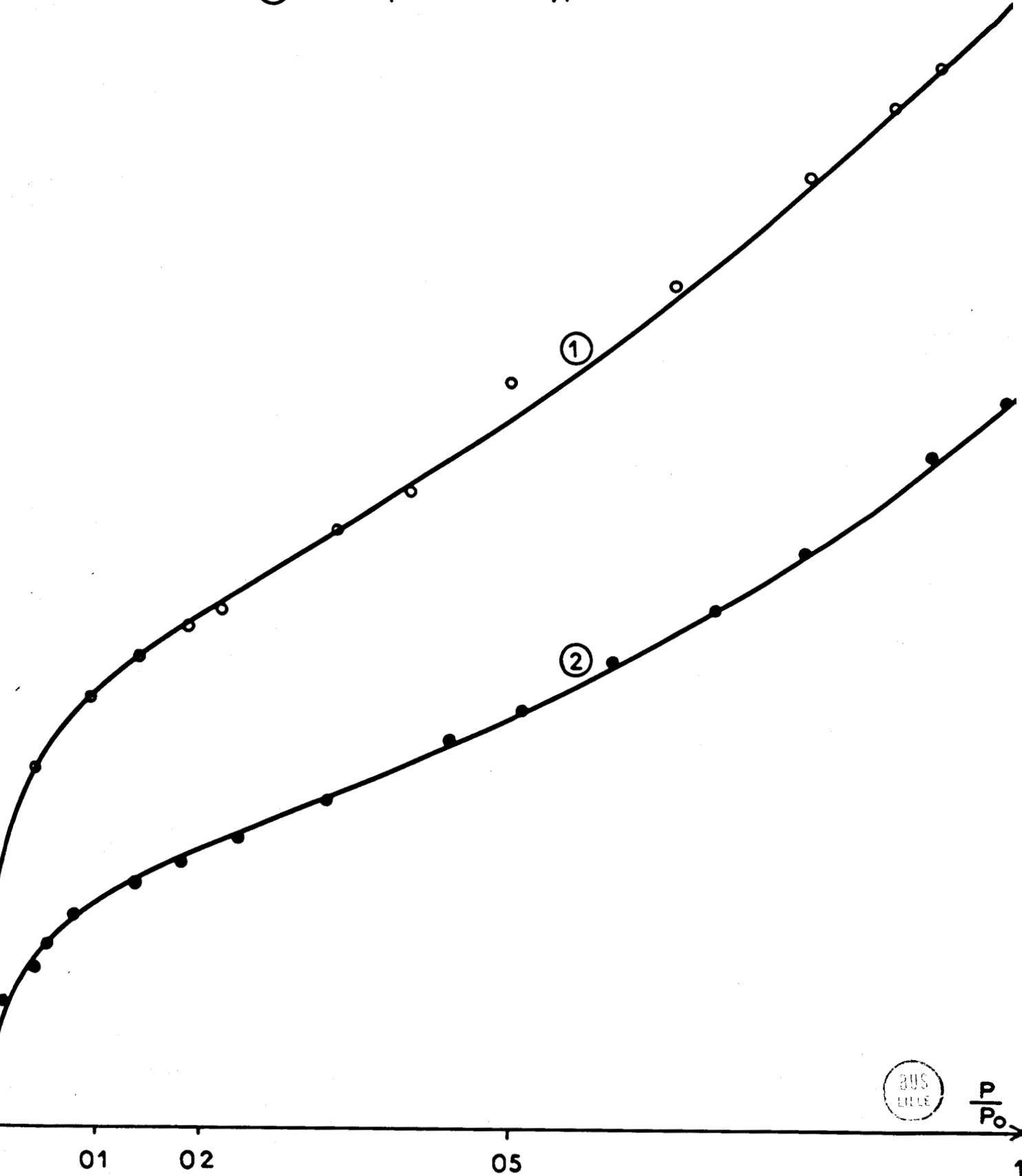
T A B L E A U 4

M mg

ISOTHERME B.E.T

① Adsorption d'Argon sur Or

② Adsorption de Krypton sur Or



BUS
LILLE

$\frac{P}{P_0}$

Fig 7

3° - ETUDE DE LA TEMPERATURE DES ELECTRODES -

a) But de la manipulation :

Il serait intéressant de connaître les températures des électrodes et principalement l'écart de température au niveau de l'électrode fixe, entre la surface de la feuille d'or et l'intérieur du dewar en acier inoxydable.

Ceci est nécessaire pour la détermination plus précise de P_0 .

b) Montage :

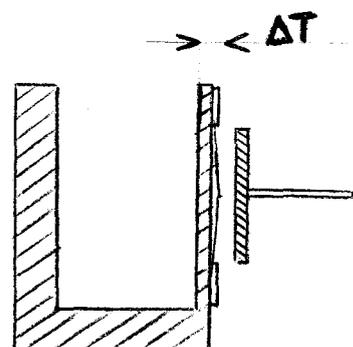
On remplace une des électrodes vibrantes par un passage verre-métal avec 4 sorties verre-tungstène.

Des thermocouples cuivre-constantan permettent de mesurer la température. Le diamètre des fils est de 2/10 mm.

Ces thermocouples sont fixés avec de la brasure Cuivre-Argent sur les feuilles d'or.

c) Résultats expérimentaux :

Nous avons étudié :



- la variation de la température de l'électrode vibrante en fonction de la pression pour différentes intensités de chauffage (fig. 8).
- la variation de l'écart de température au niveau de l'électrode fixe, en fonction de la pression pour différentes intensités de chauffage (fig. 9).

d) Conclusions :

L'écart de température au niveau de l'électrode fixe peut varier de 2°C à 14°C.

Cette variation influe sur la valeur du P_0 de l'argon, donc sur les courbes B.E.T..

De plus, il faut que la paroi sur laquelle on vient adsorber soit la plus froide de l'enceinte.

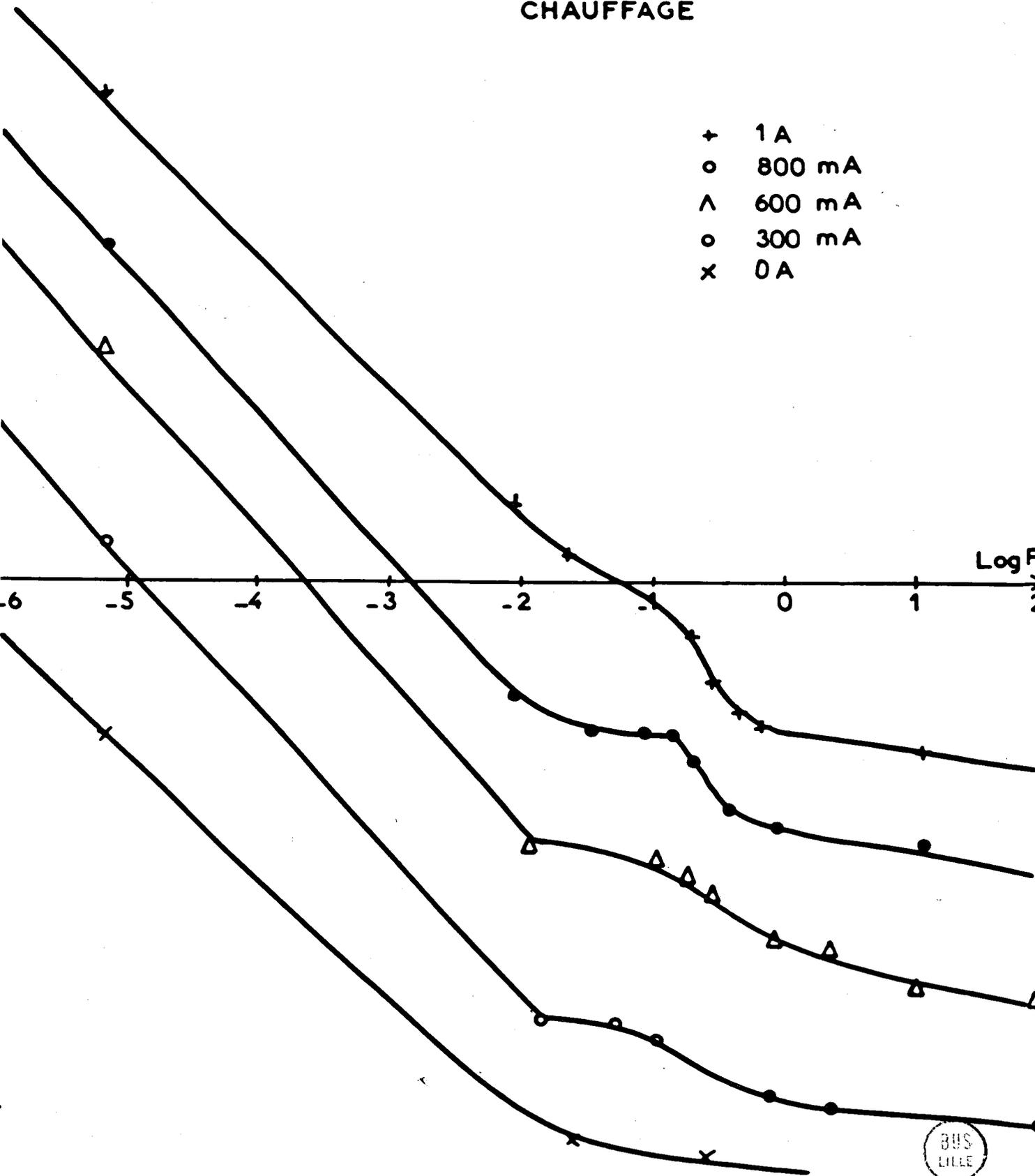
Nous pensons que cet important écart de température, existant aux pressions assez élevées, provient de la couche de gaz compris entre la paroi en acier inoxydable et la feuille d'or.

Pour remédier à ceci, il sera nécessaire de faire une électrode fixe en évaporant sous vide poussé le métal à étudier.

T°C

Fig 8

VARIATION DE LA TEMPERATURE
D'ELECTRODE VIBRANTE EN
FONCTION DE LA PRESSION POUR
DIFFERENTES INTENSITES DE
CHAUFFAGE



EN FONCTION DE LA PRESSION POUR
DIFFERENTES INTENSITES DE CHAUFFAGE

- $I = 1A$
- + $I = 800 mA$
- △ $I = 600 mA$
- $I = 300 mA$
- x $I = 0$

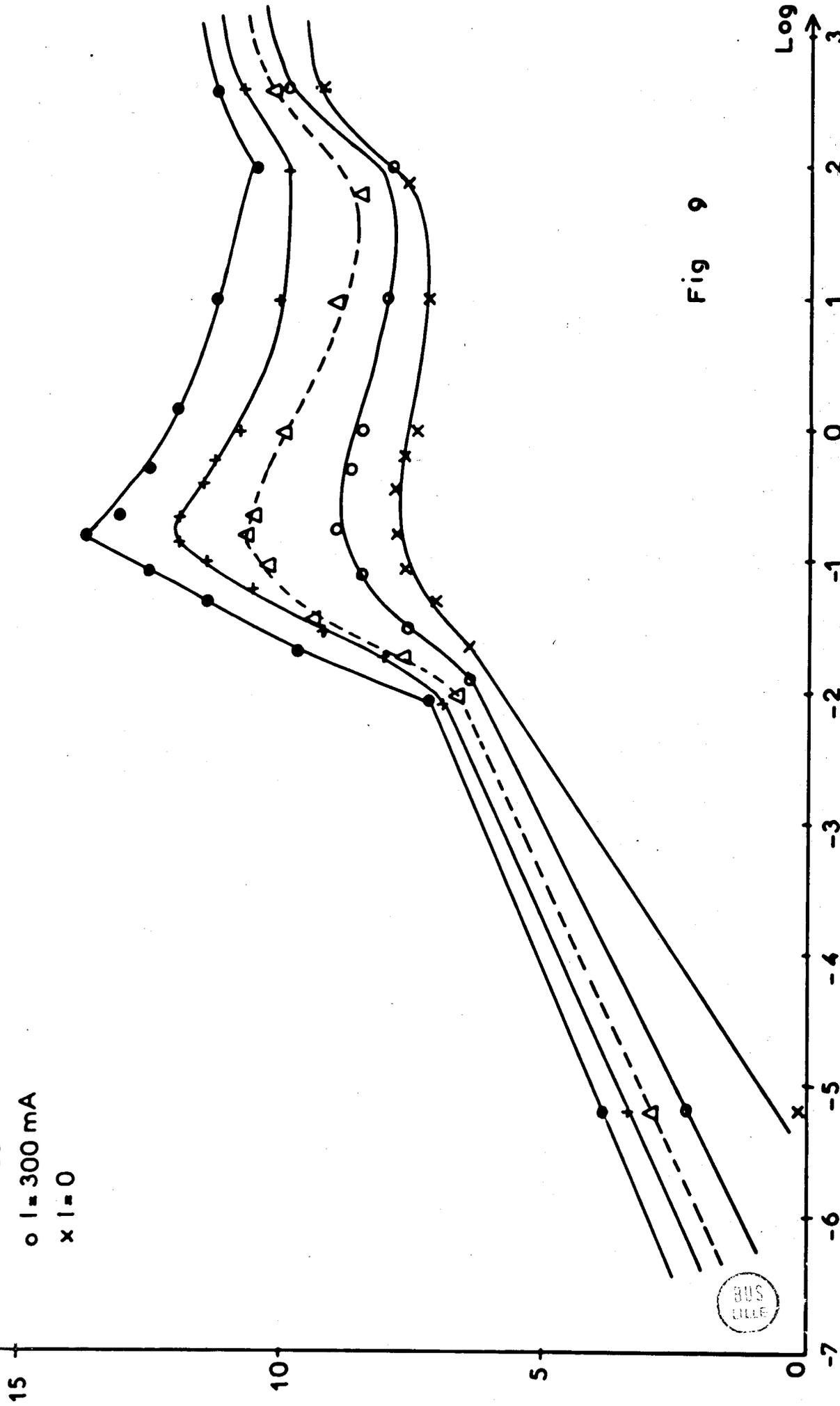


Fig 9



4° - CONCLUSION -

De nombreux phénomènes parasites viennent perturber nos résultats.

Parmi ceux-ci, les plus importants sont :

- l'écart de température trop élevé au niveau de l'électrode fixe.
- la mauvaise reproductibilité des résultats au cours des cycles d'adsorption et de désorption d'argon.
- une dérive continue lors de la remise sous vide.
- une variation de potentiel, loin d'être négligeable lors du refroidissement de l'électrode fixe sous vide.
- un vide limite médiocre (10^{-6} - 10^{-7} Torr).
- l'indétermination sur la nature des gaz résiduels.

Nous avons donc construit une nouvelle cellule capable de travailler sous un vide voisin de 10^{-10} Torr et susceptible de nous donner des renseignements plus précis sur les phénomènes étudiés.

II - CELLULE FONCTIONNANT

EN ULTRA - VIDE

IV - R E A L I S A T I O N T E C H N I Q U E

--00000000--

1° - CELLULE -

Elle est réalisée en acier inoxydable 18/8.

Les soudures sont effectuées par le procédé de l'arc sous atmosphère d'argon. Le cordon de soudure doit, dans la mesure du possible, être interne afin d'éviter de longs dégazages intersticiels.

Pour des diamètres importants, la géométrie des pièces doit être prise en considération.

Cette cellule est constituée de 2 parties (fig. 10) :

a) Le corps, tourné dans la masse d'un cylindre de 180 mm de diamètre et de 140 mm de hauteur.

On usine à l'extrémité supérieure une bride de 125 mm de diamètre intérieur.

La partie latérale comporte, à mi-hauteur, 4 alésages perpendiculaires entre eux et à l'axe du cylindre. Sur ces alésages sont soudées quatre brides de 38 mm de diamètre intérieur.

b) Une bride supérieure de diamètre nominal 125 mm sur laquelle sont montés :

- un dewar de 50 mm de profondeur et de 40 mm de diamètre, tourné dans la masse de la bride, constituant la paroi froide de l'électrode fixe, (de mesure). La partie extérieure du dewar est fraisée de manière à obtenir une surface plane de 20 x 30 mm et une épaisseur de 1 mm.

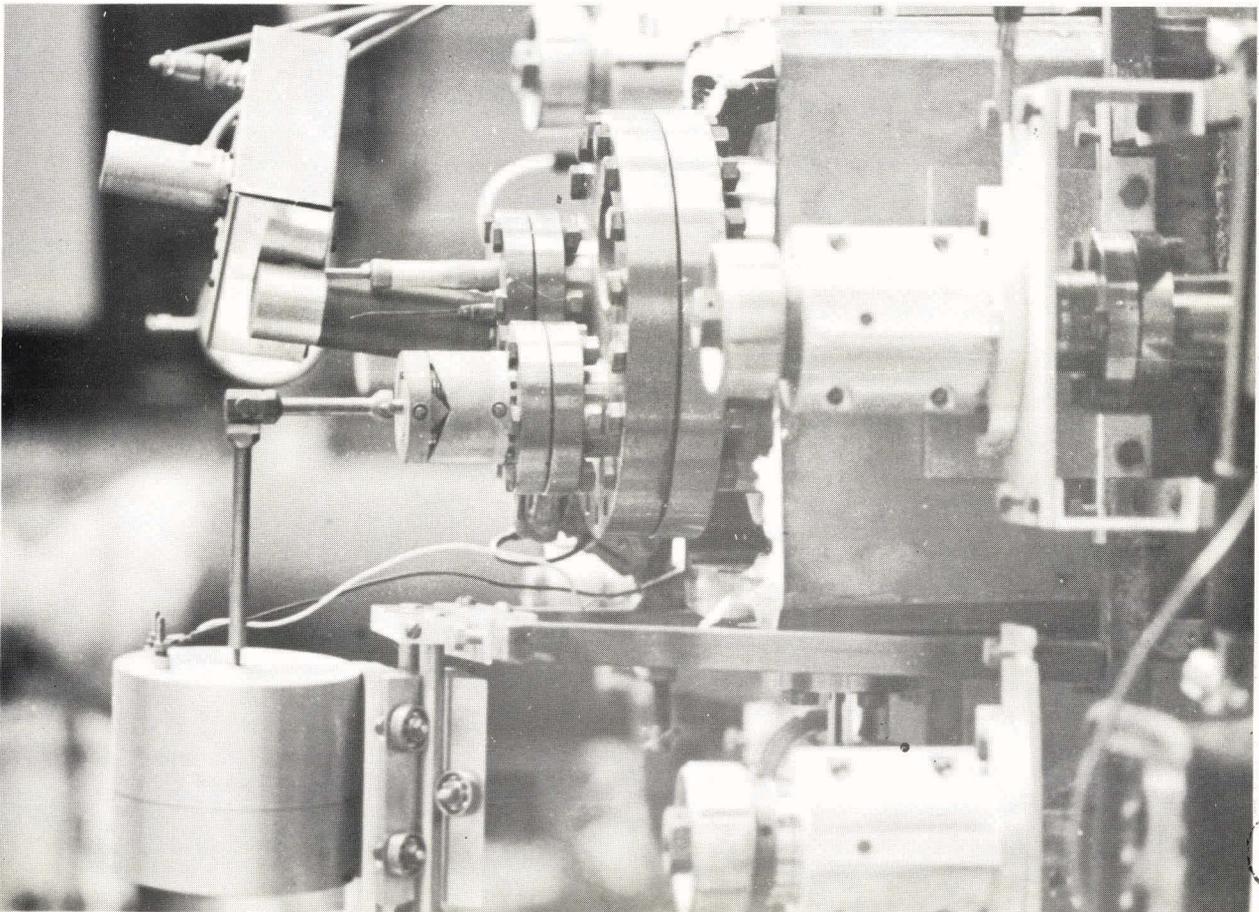
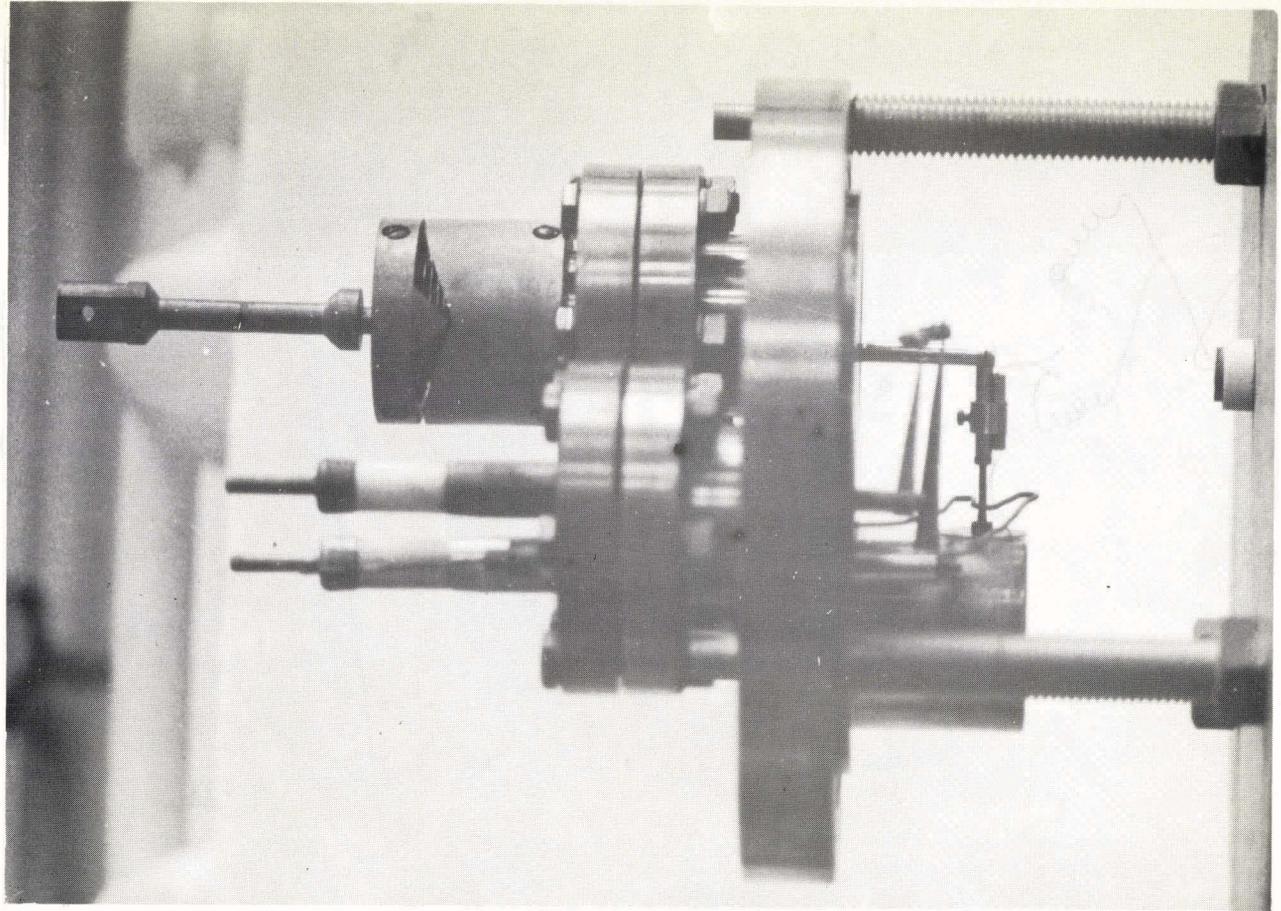
- 2 alésages sur lesquels sont soudées deux brides de 38 mm.

2° - ASSEMBLAGE DE LA CELLULE -

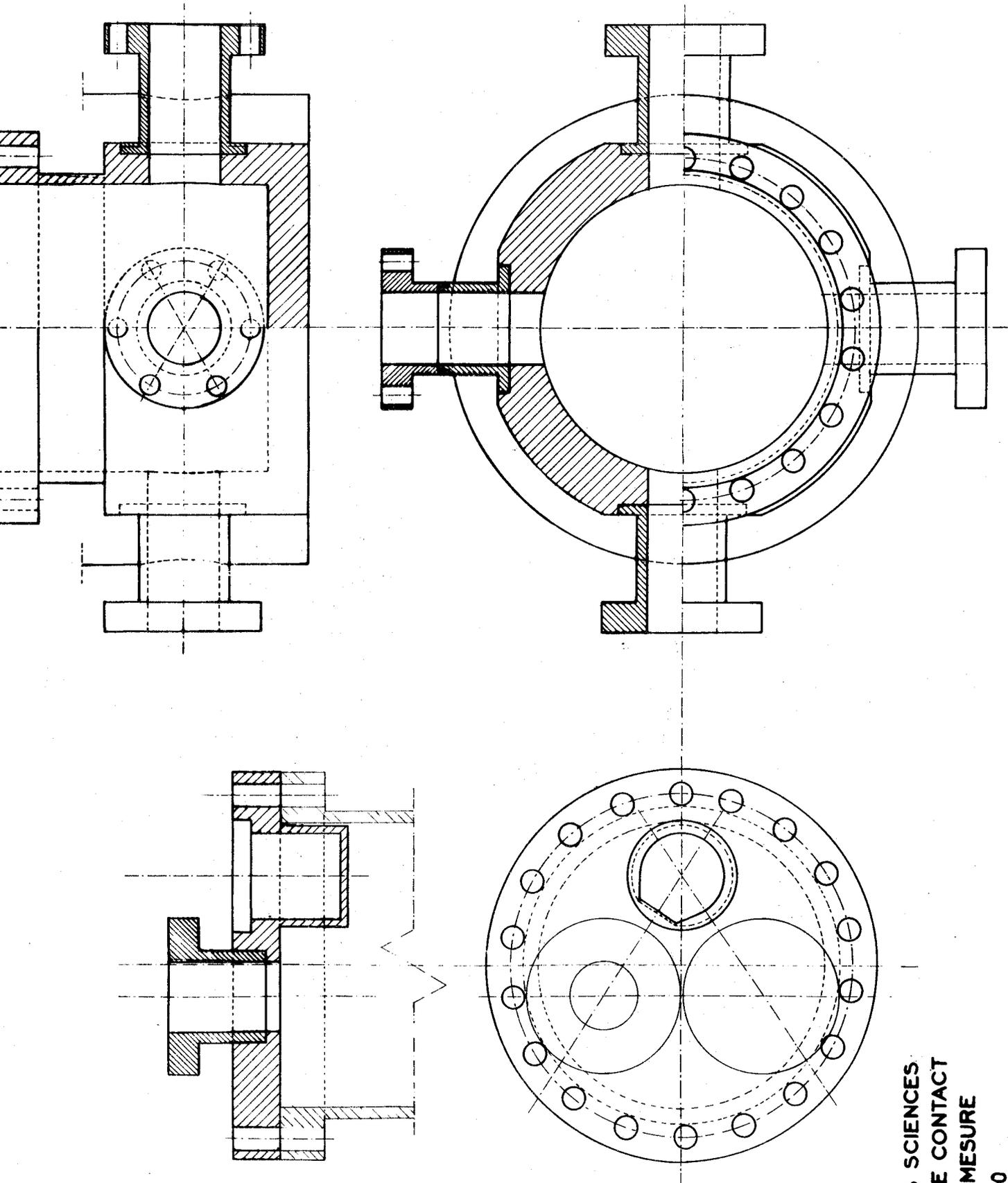
a) Ensemble électrode mobile : (dite aussi de référence)

Il prend appui sur l'une des brides de 38 mm de la partie supérieure (fig. 11).

Cette bride comporte un alésage sur lequel est monté un passage verre-métal.



ENSEMBLE ELECTRODE MOBILE - SORTIES "HAUT ISOLEMENT"



BUS
CELLE

FACULTE DES SCIENCES
POTENTIEL DE CONTACT
CELLULE DE MESURE

Projet juin 1970

- Le vibreur est un fil d'acier inoxydable (\varnothing 1 mm) ; à l'une de ses extrémités est soudée par point une plaque en mumétal et à l'autre une patte en acier inoxydable. L'ensemble est brasé à l'argent, à mi-hauteur, sur un fil de nickel (\varnothing 0,2 mm) maintenu à la bride par des vis.

- L'électrode proprement dite est constituée de deux tiges filetées vissées aux extrémités d'un barreau de céramique usinable (Alucer 99 GP 1) de 20 mm de longueur.

Ce barreau d'Alucer assure un isolement électrique supérieur à 10^{10} ohms.

Sur l'une des tiges filetées est fixée une patte, sur l'autre est vissée une plaque circulaire de 15 mm de diamètre et 3/10ème d'épaisseur -le tout en acier inoxydable-. Cette plaque, constituant l'une des armatures du condensateur, est usinée dans la masse de manière à obtenir une planéité parfaite.

Le vibreur et l'électrode tournent librement autour d'une vis passé au centre des pattes d'acier.

b) Ensemble four -sortie haut isolement :

On effectue trois alésages sur la deuxième bride de 38 mm.

Sur le premier on vient souder un passage céramique (C F T H B₁-12S), tandis que les deux autres servent au passage du four de chauffage de l'électrode mobile.

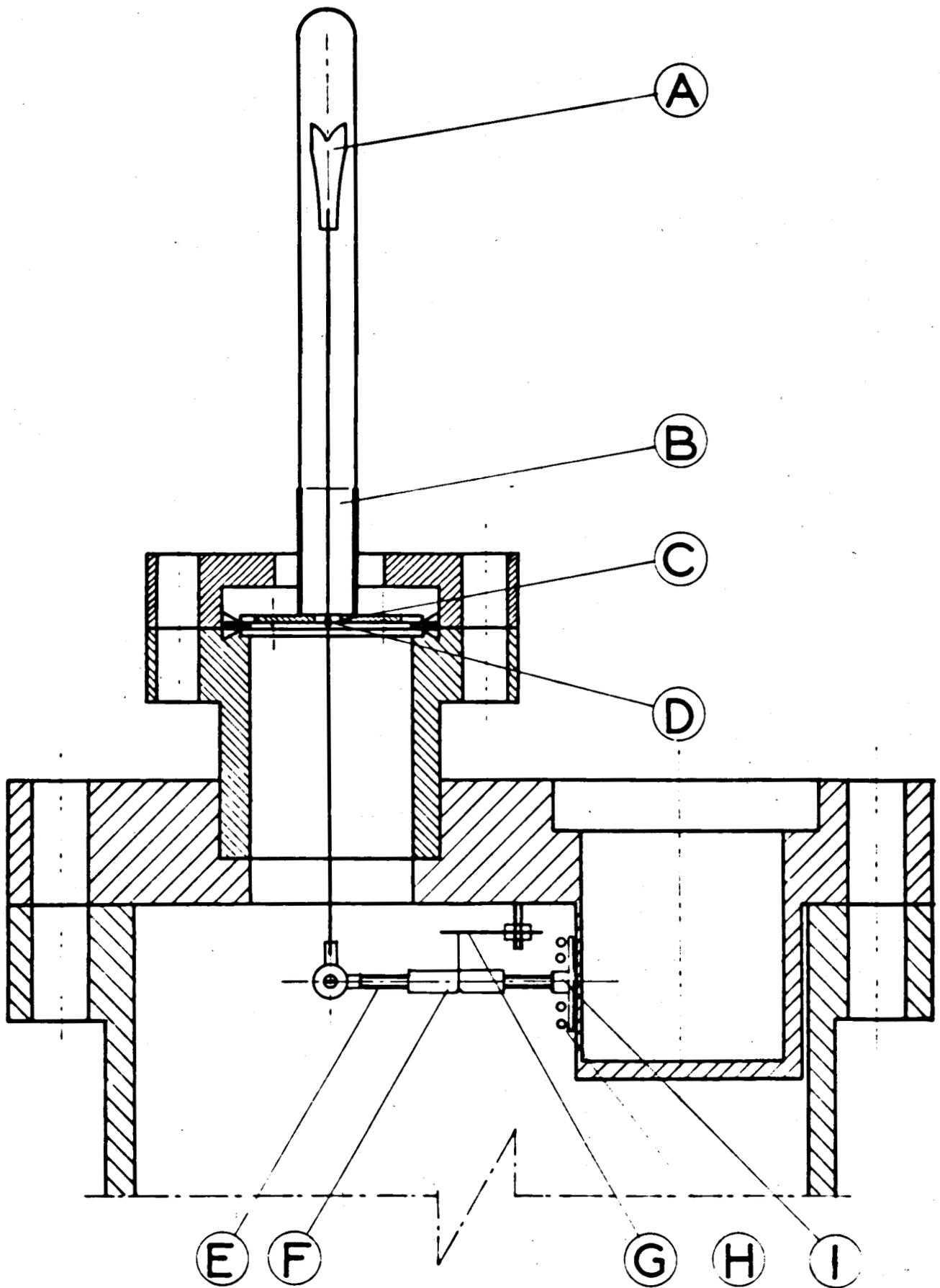
Ce four est en thermocoax, la gaine d'inconel est brasée à l'argent sur bride.

c) Le signal :

Le contact électrique est assuré par un fil de constantan de 2/10ème de diamètre soudé par point sur l'électrode mobile, l'autre extrémité étant vissée sur l'embout fileté de la sortie "haut isolement".

Le condensateur vibrant se compose donc d'une électrode de mesure fixe et d'une électrode de référence qui vibre à une fréquence voisine de 130 Hz.

Cette fréquence est nettement supérieure à la fréquence de résonance de l'équipage mobile et toutefois suffisamment faible pour que l'amplitude des vibrations soit convenable.



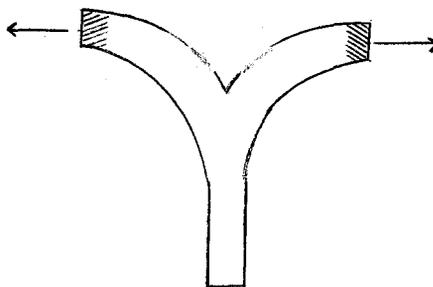
- (A) Plaque de rhumétal
- (B) Passage verre métal
- (C) Fil de nickel
- (D) Brasure
- (E) Tige fileté

- (F) Barreau d'alucér
- (G) Support flexible
- (H) Chauffage thermocoax
- (I) Electrode mobile



Fig 11

Le vibreur se compose d'une bobine magnétisante destinée à aimanter la plaque de mumétal portée par l'ensemble mobile et de deux bobines excitatrices. La plaque est conçue de manière à accumuler le maximum de charges magnétiques aux extrémités.



Au courant alternatif destiné à faire vibrer l'électrode se superpose une composante continue qui permet un déplacement autour de la position d'équilibre.

Le blindage électrique de l'ensemble est assuré par un cylindre en tôle de cuivre convenablement ajusté.

Un enroulement de thermocoax à la base de la sortie "haut isolement", permet un léger chauffage de celle-ci (60°C) et évite ainsi l'accumulation de vapeur d'eau sur la céramique lors du refroidissement du dewar.

Le réglage correct de l'électrode vibrante par rapport à l'électrode de mesure étant réalisé, la bride supérieure supportant tout le mécanisme est mise en place sur le corps de la cellule.

Le montage et le réglage des électrodes étant commodes, le bruit de fond n'excède pas 2/10ème de millivolt.

3° - REALISATION DU VIDE - INTRODUCTION DES GAZ - (Fig. 12) -

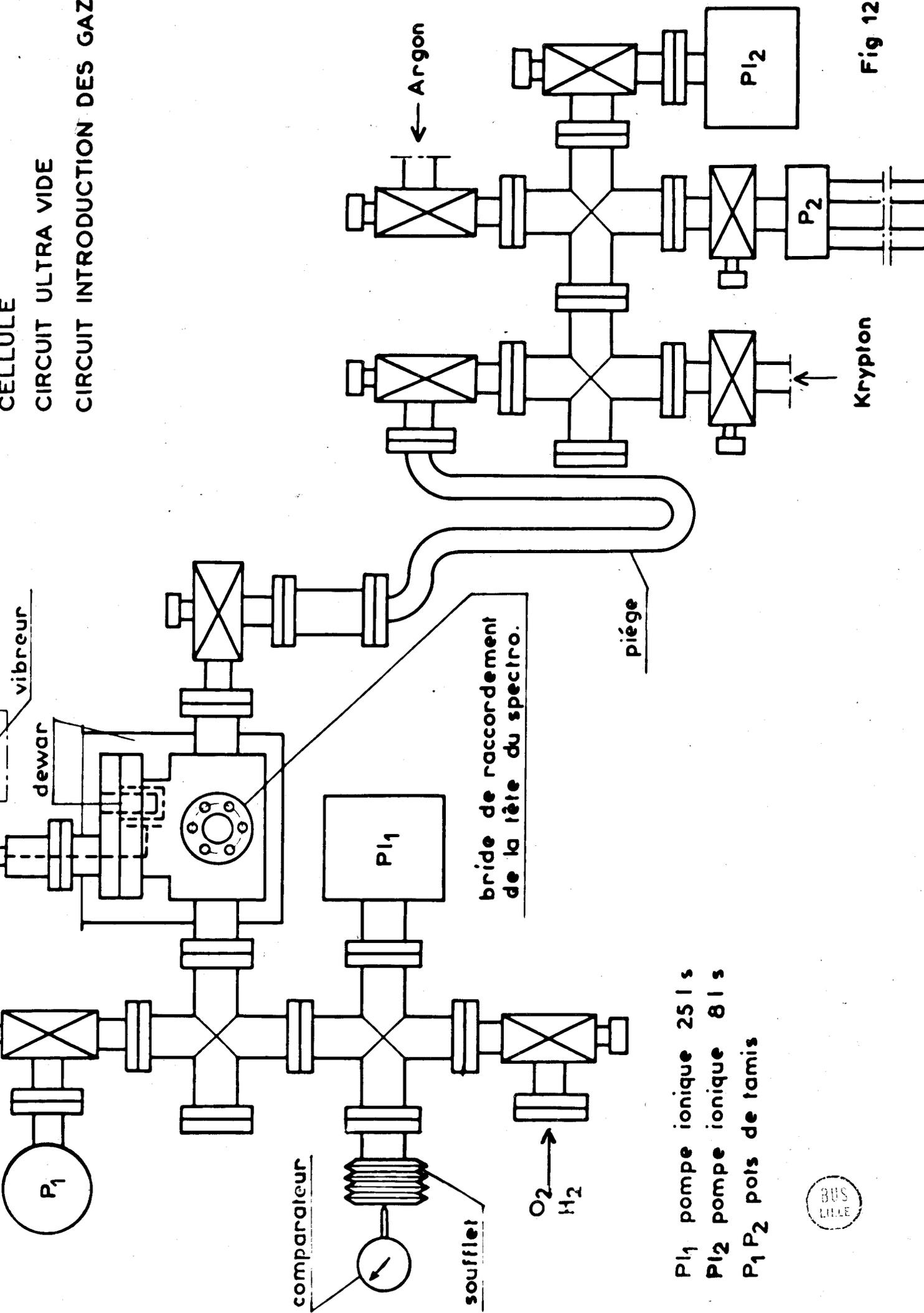
L'étanchéité du raccordement de la cellule avec les pièces voisines est assurée par des joints de cuivre. Tous les éléments de l'installation peuvent être dégazés jusque 350°C.

a) Réalisation du vide :

Afin d'éviter toute contamination des électrodes, il est nécessaire de descendre à des vides très poussés, exempts de toutes vapeurs contaminantes.

On réalise le pompage primaire à l'aide de tamis moléculaires, le pompage secondaire au moyen d'une pompe ionique 25 l s^{-1} . Les tamis moléculaires permettent de descendre assez rapidement à un vide inférieur à 10^{-3} Torr, rendant possible l'amorçage de la pompe ionique.

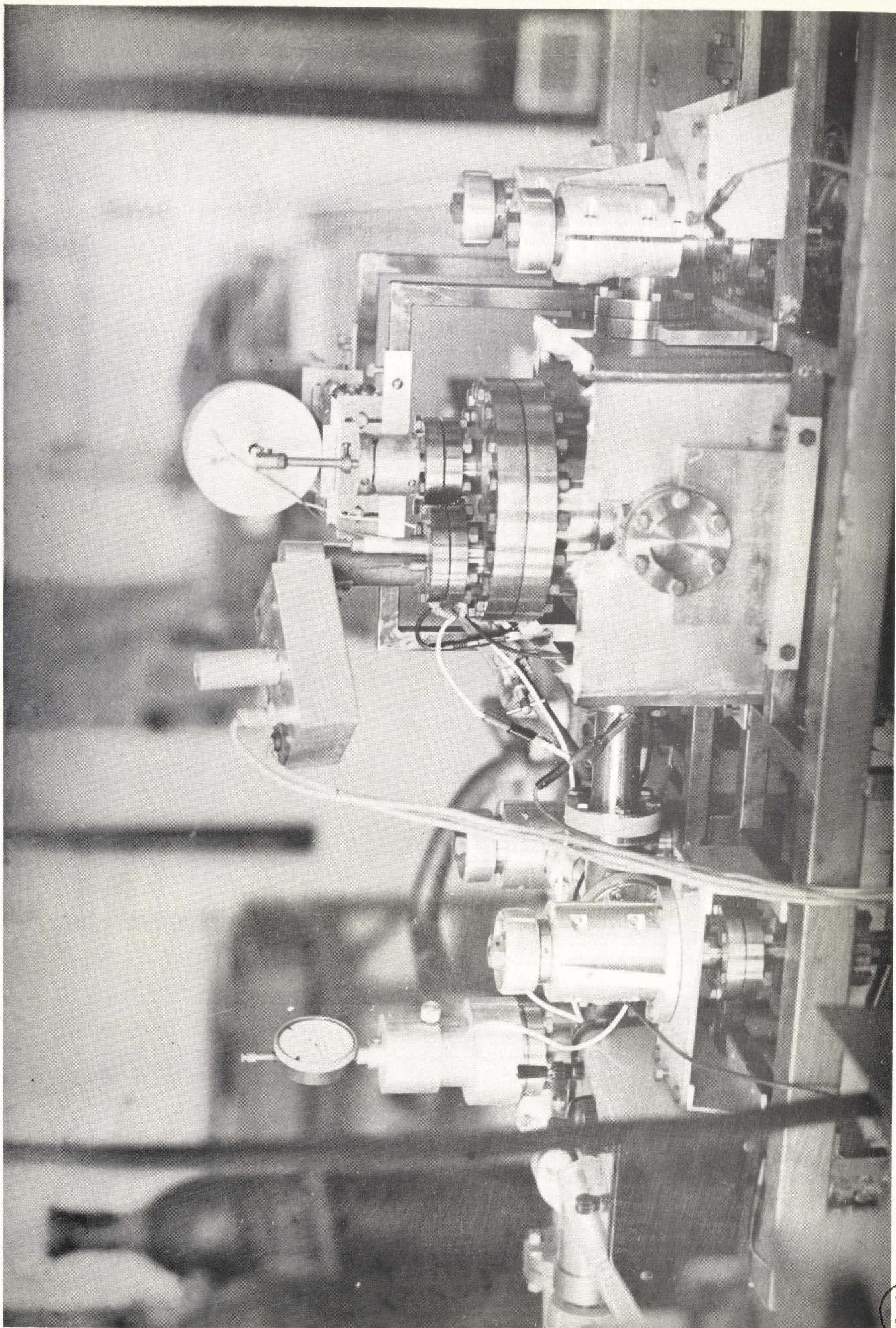
CELLULE
 CIRCUIT ULTRA VIDE
 CIRCUIT INTRODUCTION DES GAZ



P₁ pompe ionique 25 l/s
 P₂ pompe ionique 8 l/s
 P₁P₂ pots de tamis



Fig 12



VUE D'ENSEMBLE DE LA CELLULE

BUS
LILLE

Toutes les vannes utilisées dans ce montage proviennent des établissements RIBER.

Le pot de tamis moléculaire est isolé de la cellule par l'intermédiaire d'une vanne VME 25, tandis que la pompe ionique l'est par une VME 38.

b) Mesure de pression : (fig. 13)

Comme nous travaillons avec de l'argon principalement, seules nous intéressent les pressions comprises entre 1 et 300mmHg. L'appareil de mesure consiste en un raccord flexible de 30 mm de diamètre extérieur en acier inoxydable amagnétique. On soude à l'une des extrémités du soufflet une bride de 38mm et à l'autre une plaque circulaire en acier inoxydable de 25 mm de diamètre et 7 mm d'épaisseur. La hauteur du soufflet évolue en fonction de la pression. La course est mesurée à l'aide d'un comparateur à amplification mécanique.

L'ensemble est préalablement étalonné à l'aide d'une jauge de Mac Léod.

La courbe d'étalonnage (fig. 14) est linéaire au-dessus de 5 torrs. L'erreur commise sur la lecture du déplacement du soufflet est de 2/100 mm, ce qui donne une erreur de 1 torr sur la pression.

Cet étalonnage est effectué sous une pression atmosphérique de 760 mm de mercure en montée et en descente de pression. On n'observe pas de phénomène d'hystérésis.

Notons que cet appareil de mesure, mis à part le comparateur démontable, est entièrement étuvable jusque 250°C.

La pompe ionique 25 l s^{-1} sert de mesure de pression en ultra-vide: la mesure du courant d'ionisation permet, à l'aide d'une courbe d'étalonnage, de connaître la pression correspondante de 10^{-4} à 10^{-10} Torr.

c) Four de dégazage :

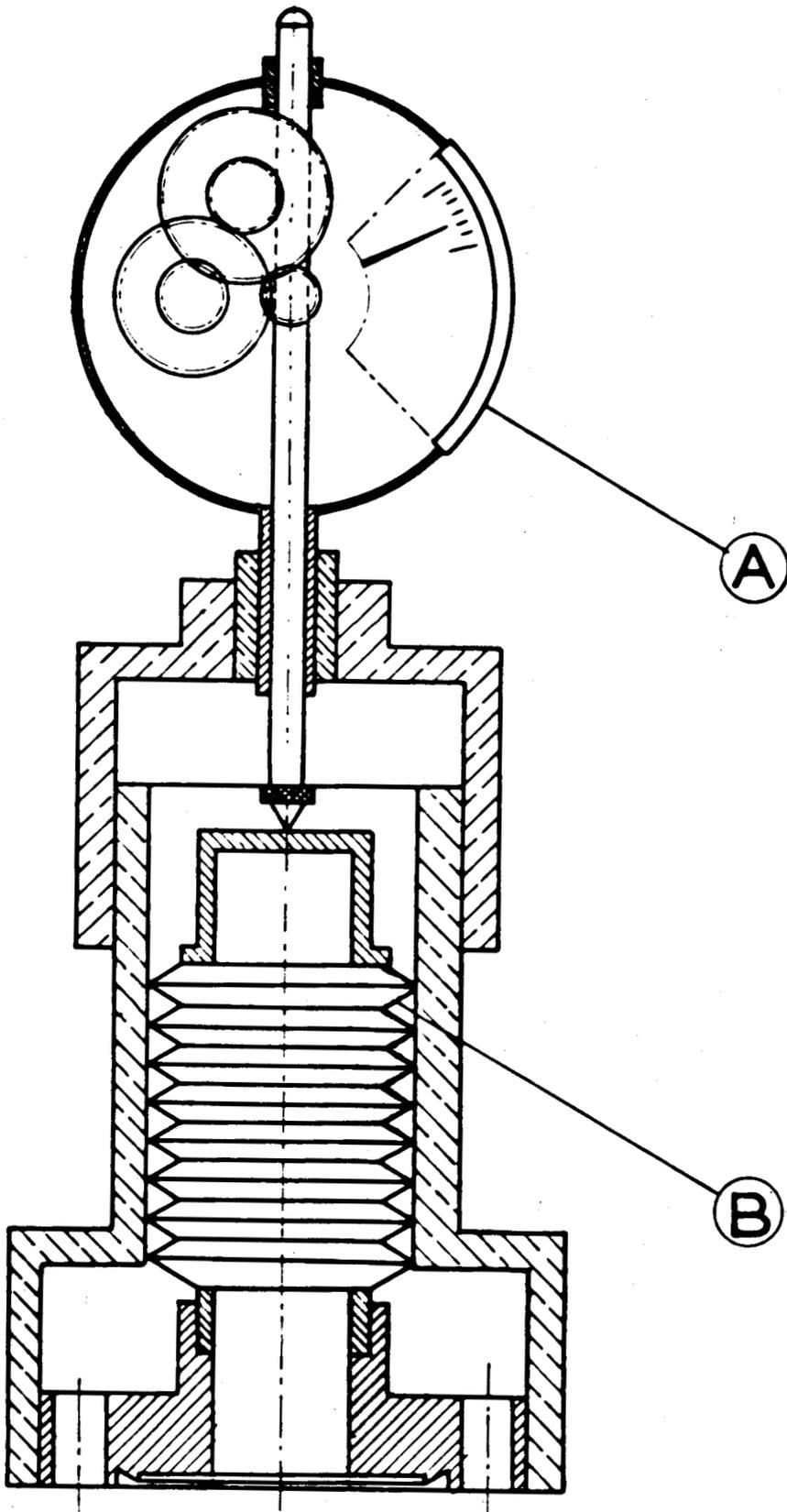
Ce four est formé de 6 éléments démontables.

Chaque élément est constitué d'une tôle d'aluminium sur laquelle est boulonnée une plaque d'amiante de 5 mm d'épaisseur.

Le chauffage s'effectue à l'aide de trois infratubes, montés à l'intérieur et branchés sur des potentiomètres.

Ceci permet de réguler la température de dégazage et d'éviter ainsi de brusques remontées de pression qui auraient pour effet de désamorcer la pompe ionique.

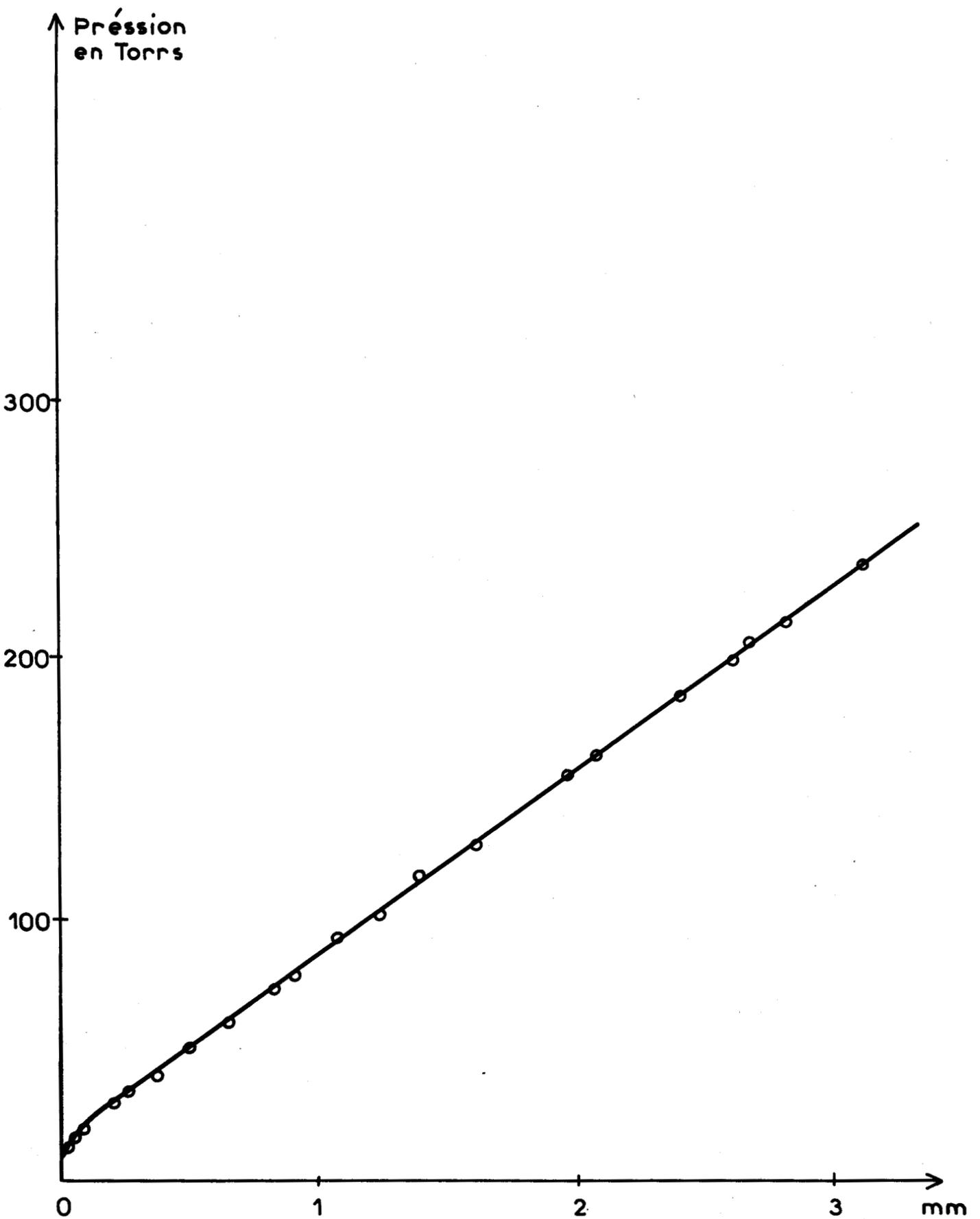
Ce four permet d'étuver la cellule jusque 250°C.



- A** Comparateur à amplification mécanique
- B** Soufflet



Fig 13



COURBE D'ETALONNAGE
PRESSION EN FONCTION DU DEPLACEMENT
P. Atm = 760 mm Hg



Fig. 14

d) Détection des fuites :

En promenant un fin jet d'acétone à la surface de la cellule, le courant d'ionisation de la pompe ionique subit, lorsqu'il y a une fuite, soit une augmentation très sensible, soit une diminution temporaire due au fait que l'acétone peut pénétrer dans la cellule par la fuite, ou boucher provisoirement celle-ci.

Pour la détection de fuites, à des vides plus poussés (10^{-6} Torr), on utilise l'hélium et un spectromètre de masse (la détection à l'hélium est basée sur le principe de la diffusion rapide de ce gaz à travers la fuite).

L'acquisition d'un détecteur de fuite MS-90AB VEECO, nous a permis de chiffrer les fuites. La plus petite fuite décelable avec notre appareil est de 6.10^{-10} atm. cm³ sec.

Les fuites les plus importantes de notre installation sont de l'ordre de 3.10^{-9} atm. cm³ sec..

e) Introduction des gaz : (fig. 14)

Le problème est d'introduire dans la cellule, des gaz rigoureusement secs et exempts de toute impureté.

Le circuit d'introduction des gaz est donc construit en acier inoxydable ; un pot de tamis moléculaire et une pompe ionique 8 l s^{-1} permettent d'y faire un vide limite de 3.10^{-8} mmHg.

L'introduction de l'argon et du krypton se fait par l'intermédiaire de vannes VME 25.

Ces gaz sont ensuite purifiés dans un piège, constitué par un tube en U en acier inoxydable plongé dans l'azote liquide.

Le passage du gaz dans la cellule de mesure s'effectue par l'intermédiaire d'une vanne de fuite.

V - ETAT CHIMIQUE DE LA SURFACE

--0000000--

La mesure du champ électrique n'est significative que si l'état chimique de la surface n'est pas altéré lors de l'adsorption d'argon, par l'adsorption d'autres gaz.

Ces gaz pourraient être des impuretés accompagnant l'argon ou des gaz désorbés par les parois de la cellule sous l'action du bombardement d'argon.

Ce problème a donc été examiné sous trois aspects :

1° - Pureté de l'argon

2° - Influence des gaz résiduels de la cellule sur le travail d'extraction de l'électrode étudiée.

3° - Contrôle final vérifiant qu'un traitement désorbant l'argon initialement adsorbé sans désorber les impuretés qui éventuellement l'accompagnent, on retrouve le travail d'extraction mesuré avant adsorption.

1° - DETERMINATION ET ELIMINATION DES GAZ RESIDUELS -

Nous utilisons un spectromètre de masse quadripolaire RIBER (QMG-5A). La tête est fixée sur une des brides (\emptyset 38 mm) de la cellule par l'intermédiaire d'une vanne d'isolation VME 38. Pour éviter toute détérioration, la tête du spectromètre doit toujours rester sous vide.

De manière à éliminer le bruit de fond et utiliser un enregistreur graphispot "SEFRAM" de fabrication courante, nous utilisons un préamplificateur adaptateur d'impédance destiné à l'amplification des signaux à bas niveaux provenant du multiplicateur d'électrons. Cet appareil permet une identification rapide des pics principaux d'un spectre de masse de gaz résiduels.

Afin d'améliorer le vide et d'éliminer au maximum les gaz résiduels contaminants, nous refroidissons la cellule. Nous construisons autour une enceinte calorifugée susceptible de contenir de l'azote liquide.

La figure 15 rend compte de l'efficacité d'un tel refroidissement. Dans ces conditions, le vide limite est de $5 \cdot 10^{-10}$ Torr.

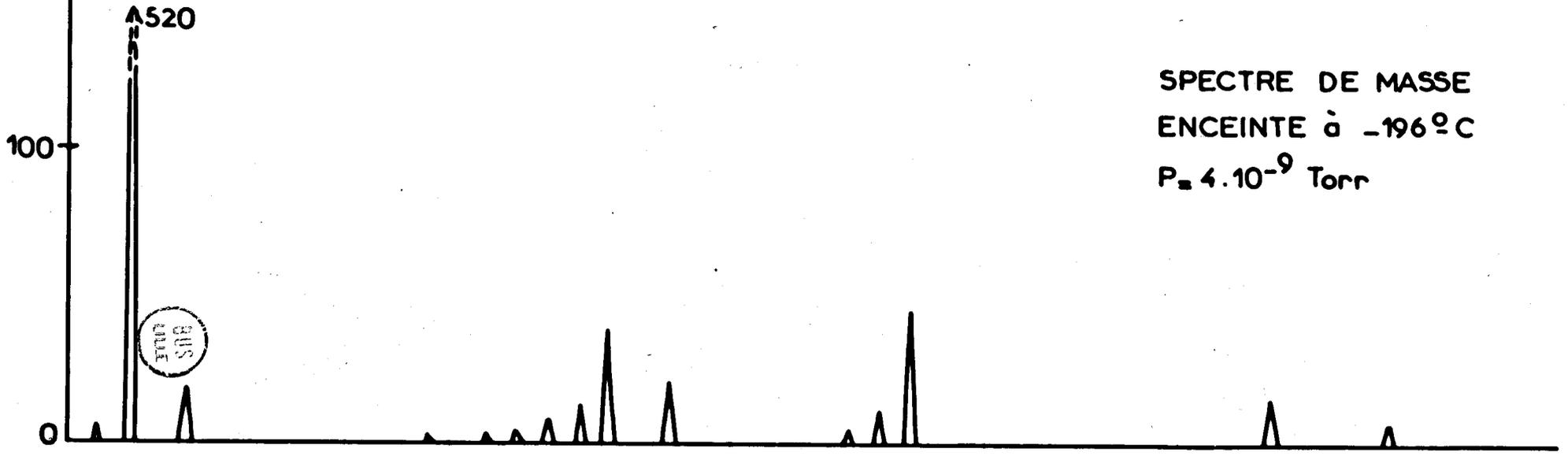
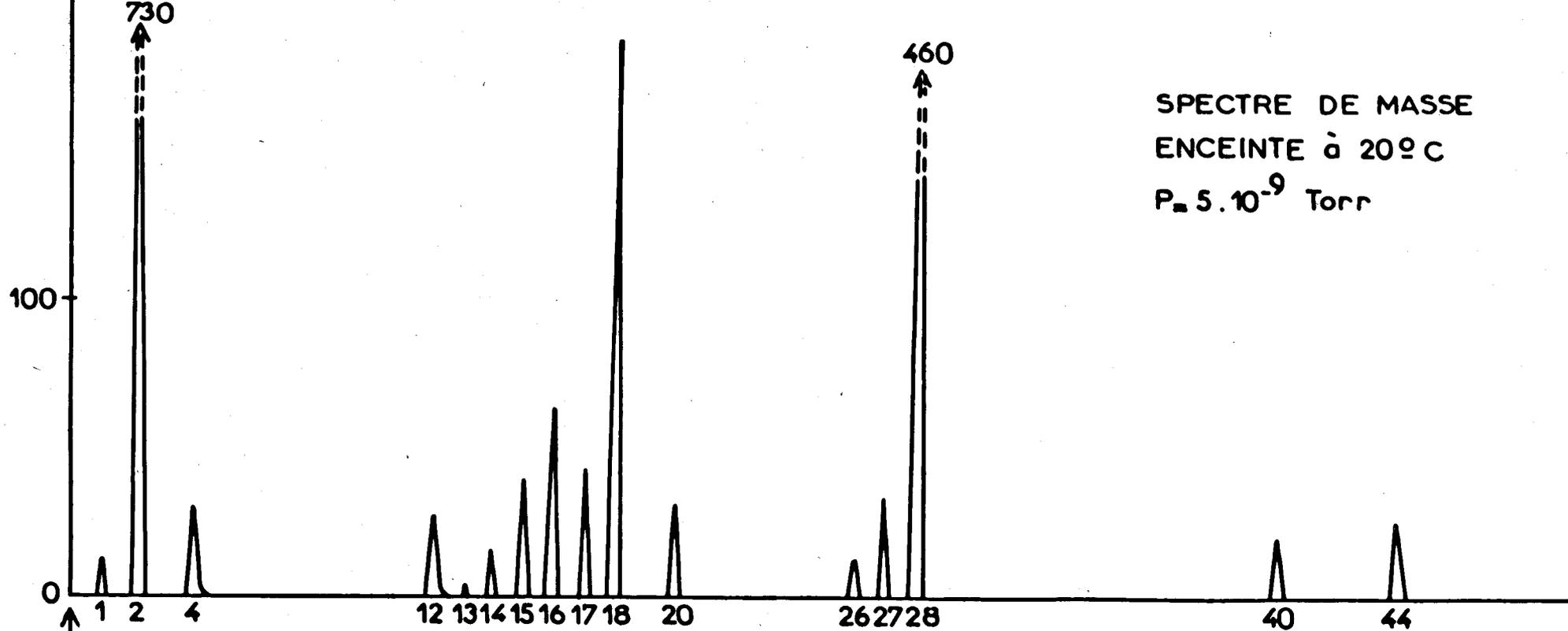


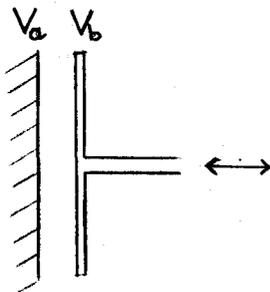
Fig 15

2° - EFFETS THERMIQUES - POUVOIR THERMOELECTRIQUE -

Nous cherchons à évaluer la contribution de l'effet thermoélectrique dans la variation de potentiel qui apparaît lors du refroidissement de l'électrode de mesure.

Toutes les expériences qui suivent sont réalisées avec des électrodes de mesure et de référence en acier inoxydable.

a) Orientation du champ électrique :



Une étude des polarités du bloc "électronique" nous apprend que $V_b > V_a$. Lors d'une adsorption physique d'argon sur l'électrode de mesure (reliée à la masse), $|V_b - V_a|$ augmente. Le potentiel de l'électrode de mesure diminue. Tout se passe comme si des charges négatives apparaissaient en surface.

Le champ électrique superficiel, pour l'acier inoxydable est dirigé vers l'intérieur du solide.

Durant toute cette étude, une "diminution de potentiel" correspondra à une diminution de charges négatives en surface et une "augmentation de potentiel" à une augmentation de charges négatives.

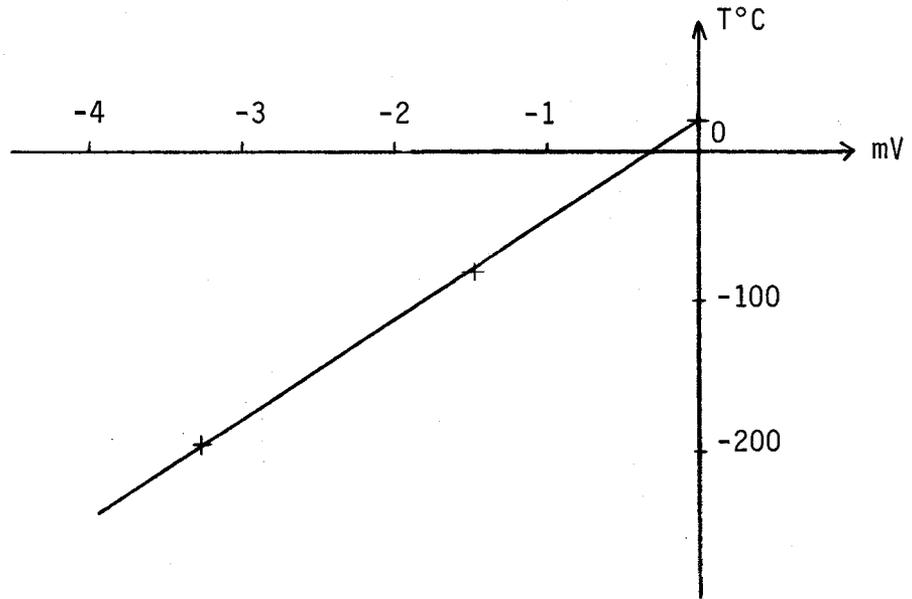
b) Etude expérimentale du pouvoir thermoélectrique :

A l'aide d'un aimant on met en contact les deux électrodes : elles sont alors à la même température (-196°C si le dewar contient de l'azote liquide).

Le fond de la cellule est à -196°C ; on fait varier la température dans le dewar, en introduisant soit de l'azote liquide, soit un mélange acétone + car boglace, et on enregistre la force électromotrice entre une partie de la cellule à la masse et la sortie haut isolement, (ces deux points étant à 20°C).

$T^{\circ}\text{C}$	20	- 78	- 196
Vmv	0	- 1,5	- 3,3

La cellule forme un thermocouple dont la courbe caractéristique est représentée ci-dessous :



c) Exploitation des résultats :

Définissons les températures suivantes (en degré centigrade) :

T_1 : température de la surface de l'électrode fixe

T_2 : température de l'électrode mobile

T_3 : température de la jonction entre le fil de constantan et le support en acier inoxydable.

T_0 : température des fils, situés à l'extérieur de l'installation, permettant la lecture de la force électromotrice.

y, y', y'' les pouvoirs thermoélectriques des différents métaux (respectivement acier, constantan, platine).

Les pouvoirs thermoélectriques de l'acier et du constantan par rapport à platine, donnés dans le HAND BOOK, sont :

Acier Inox % Pt		Constantan % Pt	
T°C	mV	T°C	mV
- 200	- 0,9	- 200	+ 5,35
- 100	- 0,5	- 100	+ 2,98
0	0	0	0
+ 100	+ 0,44		

A 0°C, nous avons :

$$y = + 7 \mu\text{V}/^\circ\text{C} ; y' = + 31 \mu\text{V}/^\circ\text{C} ; y'' = - 12 \mu\text{V}/^\circ\text{C}$$

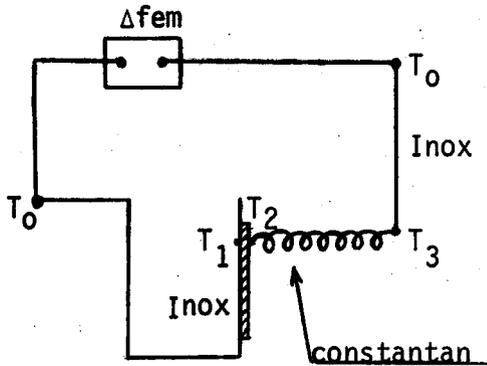


Fig. 16-a

La figure 16-a schématise l'installation électrique quand les deux électrodes se touchent.

$$T_0 = 20^\circ\text{C}$$

$$T_2 = T_1 = - 196^\circ\text{C (avec } N_2 \text{ liquide).}$$

Le but de cette manipulation est de déterminer T_3 . La force électromotrice a pour expression

$$y(T_1 - T_3) + y'(T_3 - T_1) = (y - y') (T_1 - T_3)$$

Donc : $(y - y') (T_1 - T_3) = - 3,3 \text{ mV}$

Ce qui nous donne : $T_3 = - 60^\circ\text{C}$

Les variations de température et de force électromotrice le long du circuit sont indiquées sur la figure 16-b :

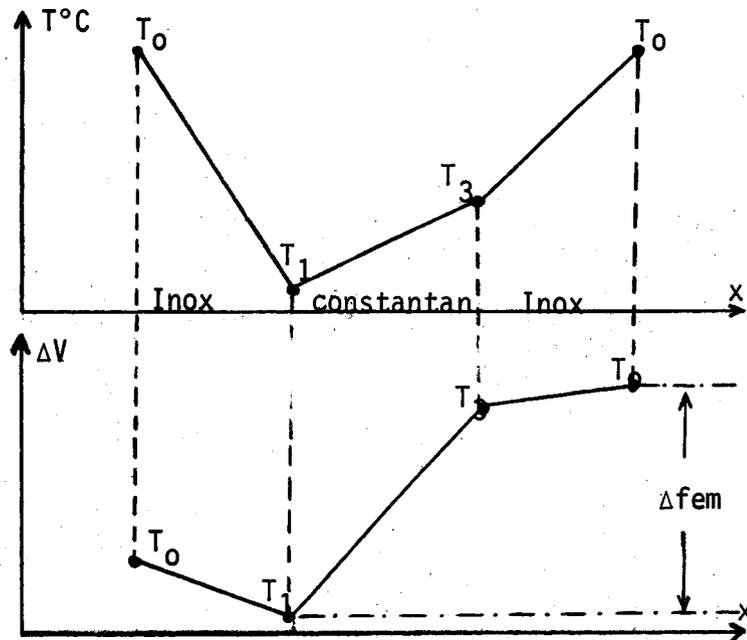


Fig. 16-b



d) Evaluation du pouvoir thermoélectrique :

La figure 17-a schématise l'installation électrique lors de son fonctionnement pour la mesure des potentiels de surface.

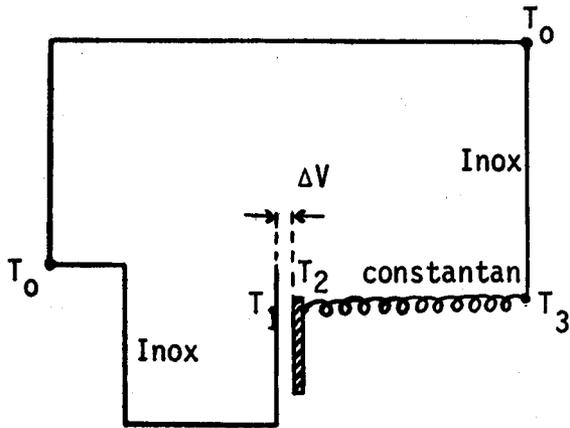


Fig. 17-a

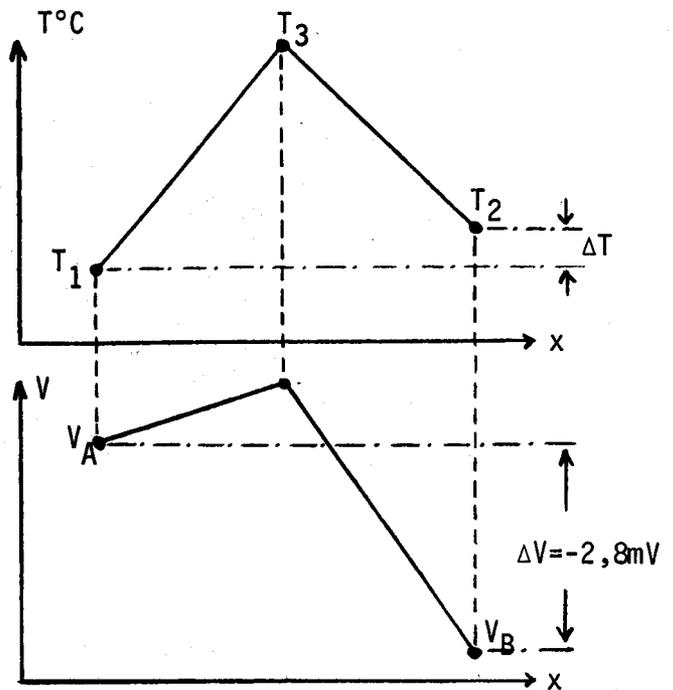


Fig. 17-b

La force électromotrice ΔV ajoutée au potentiel de volta a pour expression

$$\Delta V = y(T_3 - T_0) + y' (T_2 - T_3) - y(T_1 - T_0)$$

$$\Delta V = y(T_3 - T_1) + y'(T_2 - T_3)$$

Sous ultra vide, nous avons montré ultérieurement que :

$$T_2 = - 180^\circ\text{C}$$

$$T_1 = - 196^\circ\text{C} , T_3 = - 60^\circ\text{C}$$

Les variations de température et de force électromotrice sont indiquées sur la fig. 17-b.

La valeur calculée de la contribution du pouvoir thermoélectrique est de - 2,8 mV.

Remarque :

Lors de l'introduction du gaz rare, pour la mesure du champ électrique, la contribution du pouvoir thermoélectrique peut atteindre la valeur de -3,2 mV pour T_2 très voisin de T_1 .

e) Conclusion :

La différence de potentiel $\Delta V = V_A - V_B$ calculée est négative (- 2,8 mV), c'est-à-dire que $V_B > V_A$. Sa contribution est de même signe que le potentiel dû à une physisorption de gaz résiduels.

Le potentiel de surface obtenu lors de la mise en froid du dewar est donc la somme des contributions du pouvoir thermoélectrique et des gaz résiduels.

3° - DISCUSSION DES EXPERIENCES -

a) Variation du potentiel de surface lors du refroidissement de l'électrode de mesure - Evolution des gaz résiduels :

Le refroidissement de l'électrode de mesure provoque une variation de potentiel qui est la somme des contributions des différents gaz résiduels et du pouvoir thermoélectrique.

Pour une intensité de chauffage nulle et une pression totale de 10^{-8} Torr, nous avons suivi (fig. 18) les variations de potentiel de surface en fonction de la pression partielle des gaz résiduels.

Cette étude apporte des renseignements très intéressants sur le comportement d'une surface d'acier inoxydable au cours d'un cycle de refroidissement :

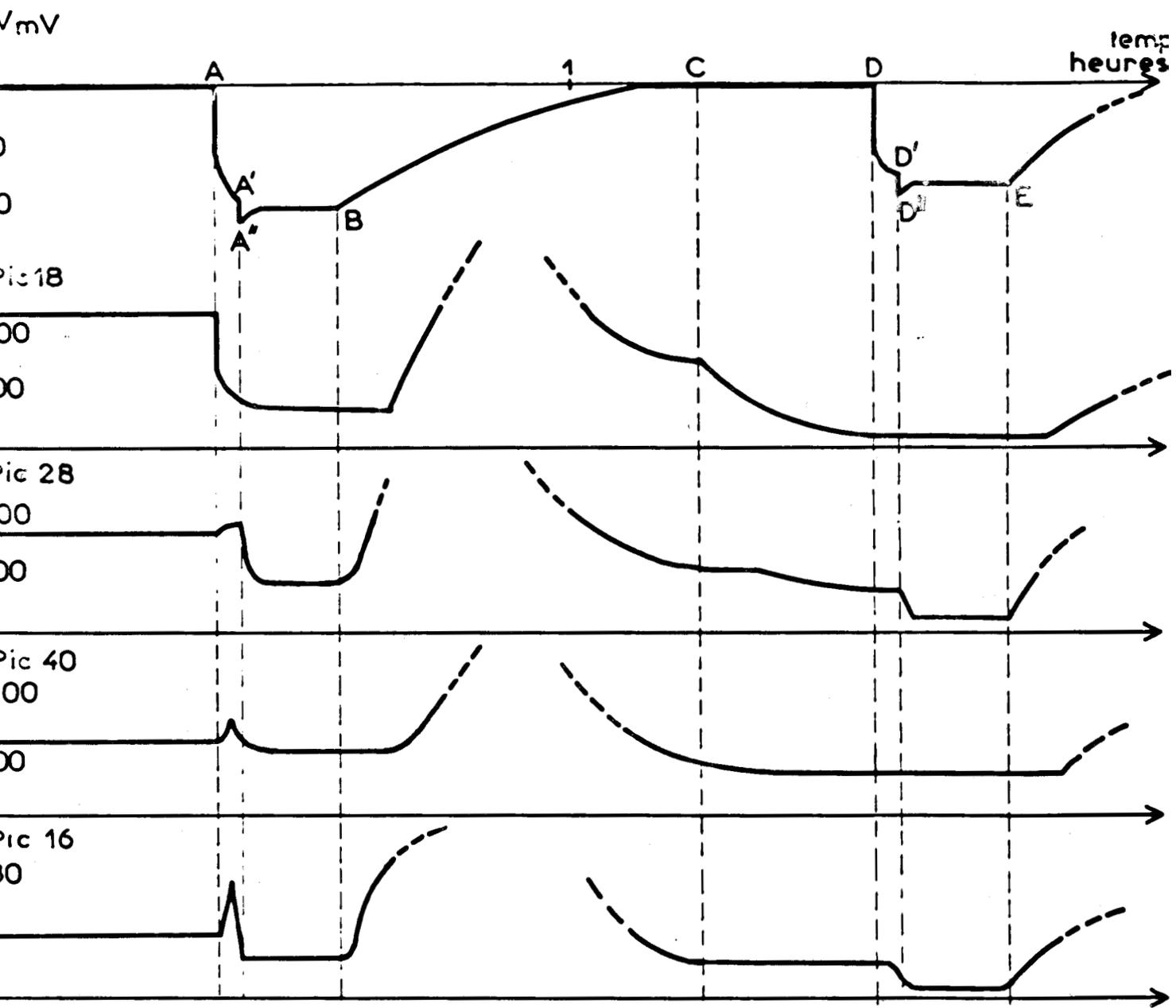
- POINT A : diminution très rapide, de 20°C à - 190°C, de la température de l'électrode de mesure (cellule non refroidie). Nous observons une première variation de potentiel de surface de - 19 millivolts provoquée par l'adsorption d'eau.

Simultanément, la pression partielle d'eau diminue fortement, l'état de toutes les parois de la cellule est modifié. Il semble que ce changement d'état des parois provoque une désorption des gaz qui se traduit par une augmentation temporaire de la pression partielle des gaz désorbés tels que N_2 , CO , CO_2 .

- POINT A' : une minute après le refroidissement, la surface de l'électrode fixe atteint une température voisine de - 196°C pour laquelle se produit une variation de potentiel de - 4 mV. Simultanément, les pics 28,40,16 baissent rapidement. La contribution du potentiel semble coïncider avec la baisse du pic 28. Le pic 14 évoluant parallèlement, cet effet est dû à l'azote.

- POINT A'' : la contribution du pouvoir thermoélectrique de l'électrode de référence qui se refroidit, devient prédominante.

- POINT B : réchauffement progressif de l'électrode de mesure.



,D, refroidissement rapide de l'électrode de mesure à -196°C

,E, réchauffement de l'électrode de mesure jusque $T > 0^{\circ}\text{C}$

refroidissement de la cellule à 196°C

La valeur des pressions partielles est notée en grandeur relative



Fig 18

- POINT C : refroidissement préalable de la cellule à l'azote liquide pendant une heure. Il se produit un cryopompage très efficace dans le sens électrode fixe → parois de la cellule.

On effectue ensuite un cycle analogue au précédent.

Le potentiel augment de - 19 à - 15 mV.

La partie correspondant aux effets de l'azote reste inchangée.

Ces résultats montrent l'importance des conditions expérimentales.

Remarque :

On peut noter l'importance du cryopompage par la remontée très importante de pression en B, lors du réchauffement du dewar.

b) Influence des conditions expérimentales :

Deux paramètres jouent un rôle fondamental : pression et température de la cellule.

- *Influence de la pression* : le potentiel varie en fonction de la pression des gaz résiduels. Pour une intensité de chauffage nulle et une cellule préalablement refroidie à l'azote liquide, nous obtenons les résultats suivants :

P_{Torr}	$8 \cdot 10^{-10}$	$3 \cdot 10^{-9}$	$9 \cdot 10^{-9}$	10^{-8}
VmV	7	8	12	19

La courbe $V = f(P)$ nous montre (fig.19) que le potentiel tend asymptotiquement vers $V_R \neq 3$ mV.

Ce potentiel résiduel est dû aux effets thermoélectriques.

- *Influence de la température de la cellule* : à partir d'un très bon vide, le refroidissement de la cellule permet la condensation de certains gaz contaminants, donc une diminution de leur pression partielle.

Un refroidissement à l'azote liquide permet d'avoir des résultats reproductibles.

Pour une même pression de départ, suivant la température à laquelle la cellule a été refroidie, le potentiel peut varier du simple au quadruple lors de la mise en froid du dewar.

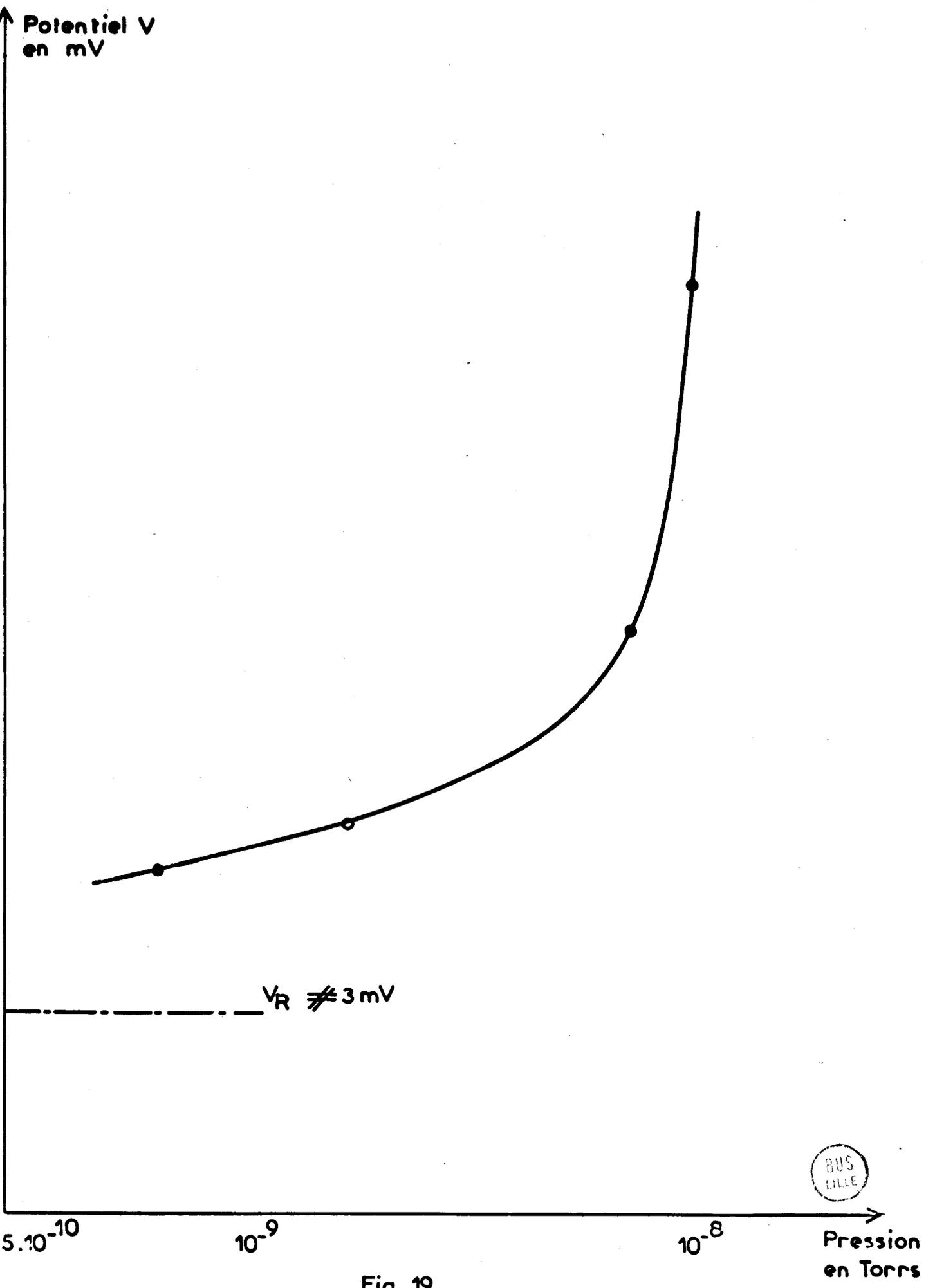


Fig 19

c) Influence de la température de chauffage de l'électrode de référence :

L'idéal serait de stabiliser la température de l'électrode mobile. Ceci est difficilement réalisable avec notre installation actuelle.

Il faudrait tenir compte du temps de refroidissement de la cellule, de l'intensité de chauffage du four et surtout de la pression dans l'enceinte.

De plus, la température ne présente un véritable intérêt que s'il est possible de la déterminer lors des mesures du potentiel.

Dans ce but, nous avons modifié la platine supérieure de notre cellule. (Pour l'étude d'une surface de cuivre).

On soude un deuxième passage céramique (CFTH-B1-12S) sur la bride supportant l'ensemble four-sortie haut isolement. La vibration de l'électrode mobile est assurée par un mécanisme identique à celui utilisé par DECLERCK (10). Cet ensemble -vibre-ur de haut parleur transmettant les vibrations sinusoïdales à l'électrode par l'intermédiaire d'un soufflet CALLISTO- plus résistant, permet de supporter des thermocouples.

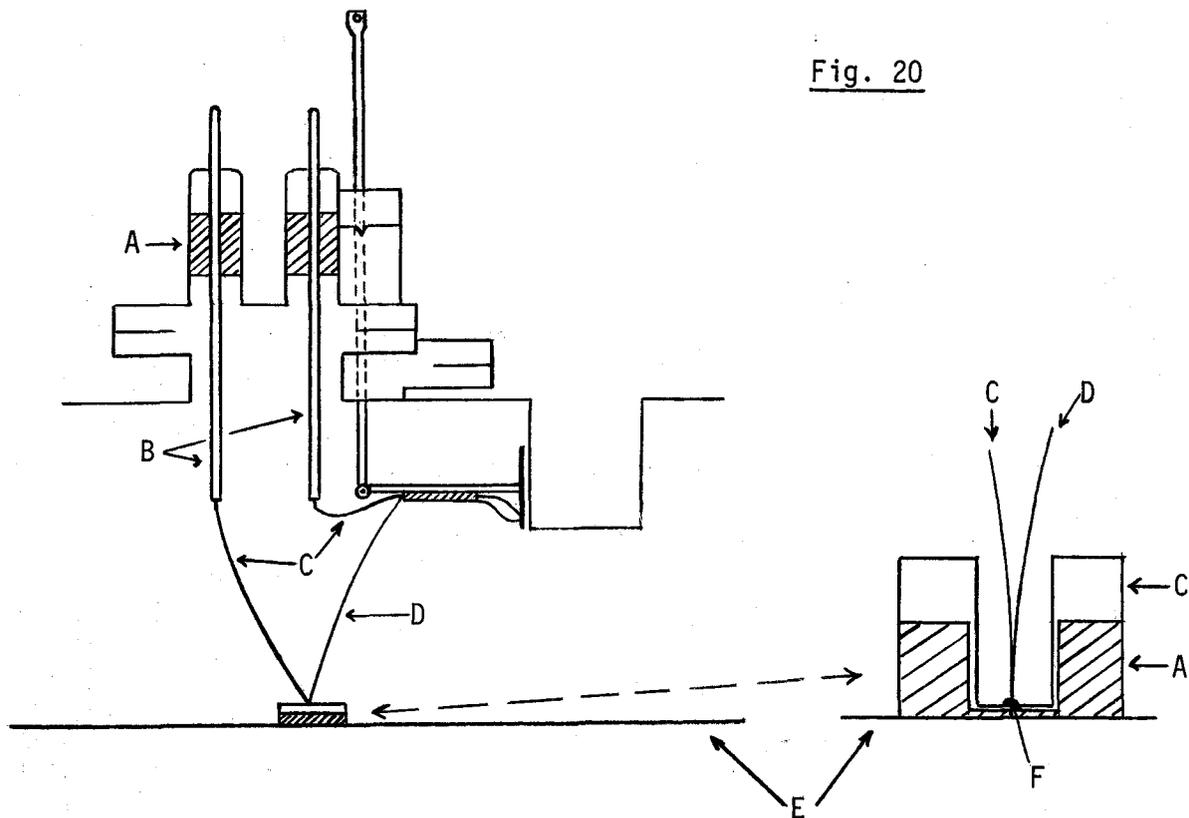


Fig. 20

- | | |
|----------------------|------------------------|
| A : céramique | D : Constantan |
| B : Acier inoxydable | E : Fond de la cellule |
| C : Cuivre | F : Brasure (Cu-Ag) |

Nous utilisons deux thermocouples cuivre-constantan, montés en opposition. On détecte la force électromotrice aux bornes des sorties "haut isolement". Les effets des jonctions cuivre-acier inoxydable s'annulent, car leur température est la même.

Un des thermocouples est soudé par point sur l'électrode de référence, tandis que l'autre est brasé sur un support en cuivre, situé à 1/10^{ème} mm du fond de la cellule, isolé de la masse par une bague de céramique (fig. 20).

Les sorties électriques de l'installation étant à 20°C, l'électrode de référence est appliquée sur le dewar. De manière à améliorer les contacts thermiques, on introduit 3 à 7 mmHg d'argon dans l'enceinte : $\Delta V = 0$.

Le refroidissement du dewar à - 196°C provoque une variation de - 6,3 mV, laquelle on retranche la correction de soudure froide, c'est à dire - 0,8 mV.

La variation réelle est de $\Delta V = -5,5$ mV, ce qui correspond bien, pour un thermocouple cuivre-constantan, à un écart de température de - 196°C. Remarquons que la température au niveau du dewar passe de 20°C à - 196°C en 2 minutes.

Ensuite l'enceinte est refroidie, on revient à $\Delta V = 0$ au bout de 45 minutes. Le fond de la cellule est alors à - 196°C.

Dans ces conditions, l'introduction d'argon jusqu'à la pression de vapeur saturante, pour des intensités de chauffage variant de 0 à 1,9 A, ne provoque aucune variation de f.e.m.. Nous pouvons considérer que notre thermocouple situé au fond de la cellule demeure toujours à - 196°C ; il constitue donc une bonne correction de soudure froide.

Application :

L'intensité de chauffage est de 1,50 ampères. Si on éloigne l'électrode de référence de la mobile, $\Delta V = + 0,2$ mV. Ceci correspond à une température de - 175°C sur l'électrode de référence quelle que soit la pression entre 10 et 205 Torr.

La température est choisie de manière à obtenir la variation maximum de potentiel à la pression de vapeur saturante du gaz rare utilisé. A cette pression la conductibilité thermique est la meilleure, et l'écart de température entre les électrodes, le plus faible.

Un accroissement du chauffage dans ces conditions, provoque une diminution du potentiel de surface due probablement à un réchauffement de l'électrode de mesure.

De même, une diminution de l'intensité de chauffage crée une diminution de potentiel due à la physisorption de gaz sur l'électrode de référence.

Cette étude de la température de l'électrode de référence montre que, lors de l'introduction du gaz rare, la contribution du pouvoir thermoélectrique est de 0,2 mV, c'est à dire négligeable.

VI - R E S U L T A T S E X P E R I M E N T A U X

--0000000--

A - MESURE DU POTENTIEL DE SURFACE DE L'ACIER INOXYDABLE -

Cette série d'expériences est effectuée sur l'acier inoxydable pour une question de commodité, l'électrode de mesure faisant corps avec la cellule.

1° - Préparation de la surface :

L'acier étudié est un alliage austénitique contenant environ 18% de chrome et 8% de nickel. Sa désignation AFNOR est Z12CN18-8, A.I.S.I., type 301. La surface est polie électrolytiquement par la méthode au "tampon". Elle est ensuite dégazée sous ultra-vide à 300°C.

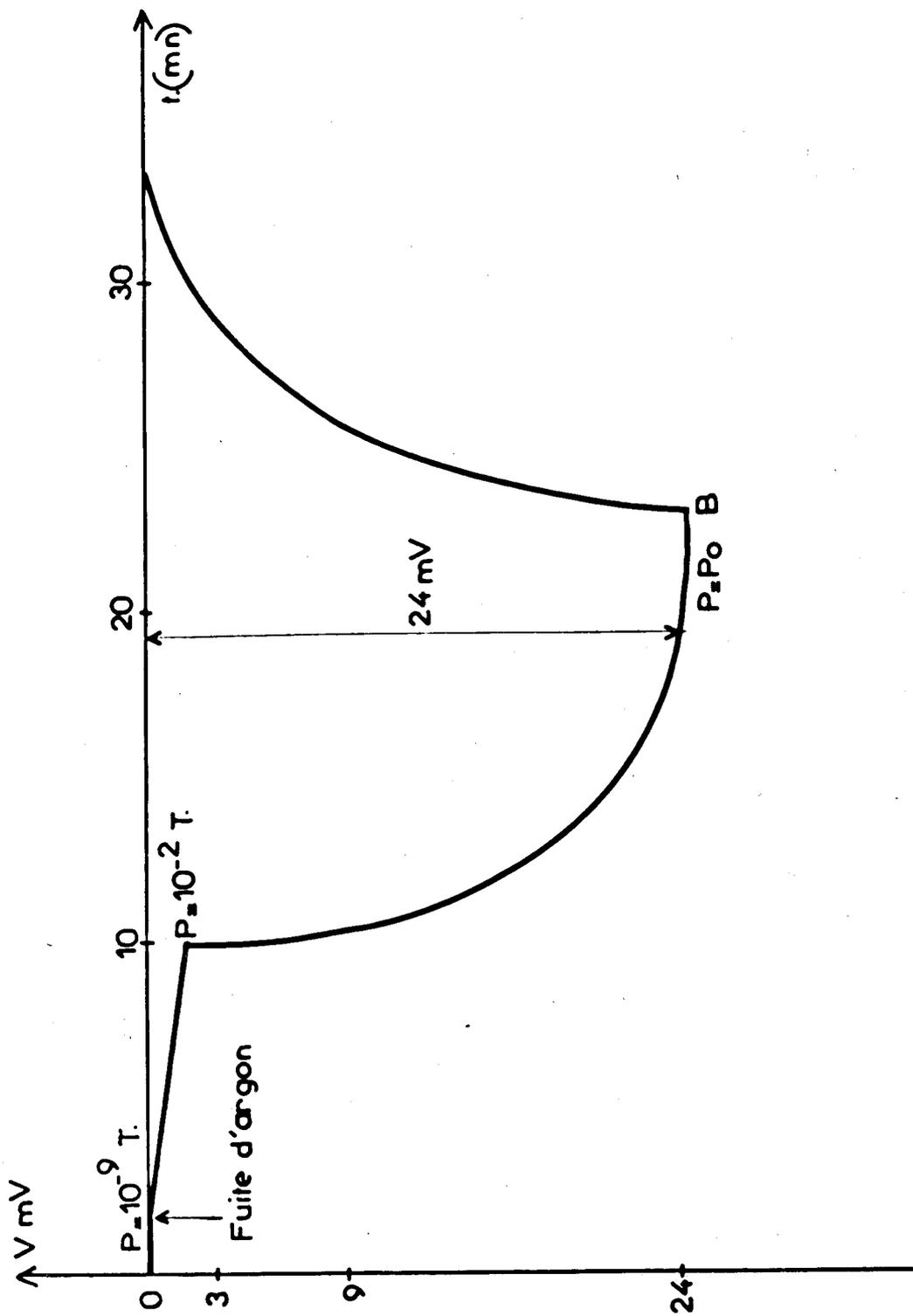
Après un étuvage de 24 heures, l'enceinte est refroidie à - 196°C. Le vide est voisin de 10^{-9} Torr et nous observons toujours une variation de potentiel de surface de 7 à 8 millivolts lors du refroidissement à - 196°C de l'électrode de mesure.

2° - Adsorption d'argon :

La pression de départ est de 10^{-9} Torr, l'intensité de chauffage adéquate de 1,5 Ampères. Le gaz est introduit dans l'enceinte (A.fig. 21). Jusque 10^{-6} Torr on laisse le spectromètre de masse en communication avec l'enceinte. Un balayage moyen du spectre de masse fait ressortir aussitôt le constituant principal qui est l'argon. On décèle les impuretés en augmentant la sensibilité de l'enregistreur. Le quadripole permet de n'afficher que la seule zone du spectre à balayer où apparaissent les pics à étudier, c'est à dire dans notre cas de $\frac{m}{e} = 1$ à 85 environ. Il est possible, au cours du balayage, de commuter très facilement les sensibilités. Ainsi, cet enregistrement indique que l'argon contient des traces d'hélium et d'azote.

L'introduction de l'argon, du vide à la pression de vapeur saturante P_0 , fait varier le potentiel de surface de - 24 mV.

Après stabilisation du signal sous P_0 , nous réchauffons l'électrode de mesure, toujours sous P_0 , jusqu'à la température nécessaire (voisine de - 160°C) pour désorber l'argon (B-fig. 21). Nous observons une variation de potentiel de + 24 mV en sens inverse de la précédente. Ce cycle de manipulations est répété 2 fois de suite et donne toujours les mêmes résultats.



BUS
LILLE

VARIATION DU POTENTIEL DE SURFACE LORS DE L'ADSORPTION D'ARGON
SUR L'ACIER INOXYDABLE

L'argon peut aussi être désorbé de la surface par pompage avec les tamis moléculaires. Il faut cependant éviter de tirer sous vide trop longtemps car il se produit une dérive continue de la ligne de base atteignant plusieurs millivolts, due probablement à des rétrodiffusions d'impuretés.

3° - Adsorption de krypton :

Les conditions de départ sont les mêmes que précédemment, Compte tenu de la pression de vapeur saturante à -196°C ($P_0 = 2,3 \text{ mmHg}$), seule l'intensité de chauffage change. Les manipulations suivantes sont effectuées avec $I = 0-0,2$ Ampère.

Nous travaillons avec du krypton spectroscopiquement pur. La figure 22 rend compte de l'évolution du potentiel de surface au cours de différents traitements.

- en A : introduction de krypton de 10^{-9} Torr à $2,4 \text{ mmHg}$ provoquant une variation de potentiel de surface de -34 mV .
- en B : pompage du gaz avec les tamis moléculaires de P_0 à 10^{-3} Torr ; une fraction du krypton physisorbé se désorbe entraînant une variation de potentiel de $+16 \text{ mV}$.
- en C : réintroduction de krypton jusqu'au P_0 .
- en B' : pompage du gaz de P_0 à 10^{-3} Torr.
- en C' : une élévation de la température de l'électrode de mesure nous permet de désorber totalement le gaz.

4° - Phénomènes parasites :

- Quand on introduit lentement de l'argon ou du krypton de 10^{-9} Torr à 10^{-5} Torr, il se produit une lente variation du potentiel de -2 mV .
- Lorsque nous sommes à la pression de vapeur saturante de l'argon ou du krypton et que l'on refroidit rapidement l'électrode de mesure, nous observons une baisse rapide de potentiel respectivement de $+2 \text{ mV}$ à $+7 \text{ mV}$ d'amplitude suivie d'une variation identique à celle observée par l'introduction lente de gaz rare de 10^{-5} Torr à P_0 . Cet effet disparaît pour des pressions inférieures au torr.
- Ces expériences sont résumées sur le schéma 23.

VARIATION DU POTENTIEL DE SURFACE LORS DE L'ADSORPTION DE KRYPTON
SUR L'ACIER INOXYDABLE

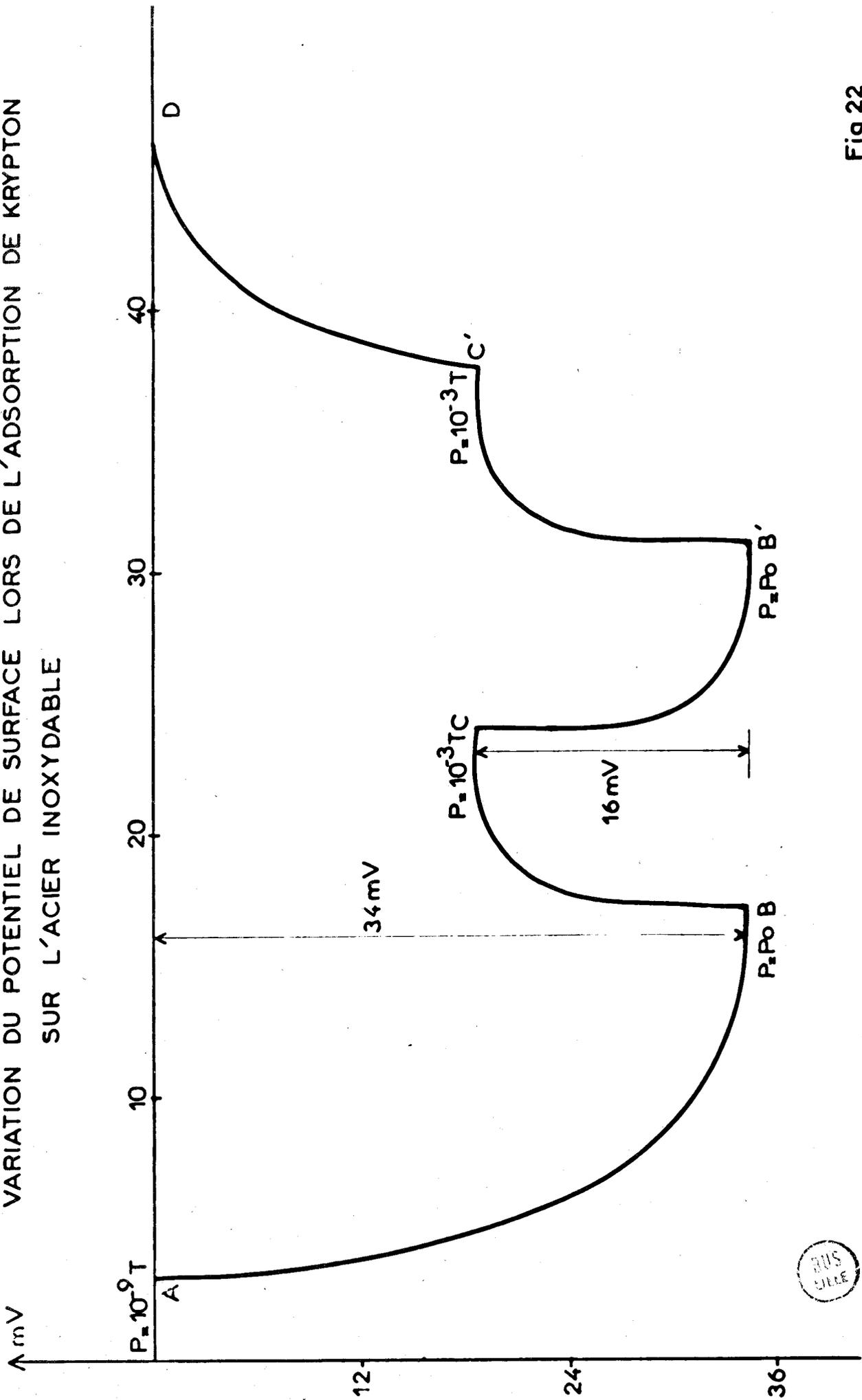


Fig 22

5° - Discussion des phénomènes parasites :

- Lors de l'introduction du gaz rare de 10^{-9} à 10^{-5} Torr, la variation de - 2 mV ne peut être due aux phénomènes thermoélectriques. En effet la température de l'électrode de référence n'évolue que de quelques dizaines de degrés ce qui donne une variation du pouvoir thermoélectrique de 0,2 mV négligeable. Il se produit donc, sans doute, une adsorption.

- Le deuxième phénomène dû au refroidissement rapide de l'électrode de mesure, à la pression de vapeur saturante du gaz rare, est difficilement explicable. De même que précédemment, nous ne pouvons l'attribuer à une variation du pouvoir thermoélectrique (\neq 0,2 mV), d'autant plus que son amplitude diffère beaucoup de l'argon ou krypton. Si on soustrait ce phénomène rapide (+ 2 mV et + 7 mV respectivement pour l'argon et le krypton), on retrouve le processus d'introduction lente.

6° - Conclusion :

Les valeurs - 24 mV et - 34 mV sont les plus fréquentes, mais des expériences supplémentaires devront être effectuées pour écarter définitivement les valeurs $(24-2) = 22$ mV et $(34-7) = 27$ mV car lors de la désorption dans les mêmes conditions, on observe l'une ou l'autre de ces familles de valeurs suivant que l'adsorption a été obtenue par introduction lente de gaz ou par refroidissement rapide de l'électrode.

Comme pour les métaux étudiés par Ranchoux (8) tel que l'or et le nickel, l'argon donne sur l'acier inoxydable un potentiel de surface négatif.

Nous pouvons affirmer que le krypton donne un film de même signe que l'argon.

La mesure du potentiel montre que le film d'argon formé s'élimine complètement par pompage à - 196°C.

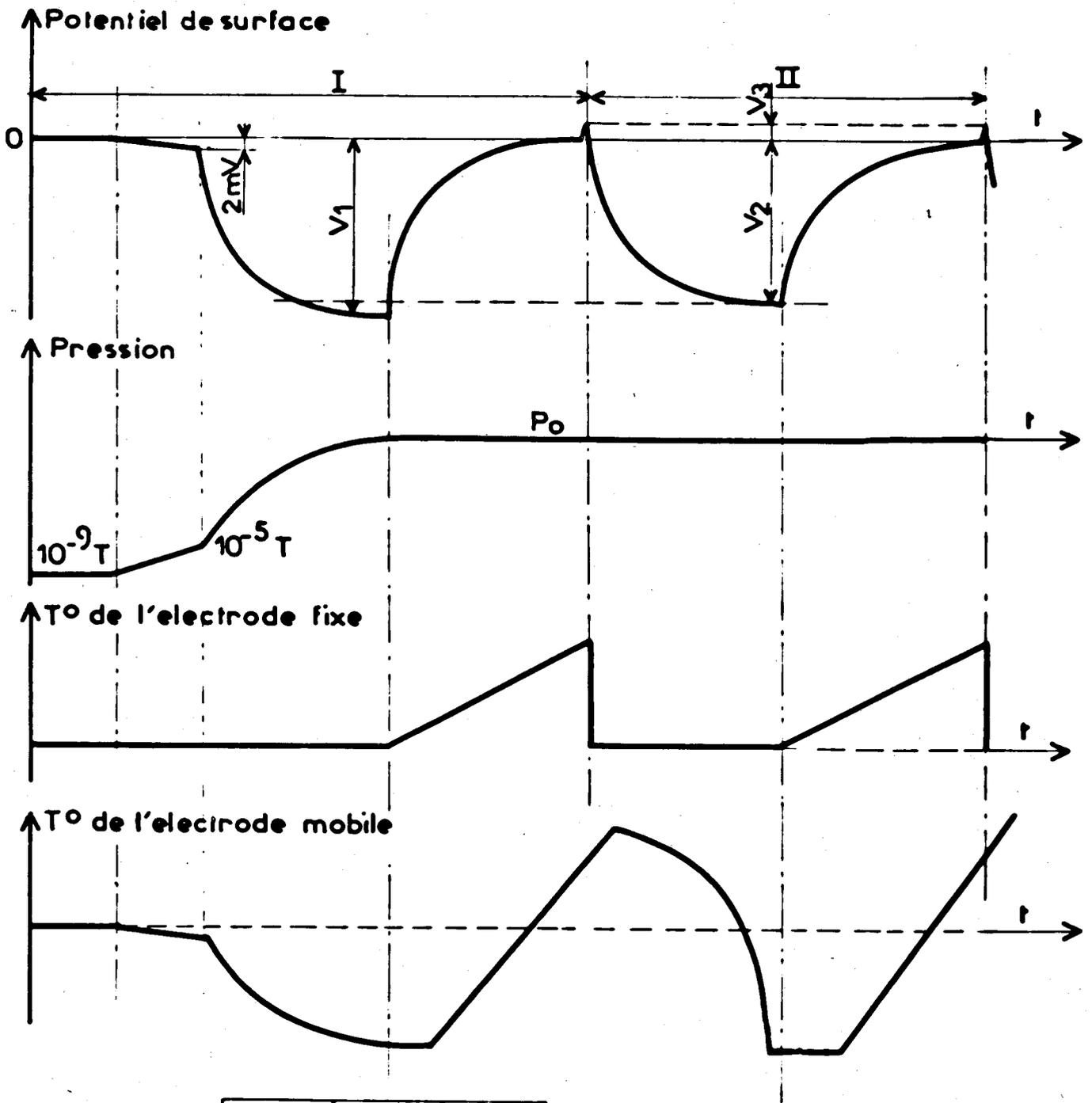
Le film de krypton ne s'élimine que partiellement sous 10^{-3} Torr à - 196°C mais bien par un réchauffement de quelques degrés.

B - ETUDE D'UNE SURFACE DE CUIVRE -

1° - Préparation de la surface de cuivre :

Nous travaillons sur une couche mince de cuivre. L'appareil utilisé est un évaporateur SEAVOM type TR7. Le débit de la pompe secondaire de 1200 l s^{-1} permet de conserver, même lors de l'évaporation, un vide limite de 10^{-6} Torr.

Les creusets sont en tungstène.



	V_1 mV	V_2 mV	V_3 mV
ARGON	24	22	2
KRYPTON	34	27	7

BUS
LILLE

Fig. 23

Après avoir poli électrolytiquement la surface plane du dewar et nettoyé la cloche à l'isopropanol, nous fixons la bride supérieure de la cellule sur la platine supérieure de l'évaporateur. La surface à évaporer est alors située à 30 cm, verticalement à la source.

Les deux creusets sont remplis de copeaux de cuivre d'une pureté de 99,99%.

Un dégazage de l'ensemble à 10^{-6} Torr pendant 24 heures est nécessaire avant l'évaporation.

Le cuivre étant évaporé, on laisse refroidir doucement le film sous 10^{-6} Torr pendant 4 heures afin d'éviter toute contamination.

2° - Mesures gravimétriques B.E.T. :

Les mesures de potentiel de surface et gravimétriques doivent être effectuées sur le même dépôt.

Des mesures gravimétriques d'adsorption d'argon à la température de l'azote liquide ont été effectuées sur du cuivre dans trois états différents : dégazé, réduit, oxydé.

a) Cuivre dégazé sous vide à 250°C. La masse d'adsorbant est 792,4 mg. Les masses adsorbées sont en microgrammes.

P/P_0	m	P/P_0	m	P/P_0	m
0,0025	24	0,0439	94,4	0,536	321,6
0,0049	36	0,0634	108	0,586	339,6
0,0073	40	0,098	128,8	0,634	366,8
0,0086	47,6	0,146	154,8	0,683	396,8
0,0098	49,2	0,195	176	0,732	418
0,0122	52	0,244	202,8	0,780	456
0,0146	57,2	0,293	222	0,830	502,8
0,0172	64,4	0,342	242	0,878	544
0,0195	68	0,390	260,2	0,927	610,8
0,0244	74	0,439	276,4	0,976	674,8
0,0293	79,6	0,488	304,8	1	

La courbe $m = f\left(\frac{P}{P_0}\right)$ est tracée sur la figure 24.

L'aire spécifique du cuivre dégazé est $0,5 \text{ m}^2/\text{g}$.

b) Cuivre réduit sous 150 Torr d'hydrogène moléculaire à 475°C pendant 6 heures. Après stabilisation sous 10^{-5} mmHg la perte de poids est 1,036 mg. La masse d'adsorbant est 791,36 mg.

P/P_0	m	P/P_0	m	P/P_0	m
0,0025	4	0,0439	239,2	0,586	494,8
0,0037	100	0,0487	245,2	0,634	525,6
0,0049	120	0,073	262	0,683	558,8
0,0061	141,2	0,098	276,8	0,732	586
0,0073	177,2	0,146	300,8	0,780	626
0,0086	186,8	0,125	326,4	0,830	674
0,0098	190,8	0,244	348	0,878	724
0,0122	192,8	0,293	366,8	0,927	792
0,0210	195,6	0,342	387,2	0,976	880
0,0244	202,4	0,390	406	1	
0,0293	211,2	0,439	428,4		
0,0341	223,2	0,488	450,4		
0,0390	233,2	0,536	472,4		

L'aire spécifique est de $0,8 \text{ m}^2/\text{g}$.

c) Cuivre oxydé sous 150 Torr d'oxygène à 200°C pendant 1 heure. Pour une prise d'essai de 713,8 mg, on observe une augmentation de poids de 30,5 mg.

La mise sous vide jusque 10^{-5} Torr à 200°C n'entraîne qu'une perte de poids de 0,3 mg, soit 1/100 de l'oxygène chimisorbé.

L'oxygène chimisorbé sur le cuivre réduit est stable à 200°C sous vide.

Nous effectuons les mesures gravimétriques sur une masse d'adsorbant de 744,3 mg.

ISOTHERMES B.E.T
ADSORPTION D'ARGON

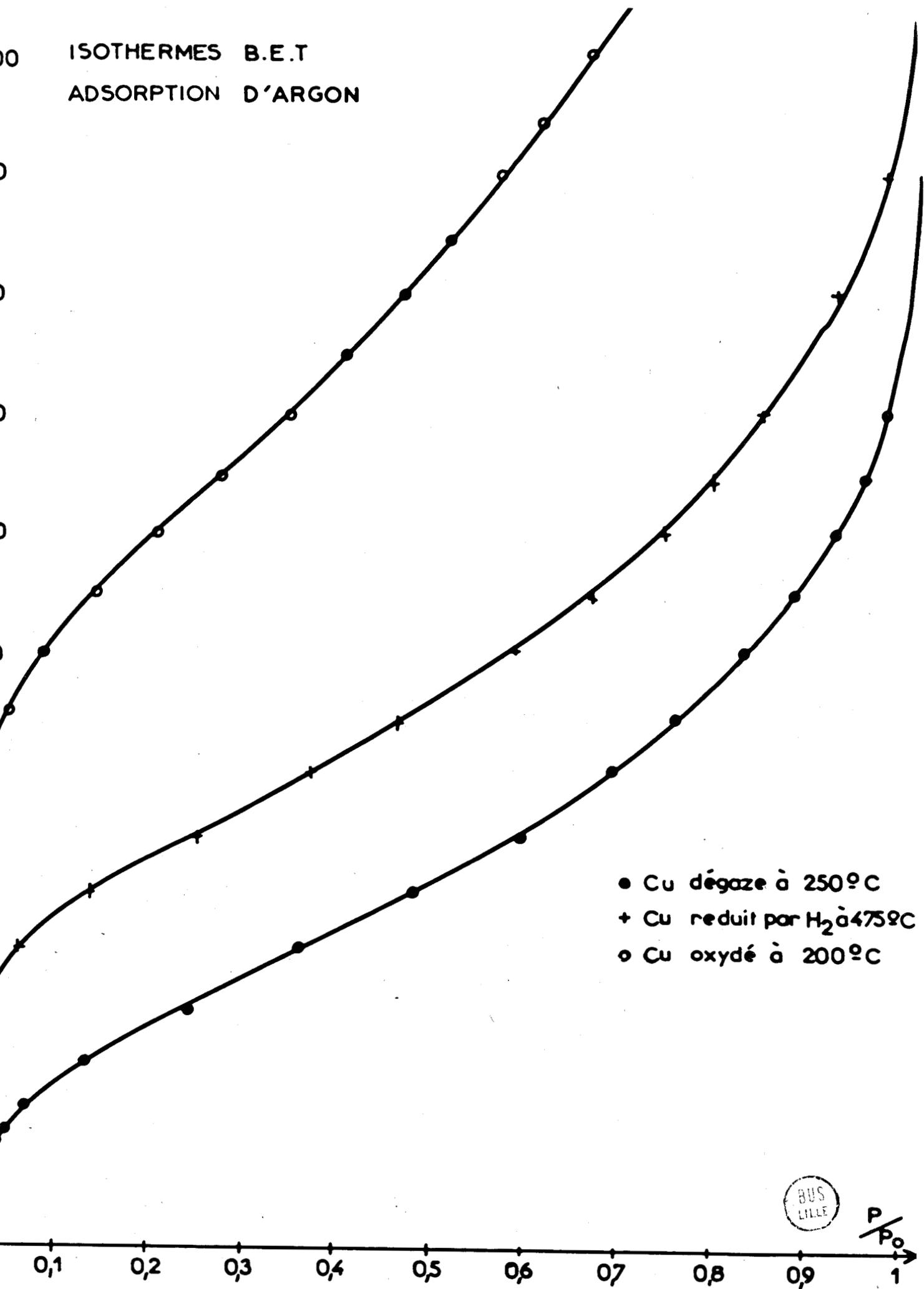


Fig. 24

P/P ₀	m	P/P ₀	m	P/P ₀	m
0,0244	380	0,0975	509,2	0,322	686
0,0293	400	0,115	527,6	0,415	762
0,0341	420,5	0,127	536,8	0,467	806
0,0487	460	0,156	564	0,570	896
0,0683	481	0,176	580	0,650	980
0,0805	194,4	0,234	619,2	0,860	1175

L'aire spécifique est de 1,5 m²/g.

Les isothermes B.E.T. sont comparés sur la figure 24.

3° - Mesures électriques :

Nous avons étudié l'adsorption d'argon, à la température d'ébullition de l'azote, sur films de cuivre dans trois états différents : dégazé, réduit, oxydé.

L'argon introduit est préalablement sublimé dans le condenseur. On réalise plusieurs cycles -adsorption à des pressions croissantes de gaz rare, puis évacuation- pour une température de l'électrode de référence choisie suivant les critères vus précédemment.

Les cycles successifs sont reproductibles.

Avant chaque cycle, l'électrode de mesure est stabilisée à 250°C pendant deux ou trois heures sous 10⁻⁸ Torr.

Simultanément on refroidit la cellule.

Le chauffage du dépôt de cuivre est assuré par un four bobiné en thermo-coax que l'on place dans le dewar. La température est déterminée à l'aide d'un thermocouple chromel-alumel.

Au cours de ces expériences, la température de l'électrode de référence est - 176°C.

Résultats : Les pressions sont exprimées en mmHg et les potentiels en millivolts.



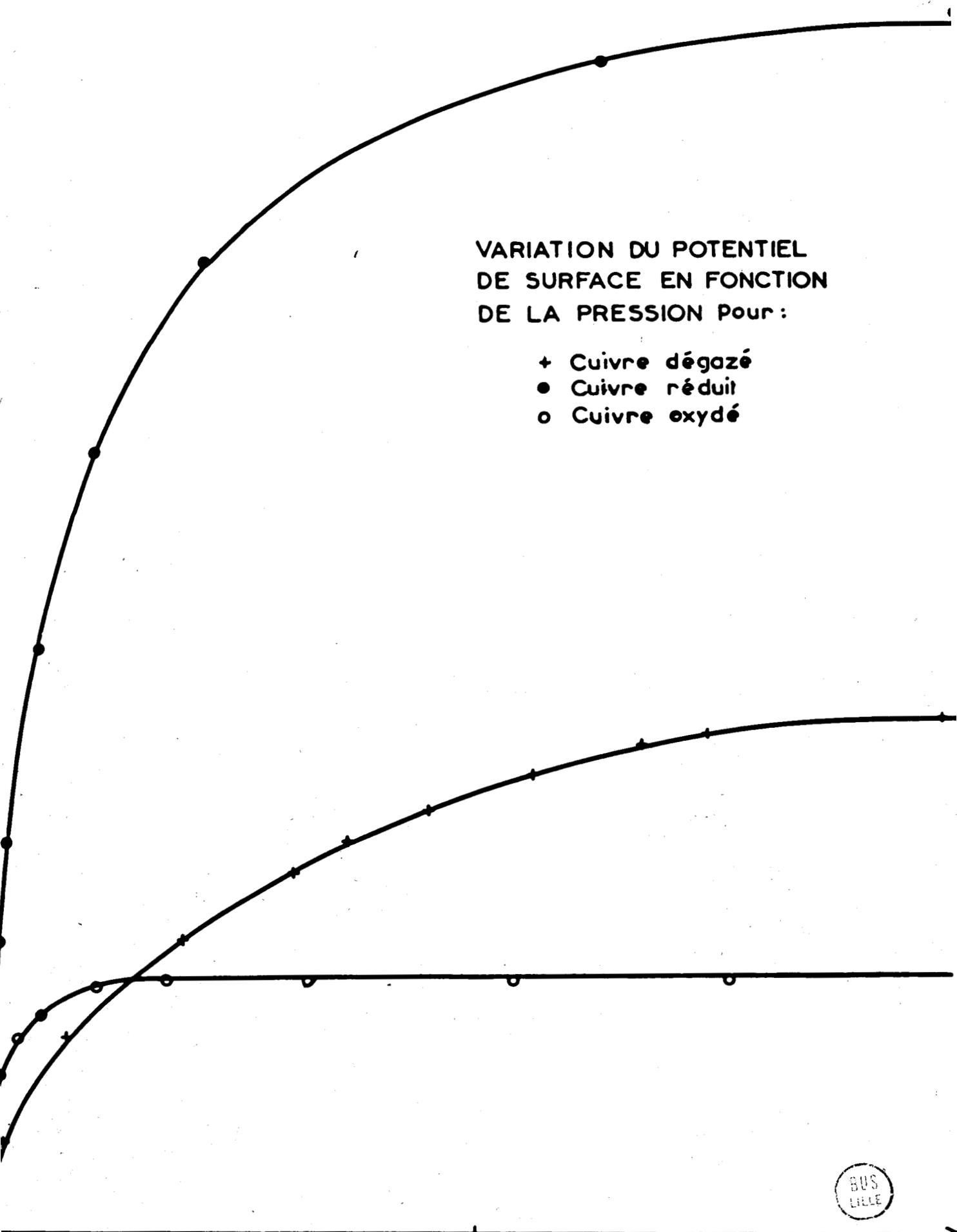
Cuiivre dégazé	P	9	22	34	64	83	90	112	147	P _o
	V	19	27	36	47	50	54	56	63	66
sous vide à 250°C	1/P	0,112	0,045	0,0294	0,0156	0,0121	0,0112	0,0089	0,0068	0,0049
	1/V	0,053	0,037	0,028	0,022	0,02	0,0185	0,0178	0,0170	0,0152
	P	6	17	28	45	100	112	P _o		
Cuiivre réduit	V	70	87	106	122	138	148	154		
	1/P	0,167	0,059	0,036	0,022	0,01	0,0089	0,0049		
sous 150 Torr	1/V	0,0143	0,0115	0,0095	0,0082	0,0070	0,0068	0,0065		
	P	0,075	0,1	0,5	1	3	17	36	P _o	
Cuiivre oxydé	V	2	6	13	20	26	29	32	32	
	1/P	13,3	10	2	1	0,33	0,059	0,028	0,0049	
sous 150 Torr	1/V	0,5	0,167	0,077	0,05	0,304	0,0345	0,0313	0,0313	
	P	0,075	0,1	0,5	1	3	17	36	P _o	
d'oxygène à 200°C	V	2	6	13	20	26	29	32	32	
	1/P	13,3	10	2	1	0,33	0,059	0,028	0,0049	
à 475°C	1/V	0,5	0,167	0,077	0,05	0,304	0,0345	0,0313	0,0313	
	P	0,075	0,1	0,5	1	3	17	36	P _o	

Sur la figure 25 sont comparées les différentes courbes V = f(P).

mV

VARIATION DU POTENTIEL
DE SURFACE EN FONCTION
DE LA PRESSION Pour :

- + Cuivre dégazé
- Cuivre réduit
- Cuivre oxydé



100

P. torr

Fig 25

VII - INTERPRETATION THEORIQUE

--0000000--

I - INTERACTION DU DIPOLE AVEC L'ENVIRONNEMENT -

Les données expérimentales décrites précédemment ne peuvent être utilisées directement pour discuter la nature et les propriétés du champ électrique à la surface des solides.

En effet le champ électrique, auquel est soumis un atome de gaz rare, est formé de deux contributions : le champ électrique du solide proprement dit \vec{E}_S et le champ électrique créé par les dipôles environnants.

De plus, on sait que plusieurs couches d'atomes de gaz rare adsorbés peuvent se superposer, et il est nécessaire de prendre en considération les contributions des diverses couches au travail d'extraction.

1° - Action des voisins dans une couche :

Les atomes adsorbés dans une couche créent un champ dépolarisant \vec{E}_D qui s'ajoute à \vec{E}_S . Beaufils et Ranchoux ont proposés l'expression suivante de E_D (11)

$$E_D = \frac{2 \pi N \mu}{R} \quad (\text{système C G S})$$

N nombre d'atomes par unité de surface

μ moment dipolaire par atome

R rayon d'un atome.

Par suite, le moment dipolaire réel, au lieu d'être $\mu_0 = \alpha E_S$ devient

$$\mu = \frac{\mu_0}{1 + \frac{\theta}{\theta_c}}$$

θ : taux de recouvrement

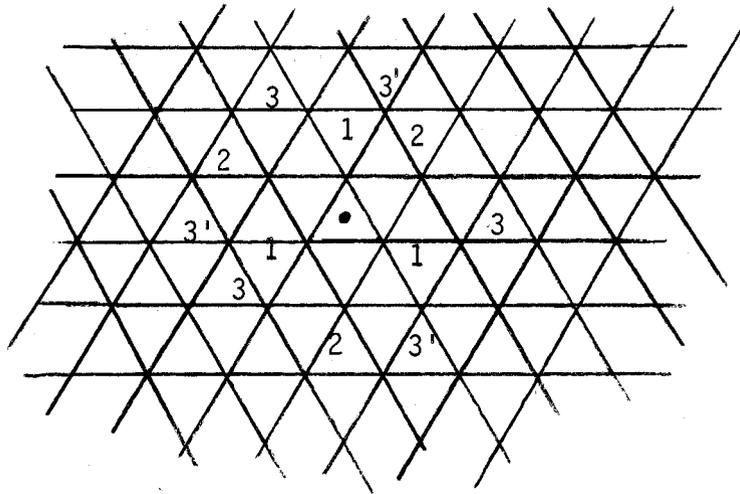
$$\theta_c = \frac{R}{2 \pi \alpha N_0}$$

N : nombre d'atomes par unité de surface.

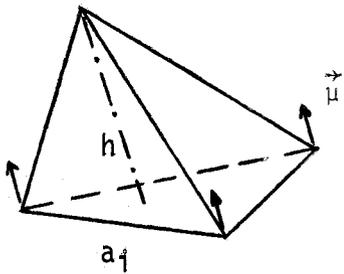
θ_c est indépendant de la nature du gaz rare, est de l'ordre de 2.

2° - Interaction entre deux couches voisines :

Pour calculer le champ créé sur les atomes de la couche $n + 1$ par les dipôles de la couche n , nous supposerons les atomes disposés suivant un réseau compact.



Calculons le champ créé par les dipôles μ_n de 3 atomes de la couche n situés aux sommets d'un triangle équilatéral T_i de côté a_i , à l'emplacement d'un atome de la couche $n + 1$ situé sur l'axe ternaire du triangle équilatéral à la hauteur h au-dessus de son plan. On trouve pour ce champ la valeur:



$$E_{Ti,n+1} = \frac{\mu(a_i^2 - 6 h^2)}{(h^2 + \frac{a_i^2}{3})^{5/2}}$$

Soit E_n le champ total dans la couche n . On a $\mu = \alpha E_n$ d'où

$$E_{Ti,N+1} = \frac{\alpha(a_i^2 - 6 h^2)}{(h^2 + \frac{a_i^2}{3})^{5/2}} \cdot E_n$$

et

$$E_{n+1} = \sum_i E_{Ti,n+1} = \lambda E_n$$

la sommation étant effectuée sur tous les dipôles de la couche n regroupés en triangle.

En calculant explicitement les premiers termes de la série et en évaluant le reste par une intégration, on trouve λ de l'ordre de 0,1.

Cependant l'expression de $E_{Ti,n+1}$ suppose que la distance entre le dipole et le point où est calculé son champ est grande par rapport à la dimension du dipole. Ceci n'est pas vrai pour les premiers termes qui sont donc sous évalués.

Compte tenu de l'action sur la couche n des deux couches voisines n - 1 et n + 1 on a :

$$E_n = \lambda(E_{n+1} + E_{n-1})$$

Le cas de la première couche est particulier car elle est déposée sur le solide. Elle peut polariser le solide qui à son tour la polarise, d'où l'équation:

$$E_1 = E_S + \lambda(E_2 + \lambda^2 E_1) \quad (1)$$

La relation de récurrence ci-dessus peut être remplacée par :

$$E_{n+1} = f \cdot E_n$$

$$E_n = \lambda(f \cdot E_n + \frac{1}{f} E_n) \quad \text{d'où}$$

$$f = \frac{1}{2\lambda} \pm \frac{\sqrt{1 - 4\lambda^2}}{4\lambda^2} \quad \text{si } \lambda < 0,5$$

L'une des valeurs de f est inférieure à 1, l'autre supérieure. Seule la première est physiquement acceptable, l'action d'une couche sur la suivante devant s'atténuer progressivement quand n croit.

Finalement $E_n = f^{n-1} E_1$ et l'équation (1) s'écrit :

$$E_S = (1 - \lambda^2 - \lambda f) E_1$$

3° - Contribution des différentes couches :

Pour évaluer la contribution de chaque couche, nous calculerons le nombre d'atomes par unité de surface, dans la nième couche, N_n au moyen de la théorie B.E.T..

La contribution de la nième couche du travail d'extraction sera

$$\Delta W_n = 4 \pi e N_n \alpha E_n$$

Pour que la $n^{\text{ième}}$ couche se forme il faut que la $(n-1)^{\text{ième}}$ soit compacte: la théorie B.E.T. admet implicitement qu'il en est ainsi. Par suite la correction, due au champ des dipôles, est importante et doit être calculée dans cette hypothèse. Pour cette correction, localement $\theta = 1$. Tous les champs sont donc affectés du facteur correctif

$$\rho = \frac{1}{1 + \frac{1}{\theta c}} \approx 0,66$$

On a donc $\Delta W_n = 4 \pi e \rho N_n \alpha E_n$

Posant $u = \frac{P}{P_0}$, P_0 pression de vapeur saturante du gaz à la température de l'expérience, la théorie B.E.T. donne pour N_n

$$N_n = N_0 \frac{C u^n}{1 + (c - 1) u}$$

Finalement

$$\Delta W = \sum_{n=1}^{\infty} \Delta W_n$$

$$\Delta W = \frac{4 \pi e \rho \alpha E_1 N_0 C u}{1 + (c - 1) u} \cdot \sum_{n=1}^{\infty} (f u)^{n-1}$$

$$\Delta W = \frac{4 \pi e \rho \alpha E_1 N_0 C u}{1 + (c - 1) u} \cdot \frac{1}{1 - f u} \quad (2)$$

En fait cette loi n'a de sens que dans le domaine où la théorie B.E.T. s'applique. Pour $u > 0,4$ on voit que la fonction de u , $y = \frac{u}{N(1-u)} = \frac{1 + (c-1)u}{c N_0}$

n'est plus linéaire : le nombre de couches adsorbées sur le solide ne tend pas vers l'infini si $u \rightarrow 1$. Ceci ne compromet pas la validité du calcul de ΔW car on voit plus facilement que 3 ou 4 couches seulement contribuent réellement à ΔW . Au delà, E_n devient négligeable.

Dans le domaine des basses pressions, l'hypothèse de la condensation superficielle n'est plus acceptable. Il est alors plus normal de considérer une seule couche comportant N_1 atomes :

$$N_1 = \frac{N_0 C' u}{1 + C' u}$$

La correction due au champ des voisins est négligeable. Finalement:

$$\Delta W = \frac{4 \pi e \alpha E_1 N_0 C' u}{I + C' u} \quad (3)$$

4° - Confrontation avec l'expérience :

On s'attend à ce que la relation (2) soit vérifiée pour $u > 0,1$ et la relation (3) pour $u \leq 0,1$.

L'isotherme B.E.T. pour les diverses surfaces de cuivre étudiées donne toujours une valeur de C élevée (respectivement 23, 141, 400 pour le cuivre dégazé, réduit, oxydé), et par suite

$$\frac{C u}{I + (C - I) u} \approx 1$$

Ceci est vrai pour $u > 0,1$ pour le cuivre réduit et oxydé alors que pour le cuivre dégazé $C = 23$ et $\frac{C u}{I + (C - I) u} \approx \frac{10}{11}$ pour $u = 0,4$.

L'équation (2) peut alors se mettre sous la forme

$$\frac{1}{\Delta W} = \frac{1}{4 \pi e \rho \alpha E_1 N_0} (1 - f u)$$

Les résultats expérimentaux contenus dans le tableau 26 montrent que la relation linéaire entre $\frac{1}{\Delta W}$ et u est bien vérifiée dans l'intervalle $0,1 < u < 1$ pour le cuivre réduit et oxydé. Comme prévu, l'accord pour le cuivre dégazé est obtenu dans un intervalle plus étroit (fig. 27).

On déduit de ces courbes les valeurs de f et de $\frac{1}{4 \pi \rho \alpha E_1 N_0}$ (on pose $\Delta W = - e \Delta V$).

Cuivre	f	$\frac{1}{4 \pi \rho \alpha E_1 N_0} (V^{-1})$	$E_1 (Vm^{-1})$
réduit	0,1	8,5	$1,24 \cdot 10^9$
oxydé	0	31,4	$0,236 \cdot 10^9$
dégazé	0,15	20	-

T A B L E A U 26

P	1	: 1,5	2	: 2,5	3	4	5	10	20	30	40	50	60	80	100	120	140	160	180	200
Cuivre	1/P x 10 ²	100;67	50	: 40	33	25	20	10	5	3,3	2,5	2	1,67	1,25	1	0,83	0,71	0,62	0,55	0,5
dégazé	V	6,5	8	: 9	10,5	11	13	15	20	27	33	37	41	45	52	57	60	63	65	66
	1/V	15,4	12,5	: 11,1	9,5	9,1	7,7	6,7	5	3,7	3	2,7	2,44	2,22	1,93	1,76	1,67	1,59	1,54	1,52
réduit	V	15	: 22	28	: 33	38	51	57	76	94	110	121	129	135	143	147	149	151	153	156
	1/V	6,7	4,55	: 3,6	3	2,64	1,96	1,75	1,32	1,06	0,91	0,83	0,78	0,74	0,7	0,68	0,67	0,66	0,655	0,645
oxydé	V	18	: 20	21	: 21,5	22,5	23,5	24,5	27,5	31	32	32	32	32	32	32	32	32	32	32
	1/V	5,6	: 5	4,76	: 4,65	4,45	4,26	4,08	3,64	3,22	3,14	3,14	3,14	3,14	3,14	3,14	3,14	3,14	3,14	3,14



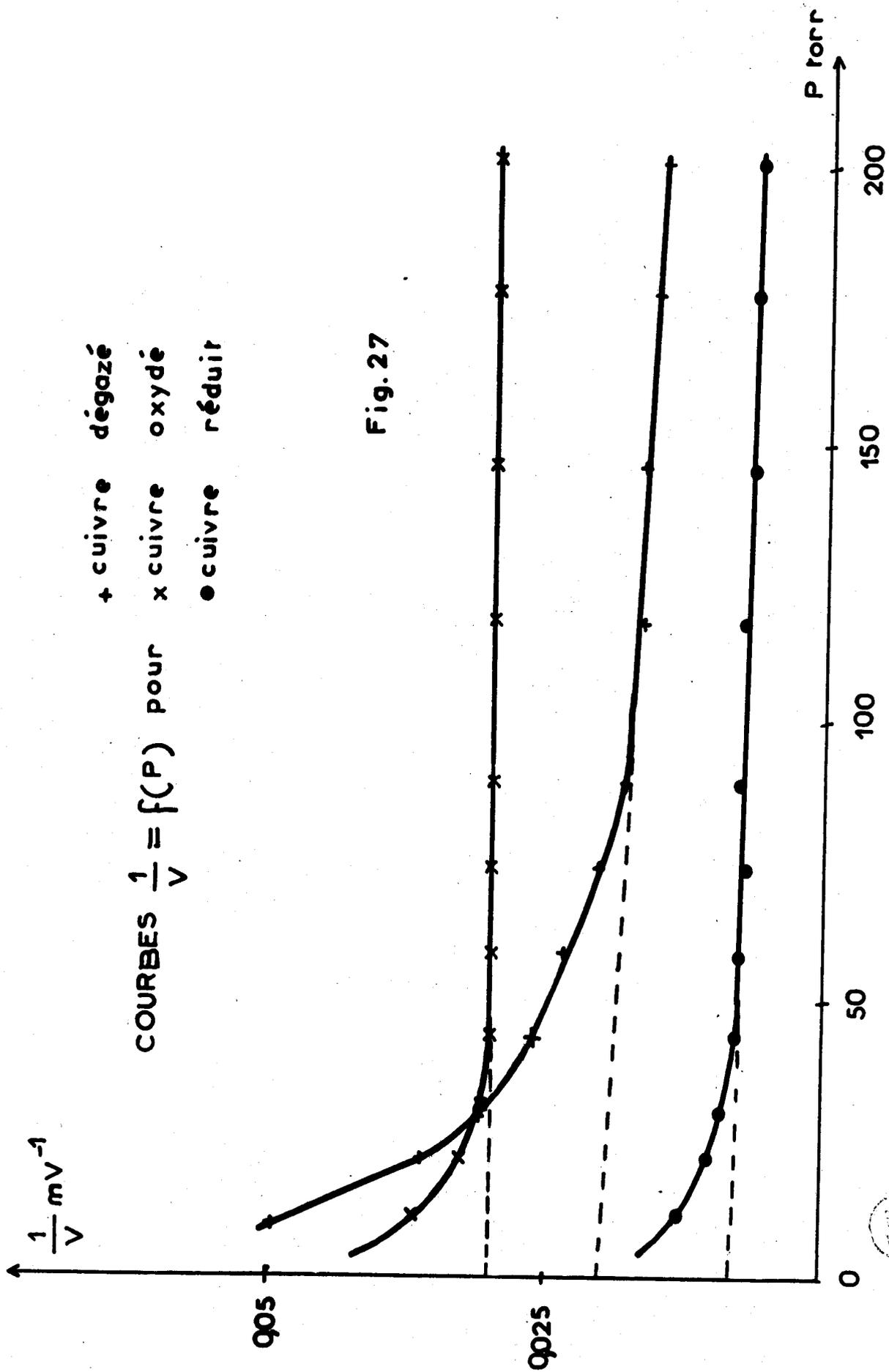


Fig. 27



Aux basses valeurs de u on peut écrire (3) sous la forme

$$\frac{1}{\Delta W} = \frac{1}{4 \pi e \alpha E'_1 N_0} \left(1 + \frac{1}{C'u}\right)$$

Les résultats expérimentaux contenus dans le tableau 26 montrent que la relation $\frac{1}{\Delta W} = f\left(\frac{1}{p}\right)$ est bien vérifiée pour le cuivre oxydé et réduit. Par contre le cuivre dégazé se comporte différemment (fig. 28).

On déduit de ces courbes les valeurs de C' et de $\frac{1}{4 \pi \alpha E'_1 N_0}$.

Cuivre	C'	$\frac{1}{4 \pi \alpha E'_1 N_0} (V^{-1})$	$E'_1 (Vm^{-1})$
réduit	18	6	$1,23 \cdot 10^9$
oxydé	250	32	$0,23 \cdot 10^9$
dégazé	--	60	-

On voit que $f \approx 0,1$ par suite $\lambda \approx f$ ce qui justifie l'approximation implicite que nous avons faite en ne distinguant pas, dans la couche n , la partie supportant d'autres couches de la partie nue.

$\lambda f \approx 0,01$ et par suite

$$E'_1 = \frac{E_S}{1 - \lambda'^2 - \lambda f} \approx \frac{E_S}{1 - \lambda'^2} = E_1$$

En faisant le rapport de $\frac{1}{4 \pi \alpha E'_1 N_0}$ à $\frac{1}{4 \pi \rho \alpha E_1 N_0}$

On doit donc trouver une valeur de ρ .

On trouve $\rho = 0,7$ pour le cuivre réduit

$\rho = 1$ pour le cuivre oxydé.

pour le gaz

COURBES $\frac{1}{V} = f\left(\frac{1}{P}\right)$ pour

● cuivre réduit
x cuivre oxydé

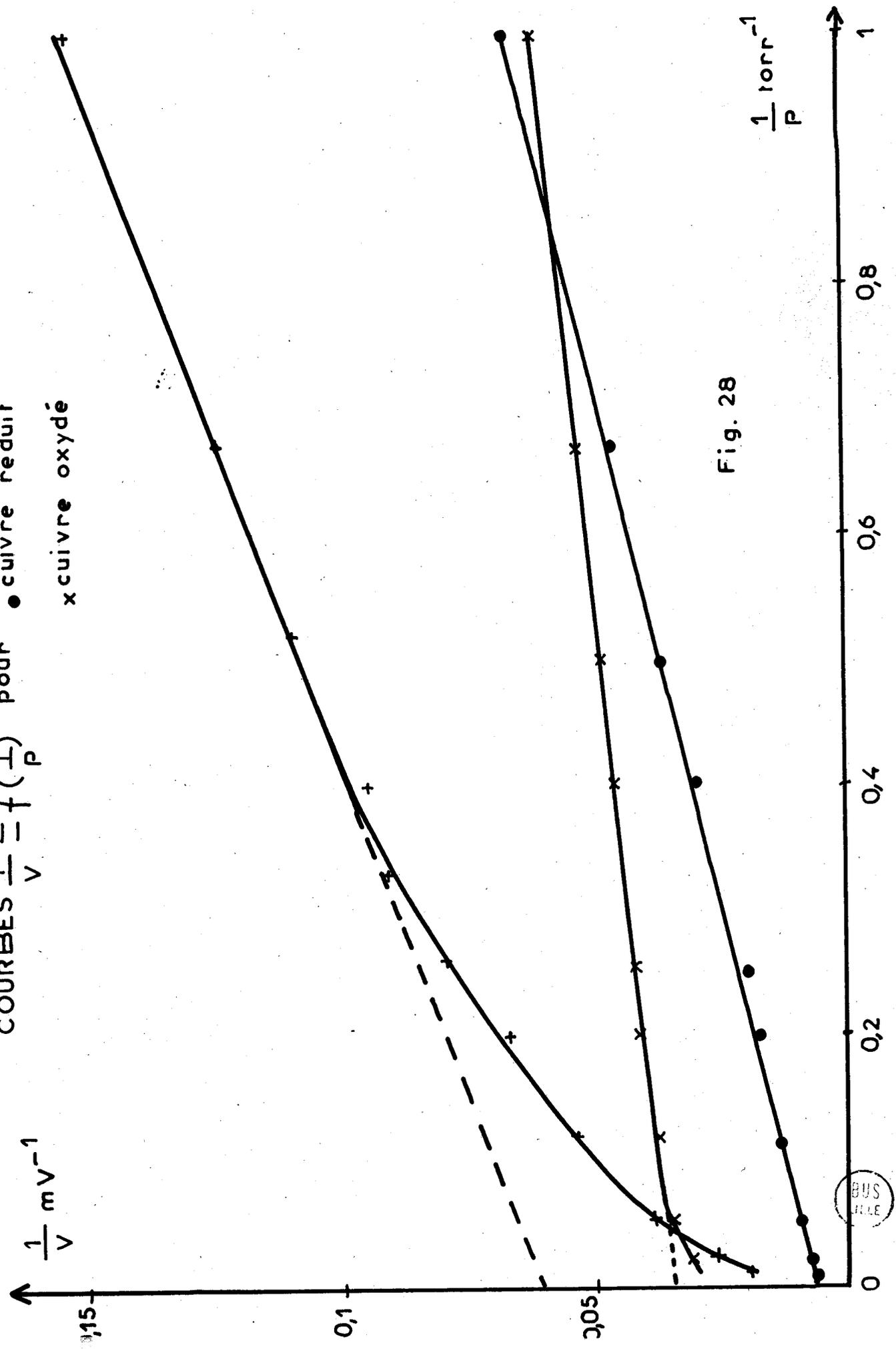


Fig. 28

BUS FILE

5° - Discussion :

Les différences de comportement des surfaces de cuivre dans divers états peuvent s'interpréter de la manière suivante :

Le cuivre dégazé est probablement hétérogène, présentant des zones métalliques et des zones oxydées.

Sur le cuivre oxydé, il se pourrait que les atomes de gaz rares soient un peu plus dispersés. Par suite, d'une part le champ des voisins serait moins important, d'autre part le champ entre couches serait réduit et λ serait plus petit. Pratiquement, sur le cuivre oxydé, seule la première couche contribue au potentiel.

Sur le cuivre réduit, la théorie précédente semble applicable : les atomes de gaz rare sont vraiment entassés de façon compacte. C' est toujours très inférieur à C, ce qui est normal, le coefficient d'adsorption à l'état non condensé étant inférieur au coefficient d'adsorption à l'état condensé.

6° - Conclusion :

Pour confirmer la théorie précédente, il sera indispensable d'étudier d'autres surfaces. En outre, il serait souhaitable de disposer d'une mesure plus directe de la masse adsorbée.

Cependant, il semble établi que le champ exercé par une couche sur la suivante, contribue de façon importante au travail d'extraction et que cet effet soit susceptible d'apporter des informations nouvelles sur l'adsorption physique.

II - VARIATION DU POTENTIEL DE SURFACE AVEC LE GAZ RARE -

L'existence du dipole peut être attribuée à deux causes :

- le champ électrique superficiel, provenant du solide, polarise les atomes de gaz rare (Mignolet).
- dans le cadre de la théorie de "no-bond-charge transfert" de Mulliken (NBCT-4), c'est l'ensemble atome-solide qui crée le dipole. En accord avec Gundry et Tompkins (5) il semble que le moment dipolaire soit essentiellement dû à l'excès de charges sur l'atome de gaz rare. Ces deux auteurs calculent le champ électrique superficiel à partir des valeurs des chaleurs d'adsorption et obtiennent des résultats comparables pour différents gaz rares.

Si l'hypothèse du champ électrique superficiel intrinsèque au solide est correcte, il faut s'attendre à ce que le rapport des potentiels $\frac{\Delta V_{\text{krypton}}}{\Delta V_{\text{argon}}}$ soit proportionnel au rapport des polarisabilités $\frac{\alpha}{\alpha'}$; $\frac{\Delta V_k}{\Delta V_a} = \frac{\alpha N_0}{\alpha' N'_0} = 1,13$ en négligeant la dépendance de α et α' avec E .

Expérimentalement, les variations de potentiel de surface, à la pression de vapeur saturante, de l'argon et du krypton sont respectivement 24 mV et 34 mV ces résultats nous donnent $\frac{\Delta V_k}{\Delta V_a} = \frac{34}{24} = 1,41$.

Si on néglige le phénomène parasite lors du refroidissement de l'électrode de mesure sous pression de vapeur saturante, les valeurs sont respectivement 22 mV et 27 mV (fig. 23), ce qui donne $\frac{\Delta V_k}{\Delta V_a} = \frac{27}{22} = 1,23$.

La confrontation entre la théorie et les résultats expérimentaux montre qu'il nous est impossible de trancher.

Plus encore, on a montré (12) que ce test n'est pas crucial car la méthode de "no-bond charge transfert" peut donner un rapport des potentiels de surface du même ordre de grandeur que celui des polarisabilités.

III - EQUATION DE HALL -

Hall (13) montre que le potentiel de surface V , lors de l'adsorption physique, est proportionnel à la dimension de la liaison métal-métal du solide (exprimée par la chaleur de sublimation ΔH_S) et la polarisabilité α de l'adsorbat. Il obtient la formule semi empirique :

$$V = 1,6 \cdot 10^{21} \Delta H_S \alpha \text{ Volts} \quad (1)$$

Des mesures effectuées par Müller (14) avec le krypton et le xénon sur Ni, Ti, Mo donnent des valeurs expérimentales identiques à celles calculées par la formule (1).

Pour l'adsorption d'argon sur le cuivre nous devrions trouver

$$V = 1,6 \times 80 \times 10^{21} \times 1,63 \cdot 10^{-24} = 0,198 \text{ Volts}$$

Or, aux fortes pressions

$$\Delta V = \frac{4 \pi \alpha N_0 E_1}{1 - f u}$$

Si $P = P_0$, $f \approx 0,1$, $E_1 = 1,23 \cdot 10^9 \text{ V.m}^{-1}$, on trouve que $\Delta V = 0,201 \text{ volt}$ pour le cuivre réduit.

Ces résultats expérimentaux sont en accord avec les valeurs trouvées par la relation de Hall.

VIII - C O N C L U S I O N G E N E R A L E

--0000000--

Ce travail consistait en la construction d'un appareil fonctionnant en ultra-vide, capable de mesurer les variations de potentiel de surface lors de l'adsorption de gaz rare à basse température.

Nous avons montré :

1° - que les variations de potentiel de surface observées sont bien dues au gaz rare et non à un autre gaz contaminant.

2° - que ces mesures permettent de calculer le champ électrique superficiel, sous réserve de faire les corrections convenables.

3° - que l'oxydation du cuivre en surface change le champ électrique et les caractéristiques d'interaction entre deux couches d'adsorbat.

La très grande sensibilité des échantillons à leur état de surface et la reproductibilité des mesures obtenues avec notre dispositif, semblent permettre une étude systématique d'un très grand nombre de couples gaz-solide.

--0000000--

REFERENCES

--0000000--

- (1) GOMER
Aust. J. Phys. 13, n° 2A, 1960, 391-401.
- (2) MIGNOLET
Disc. Faraday Soc. 8, 1950, 105.
- (3) SUHRMANN R.
J. Amer. Chem. Phys. 1956, 53, 15.
- (4) MULLIKEN
J. Amer. Chem. Soc. 74, 811, 1952.
- (5) P.M. GUNDRY and F.C. TOMPKINS
Trans. Faraday Soc. 56, 1960, 846.
- (6) W.A. ZISMAN
Rev. Mod. Phys. 21, 185, 1949.
- (7) J.P. BEAUFILS
Thèse Lille, 1964.
- (8) R. RANCHOUX
Thèse Docteur Ingénieur, Lille, 1969.
- (9) GOMER
Rev. Sci. Inst. 1953, 993.
- (10) DECLERCQ G.
Thèse de Docteur Ingénieur, Lille, 1968.
- (11) BEAUFILS J.P.A. et RANCHOUX R.
C.R. Academie Sciences Paris, 267, 1089, 1968.
- (12) PATIGNY J. et BARBAUX Y., BEAUFILS J.P.A.
IIè Symposium international sur les phénomènes d'adsorption et de désorption
à Florence 1971 (en cours de parution).
- (13) HALL P.G.
Chem. Comm. 1966, 877.

T A B L E D E S M A T I E R E S

--0000000--

I N T R O D U C T I O N

I - R A P P E L S T H E O R I Q U E S

- 1° - COUCHE DIPOLAIRE
- 2° - ETUDE DU POTENTIEL DE SURFACE

II - D E S C R I P T I O N D E L A P R E M I E R E C E L L U L E D E M E S U R E

- 1° - METHODE DE MESURE
- 2° - ASSERVISSEMENT
- 3° - LA CELLULE DE MESURE
- 4° - CIRCUIT DE VIDE ET D'INTRODUCTION DES GAZ
- 5° - MISE SOUS VIDE

III - P A R T I E E X P E R I M E N T A L E

- 1° - RESULTATS ET DISCUSSIONS
- 2° - INCONVENIENTS - SOURCES D'ERREURS
- 3° - ETUDE DE LA TEMPERATURE DES ELECTRODES
 - a) But de la manipulation
 - b) Montage
 - c) Résultats expérimentaux
 - d) Conclusions
- 4° - CONCLUSION

IV - R E A L I S A T I O N T E C H N I Q U E

- 1° - CELLULE
- 2° - ASSEMBLAGE

- a) Ensemble électrode mobile
- b) Ensemble four - sortie haut-isolément
- c) Le signal

3° - REALISATION DU VIDE - INTRODUCTION DES GAZ

- a) Réalisation du vide
- b) Mesure de pression
- c) Four de dégazage
- d) Détection des fuites

V - ETAT CHIMIQUE DE LA SURFACE

1° - DETERMINATION ET ELIMINATION DES GAZ RESIDUELS

2° - EFFETS THERMIQUES - POUVOIR THERMOELECTRIQUE

- a) Orientation du champ électrique
- b) Etude expérimentale du pouvoir thermoélectrique
- c) Exploitation des résultats
- d) Evaluation du pouvoir thermoélectrique
- e) Conclusion

3° - DISCUSSION DES EXPERIENCES

- a) Variation du potentiel de surface lors du refroidissement de l'électrode de mesure. Evolution des gaz résiduels.
- b) Influence des conditions expérimentales
- c) Influence de la température de chauffage de l'électrode de référence.

VI - RESULTATS EXPERIMENTAUX

A - MESURE DU POTENTIEL DE SURFACE DE L'ACIER INOXYDABLE

- 1° - Préparation de la surface
- 2° - Adsorption d'argon
- 3° - Adsorption de krypton
- 4° - Phénomènes parasites
- 5° - Discussion des phénomènes parasites
- 6° - Conclusion

B - ETUDE D'UNE SURFACE DE CUIVRE

- 1° - Préparation de la surface de cuivre
- 2° - Mesures gravimétriques B.E.T.
- 3° - Mesures électriques

VII - INTERPRETATION THEORIQUE

I - INTERACTION DU DIPOLE AVEC L'ENVIRONNEMENT

- 1° - Action des voisins dans une couche
- 2° - Interaction entre deux couches voisines
- 3° - Contribution des différentes couches
- 4° - Confrontation avec l'expérience
- 5° - Discussion
- 6° - Conclusion

II - VARIATION DU POTENTIEL DE SURFACE AVEC LE GAZ RARE

III - EQUATION DE HALL

VIII - CONCLUSION GENERALE

REFERENCES

