



**HAL**  
open science

## Mécanisme de l'interaction oxygène-oxyde de nickel

Jean Meunier

► **To cite this version:**

Jean Meunier. Mécanisme de l'interaction oxygène-oxyde de nickel. Génie des procédés. Institut National Polytechnique de Grenoble - INPG, 1979. Français. NNT: . tel-00880031

**HAL Id: tel-00880031**

**<https://theses.hal.science/tel-00880031v1>**

Submitted on 5 Nov 2013

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

# THESE

*présentée à*

L'UNIVERSITE  
SCIENTIFIQUE & MEDICALE

L'INSTITUT  
NATIONAL POLYTECHNIQUE

DE GRENOBLE

*pour obtenir le grade de*

**DOCTEUR D'ETAT ES-SCIENCES PHYSIQUES**

*par*

Jean MEUNIER

MECANISME DE L'INTERACTION OXYGENE-OXYDE DE NICKEL  
ETUDE DE LA CONDUCTION ELECTRIQUE ET DES EFFETS THERMIQUES

*Soutenu le 11 Septembre 1979, devant la Commission d'Examen*

## JURY

Monsieur P. LACOMBE

*Président*

Messieurs J. BESSON

P. GRAVELLE

R. LALAUZE

J. NOWOTNY

J. L. ROBERT

M. SOUSTELLE

*Examineurs*

the 1990s, the number of people in the world who are undernourished has increased from 600 million to 800 million (FAO 2001).

There are a number of reasons for this increase. One of the main reasons is the increase in the world population. The world population has increased from 5 billion in 1987 to 6 billion in 2000, and is projected to reach 9 billion by 2050 (FAO 2001). This increase in population has led to an increase in the demand for food, which has not been met by the current level of food production.

Another reason for the increase in undernourishment is the increase in the number of people who are living in poverty. The number of people living on less than \$1 per day has increased from 1.1 billion in 1987 to 1.5 billion in 2000 (FAO 2001). This increase in poverty has led to an increase in the number of people who are unable to afford the food that they need to live.

A third reason for the increase in undernourishment is the increase in the number of people who are living in rural areas. The number of people living in rural areas has increased from 3.5 billion in 1987 to 4.5 billion in 2000 (FAO 2001). This increase in rural population has led to an increase in the demand for food, which has not been met by the current level of food production.

There are a number of ways in which the world can meet the demand for food. One way is to increase the level of food production. This can be done by increasing the amount of land that is used for agriculture, by increasing the amount of water that is used for irrigation, and by increasing the amount of fertilizer that is used. Another way is to reduce the amount of food that is lost or wasted.

There are a number of ways in which the world can reduce the amount of food that is lost or wasted. One way is to improve the way in which food is stored. This can be done by using better storage facilities, such as silos and grain elevators. Another way is to improve the way in which food is transported. This can be done by using better roads and bridges, and by using more efficient modes of transport.

There are a number of ways in which the world can reduce the amount of food that is lost or wasted. One way is to improve the way in which food is stored. This can be done by using better storage facilities, such as silos and grain elevators. Another way is to improve the way in which food is transported. This can be done by using better roads and bridges, and by using more efficient modes of transport.

There are a number of ways in which the world can reduce the amount of food that is lost or wasted. One way is to improve the way in which food is stored. This can be done by using better storage facilities, such as silos and grain elevators. Another way is to improve the way in which food is transported. This can be done by using better roads and bridges, and by using more efficient modes of transport.

There are a number of ways in which the world can reduce the amount of food that is lost or wasted. One way is to improve the way in which food is stored. This can be done by using better storage facilities, such as silos and grain elevators. Another way is to improve the way in which food is transported. This can be done by using better roads and bridges, and by using more efficient modes of transport.

There are a number of ways in which the world can reduce the amount of food that is lost or wasted. One way is to improve the way in which food is stored. This can be done by using better storage facilities, such as silos and grain elevators. Another way is to improve the way in which food is transported. This can be done by using better roads and bridges, and by using more efficient modes of transport.

# THESE

*présentée à*

L'UNIVERSITE  
SCIENTIFIQUE & MEDICALE

L'INSTITUT  
NATIONAL POLYTECHNIQUE

DE GRENOBLE

*pour obtenir le grade de*

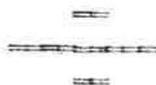
**DOCTEUR D'ETAT ES-SCIENCES PHYSIQUES**

*par*

Jean MEUNIER



MECANISME DE L'INTERACTION OXYGENE-OXYDE DE NICKEL  
ETUDE DE LA CONDUCTION ELECTRIQUE ET DES EFFETS THERMIQUES



*Soutenue le 11 Septembre 1979, devant la Commission d'Examen*

## JURY

Monsieur P. LACOMBE

Président

Messieurs J. BESSON

P. GRAVELLE

R. LALAUZE

J. NOWOTNY

J.L ROBERT

M. SOUSTELLE

Examineurs



Ce travail a été effectué au Laboratoire de Chimie-Physique de l'Ecole Nationale Supérieure des Mines.

Je remercie son directeur, Monsieur le Professeur SOUSTELLE, qui, après m'avoir incité à entreprendre cette étude, m'a accueilli avec bienveillance dans son laboratoire.

Monsieur LALAUZE, Maître de Recherche, a bien voulu accepter la direction de mes recherches et je le remercie vivement de m'avoir guidé dans la réalisation de ce travail et de m'avoir toujours prodigué conseils et encouragements.

J'exprime ma vive gratitude à Monsieur le Professeur LACOMBE qui m'a fait l'honneur d'accepter la présidence de ce jury.

Je suis très reconnaissant à Monsieur le Professeur BESSON de l'attention qu'il a toujours portée à mes travaux et je le remercie pour l'honneur qu'il m'a fait en acceptant de participer au jury.

J'exprime toute ma reconnaissance à Monsieur le Professeur NOWOTNY pour l'orientation que ses travaux ont donnée à ma thèse et pour l'honneur qu'il m'a fait en acceptant de faire partie du jury, malgré ses fonctions à Cracovie.

Que Monsieur le Professeur ROBERT de l'Université de Montpellier, trouve ici l'expression de ma gratitude pour sa collaboration efficace lors des nombreux entretiens qu'il a bien voulu m'accorder et pour sa participation au jury.

Je suis très honoré par l'intérêt que Monsieur le Professeur GRAVELLE a porté à cette étude en acceptant de faire partie du jury et je l'en remercie sincèrement.

Je remercie mes camarades du Laboratoire et en particulier N. TRIPON et M. CURNIL pour leur aide amicale. Que soient également remerciés le personnel du Laboratoire et principalement Madame CHARLES et Madame MATHAIS qui m'ont facilité la préparation de ce travail.



Monsieur Gabriel CAU : Président

-----  
MEMBRES DU CORPS ENSEIGNANT DE L'U.S.M.G.

PROFESSEURS TITULAIRES

MM. AMBLARD Pierre	Clinique de dermatologie
AMBROISE-THOMAS Pierre	Parasitologie
ARNAUD Paul	Chimie
ARVIEU Robert	I.S.N.
AUBERT Guy	Physique
AYANT Yves	Physique approfondie
Mme BARBIER Marie-Jeanne	Electrochimie
MM. BARBIER Jean-Claude	Physique Experimentale
BARBIER Reynold	Géologie appliquée
BARJON Robert	Physique nucléaire
BARNOUD Fernand	Biosynthèse de la cellulose
BARRA Jean-René	Statistiques
BARRIE Joseph	Clinique chirurgicale A
BEAUDOING André	Clinique de Pédiatrie et Puériculture
BELORIZKY Elie	Physique
BENZAKEN Claude	Mathématiques appliquées
BERNARD Alain	Mathématiques Pures
Mme BERTRANDIAS Françoise	Mathématiques Pures
MM. BERTRANDIAS Jean-Paul	Mathématiques Pures
BEZES Henri	Clinique chirurgicale et Traumatologie
BILLET Jean	Géographie
BLAMBERT Maurice	Mathématiques Pures
BONNET Jean-Louis	Clinique Ophtalmologique
BONNET-EYMARD Joseph	Clinique Hépato-gastro-entérologique
Mme BONNIER Jeanne-Marie	Chimie générale
MM. BOUCHERLE André	Chimie et Toxicologie
BOUCHEZ Robert	Physique nucléaire
BOUTET DE MONVEL Louis	Mathématiques Pures
BRAVARD Yves	Géographie
CABANEL Guy	Clinique rhumatologique et hydrologique

MM. CALAS François
CARRIER Georges
CARRAZ Gilbert
CAU Gabriel
CAUQUIS Georges
CHARACHON Robert
CHATEAU Robert
CHIBON Pierre
COEUR André
COUDERC Pierre
CRABBÉ Pierre
DEBELMAS Jacques
DEGRANGE Charles
DELORMAS Pierre
DEPORTES Charles
DESRE Pierre
DODU Jacques
DOLIQUE Jean-Michel
DREYFUS Bernard
DUCROS Pierre
FONTAINE Jean-Marc
GAGNAIRE Didier
GALVANI Octave
GASTINEL Noël
GAVEND Michel
GEINDRE Michel
GERBER Robert
GERMAIN Jean-Pierre
GIRAUD Pierre
JANIN Bernard
JOLY Jean-René
KAHANE André
KLEIN Joseph
KOSZUL Jean-Louis
KRAVTCHENKO Julien
LACAZE Albert
LACHARME Jean
Mme LAJZEROWICZ Janine
MM. LAJZEROWICZ Joseph
LATREILLE René

Anatomie
Biologie végétale
Biologie animale et pharmacodynamie
Médecine légale et toxicologie
Chimie organique
Clinique Oto-rhino-laryngologique
Clinique de neurologie
Biologie animale
Pharmacie chimique et chimie analytique
Anatomie pathologique
C.E.R.M.O.
Géologie générale
Zoologie
Pneumophtisiologie
Chimie minérale
Métallurgie
Mécanique appliquée (IUT I)
Physique des plasmas
Thermodynamique
Cristallographie
Maths Pures
Chimie Physique
Mathématiques pures
Analyse numérique
Pharmacologie
Electroradiologie
Mathématiques pures
Mécanique
Géologie
Géographie
Mathématiques pures
Physique générale
Mathématiques pures
Mathématiques pures
Mécanique
Thermodynamique
Biologie végétale
Physique
Physique
Chirurgie générale

MM. LATURAZE Jean	Biochimie Pharmaceutique	MM. VERAIN André	Biophysique
LAURENT Pierre-Jean	Mathématiques appliquées	VEYRET Paul	Géographie
LE ROY Philippe	Mécanique (IUT I)	VIGNAIS Pierre	Biochimie médicale
LLIBOUTRY Louis	Géophysique		
LOISEAUX Jean-Marie	Sciences nucléaires	<u>PROFESSEURS ASSOCIES</u>	
LONGEQUEUE Jean-Pierre	Physique nucléaire - I.S.N.	MM. GREENE Richard	Basses Températures
LOUP Jean	Géographie	ROTH Walter	Cristallographie
Mlle LUTZ Elisabeth	Mathématiques pures	SZYMANSKI Zdzislaw	Institut des Sciences Nucléaires
MM. MALINAS Yves	Clinique obstétricale		
MARTIN-NOEL Pierre	Clinique cardiologique	<u>PROFESSEURS SANS CHAINE</u>	
MAYNARD Roger	Physique du solide	Mlles AGNIUS-DELORD Claudine	Physique pharmaceutique
MAZARE Yves	Clinique Médicale A	ALARY Josette	Chimie analytique
MICHEL Robert	Minéralogie et Pétrographie	MM. ARMAND Gilbert	Géographie
MICOUD Max	Clinique Maladies infectieuses	BENZAKEN Claude	Mathématiques appliquées
MOURIQUAND Claude	Histologie	BIAREZ Jean-Pierre	Mécanique
MOUSSA André	Chimie nucléaire	BILLET Jean	Géographie
NEGRE Robert	Mécanique	BOUCHET Yves	Anatomie
NOZIERES Philippe	Spectrométrie Physique	BRUGEL Lucien	Energétique (IUT I)
OZENDA Paul	Botanique	BUISSON Roger	Physique (IUT I)
PAYAN Jean-Jacques	Mathématiques pures	BUTEL Jean	Orthopédie
PERAY-PÉYROULA Jean-Claude	Physique	CHARDON Michel	Géographie
PERRET Jean	Séméiologie Médicale (Neurologie)	COHEN-ADDAD Jean-Pierre	Spectrométrie physique
RACHAIL Michel	Clinique Médicale B	COLOMB Maurice	Biochimie médicale
RASSAT André	Chimie systématique	CONTE René	Physique (IUT I)
RENARD Michel	Thermodynamique	DELOBEL Claude	M.I.A.G.
REVOL Michel	Urologie	DEPASSEL Roger	Mécanique des fluides
Mme RINAUDO Marguerite	Chimie macromoléculaire	GAUTRON René	Chimie
MM. DE ROUGEMONT Jacques	Neuro-Chirurgie	ÛIDON Paul	Géologie et Minéralogie
SARRAZIN Roger	Clinique chirurgicale B	GLENAT René	Chimie organique
SEIGNEURIN Raymond	Microbiologie et Hygiène	GROULADE Joseph	Biochimie médicale
SENGEL Philippe	Zoologie	HACQUES Gérard	Calcul numérique
SIBILLE Robert	Construction mécanique (IUT I)	HOLLARD Daniel	Hématologie
SOUTIF Michel	Physique générale	HUGONOT Robert	Hygiène et Médecine préventive
TANCHE Maurice	Physiologie	IDELMAN Simon	Physiologie animale
VAILLANT François	Zoologie	JALBERT Pierre	Histologie
VALENTIN Jacques	Physique Nucléaire	JUJLIEN Pierre	Mathématiques appliquées
VAN CUTSEM Bernard	Mathématiques appliquées		
VAUQUOIS Bernard	Mathématiques appliquées		
Mme VERAIN Alice	Pharmacie galénique		

Mme KAHANE Josette	Physique	MM. CHERADAME Hervé	Chimie papetière (EFP)
MM. KRAKOWIACK Sacha	Mathématiques appliquées	CHIAVERINA Jean	Biologie appliquées (EFP)
KUHN Gérard	Physique (IUT I)	COHEN Henri	Mathématiques pures
LUU DUC Cuong	Chimie organique - Pharmacie	COLIN DE VERDIERE Yves	Maths pures
MACHE Régis	Physiologie végétale	CONTAMIN Charles	Chirurgie thoracique et cardio-vasculaire
MARECHAL Jean	Mécanique (IUT)	CORDONNIER Daniel	Néphrologie
MICHOULIER Jean	Physique (IUT I)	COULOMB Max	Radiologie
Mme MINIER Colette	Physique (IUT I)	CROUZET Guy	Radiologie
MM. PELMONT Jean	Biochimie	CYROT Michel	Physique du solide
PERRIAUX Jean-Jacques	Géologie et Minéralogie	DENIS Bernard	Cardiologie
PFISTER Jean-Claude	Physique du solide	DOUCE Roland	Physiologie végétale
Mlle PIERY Yvette	Physiologie Animale	DUSSAUD René	Mathématiques (CUS)
MM. RAYNAUD Hervé	M.I.A.G.	Mme ETERRADOSSI Jacqueline	Physiologie
REBECQ Jacques	Biologie (CUS)	MM. FAURE Jacques	Médecine légale
REYMOND Jean-Charles	Chirurgie générale	FAURE Gilbert	Urologie
RICHARD Lucien	Biologie végétale	FLOYRAC Roger	Biophysique
SARROT-REYNAULD Jean	Géologie	FOURNET Jacques	Hépto-gastro-entérologie
SIROT Louis	Chirurgie générale	GAUTIER Robert	Chirurgie générale
Mme SOUTIF Jeanne	Physique générale	GIDON Maurice	Géologie
MM. STIEGLITZ Paul	Anesthésiologie	GROS Yves	Physique (IUT I)
VIALON Pierre	Géologie	GUIDICELLI Henri	Chirurgie générale

MAITRES DE CONFERENCES ET MAITRES DE CONFERENCES AGREGES

MM. ARMAND Yves	Chimie (IUT I)	GUITTON Jacques	Chimie
AURIAULT Jean-Louis	Mécanique (IUT I)	HICTER Pierre	Chimie
BACHELOT Yvan	Endocrinologie	JALBERT Pierre	Histologie
BARGE Michel	Neuro-chirurgie	JUNIEN-LAVILLAVROY Claude	O.R.L.
BEGUIN Claude	Chimie organique	KOLODIE Lucien	Hématologie
BENABID Alim-Louis	Médecine et chirurgie expérimentales	LE NOC Pierre	Bactériologie-virologie
Mme BERIEL Hélène	Pharmacodynamie	MAGNIN Robert	Hygiène et médecine préventive
MM. BOITET Christian	Mathématiques appliquées	MALLION Jean-Michel	Médecine du travail
BOST Michel	Pédiatrie	MARTIN-BOUYER Michel	Chimie (CUS)
BOUCHARLAT Jacques	Psychiatrie adultes	MASSOT Christian	Médecine interne
Mme BOUCHE Liane	Mathématiques (CUS)	NEMOZ Alain	Thermodynamique
MM. BERNARD Pierre	Gynécologie	NOUGARET Marcel	Automatique (IUT I)
CHAMBAZ Edmond	Biochimie médicale	OUDET Bruno	M.I.A.G.
CHAMPETIER Jean	Anatomie et organogénèse	PARAMELLE Bernard	Pneumologie
		PEFFEN René	Métallurgie (IUT I)
		PERRAUD Robert	Chimie (IUT I)
		PERRIER Guy	Géophysique-Glaciologie

MM. PHELIP Xavier  
RACINET Claude  
RAMBAUD Pierre  
RAPHAEL Bernard  
Mme RENAUDET Jacqueline  
MM. ROBERT Jean-Bernard  
SAKAROVITCH Michel  
SCHAERER René  
Mme SEIGLE-MURANDI Françoise  
MM. STOEGBNER Pierre  
STUTZ Pierre  
VROUSOS Constantin

Rhumatologie  
Gynécologie et Obstétrique  
Pédiatrie  
Stomatologie  
Bactériologie (Pharmacie)  
Chimie-Physique  
Maths appliquées  
Cancérologie  
Cryptogamie  
Anatomie Pathologie  
Mécanique  
Radiologie

MM. DESCLAUX Jean-Paul  
DOMINGO Luna  
DUC-JACQUET Marc  
DUFRESNOY Alain  
GIROUD Jean-Pierre  
HERVE Alain  
HILLAIRET Jacques  
JORRAND Philippe  
KLEITZ Michel  
Mme LEJEUNE-JALABERT Monique

CENG/DRF/Chimie physique nucléaire  
Maths pures  
M.C.USS Maths appliquées  
Maths pures  
M.A. Mécanique  
CENG/DRF/R.M.N.  
CENG/DRF/Physique solide  
M.R. CNRS Maths appliquées  
Maître rech. CNRS ENSEEG  
Maths pures  
Géologie Alpine LA 69  
Prof. Hon. Ecole mines Saint Etienne (DRF)

MAITRE DE CONFERENCES ASSOCIE

M. SIDNEY Stuart

Mathématiques pures

MAITRE DE CONFERENCES DELEGUE

M. ROCHAT Jacques

Hygiène et Hydrologie (Pharmacie)

PERSONNALITES HABILITEES PAR LE CONSEIL SCIENTIFIQUE DE L'U.S.M.G. A ETRE

DIRECTEURS DE THESE :

MM. BELAKHOVSKY Michel  
BIAREZ Jean-Pierre  
BOEHLER Jean-Pierre  
BOIS Philippe  
BOLLIET Louis  
BOURRET Alain  
BRODEAU François  
CHAMBEROD André  
CHAMBRON William  
CHAPPERT Jacques  
Mme CHATELIN Françoise  
MM. COURT Jean  
DELAYE Jean-Marc

CENG.DRF/Chimie physique nucléaire  
Professeur Mécanique  
M.A. Mécanique  
Mécanique  
Prof.USS IUT II Informatique  
CENG-DRF/Physique solide  
Prof.USS Maths appliquées  
CENG/DRF/Physique solide  
CENG/DRF/Physique solide  
CENG/DRF/Chimie physique nucléaire  
Prof.USS Maths appliquées  
M.A. Chimie générale  
CENG

MM. LEMOINE Marcel  
LETOURNEUR Jean  
LIGEON Emile  
MAISONNEUVE Bernard  
MONDARON Paul  
MOSER Pierre  
PECCOUD François  
PERETTO Pierre  
PIERRE Jean-Louis  
PHAM DINH Tuan  
POGGI André  
RINAUDO Jean  
ROBERT Raoul  
ROMIER Guy  
ROSSAT-MIGNOD Jean  
ROUAULT Jacques  
SAXOD Raymond  
SOUQUET Jean-Louis  
SUSCILLON Michel  
TANE Michel  
TEOUIE Robert  
VALLON Michel  
VILLAIN J.  
VIVIAN Robert  
Mme ZOLL

CENG/DRF/Physique solide  
M.C.USS Maths appliquées  
M.A. Zoologie  
CENG/DRF/Physique solide  
M.C. USS Paths appliquées  
CENG/DRF/Chimie physique nucléaire  
M.A. Chimie  
Attaché rech. MATHS appliquées  
Ingénieur CNRS Géophysique  
M.A. Chimie générale  
Maths appliquées  
Prof. USS Maths appliquées  
CENG/DRF/Diffraction neutronique  
M.C. USS Maths appliquées  
M.A. Zoologie  
M.A. Chimie ENSEEG  
CENG/DRF/Hématologie  
Chimie  
CENG/Radiobiologie  
M.A. Géophysique  
CENG/DRF/Diffraction neutronique  
M.A. Géographie  
Pharmacie DIJON (matière médicale)

Fait à Saint Martin d'Hères en novembre 1978

INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE GRENOBLE

Président : M. Philippe TRAYNARD  
 Vice-Présidents : M. Georges LESPINARD  
 M. René PAUTHENET

Année Universitaire  
 1978-1979

PROFESSEURS TITULAIRES

MM BENOIT Jean	Electronique - Automatique
BESSON Jean	Chimie Minérale
BLOCH Daniel	Physique du Solide - Cristallographie
BONNETAIN Lucien	Génie Chimique
BONNIER Etienne	Métallurgie
*BOUDOURIS Georges	Electronique - Automatique
BRISSONNEAU Pierre	Physique du Solide - Cristallographie
BUYLE-BODIN Maurice	Electronique - Automatique
COUMES André	Electronique - Automatique
DURAND Francis	Métallurgie
FELICI Noël	Electronique - Automatique
FOULARD Claude	Electronique - Automatique
LANCIA Roland	Electronique - Automatique
LONGEQUEUE Jean-Pierre	Physique Nucléaire Corpusculaire
LESPINARD Georges	Mécanique
MOREAU René	Mécanique
PARIAUD Jean-Charles	Chimie-Physique
PAUTHENET René	Electronique - Automatique
PERRET René	Electronique - Automatique
-- POLOUJADOFF Michel	Electronique - Automatique
TRAYNARD Philippe	Chimie - Physique
VEILLON Gérard	Informatique fondamentale et appliquée
* en congé pour études.	
-- ROBERT André	Chimie Appliquée et des Matériaux

PROFESSEURS SANS CHAIRE

MM BLIMAN Samuël	Electronique - Automatique
BOUVARD Maurice	Génie Mécanique
COHEN Joseph	Electronique - Automatique
GUYOT Pierre	Métallurgie Physique
JOUBERT Jean-Claude	Physique du Solide - Cristallographie
LACOUME Jean-Louis	Electronique - Automatique
ROBERT André	Chimie Appliquée et des Matériaux
ROBERT François	Analyse numérique
SABONNADIÈRE Jean-Claude	Electronique - Automatique
ZADWORNÝ François	Electronique - Automatique

MAITRES DE CONFERENCES

MM ANCEAU François	Informatique fondamentale et appliquée
CHARTIER Germain	Electronique - Automatique
Mme CHERUY Arlette	Automatique
CHIAVERINA Jean	Biologie, biochimie, agronomie
IVANES Marcel	Electronique - Automatique
LESIEUR Marcel	Mécanique
MORET Roger	Physique nucléaire - corpusculaire
PIAU Jean-Michel	Mécanique
PIERRARD Jean-Marie	Mécanique
Mme SAUCIER Gabrielle	Informatique fondamentale et appliquée
SOHM Jean-Claude	Chimie Physique

INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE GRENOBLE

CHERCHEURS DU C.N.R.S. (Directeur et Maîtres de Recherche)  
 M FRUCHART Robert Directeur de Recherche  
 MM ANSARA Ibrahim Maître de Recherche  
 BRONOEL Guy Maître de Recherche  
 CARRE René Maître de Recherche  
 DAVID René Maître de Recherche  
 DRIOLE Jean Maître de Recherche  
 KLEITZ Michel Maître de Recherche  
 LANDAU Ioan-Doré Maître de Recherche  
 MERMET Jean Maître de Recherche  
 MUNIER Jacques Maître de Recherche

Personnalités habilitées à diriger des travaux de recherche (Décision du Conseil Scientifique)E.N.S.E.E.G.

MM BISCONDI Michel	Ecole des Mines ST ETIENNE (dépt. Métallurgie)
BOOS Jean-Yves	Ecole des Mines ST ETIENNE (Métallurgie)
DRIVER Julian	Ecole des Mines ST ETIENNE (Métallurgie)
KOBYLANSKI André	Ecole des Mines ST ETIENNE (Métallurgie)
LE COZE Jean	Ecole des Mines ST ETIENNE (Métallurgie)
LESBATS Pierre	Ecole des Mines ST ETIENNE (Métallurgie)
RIEU Jean	Ecole des Mines ST ETIENNE (Métallurgie)
SAINFORT	C.E.N.Grenoble (Métallurgie)
SOUQUET Jean-Louis	U.S.M.G.
CAILLET Marcel	E.N.S.E.E.G. (Chimie Minérale Physique)
COULON Michel	E.N.S.E.E.G. (Chimie Minérale Physique)
GUILHOT Bernard	Ecole des Mines ST ETIENNE (Chim.Min.Ph)
LALAUZE René	Ecole des Mines ST ETIENNE (Chim.Min.Ph)
LANCELOT Francis	Ecole des Mines ST ETIENNE (Chim.Min.Ph)
SARRAZIN Pierre	E.N.S.E.E.G. (Chimie Minérale Physique)
SOUSTELLE Michel	Ecole des Mines ST ETIENNE (Chim.Min.Ph)
THEVENOT François	Ecole des Mines ST ETIENNE (Chim.Min.Ph)
THOMAS Gérard	Ecole des Mines ST ETIENNE (Chim.Min.Ph)
TOUZAIN Philippe	E.N.S.E.E.G. (Chimie Minérale Physique)
TRAN MINH Canh	Ecole des Mines ST ETIENNE (Chim.Min.Ph)

E.N.S.E.R.G.

MM BOREL Joseph	Centre d'Etudes Nucléaires de GRENOBLE
KAMARINOS Georges	Centre National Recherche Scientifique

E.N.S.E.G.P.

MM BORNARD Guy	Centre National Recherche Scientifique
DAVID René	Centre National Recherche Scientifique
DESCHIZEAUX Pierre	Centre National Recherche Scientifique

E.N.S.I.M.A.G.

MM COURTIN Jacques	Université des Sciences Sociales
LATOMBE Jean-Claude	Institut National Polytechnique GRENOBLE
LUCAS Michel	Université Scientifique et Médicale GRENOBLE

\*  
\*  
\*



## PLAN

-----

### Chapitre I - GENERALITES SUR LA CONDUCTIVITE ELECTRIQUE DANS LES SOLIDES - ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE SUR LES PROPRIETES ELECTRIQUES DE L'OXYDE DE NICKEL.

#### I - CONDUCTIVITE ELECTRIQUE DES SOLIDES

A - *Classification des solides*

B - *Interprétation théorique de la conductivité*

1 - *Théorie des bandes*

2 - *Influence de la température sur les conducteurs*

3 - *Influence de la température sur les semi-conducteurs*

#### II - PROPRIETES ELECTRIQUES DE L'OXYDE DE NICKEL

A - *Diagramme des bandes de l'oxyde de nickel*

B - *Théorie des ligands*

C - *Propriétés antiferromagnétiques de l'oxyde de nickel*

D - *Etude de la mobilité*

#### III - INFLUENCE DE LA PRESSION D'OXYGENE ET DU DOPAGE SUR LA CONDUCTIVITE ELECTRIQUE DE L'OXYDE DE NICKEL

A - *Méthodes expérimentales*

B - *Résultats expérimentaux*

1 - *Influence de la température*

2 - *Influence de la pression d'oxygène*

### Chapitre II - METHODE EXPERIMENTALE ET APPAREILLAGE

I - MISE EN FORME DES ECHANTILLONS

II - REALISATION DES CONTACTS ELECTRIQUES

### III - METHODE DE MESURE

### IV - SIGNIFICATION PHYSIQUE DE LA GRANDEUR G MESUREE

A - *Etude de la conductance superficielle- Influence des joints de grains*

1 - *Cas du monocristal*

2 - *Cas d'une poudre comprimée*

B - *Influence de la fréquence sur les mesures de conductivité électrique.*

### V - DESCRIPTION DE L'APPAREILLAGE

#### Chapitre III - ETUDE DE LA CONDUCTIVITE ELECTRIQUE DE L'OXYDE DE NICKEL EN FONCTION DE LA PRESSION D'OXYGENE ET DE LA TEMPERATURE

#### I - INFLUENCE DE LA PRESSION D'OXYGENE SUR LA CONDUCTIVITE ELECTRIQUE

A - *Etude de la conductivité électrique pour des pressions d'oxygène comprises entre  $10^{-4}$  et 1 atm.*

B - *Influence des impuretés sur les lois de variation de la conductivité avec la pression d'oxygène*

1 - *Impuretés métalliques monovalentes*

2 - *Impuretés métalliques trivalentes*

C - *Etude de la conductivité électrique pour des pressions d'oxygène inférieures à  $10^{-4}$  atm.*

#### II - INFLUENCE DE LA TEMPERATURE SUR LA CONDUCTIVITE ELECTRIQUE DE L'OXYDE DE NICKEL

A - *Etude de l'oxyde de nickel dans l'état  $G_i$*

B - *Etude de l'oxyde de nickel dans l'état  $G_o$*

#### Chapitre IV - ETUDE MICROCALORIMETRIQUE DE L'INTERACTION OXYGENE-OXYDE DE NICKEL

#### I - DESCRIPTION DE L'APPAREIL

A - Généralités sur la microcalorimétrie

B - Théorie du microcalorimètre

1 - Effet Seebeck

2 - Effet Peltier

3 - Equation de Tian

C - Montage expérimental

1 - Description du dispositif

2 - Etalonnage

## II - RESULTATS EXPERIMENTAUX ET DISCUSSION

### Chapitre V - INFLUENCE DES IMPURETES ET DE L'ATMOSPHERE GAZEUSE SUR LA CONDUCTIVITE DE L'OXYDE DE NICKEL

#### I - ETUDE DES PROPRIETES ELECTRIQUES DE L'OXYDE DE NICKEL DOPE AU LITHIUM

A - Mode de préparation des échantillons

B - Résultats expérimentaux

1 - Loi de variation de  $G$  avec la température

2 - Loi de variation de  $G$  avec la pression d'oxygène et avec le temps

#### II - ETUDE DES PROPRIETES ELECTRIQUES DE L'OXYDE DE NICKEL EN PRESENCE D'UN MELANGE GAZEUX OXYGENE-DIOXYDE DE SOUFRE

### Chapitre VI - INTERPRETATION CINETIQUE ET SIMULATION DU COMPORTEMENT ELECTRIQUE DE L'OXYDE DE NICKEL EN PRESENCE D'OXYGENE

#### I - MODELE CINETIQUE

#### II- SIMULATION D'UN MODELE CINETIQUE A L'AIDE D'UN CIRCUIT ELECTRIQUE

A - Simulation des courbes à maximum

1 - Cas d'une réaction élémentaire

2 - Cas de deux réactions élémentaires consécutives

3 - Généralisation dans le cas de  $n$  réactions élémentaires consécutives

B - Simulation des courbes à palier

Chapitre VII - NATURE DES PORTEURS DANS L'OXYDE DE NICKEL A L'EQUILIBRE ET HORS DE L'EQUILIBRE THERMODYNAMIQUE. INTERPRETATION DES RESULTATS

I - SIGNIFICATION PHYSIQUE DE LA CONDUCTIVITE ELECTRIQUE

II- INTERPRETATION DES RESULTATS EXPERIMENTAUX

A - *Interprétation de la conductivité électrique*

1 - *Oxyde de nickel pur*

2 - *Oxyde de nickel dopé au lithium*

B - *Interprétation des résultats d'effet Hall et d'effet Seebeck*

1 - *Effet Hall*

2 - *Effet Seebeck*

III - EXPRESSION DU FLUX DE DIFFUSION

## INTRODUCTION

La chimisorption des gaz sur les oxydes métalliques est un problème fondamental dans l'étude des catalyseurs et jusqu'à présent cela a motivé la plupart des travaux concernant ce sujet. Actuellement, le développement des capteurs solides à gaz dont le principe est basé sur la modification des propriétés électriques d'un solide semi-conducteur en présence de gaz suscite un nouvel intérêt pour ces problèmes de réactions hétérogènes.

Dans le cadre d'une étude sur la mise au point d'un détecteur sélectif au dioxyde de soufre, nous avons été amenés à mesurer les variations de la conductance électrique d'oxyde de nickel polycristallin en présence de mélanges gazeux oxygène-dioxyde de soufre. La chimisorption de ces gaz à la surface du solide se traduit par un échange électronique entre les réactants. Le caractère accepteur ou donneur d'électrons du gaz et le type du semi-conducteur déterminent le sens du transfert électronique et donc celui de la variation de la conductivité électrique du solide. L'application pratique de ces notions implique de savoir comment les variations de la conductivité électrique sont reliées à ces transferts d'électrons. On admet généralement que l'adsorption d'un gaz accepteur d'électrons fera diminuer la conductivité d'un semi-conducteur de type n et fera augmenter celle d'un semi-conducteur de type p. Dans le cas d'un gaz donneur d'électrons, les effets seront inversés.

En fait, la détermination du type de l'oxyde n'est pas toujours évidente. C'est le cas de l'oxyde de nickel qui, bien qu'ayant certaines propriétés semi-conductrices de type p, a une structure de bande à caractère métallique. Malgré le très grand nombre d'hypothèses avancées sur le mécanisme de conduction de l'oxyde de nickel, aucun modèle n'a actuellement fait l'unanimité et n'a permis d'expliquer la totalité des phénomènes observés expérimentalement par les physico-chimistes. Dès lors, on conçoit que pour cet oxyde, il n'y ait pas une relation simple entre les variations de la conductivité électrique et la chimisorption de gaz. C'est ainsi

que nous avons pu constater que l'action du dioxyde de soufre sur la conductivité électrique de l'oxyde de nickel dépendait de la pression d'oxygène et qu'il pouvait même y avoir une inversion du sens de variation. Il est donc apparu important d'essayer de mieux comprendre le mécanisme de conduction de cet oxyde.

Les résultats présentés dans ce travail posent le problème de la représentativité de la conductivité électrique de l'oxyde de nickel quant à l'équilibre thermodynamique oxygène-oxyde. L'analogie entre les résultats obtenus par deux techniques expérimentales telles que la conductivité électrique et la calorimétrie a permis de remettre en question l'origine des porteurs dans l'oxyde de nickel et de proposer un modèle susceptible de concilier le diagramme des bandes de ce matériau et la plupart des résultats expérimentaux concernant le mécanisme de conduction électrique et en particulier les résultats obtenus par des mesures de conductivité électrique, d'effet Hall et d'effet Seebeck.

- Chapitre I -

GENERALITES SUR LA CONDUCTIVITE ELECTRIQUE DANS LES SOLIDES  
ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE DES PROPRIETES ELECTRIQUES DE L'OXYDE DE NICKEL

---

Malgré le très grand nombre de publications concernant le mécanisme de conduction électrique de l'oxyde de nickel, aucun modèle satisfaisant n'a actuellement fait l'unanimité. Cela est dû à une certaine incompatibilité entre les concepts de la Physique du Solide et les résultats expérimentaux.

A partir de notre étude bibliographique, nous allons essayer de faire ressortir cette incompatibilité en confrontant les divers modèles proposés.

Avant d'aborder cette étude, nous allons rappeler brièvement quelques notions élémentaires de la Physique du Solide.

I - LA CONDUCTIVITE ELECTRIQUE DES SOLIDES

A - Classification des solides (1) (2) (3)

Du point de vue électrique, les solides peuvent être classés en trois catégories :

Les métaux dont la conductivité électrique  $\sigma$  varie entre  $10^5$  et  $10^6$   $\Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$ .

Les isolants ou diélectriques dont la conductivité électrique varie entre  $10^{-10}$  et  $10^{-18} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$ .

Les semi-conducteurs dont la conductivité électrique est comprise entre celle des métaux et celle des isolants.

$10^{-10}$   $\Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$        $10^{+6}$   $\Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$   
G  $\Omega$   
n  $\Omega$   $10^6$   
G  $\Omega$   $10^9$   
p  $\Omega / \text{cm}$

En fait, cette classification n'est pas très rigoureuse et on caractérise plutôt un solide par la variation de sa conductivité avec la température.

On distingue alors deux classes :

$\rho \uparrow$   $T \uparrow$

- Les conducteurs ou les semi-conducteurs dégénérés dont la conductivité diminue légèrement lorsque la température augmente (fig. I-1).

- Les semi-conducteurs dont la conductivité augmente avec la température suivant une loi exponentielle :

$\rho \downarrow$   $T \uparrow$

$$\sigma = \sigma_0 \exp\left(-\frac{E_a}{kT}\right) \quad (\text{fig. I-2})$$

$E_a$  désigne l'énergie d'activation apparente caractérisant le matériau.

Dans cette classification, les isolants ne se distinguent des semi-conducteurs que par la valeur extrêmement faible de leur conductivité. On peut enfin préciser que les imperfections intrinsèques et extrinsèques du cristal jouent un rôle très important sur la conductivité électrique des semi-conducteurs.

De ces différentes propriétés nous retiendrons qu'un semi-conducteur est très sensible à la température et aux impuretés chimiques, contrairement à un métal.

Il faut enfin distinguer deux types de semi-conducteurs, les semi-conducteurs ioniques dans lesquels le transport de charges est assuré par le déplacement des ions, et les semi-conducteurs électroniques dans lesquels le transport des charges est assuré par le déplacement des électrons. La conduction de l'oxyde de nickel étant à caractère électronique, nous limiterons notre étude à ce type de conduction.

## B - Interprétation théorique

### 1 - Théorie des bandes (1) (3) (4)

Dans un cristal formé de N atomes il y a lieu de distinguer les électrons fortement liés à leur noyau et qui occupent des niveaux d'énergie discrets, des électrons des couches externes subissant de fortes interactions de la part des

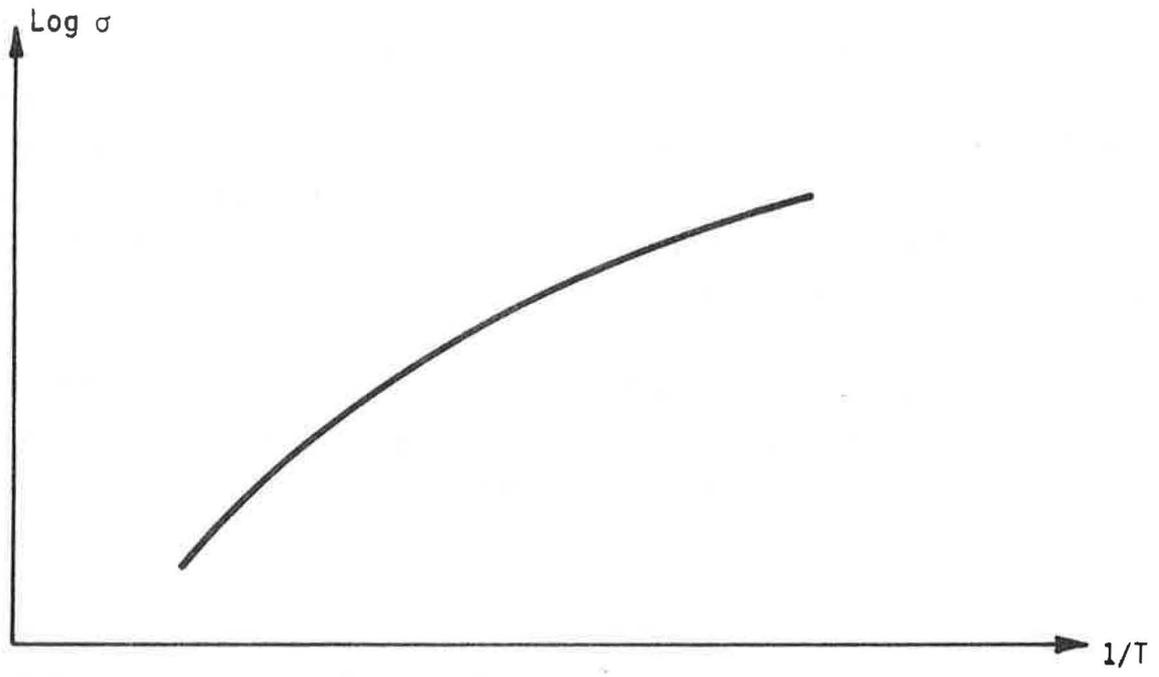


FIGURE I-1

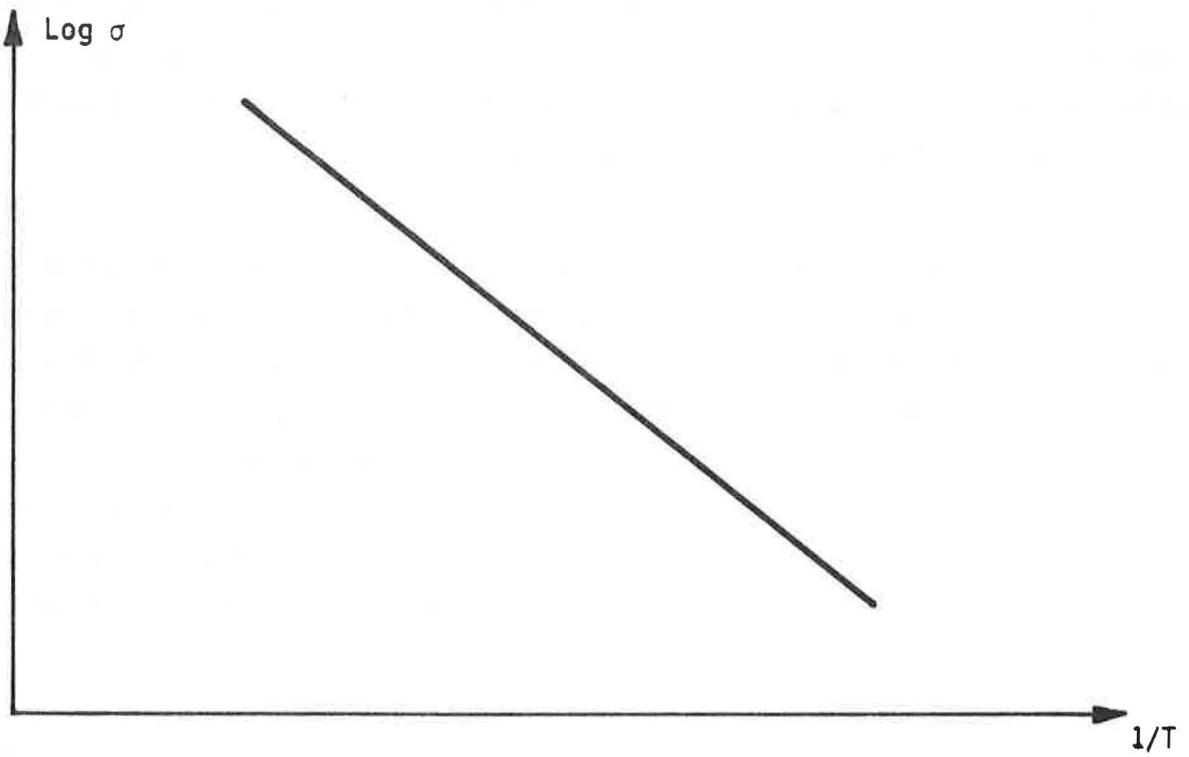


FIGURE I-2

atomes voisins. Ces électrons ne sont plus localisés sur un atome déterminé, ce sont les électrons libres du solide qui participent à la conduction électrique. On montre que l'énergie de ces électrons n'est pas quelconque et qu'elle ne peut prendre que certaines valeurs dans des bandes d'énergie permises, à l'exclusion de bandes d'énergie interdites. Ces bandes sont constituées de  $N$  niveaux très rapprochés, ce qui correspond à une dégénérescence d'ordre  $N$ .

La mécanique quantique permet de montrer que les électrons d'une bande entièrement occupée soumis à un champ électrique ne participent pas à la conduction. Seuls les matériaux ayant une bande partiellement pleine à 0 K sont conducteurs (fig. I-3-a).

Dans le cas de matériaux à bande pleine, l'accroissement de la température peut permettre l'excitation d'électrons d'une bande pleine vers des niveaux supérieurs, on a alors un semi-conducteur et il faut distinguer deux cas :

- L'intervalle d'énergie entre la dernière bande pleine dite bande de valence et la première bande vide dite bande de conduction est faible, c'est-à-dire de l'ordre de l'électron-volt ; les électrons peuvent être excités de la bande de valence dans la bande de conduction par augmentation de la température. La conduction est alors assurée simultanément par le déplacement des électrons de la bande de conduction et par le déplacement des trous d'électron de la bande de valence. Le semi-conducteur est dit intrinsèque (fig. I-3-c).

- L'intervalle d'énergie entre la bande de valence et la bande de conduction est important, mais la présence d'impuretés ou de défauts ponctuels dans le cristal introduit des niveaux énergétiques discrets dans la bande interdite ou "gap". Si ces niveaux sont proches de la bande de conduction, ils peuvent aisément céder des électrons à la bande vide, on a alors une conduction par électrons, le semi-conducteur est dit de type n (fig. 3-d). Si les niveaux sont accepteurs d'électrons, ils peuvent capter des électrons de la bande de valence, la conduction est alors assurée par les trous d'électrons de la bande de valence. Le semi-conducteur est dit de type p (fig. I-3-c).

Enfin, un semi-conducteur de type n ou p peut devenir dégénéré au delà d'une certaine température. Nous aurons l'occasion de revenir sur cette notion de dégénérescence au cours de cette étude mais nous pouvons dès maintenant signaler que

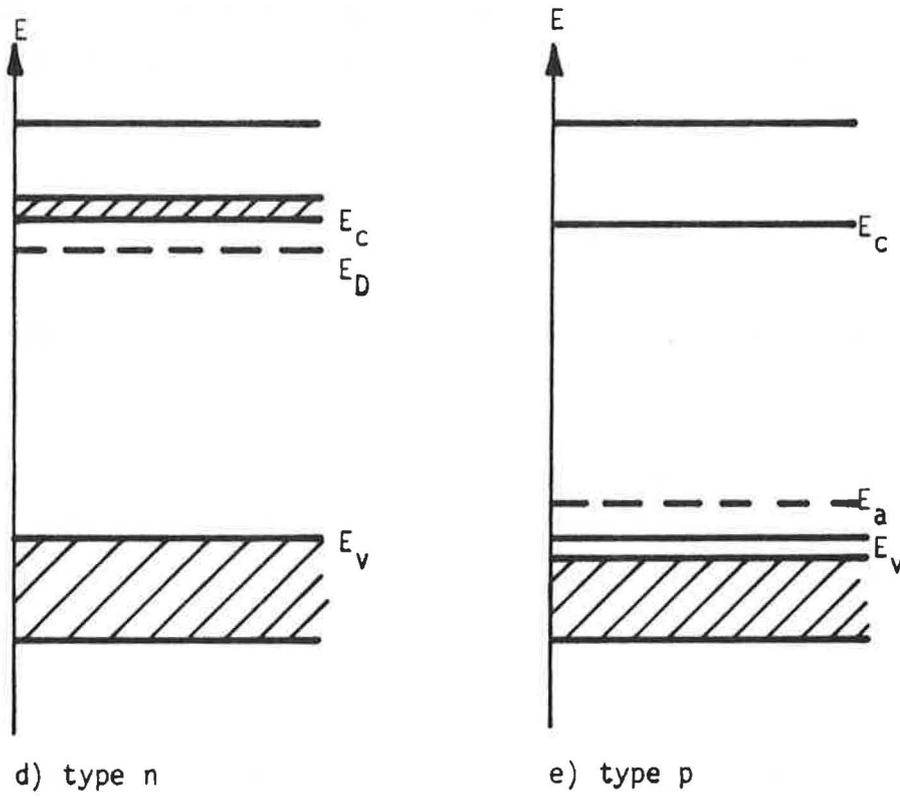
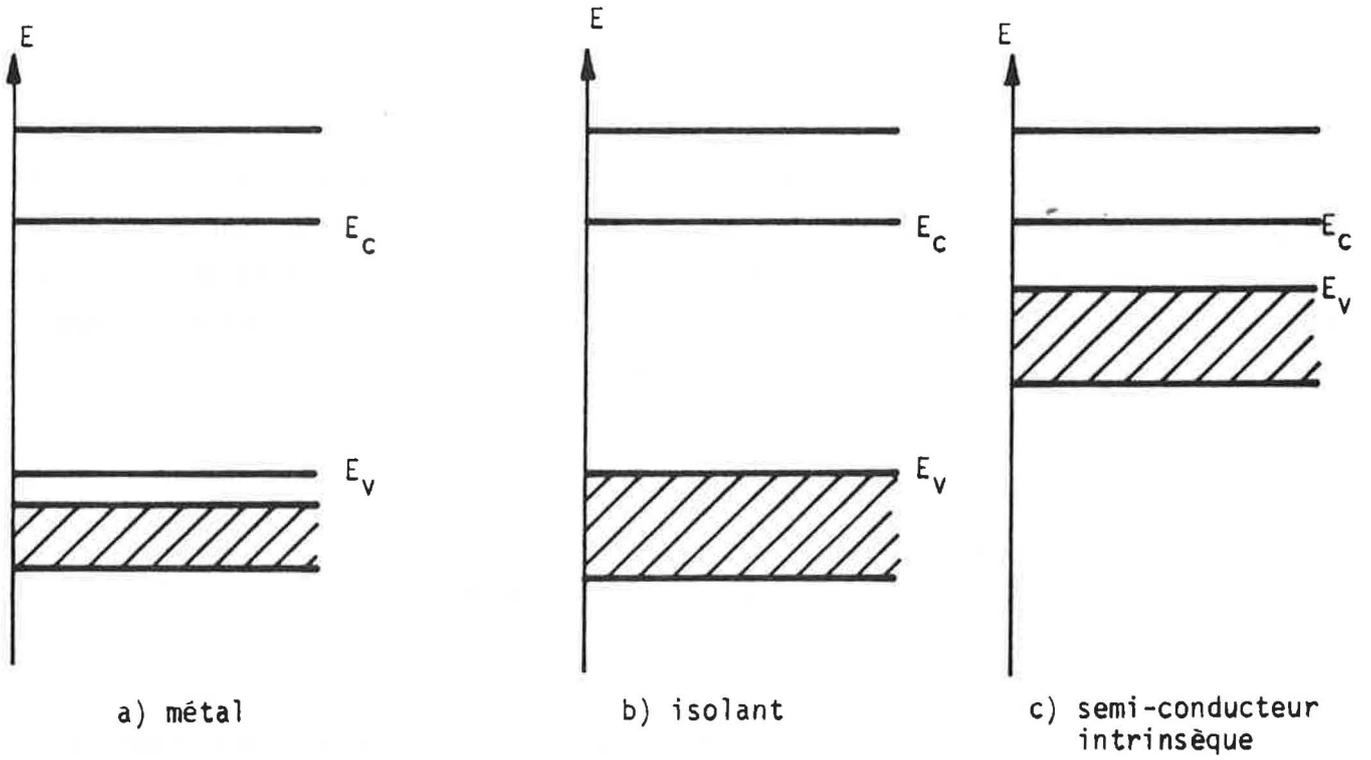


FIGURE I-3

dans un semi-conducteur dégénéré les impuretés dans le gap sont totalement ionisées et que la conduction est de type métallique.

Dans cette théorie des bandes les électrons qui assurent la conductivité électrique du métal sont supposés libres. En fait les électrons subissent des collisions et on définit la mobilité électrique comme étant la vitesse moyenne d'entraînement dans la direction du champ électrique appliqué. Nous allons brièvement rappeler l'influence de la température sur cette mobilité.

2 - Influence de la température sur les conducteurs et les semi-conducteurs dégénérés (1) (5) (6) (7) (8)

La conductivité électrique d'un métal se définit par :

$$\sigma = n \cdot q \cdot \mu$$

$n$  est la densité de porteurs de charge dans la bande de conduction,  $q$  est la charge de l'électron et  $\mu$  est la mobilité des porteurs, c'est-à-dire leur vitesse sous champ électrique unité.

Nous avons vu que  $n$  était fixé par la nature du métal ; la conductivité électrique ne dépend donc que de la mobilité qui se définit à partir du temps moyen de relaxation  $\langle \tau \rangle$  des électrons :

$$\mu = \frac{q \cdot \langle \tau \rangle}{m^*}$$

$m^*$  désigne la masse effective de l'électron,  $\langle \tau \rangle$  est le temps moyen entre deux collisions.

Ces collisions proviennent d'interactions, soit entre les électrons libres et les vibrations du réseau, soit entre les électrons et les impuretés du réseau. Parmi les vibrations du réseau il faut encore distinguer les phonons acoustiques des phonons optiques.

Dans le cas d'une diffusion des porteurs de charge par des phonons acoustiques correspondant à des atomes qui vibrent en phase, on montre que la mobilité  $\mu_1$  est proportionnelle à  $T^{-1}$  (1) (5) (7).

Dans le cas de phonons optiques correspondant à des atomes qui vibrent en opposition de phase, il faut distinguer deux domaines de température (1) (6). Soit  $\Theta$  la température de Debye, pour  $T \ll \Theta$  l'expression de  $\mu$  est donnée par :

$$\mu_2 = \mu_2^0 \exp\left(\frac{h\nu_0}{kT}\right)$$

$\nu_0$  est la fréquence de vibration du réseau.

Pour  $T \gg \Theta$ ,  $kT$  est grand devant  $h\nu_0$  et l'expression de la mobilité devient (1) (7) :

$$\mu_2 = \mu_2^0 \times \frac{1}{kT}$$

Enfin, lorsque la diffusion des porteurs est due aux impuretés, on démontre que la mobilité  $\mu_3$  ne dépend pas de la température.

Ces lois de variation de la mobilité avec la température ne sont valables que dans des cas limites. Dans le cas général, c'est-à-dire dans l'hypothèse de collisions multiples, on aura :

$$\frac{1}{\mu} = \frac{1}{\mu_1} + \frac{1}{\mu_2} + \frac{1}{\mu_3}$$

On vérifie donc que de façon générale et dans le cas d'un cristal parfait, la mobilité et par conséquent la conductivité d'un métal ou d'un semi-conducteur dégénéré diminue avec la température et dans aucun cas on ne pourra observer une augmentation de la conductivité avec la température.

### 3 - Influence de la température sur les semi-conducteurs (1) (2) (5) (9)

#### a) Les semi-conducteurs intrinsèques

Nous avons vu que la conductivité électrique est assurée simultanément par les électrons de la bande de conduction et par des trous de la bande de valence. L'expression de la conductivité s'écrit :

$$\sigma = n \cdot q \cdot \mu_n + p \cdot q \cdot \mu_p$$

$n$  et  $p$  représentent les concentrations en électrons et en trous,  $\mu_n$  et  $\mu_p$  leurs mobilités respectives. Dans ce cas les valeurs de  $n$  et  $p$  sont fixées par

la température puisque les électrons de la bande de conduction sont des électrons excités thermiquement provenant de la bande de valence.

$n(T)$  et  $p(T)$  sont déterminées à partir de la statistique de Fermi-Dirac qui permet de calculer la probabilité d'occupation d'un niveau d'énergie  $E$ . Cette probabilité dépend de la position de  $E$  par rapport au niveau de Fermi  $E_f$  qui représente le potentiel thermodynamique des électrons.

Si le nombre d'électrons dans la bande de conduction est faible par rapport au nombre d'états possibles, on peut appliquer la statistique de Boltzmann et l'on a :

$$n = N_c \exp \frac{E_f - E_c}{kT} \quad \text{avec} \quad N_c = \frac{2}{h^3} (2\pi mkT)^{3/2}$$

De la même manière on aura :

$$p = N_v \exp \frac{E_v - E_f}{kT} \quad \text{avec} \quad N_v = \frac{2}{h^3} (2\pi mkT)^{3/2}$$

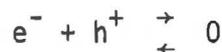
Dans le diagramme des énergies  $E_c$  et  $E_v$  représentent respectivement le bas de la bande de conduction et le haut de la bande de valence.

On constate que :

$$n \cdot p = N_c N_v \exp \frac{E_v - E_c}{kT} \quad (1)$$

$E_c - E_v$  est le gap du semi-conducteur.

L'équation (1) traduit exactement la loi d'action de masse de la réaction de recombinaison trou-électron:



$$|e^-| \times |h^+| = K = N_c N_v \exp \frac{E_v - E_c}{kT}$$

Dans l'hypothèse d'un semi-conducteur parfaitement pur, on écrira :

$$n = p = n_i = \sqrt{N_c N_v} \exp \frac{E_v - E_c}{2kT}$$

D'où l'expression de la conductivité :

$$\sigma = (\mu_n \cdot q \cdot + \mu_p \cdot q) \sqrt{N_c N_v} \exp\left(-\frac{E_v - E_c}{2kT}\right)$$

En ce qui concerne l'influence de la température sur la mobilité, on montre que quel que soit le type de diffusion des porteurs, la variation de la densité de porteurs de charge avec la température sera prépondérante devant les variations de mobilité.

Compte tenu de cette approximation, on a l'habitude d'écrire :

$$\text{Log } \sigma = - \left(\frac{E_c - E_v}{2k}\right) \times \frac{1}{T} + \text{Cte.}$$

b) Les semi-conducteurs extrinsèques

Dans le cas d'un semi-conducteur à caractère p, à un seul type de défauts, le diagramme de bande peut se représenter suivant le schéma de la figure (I-4). Il existe un niveau accepteur proche de la bande de valence, et si l'on suppose  $E_g$  grand devant  $E_a$ , on pourra négliger la conduction intrinsèque du solide.

Dans l'hypothèse où l'ionisation des niveaux accepteurs est faible, on peut appliquer la statistique de Boltzmann et l'on a :

$$p = N_a^- = N_a \exp\left(\frac{E_f - E_a}{kT}\right) = N_v \exp\left(\frac{E_v - E_f}{kT}\right)$$

$N_a$  et  $N_a^-$  désignent respectivement les concentrations en accepteurs neutres et ionisés.

$$\text{D'où : } p = \sqrt{N_a N_v} \exp\left(-\frac{E_a - E_v}{2kT}\right)$$

Soit pour l'expression de la conductivité électrique :

$$\sigma = p \cdot q \cdot \mu_p = \mu_p \cdot q \cdot \sqrt{N_a N_v} \exp\left(-\frac{E_a - E_v}{2kT}\right)$$

De la même façon pour un semi-conducteur de type n (fig. I-5), on trouve :

$$\sigma = n \cdot q \cdot \mu_n = \mu_n \cdot q \cdot \sqrt{N_a N_c} \exp\left(-\frac{E_c - E_d}{2kT}\right)$$

Dans les deux cas les variations de la conductivité électrique avec la température font apparaître une énergie d'activation et on retrouve les résultats obtenus dans le cas d'un semi-conducteur intrinsèque.

Le semi-conducteur sera en régime d'épuisement lorsque  $N_a^- = N$ . On ne peut plus alors appliquer la statistique de Boltzmann, le comportement du semi-conducteur devient de type métallique.

Ces rappels ont permis de montrer l'importance des lois de variation de la conductivité électrique avec la température pour la détermination du mécanisme de conduction d'un solide. Il s'agit maintenant de savoir comment on peut représenter le diagramme énergétique de l'oxyde de nickel, et à partir de celui-ci comment on peut interpréter les résultats expérimentaux.

## II - PROPRIETES ELECTRIQUES DE L'OXYDE DE NICKEL

### A - Diagramme de bande de NiO

A l'état isolé l'atome de nickel possède huit électrons 3d et deux électrons 4s, soit dix électrons de valence. A l'état solide ces électrons forment le gaz électronique commun à tous les atomes, dont les énergies se répartissent à l'intérieur d'une bande complexe 3d-4s. Cette bande a 12N niveaux et elle ne contient que 10N électrons ; on a une bande incomplète donc une conduction métallique. Ceci est bien confirmé par l'expérience.

L'oxyde de nickel étant un arrangement d'ions  $Ni^{2+}$  et d'ions  $O^{2-}$  dans une structure de type NaCl, on trouvera dans le diagramme énergétique les bandes suivantes : une bande pleine 2p provenant des ions oxygène  $O^{2-}$  et ne participant donc pas à la conduction électrique, les bandes 3d et 4s provenant des ions  $Ni^{2+}$ . Dans l'oxyde ces bandes sont séparées, la bande 4s est vide et la bande 3d à 10 niveaux ne contient que 8N électrons (10) (11). Si l'on tient compte des résultats précédents, un tel diagramme est représentatif d'une conduction métallique. Or, l'oxyde de nickel est semi-conducteur puisque sa conductivité à la température ambiante est faible et qu'elle augmente rapidement avec la température. Tel est le problème posé par certains oxydes métalliques et en particulier par l'oxyde de nickel ; nous allons essayer de voir à travers une étude bibliographique comment cette question a été abordée et quelles sont les hypothèses les plus couramment avancées pour expliquer ce paradoxe.

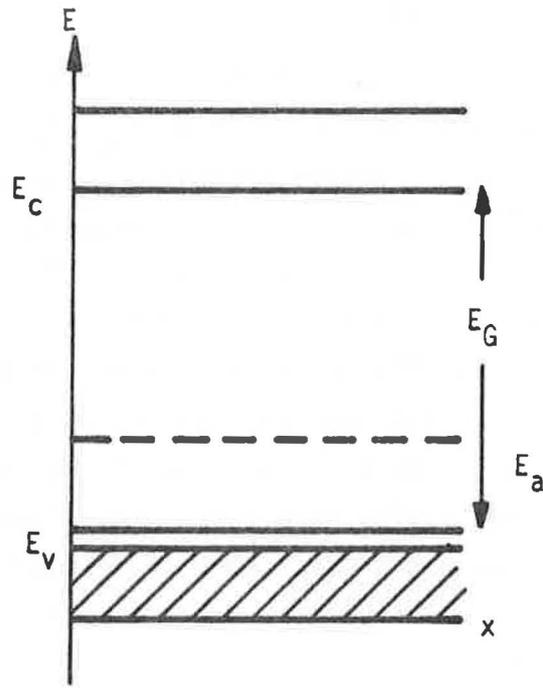


FIGURE I-4

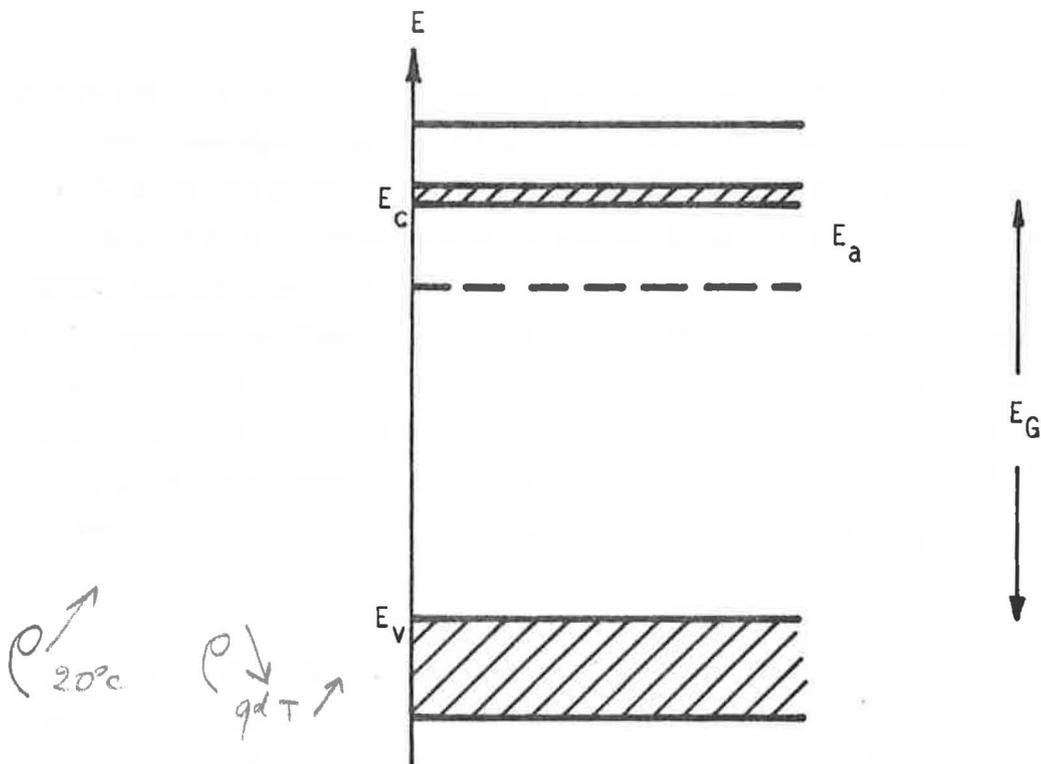


FIGURE I-5

B - Théorie des "Ligands" (12) (13)

Parmi les cinq orbitales d on peut distinguer trois orbitales équivalentes situées sur les bissectrices des axes de repérage  $d_{yz}$ ,  $d_{xy}$ ,  $d_{xz}$  ou orbitales  $t_{2g}$  et deux orbitales  $d_{z^2}$  et  $d_{x^2-y^2}$  ou encore orbitales  $e_g$  situées sur les axes de repérage. Dans l'oxyde de nickel chaque ion  $Ni^{2+}$  est entouré par six ions  $O^{2-}$  formant un octaèdre. Chaque ion  $O^{2-}$  lié à l'ion métallique  $Ni^{2+}$  constitue un ligand. Les six ligands créent un champ électrostatique susceptible d'influencer les orbitales 3d. Etant donné la non équivalence de ces orbitales, on observe un dédoublement des orbitales  $t_{2g}$  et  $e_g$ . L'énergie séparant dans le solide les bandes correspondantes  $t_{2g}$  et  $e_g$  peut être assimilée à un gap. Dans l'hypothèse où la bande  $t_{2g}$  représentative des états les plus stables aurait tous ses niveaux occupés alors que la bande  $e_g$  serait vide, on aurait un diagramme correspondant à un semi-conducteur. Mais cette hypothèse impose six électrons d et ne peut donc convenir à l'oxyde de nickel qui a huit électrons 3d.

Certains auteurs ont alors proposé d'associer l'effet des ligands à l'antiferromagnétisme (11) (14) (15) (16).

C - Propriétés antiferromagnétiques de NiO

En dessous de 250°C, température de Néel, l'oxyde de nickel est antiferromagnétique. Cet antiferromagnétisme se décrit d'une part par un alignement des moments magnétiques de tous les atomes situés dans des plans parallèles à la direction  $\langle 111 \rangle$  et d'autre part par l'alternance du signe de ces moments magnétiques dans les plans successifs (17) (Figure I-6). Le couplage antiferromagnétique entre les plans se faisant par l'intermédiaire des ions oxygène, on peut penser que l'action des six ligands n'est pas équivalente et qu'il peut en résulter de nouvelles levées de dégénérescence sur les orbitales d. Certains travaux (15) (16) (11) (14) (18) font état d'un dédoublement des orbitales  $e_g$  en une bande pleine  $e_g$  à spin positif et une bande vide  $e_g$  à spin négatif qui pourrait expliquer le comportement semi-conducteur de l'oxyde de nickel.

En fait, les propriétés semi-conductrices de l'oxyde subsistent au-dessus de la température de Néel et l'antiferromagnétisme ne peut donc pas conduire à une interprétation valable. On peut aussi signaler que l'hypothèse précédente ne peut s'appliquer à des corps antiferromagnétiques possédant un nombre impair d'électrons d tel que CoO qui lui aussi semi-conducteur.

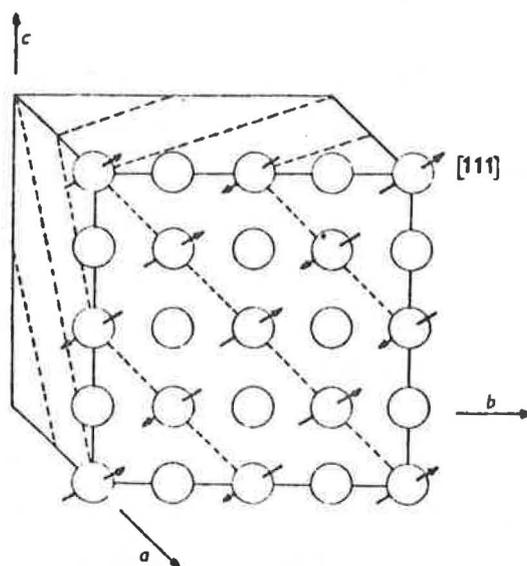


FIGURE I-6 - Structure antiferromagnétique de FeO d'après W.L. ROTH (17)

D - Etude de la mobilité

Aucune explication acceptable n'ayant pu être déduite du diagramme énergétique de l'oxyde de nickel, tous les auteurs s'accordent maintenant pour considérer la bande 3d de l'oxyde de nickel comme une bande étroite, c'est-à-dire une bande dans laquelle les électrons ne peuvent plus être dits "libres". L'influence exponentielle de la température sur la conductivité peut alors s'expliquer en introduisant une mobilité activée. Plusieurs modèles ont été proposés, parmi les plus importants on peut citer la théorie de MOTT et la théorie des petits polarons dans une bande étroite.

Dans l'approximation classique de la théorie des bandes, on ne tient pas compte de l'énergie de répulsion mutuelle entre électrons. Lorsque la bande est relativement large, cette énergie de corrélation est négligeable. Or, dans le cas de l'oxyde de nickel où l'on a un faible recouvrement des orbitales d, c'est-à-dire une largeur de bande  $W$  faible, on ne peut plus négliger l'énergie de corrélation  $U$ . Cette théorie a permis d'expliquer les transitions semi-conducteur - métal de matériaux tel que TiO et VO. MOTT a montré qu'il existait une valeur critique de  $\frac{W}{U}$  au-dessous de laquelle le matériau est isolant, les électrons étant alors piégés sur leurs ions (11) (19) (20) (21) (22) (23) (24).  $U$  représente l'énergie nécessaire pour arracher un électron de son centre. On doit alors considérer la bande 3d non plus comme une bande de valence mais comme une bande étroite dans le gap du semi-conducteur. Des études théoriques ont permis d'évaluer la largeur  $W$  de la bande 3d qui est de l'ordre de 1 ev et l'énergie de corrélation  $U$  qui peut être comprise entre 3 et 6 ev (21) (25).

D'autres auteurs (23) (26) ont introduit la notion de petits polarons. Etant donnée la très faible mobilité des porteurs dans une bande étroite, on peut schématiser le déplacement des trous par la réaction :



Cette réaction fait apparaître des défauts électroniques susceptibles de créer une déformation locale du réseau. Dans le cas d'une bande large où l'on a une grande mobilité, une telle distorsion n'a pas le temps de s'établir.

L'ensemble constitué par le porteur de charge et la déformation du réseau constitue un polaron. Cette déformation locale du réseau perturbe les vibrations propres du même réseau et l'on assiste à une propagation de la déformation,

on dit qu'il y a conduction par polarons. HOLSTEIN (26) a montré qu'aux températures très inférieures à la température de Debye (870 K pour NiO (23)), les polarons se déplacent librement comme des porteurs dans une bande d'énergie mais qu'au dessus de cette température, on a une conduction par saut, c'est-à-dire thermiquement activée.

L'énergie de liaison du polaron, c'est-à-dire l'énergie de liaison du porteur et de la déformation qu'il induit est de l'ordre du centième d'électron volt (23), ce qui impliquerait un trop faible recouvrement des orbitales 3d incompatible avec la distance entre les ions  $Ni^{2+}$  dans l'oxyde (16).

On peut enfin signaler une possibilité de conduction mixte due à la présence d'électrons d localisés et de trous d'électrons dans la bande 2p de l'oxygène (6) (23). Ces trous seraient créés par excitation des électrons 2p dans la bande 3d partiellement remplie. Jusqu'à présent, ce modèle a été rejeté du fait des faibles valeurs des mobilités observées et donc incompatibles avec une migration de trous libres dans une bande. On peut cependant remettre en cause la validité de l'interprétation de ces mobilités dans le cas d'une conduction mixte. Ce problème sera évoqué à propos de nos propres résultats.

Ce rappel bibliographique permet de constater qu'actuellement il est très difficile d'interpréter le mode de conduction de l'oxyde de nickel. Les modèles appliqués avec succès aux semi-conducteurs classiques ne conviennent pas pour certains oxydes métalliques. A la question de principe qui était de savoir pourquoi les électrons 3d n'assurent pas une conduction métallique dans l'oxyde de nickel et à laquelle aucune réponse satisfaisante n'a pu être donnée, se greffe celle de l'influence de paramètres tels que le dopage ou l'écart à la stoechiométrie sur la conductivité électrique de l'oxyde. Là encore une très abondante littérature concerne ce problème.

### III - INFLUENCE DE LA PRESSION D'OXYGENE ET DU DOPAGE SUR L'OXYDE DE NICKEL

Les résultats expérimentaux auxquels nous nous référerons font intervenir des mesures de conductivité électrique, des mesures de coefficient de Hall et de coefficient d'effet Seebeck. Nous en rappellerons donc brièvement leurs définitions.

A - Méthodes expérimentales (1) (5) (6)

En supposant que la conductivité électrique est assurée par un seul type de porteurs, des trous d'électrons dans le cas de NiO, on peut écrire :

$$\sigma = \mu_p \cdot q \cdot p.$$

$\mu_p$  désigne la mobilité des trous et  $p$  la concentration en trous,  $q$  la charge de l'électron.

Par des mesures d'effet Hall, il est possible de déterminer le coefficient de Hall défini par :

$$R_H = \frac{r}{p \cdot q}$$

$r$  est la constante de Hall, elle est égale à 1 lorsque le temps de relaxation  $\tau$  est indépendant de l'énergie des porteurs  $E$ . Dans le cas contraire,  $r$  dépend du type de collisions subies par les porteurs. On démontre que dans le cas de collisions par phonons  $r = 1,18$  et dans le cas de collisions sur des impuretés  $r = 1,93$  (5). Dans tous les cas,  $r$  est une constante. Dans l'hypothèse où l'on a plusieurs types de porteurs (électrons et trous) l'expression du coefficient de Hall est donnée par :

$$R_H = \frac{\sigma_n \cdot \mu_n + \mu_p \sigma_p}{(\sigma_n + \sigma_p)^2}$$

$\sigma_n$  et  $\sigma_p$  désignent les conductivités créées par chaque type de porteurs  $\mu_n$  et  $\mu_p$  leurs mobilités respectives.

Dans l'hypothèse d'un seul type de porteurs, la connaissance de  $\sigma$  et de  $R_H$  permet d'obtenir la mobilité de Hall définie par :

$$\mu_H = R_H \times \sigma = r \cdot \mu_p$$

En ce qui concerne les mesures d'effet Seebeck, on peut calculer le coefficient  $\alpha$  défini par :

$$\alpha = \frac{k}{q} \left| \frac{E_f}{kT} + A \right|$$

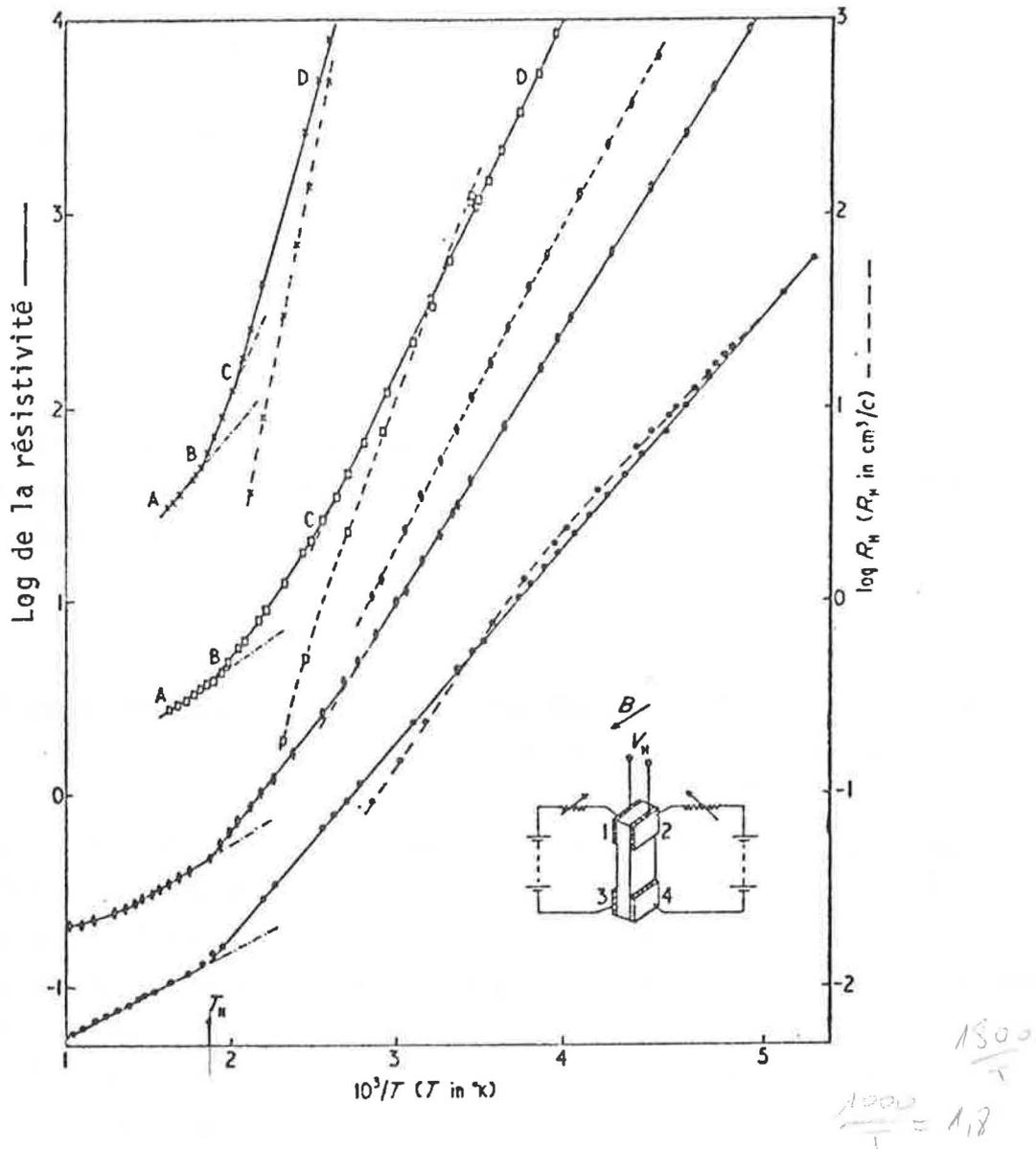


FIGURE I-7 - Variation de la résistivité et du coefficient de Hall en fonction de la température d'après I.G. AUSTIN et ses collaborateurs (24).

A est une constante relative au mode de migration des porteurs,  $E_f$  le niveau de Fermi qui, dans le cas d'un semi-conducteur non dégénéré s'écrit :

$$E_f = kT \text{ Log } \frac{N_V}{p}$$

avec

$$N_V = \frac{2}{h^3} (2\pi m kT)^{3/2}$$

Il s'en suit que  $\alpha$  est directement lié à la concentration en porteurs p.

La connaissance de  $\sigma$ ,  $R_H$  et  $\alpha$  permet donc de calculer la concentration en porteurs de charge et la valeur de leur mobilité.

## B - Résultats expérimentaux

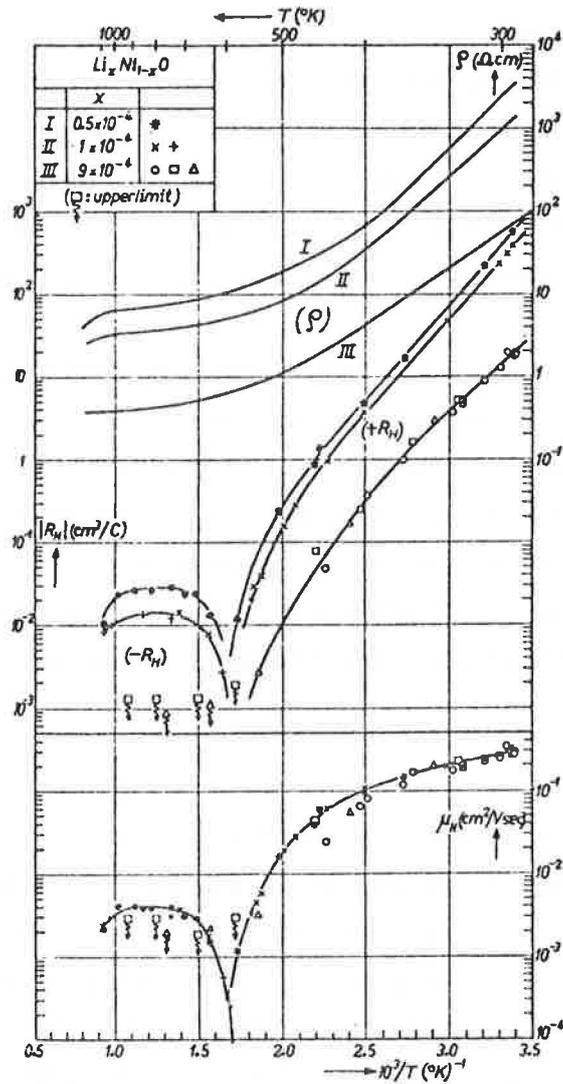
### 1 - Influence de la température

Les mesures de conductivité électrique, de coefficient d'effet Seebeck et de coefficient de Hall en fonction de la température ont fait l'objet de nombreuses études, aussi bien sur des monocristaux que sur des poudres comprimées d'oxyde de nickel pur et dopé au lithium (27) (36) (24).



Entre 300 K et 1500 K la conductivité électrique augmente avec la température mais ne suit pas la loi d'Arrhénius (Fig. I-7).

Pour ce qui concerne les mesures d'effet Hall (24) (32) (33) (37) (38) (39) (42) le coefficient  $R_H$  décroît jusqu'à 600 K quand T augmente. Au delà, on observe une inversion du signe de Hall (32) (38) (Fig. I-8). Cette inversion traduit normalement un changement de type p à n du semi-conducteur. Dans le cas de NiO certains auteurs ont supposé l'apparition au-delà de cette température d'inversion d'une conduction intrinsèque se superposant à la conduction de type p (32). Or, à partir des résultats expérimentaux, on a pu calculer un gap de 0,2 électron-volt, ce qui représente une valeur beaucoup trop faible par rapport à celle couramment admise de 4 électron-volt. D'autre part, il faut signaler que dans le cas d'une conduction par saut, il est difficile d'interpréter les résultats d'effet Hall. En effet, un changement de signe du coefficient de Hall peut être observé sans qu'il y ait changement du type de conduction (40). Enfin cette inversion peut être



**FIGURE I-8** - Variation du coefficient de Hall de la résistivité et de la mobilité de Hall de NiO dopé au lithium en fonction de la température d'après A.J. BOSMAN, N.J. DAAL et G.F. KNUVERS (32).

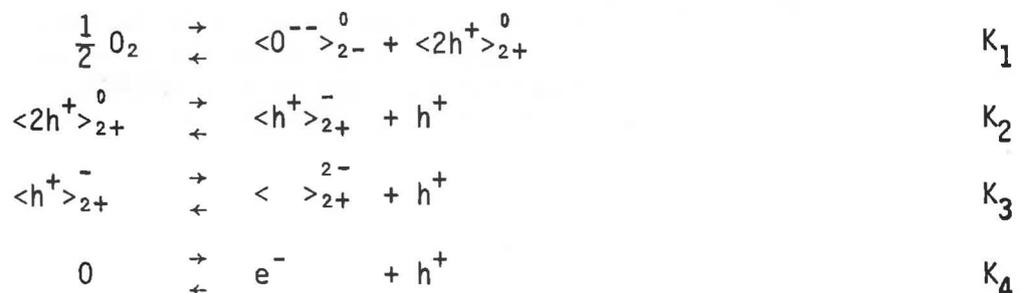
attribuée à un effet Hall anormal au voisinage de la température de Néel (32) (41). Cette explication a été rejetée par FRIEDMAN et WEICHMAN (38) qui ont montré que la température d'inversion variait de manière importante avec la pression d'oxygène alors que la température de Néel varie peu dans les mêmes conditions.

Les mesures de coefficient d'effet Seebeck n'ont d'ailleurs pas confirmé cette inversion de type p à n (31) (35) (37) (24). On constate simplement sur la figure I-9 un maximum du coefficient  $\alpha$  à 140 K et au delà une variation de  $\alpha$  identique à celle de la conductivité électrique  $\sigma$  (31). On peut alors conclure que la dépendance de la conductivité avec la température est due aux variations de la concentration en porteurs et non aux variations de mobilité. Ce résultat remet en cause le mécanisme de mobilité activée. AUSTIN et SPRINGTHORPE (24) confirment le fait que la mobilité de déplacement est constante jusqu'à 500 K (Fig. I-10) mais qu'au delà elle décroît avec la température. De tels résultats pourraient s'interpréter par une conduction polaronique si l'énergie d'activation de la mobilité au-delà de 500 K était compatible avec l'énergie de liaison des petits polarons.

A partir de ces résultats on ne peut que constater une fois encore la difficulté d'interpréter les mécanismes de conduction. La figure 10 illustre bien la complexité des phénomènes au-dessus de 500 K où l'on a simultanément une inversion du coefficient de Hall et une brusque diminution de la mobilité de déplacement. C'est également dans ce domaine de température que l'on observe une discontinuité dans les courbes  $\text{Log } \sigma = f\left(\frac{1}{T}\right)$  (Fig. I-7). L'étude de l'influence de la pression d'oxygène sur la conductivité électrique peut donner une explication de ce phénomène.

## 2 - Influence de la pression d'oxygène

Depuis les premiers travaux de C. WAGNER (43) (44), les cinétiques paraboliques d'oxydation des métaux ont été interprétées à partir d'un processus limitant de diffusion, la constante de diffusion étant déterminée en fonction de la structure des défauts de l'oxyde formé. Ainsi, dans le cas de l'oxyde de nickel, déficitaire en ions métalliques, les équilibres déterminant le mécanisme d'oxydation peuvent s'écrire en utilisant les notations de BESSON (45) :



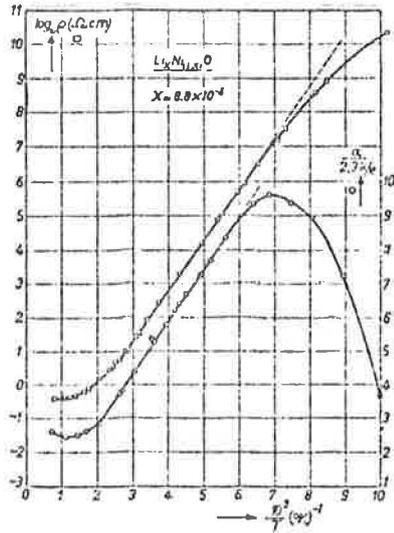


FIGURE I -9

Résistivité et pouvoir thermoélectrique de NiO en fonction de la température d'après A.J. BOSMAN et C. CREVECOEUR (31)

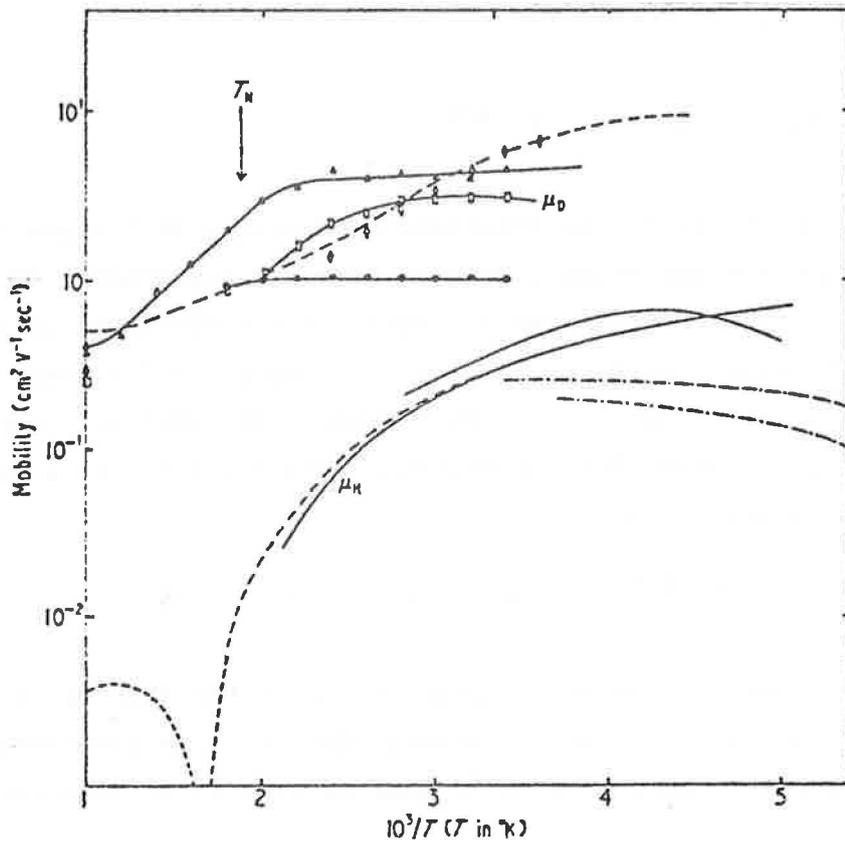


FIGURE I-10

Variation de la mobilité de Hall et de la mobilité d'entraînement de NiO d'après I.G. AUTIN (24).

$\langle 2h^+ \rangle_{2+}^0$ ,  $\langle h^+ \rangle_{2+}^-$  et  $\langle \rangle_{2+}^{2-}$  désignent respectivement les lacunes cationiques neutres, simplement ionisées et doublement ionisées,  $e^-$  et  $h^+$  les électrons et les trous,  $K_i$  la constante d'équilibre de la réaction  $i$ .

Dans l'hypothèse où les défauts prédominants sont des lacunes de nickel une fois ionisée, on aura :

$$|\langle 2h^+ \rangle_{2+}^0| = K_1 \times \sqrt{P_{O_2}}$$

$$|\langle h^+ \rangle_{2+}^-| \times |h^+| = K_1 K_2 \sqrt{P_{O_2}}$$

L'équation de neutralité électrique s'écrit :

$$|h^+| = |\langle h^+ \rangle_{2+}^-|$$

d'où 
$$|h^+| = \sqrt{K_2 K_1} P_{O_2}^{1/4} \quad (2)$$

Dans l'hypothèse de lacunes doublement ionisées, on obtiendrait de la même manière :

$$|h^+| = 2 |\langle \rangle_{2+}^{2-}|$$

d'où 
$$|h^+| = (2K_3 K_1 K_2)^{1/3} P_{O_2}^{1/6} \quad (2')$$

Si on représente sur le diagramme énergétique de l'oxyde de nickel les lacunes cationiques par des niveaux discrets dans le gap proches de la bande de valence, leur état ionisé correspond à l'excitation d'électrons de la bande de valence sur ces niveaux accepteurs. Si l'on considère que les trous d'électrons provenant de l'ionisation des lacunes représentent les porteurs majoritaires dans l'oxyde (46) (47), la conductivité électrique sera alors reliée à la pression d'oxygène suivant l'expression :

$$(3) \quad \sigma = \lambda \times P_{O_2}^{1/n} \quad \text{avec } n = 4 \text{ ou } n = 6$$

Une telle expression de la conductivité en fonction de la pression d'oxygène exclut tous les autres porteurs présents dans l'oxyde stoechiométrique et donc les trous d'électrons 3d dont on a parlé tout au long de la première partie de ce chapitre.

De très nombreux auteurs (27) (30) (48) à (56) ont mesuré les lois de conductivité de l'oxyde de nickel en fonction de la pression ambiante d'oxygène à haute température ( $T > 1000^{\circ}\text{C}$ ). De façon générale les résultats sont en accord avec la relation (3). On peut toutefois remarquer qu'il n'y a pas unanimité sur la valeur exacte de  $n$ . Dans certains cas on a pu observer que la valeur de  $n$  augmentait avec la température (48) (53). Ceci tend à prouver que la double ionisation des lacunes n'apparaît qu'à haute température. Mais là encore si l'on se réfère aux travaux de FUEKI et WAGNER (57) on constate que  $n$  décroît de 6 à 3,5 lorsque la température croît de 1273 K à 1673 K. Récemment CARPENTIER (55) a vérifié des lois en  $P_{\text{O}_2}^{1/n}$  mais la valeur élevée de  $n$  ( $n = 8$ ) a conduit les auteurs à supposer l'existence de nickel interstitiel.

OSBURM et VEST (27) et MITOFF (30) ont trouvé  $n = 6$  à haute température. Une étude de la conductivité en fonction de la température d'oxyde de nickel équilibré à haute température avec l'oxygène ambiant, leur a permis de supposer que les défauts étaient gelés en dessous de  $1000^{\circ}\text{C}$  et que, par conséquent, la pression d'oxygène devait être sans action dans ce domaine de température. A ce travail il convient d'opposer les résultats de RAPP et MEIER (49) qui ont pu vérifier les lois en  $P_{\text{O}_2}^{1/n}$  à partir de  $700^{\circ}\text{C}$ .

De tels rappels bibliographiques montrent bien la complexité des phénomènes électriques mis en jeu dans l'oxyde de nickel lorsque celui-ci est soumis à différentes pressions d'oxygène.

En conclusion de ce chapitre nous donnerons deux diagrammes énergétiques de l'oxyde de nickel d'après (23) (58) qui serviront dans la suite de ce travail lors de l'interprétation des phénomènes observés (Fig. I-11 et I-12).

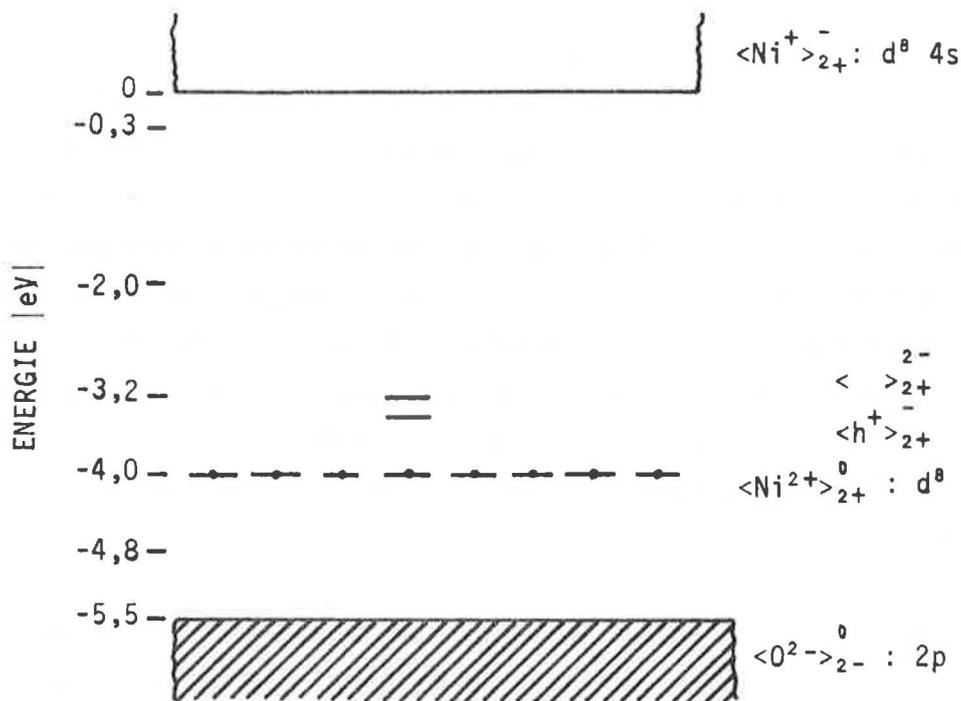


FIGURE I-11

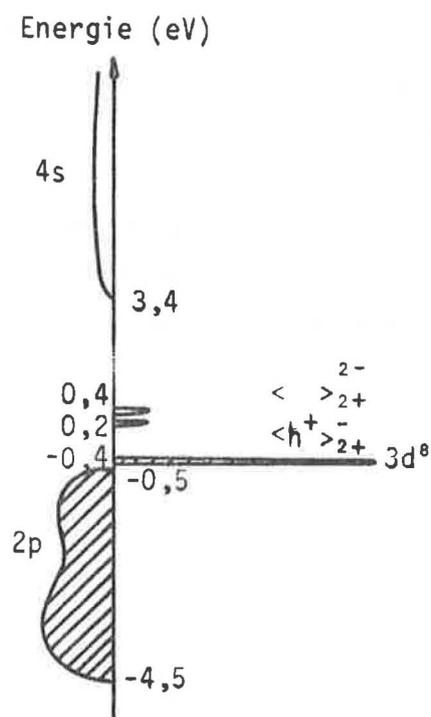


FIGURE I-12

Diagramme d'énergie de NiO

(I-11) d'après J.B. GOODENOUGH (58)

(I-12) d'après D. ADLER et J. FEINLEIB (23)

## - Chapitre II -

### METHODE EXPERIMENTALE ET APPAREILLAGE

---

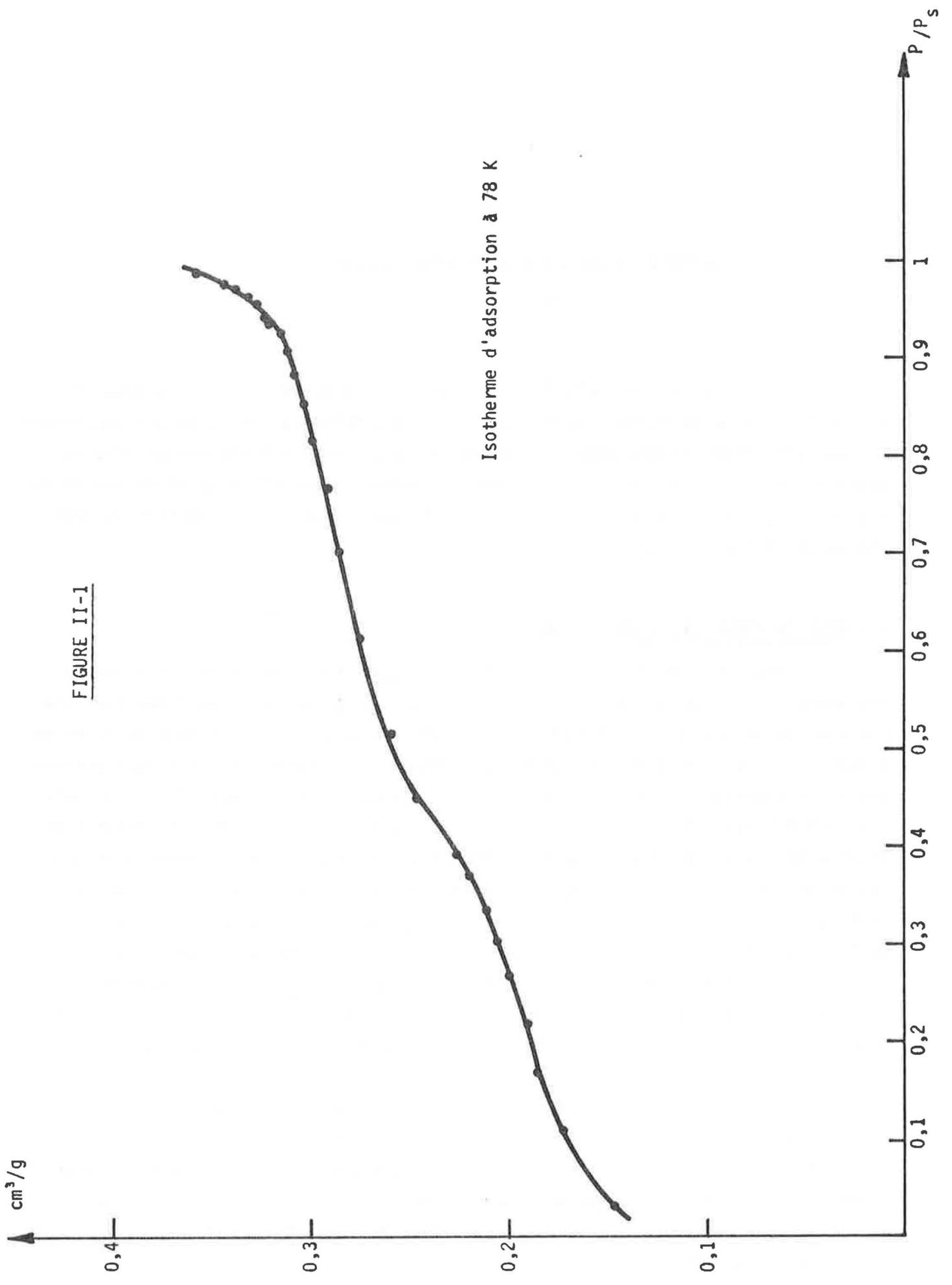
Les résultats essentiels présentés dans ce travail ont été obtenus à partir d'un oxyde de nickel fourni par la Société MERCK (n° 6723) et qui se présente sous une forme pulvérulente. La mesure de la conductivité électrique d'un tel matériau pose des problèmes du point de vue technologique et du point de vue de la signification des résultats. Dans ce chapitre nous allons voir comment nous avons abordé et résolu ces questions.

#### I - MISE EN FORME DES ECHANTILLONS

Pour assurer de bons contacts électriques entre grains et pour donner une bonne résistance mécanique aux échantillons, la poudre est comprimée sous une pression mécanique de huit tonnes par  $\text{cm}^2$  dans une matrice cylindrique de 13 mm de diamètre. On obtient alors une pastille d'environ 2 mm d'épaisseur pour environ 300 mg de produit. On améliore la résistance mécanique de la pastille en la traitant à  $900^\circ\text{C}$  pendant 48 heures sous air. Afin de mieux caractériser l'échantillon obtenu, nous avons évalué sa surface spécifique et sa porosité au moyen d'un analyseur micrometrics 2100D commercialisé par la Société Coultronics. Cet appareil utilise le procédé classique d'adsorption de gaz à basse température suivant le principe B.E.T. Etant donnée la faible valeur de la surface de la pastille nous avons utilisé le Krypton comme adsorbat. Ce gaz dont la pression de vapeur saturante est  $P_S = 1,8$  mm de Hg à la température de l'azote liquide, permet en effet d'obtenir une plus grande sensibilité pour de faibles variations de pression.

Les isothermes d'adsorption et de désorption ont été tracés à 78 K et pour des valeurs de  $\frac{P}{P_S}$  comprises entre 0,03 et 0,98. Les résultats reportés sur la figure II-1 ne mettent pas en évidence un phénomène d'hysteresis représentatif d'une microporosité de l'adsorbant. Dans le domaine  $\frac{P}{P_S} < 0,35$ , la courbe a été exploitée pour déterminer la surface spécifique de la pastille. On trouve une surface de  $0,76 \text{ m}^2/\text{g}$ .

FIGURE II-1



Isotherme d'adsorption à 78 K

Pour  $\frac{P}{P_S} = 0,4$  on observe une "marche" sur l'isotherme. Ce phénomène a déjà été trouvé sur une poudre d'oxyde de nickel (59) (60) et expliqué par l'apparition d'un deuxième type de site d'adsorption dû à la présence de nickel métallique en surface provenant d'une réduction partielle de l'oxyde par les vapeurs de graisse à vide de l'appareillage. Dans notre cas un tel phénomène peut se produire au moment de la désorption sous vide à 200°C où malgré l'absence de graisse à vide, on ne peut exclure la présence de vapeurs d'huile provenant de la pompe à diffusion de l'analyseur. En ce qui concerne les échantillons utilisés en conductivité, nous avons opéré sous des vides propres qui excluent la possibilité d'une telle réduction.

A l'aide d'un porosimètre à mercure CARLO ERBA, nous avons mesuré la porosité de notre échantillon pour des rayons de pores compris entre quelques centaines et plusieurs milliers d'Angströms. Soumis à des pressions mécaniques P croissantes, le mercure pénètre dans les pores de rayons décroissants du matériau suivant la relation :

$$r = \frac{75.000}{P}$$

r étant exprimé en Å et P en Kg/cm<sup>2</sup>.

Pour une pression donnée, la connaissance du volume de mercure V(P) qui pénètre dans les pores permet de tracer la courbe de distribution V(P) = f(r) dans l'hypothèse de pores cylindriques (fig. II-2). On constate que la pastille d'oxyde de nickel présente des pores dont le rayon moyen se situe vers 1000 Å. Compte tenu de l'hypothèse précédente sur la forme des pores, on peut calculer la surface relative à cette porosité, soit :

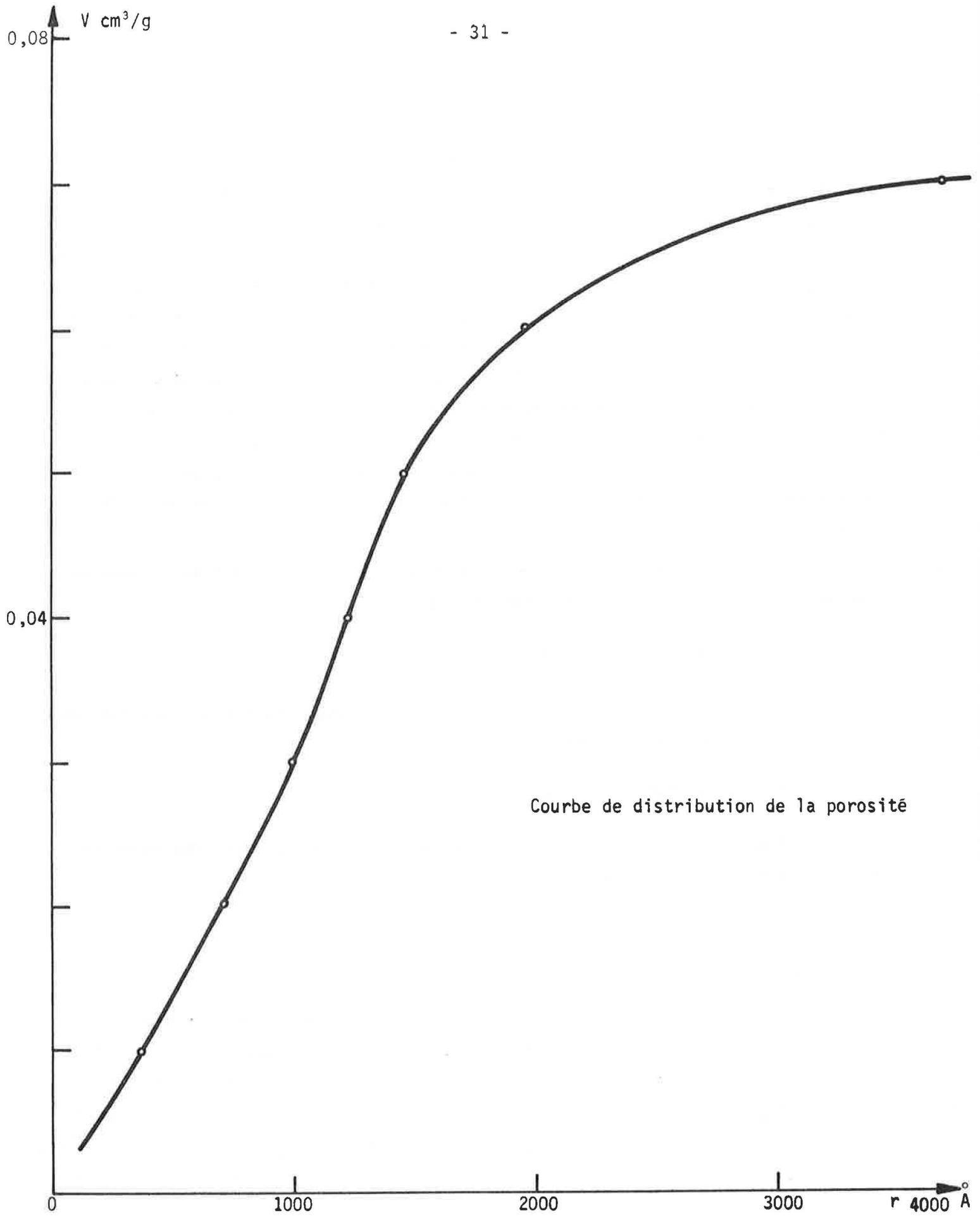
$$S_{\text{porosité}} = 1,5 \text{ m}^2/\text{g}$$

On constate que cette surface est du même ordre de grandeur que la surface B.E.T.

Pour compléter la caractérisation des échantillons, une analyse chimique du produit a été faite par une méthode d'activation. Les résultats sont présentés dans le tableau II-1. A d'ausi faibles teneurs, une pollution par impuretés chimiques est inévitable. Or, dans l'étude de la conductivité électrique, les impuretés peuvent avoir une influence notable sur les phénomènes observés. Parmi ces impuretés le lithium a une influence prépondérante, ce qui explique le nombre important de travaux réalisés sur de l'oxyde de nickel dopé avec cet élément.

<i>Impuretés</i>	<i>concentration (ppm)</i>
Na	400
Cr	< 15
Co	< 2
Cu	15
Zn	< 20
As	< 0,4
Mo	< 5
Cd	< 10
W	0,5
Sb	45

TABLEAU II-1



Courbe de distribution de la porosité

FIGURE II-2

## II - REALISATION DES CONTACTS ELECTRIQUES

Pour réaliser des contacts électriques sur la pastille, nous avons initialement prévu une cellule de mesure comportant deux électrodes métalliques qui, sous l'action de ressorts s'appuyaient sur la surface de l'échantillon (61). Ce dispositif s'est rapidement avéré inefficace du fait du manque de stabilité et de reproductibilité du signal enregistré. Une solution satisfaisante a été obtenue en utilisant des fils de platine collés sur la pastille au moyen d'une pâte d'or (fig. II-3). Cette pâte d'or vendue par la Société Demetron doit être traitée à 800°C pendant quelques heures. En fait le succès de cette technique semble dépendre de la nature du produit et de son mode de préparation. Aucune explication satisfaisante n'a pu être fournie sur le manque d'adhérence de la pâte d'or sur certains produits. C'est ainsi qu'il n'a pas été possible de réaliser de tels contacts sur des pastilles d'oxyde de nickel préparées au laboratoire. Cet oxyde était obtenu de la manière suivante :

Dans une première étape, on prépare un oxalate de nickel par action du chlorure de nickel sur l'oxalate de potassium :



L'oxalate de nickel est alors filtré puis lavé, chauffé aux environs de 150°C il se décompose pour donner :



Notons que la qualité des contacts est très sensiblement améliorée si cet oxyde est dopé avec du lithium.

## III - METHODE DE MESURE

Pour pouvoir mesurer de façon continue la conductivité électrique de l'échantillon en fonction de la pression d'oxygène, de la température et en fonction du temps, nous avons choisi d'utiliser un pont de mesure WAYNE-KERR. Cet appareil permet de mesurer simultanément la conductance  $G(\Omega^{-1})$  et la capacitance des échantillons et il utilise des tensions alternatives à une fréquence de 1592 Hz. Le signal représentatif de la conductance peut être enregistré de façon continue.

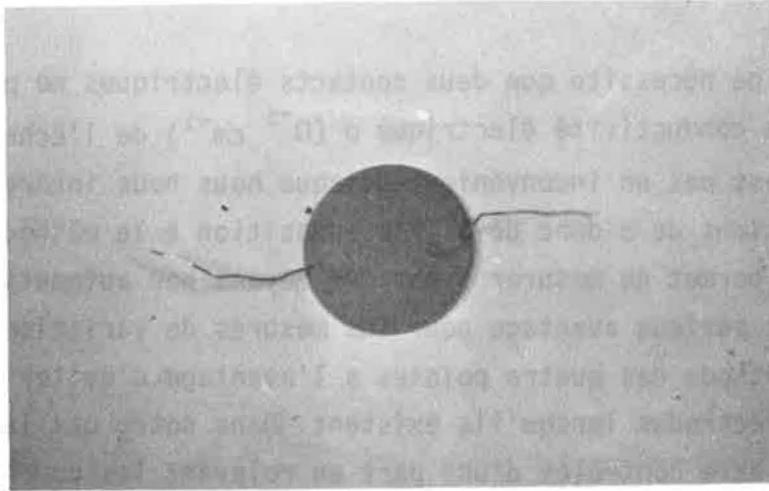


FIGURE II-3 - Pastille de NiO (x 2)

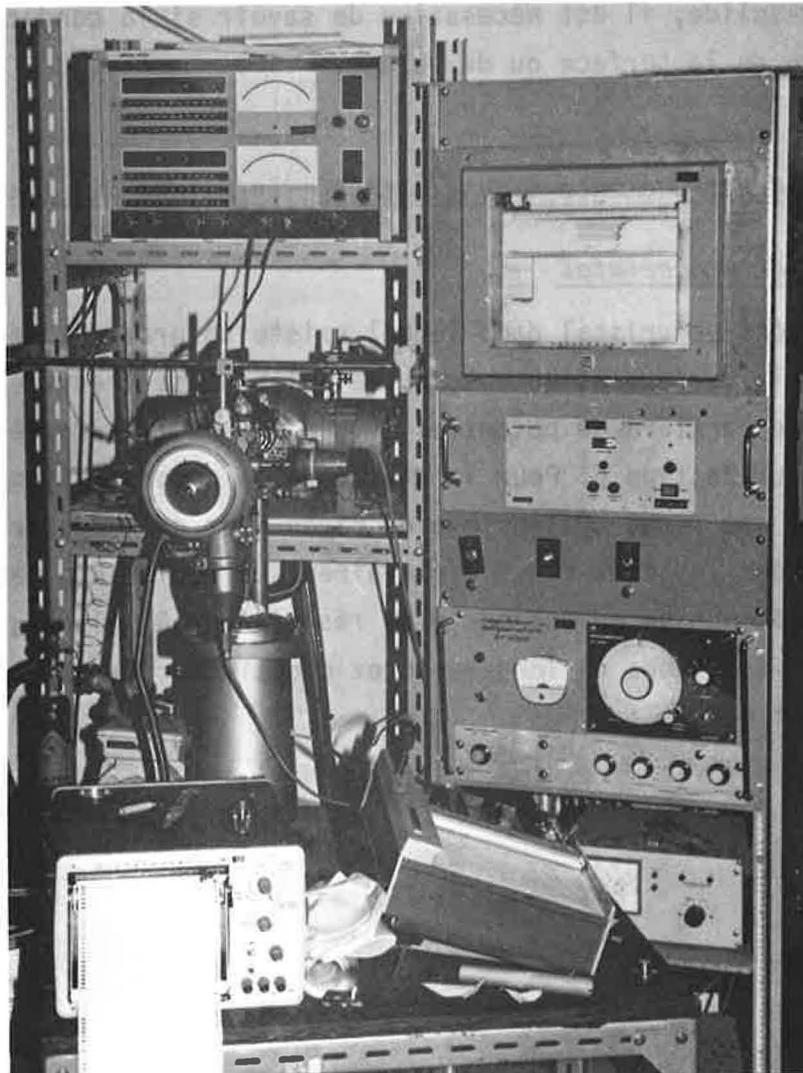


FIGURE II-8 - Dispositif expérimental

Cette méthode qui ne nécessite que deux contacts électriques ne permet pas d'obtenir directement la conductivité électrique  $\sigma$  ( $\Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ) de l'échantillon. Dans notre cas ceci n'est pas un inconvénient puisque nous nous intéressons uniquement aux lois de variations de  $\sigma$  donc de  $G$ . Par opposition à la méthode des quatre pointes (62) (63) qui permet de mesurer  $\sigma$  par des moyens non automatisés, le pont WAYNE-KERR représente un sérieux avantage pour les mesures de variation de  $G$  avec le temps. En revanche, la méthode des quatre pointes a l'avantage d'éviter les phénomènes redresseurs aux électrodes lorsqu'ils existent. Dans notre cas la qualité ohmique des contacts a pu être contrôlée d'une part en relevant les courbes caractéristiques tension-intensité et d'autre part en vérifiant la proportionnalité entre la conductance et la distance entre électrodes. *a Tambiente?*

#### IV - SIGNIFICATION PHYSIQUE DE LA GRANDEUR G MESURÉE

Les phénomènes de surface jouant un rôle important dans les problèmes d'interaction gaz-solide, il est nécessaire de savoir si la conductance mesurée est représentative de la surface ou du volume.

##### A - Etude de la conductance superficielle - Influence des joints de grains

###### 1 - Cas du monocristal

Considérons un cristal dans lequel existe un gradient de concentration en porteurs entre la surface et le volume, ce qui peut se traduire dans un diagramme de bande par une barrière de potentiel  $\delta v$ . La figure II-4 représente le cas d'un semi-conducteur de type p. Pour la clarté de la démonstration, nous adopterons pour l'échantillon une forme cylindrique de rayon  $r$  et de longueur  $L$ , les contacts étant représentés par les deux faces circulaires. La résistance totale  $R$  de l'échantillon peut être décomposée en une série de résistances  $R_x$  placées en parallèle et correspondant à des tubes de longueur  $L$  et d'épaisseur  $dx$  (fig. II-5). Dans ces conditions, on peut écrire :

$$R_x = \frac{1}{\sigma_x} \cdot \frac{L}{2\pi x \cdot dx}$$

$$\text{D'où : } G = \frac{1}{R} = \int_0^r \sigma_x \cdot \frac{2\pi x}{L} \cdot dx$$

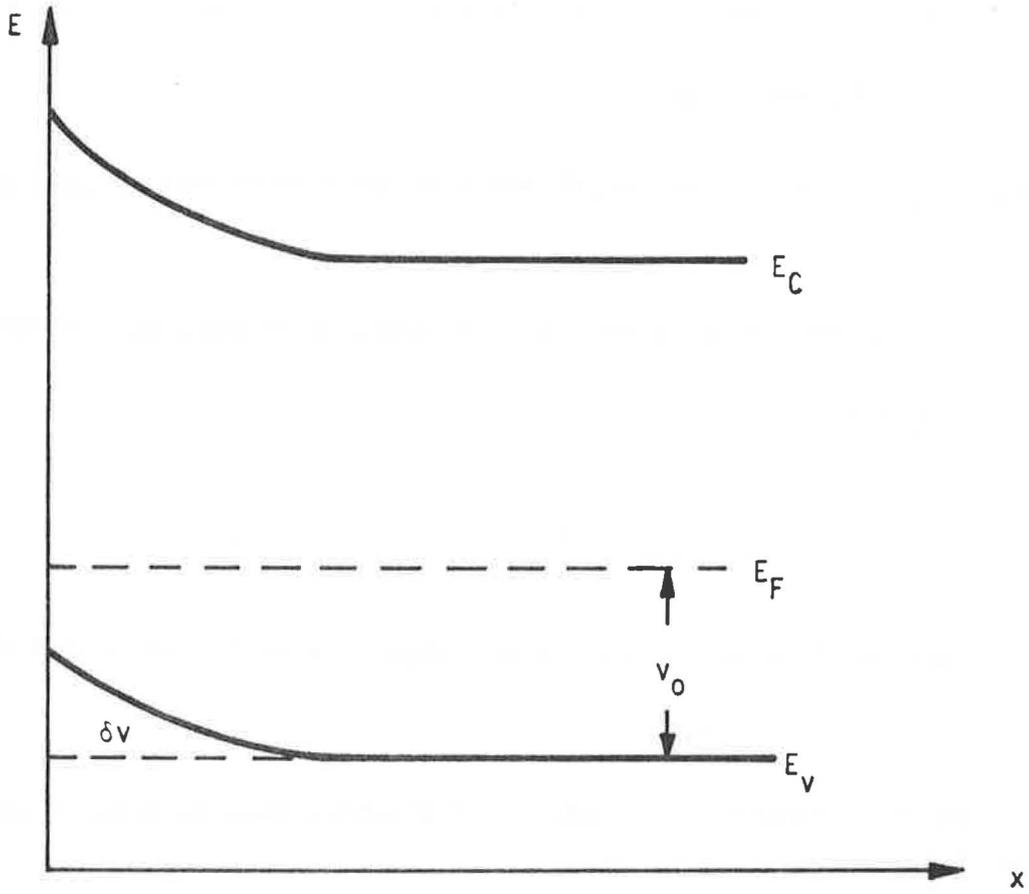


FIGURE II-4

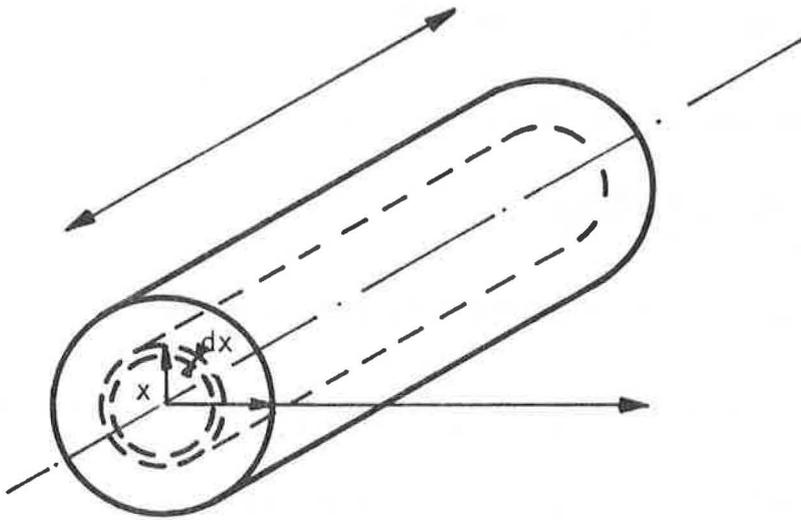


FIGURE II-5

Or, nous avons vu au premier chapitre que  $\sigma(x)$  pouvait s'exprimer par :

$$\sigma_x = q \cdot \mu \cdot N_V \exp\left(-\frac{v}{kT}\right)$$

avec  $v = E_F - E_V$  qui est naturellement fonction de  $x$  en raison du gradient de concentration.

Si  $v_0$  représente la valeur de  $E_F - E_V$  dans le volume, nous écrivons :

$$v = v_0 - \delta v$$

d'où :

$$G = \frac{q \cdot \mu \cdot N_V}{L} \cdot 2\pi \int_0^r \exp\left(-\frac{v_0 - \delta v}{kT}\right) x dx \quad (\text{II-1})$$

Si nous appliquons l'équation de Poisson dans le solide à l'abscisse  $x$  :

$$\Delta V + \frac{\rho}{\epsilon_0} = 0$$

$\rho$  étant la densité de charges excédentaires dans la zone de charge d'espace à l'abscisse  $x$  et  $V = -\frac{\delta v}{q}$ .

$\rho$  est donc la différence entre la densité de charge à l'abscisse  $x$  et la densité de charge dans le volume, soit :

$$\rho = q \cdot N_V \left| \exp\left(-\frac{v_0 - \delta v}{kT}\right) - \exp\left(-\frac{v_0}{kT}\right) \right|$$

$\Delta V$  en coordonnées cylindriques s'écrira :

$$\Delta V = \frac{1}{q} \left| \frac{d^2(\delta v)}{dx^2} + \frac{1}{x} \frac{d(\delta v)}{dx} \right|$$

L'équation de Poisson se mettra donc sous la forme :

$$\frac{d^2(\delta v)}{dx^2} + \frac{1}{x} \frac{d(\delta v)}{dx} = \frac{q^2}{\epsilon} N_V \exp\left(-\frac{v_0}{kT}\right) \left| \exp\left(\frac{\delta v}{kT}\right) - 1 \right| \quad (\text{II-2})$$

D'où la nouvelle expression de l'équation (II-1) :

$$G = \frac{q \cdot \mu}{L} \cdot 2\pi \left| \int_0^r \frac{\epsilon}{q^2} \cdot x \left( \frac{d^2(\delta v)}{dx^2} + \frac{1}{x} \frac{d(\delta v)}{dx} \right) dx + \int_0^r -N_V \exp\left(-\frac{v_0}{kT}\right) x dx \right|$$

Soit :

$$G = \frac{q \cdot \mu}{L} \cdot 2\pi \cdot \frac{\epsilon}{q^2} \left| x \cdot \frac{d(\delta v)}{dx} \right|_0^r + \frac{q \cdot \mu}{L} \cdot 2\pi \cdot N_V \exp - \frac{V_0}{kT} \left| \frac{x^2}{2} \right|_0^r$$

Notons  $G_0 = q \cdot \frac{\mu}{L} \cdot \pi r^2 \cdot N_V \exp - \frac{V_0}{kT}$  -  $G_0$  représente la conductance du solide dans le cas où  $\delta v = 0$ .

$$G = G_0 + q \cdot \frac{\mu}{L} \cdot 2\pi \frac{\epsilon}{q^2} \cdot r \left( \frac{d(\delta v)}{dx} \right)_{x=r}$$

$\left( \frac{d(\delta v)}{dx} \right)_{x=r}$  peut se calculer en intégrant l'équation de Poisson (II-2). Nous supposons que  $x$  est suffisamment grand devant la longueur de charge d'espace pour pouvoir négliger  $\frac{1}{x} \frac{d\delta v}{dx}$ , ce qui revient à faire l'approximation d'un cristal semi-infini :

$$\frac{d^2(\delta v)}{dx^2} = \frac{q^2}{\epsilon} N_V \exp - \frac{V_0}{kT} \left( \exp \frac{\delta v}{kT} - 1 \right)$$

Par intégration entre 0 et  $r$  on obtient :

$$\left( \frac{d(\delta v)}{dx} \right)_{x=r}^2 = 2 \frac{q^2 kT}{\epsilon} N_V \exp - \frac{V_0}{kT} \left| \exp \left( \frac{\delta v}{kT} \right)_{x=r} - \left( \frac{\delta v}{kT} \right)_{x=r} - 1 \right| \quad (II-3)$$

On peut alors envisager deux cas limites :

- La barrière de potentiel  $\delta v$  est faible, c'est-à-dire  $\frac{\delta v}{kT} \ll 1$ , on peut alors faire un développement limité de  $\exp \frac{\delta v}{kT}$  et l'équation II-3 devient :

$$\left( \frac{d(\delta v)}{dx} \right)_{x=r} = \left( \frac{q^2 \cdot kT \cdot N_V}{\epsilon} \right)^{1/2} \exp - \frac{V_0}{2kT} \cdot \left( \frac{\delta v}{kT} \right)_{x=r}$$

D'où l'expression de la conductance  $G$  :

$$G = G_0 \left| 1 + 2 \frac{L_D}{r} \left( \frac{\delta v}{kT} \right)_{x=r} \right|$$

$$L_D = \left( \frac{\epsilon kT}{q^2 N_V \exp - \frac{V_0}{kT}} \right)^{1/2} \text{ est la longueur effective de Debye qui définit}$$

l'ordre de grandeur de l'étendue de la zone de charge d'espace.

Dans le cas d'un faible potentiel de surface, on a simultanément :

$$L_D \ll r \text{ et } \frac{\delta v}{kT} \ll 1, \text{ donc } G \approx G_0.$$

- Dans l'hypothèse d'une forte barrière de potentiel,  $\frac{\delta V}{kT} + 1$  est négligeable devant l'exponentielle, l'équation II-3 pourra s'écrire :

$$\frac{d(\delta V)}{dx} = \left( \frac{2 \cdot q^2 \cdot kT}{\epsilon} N_V \exp - \frac{V_0}{kT} \exp \left( \frac{\delta V}{kT} \right)_{x=r} \right)^{1/2}$$

D'où l'expression de la conductance :

$$G = G_0 \left| 1 + \frac{2L_D}{r} \exp \frac{1}{2} \left( \frac{\delta V}{kT} \right)_{x=r} \right|$$

dans le cas d'une forte barrière de potentiel  $\frac{\delta V}{kT}$  est grand devant 1 et on peut écrire :

$$G = G_0 \frac{2 L_D}{r} \exp \frac{1}{2} \left( \frac{\delta V}{kT} \right)_{x=r}$$

Si on définit la conductance de surface comme étant :

$$G_S = G_0 \exp \left( \frac{\delta V}{kT} \right)_{x=r}$$

On constate que la conductance mesurée est proportionnelle à  $\sqrt{G_S}$  :

$$G \propto \sqrt{G_S}$$

Ce résultat est relatif à un cristal parfait et on peut se poser le même problème dans le cas d'une poudre comprimée. OSBURN et VEST (29) se sont intéressés à ce problème de joints de grains et ont réalisé pour cela des mesures de conductance sur des bicristaux d'oxyde de nickel entre 400°C et 1400°C. Des expériences ont permis de montrer qu'en dessous de 1400°C la conductivité électrique varie au niveau du joint de grains et que la zone influencée est de l'ordre de 0,3 mm. La valeur élevée de cette zone de charge d'espace ne pouvant s'expliquer simplement par une barrière de Schottky, les auteurs suggèrent une augmentation de la diffusion des lacunes au niveau du joint.

Dans le domaine des basses températures, des études entre 60 et 220°C (64) ont montré que la zone de charge d'espace est d'environ 600 Å. Ces deux résultats ne sont pas incompatibles si l'on compare les domaines de température et si l'on tient compte du fait que la diffusion des défauts est fonction de la température.

Ces résultats confirment aussi la théorie de TAMMAN (65) qui prévoit que pour des températures supérieures à 0,5 fois la température de fusion  $T_f$  du matériau ( $T_f \approx 2273$  K pour l'oxyde de nickel) on aura une vitesse de diffusion suffisante pour établir un équilibre entre la surface et le volume, et que pour  $T$  compris entre  $0,25 T_f$  et  $0,5 T_f$ , soit entre  $300^\circ\text{C}$  et  $850^\circ\text{C}$  pour NiO, le processus de mise en équilibre entre la surface et le volume n'est pas instantané. Aux plus basses températures aucun phénomène de diffusion ne semble possible dans le volume.

Ce sont là des résultats très importants sur lesquels nous aurons l'occasion de revenir au cours de cette étude. Pour des expériences réalisées entre  $300^\circ\text{C}$  et  $850^\circ\text{C}$  la présence d'un gradient de concentration entre la surface et le volume justifie le calcul précédent.

Pour compléter cette étude nous nous sommes proposés d'évaluer la conductivité électrique d'une poudre comprimée en admettant qu'elle est formée de grains sphériques de rayon  $r$  et qu'il existe dans chaque grain un fort gradient de concentration en porteurs entre la surface et le volume.

## 2 - Cas d'une poudre comprimée

Nous avons vu que de façon générale la conductivité électrique d'un matériau s'exprime par le produit de la mobilité des porteurs par leur concentration. Dans le cas d'une poudre comprimée on peut considérer que chaque grain est assimilable à un élément de volume  $\delta v$  petit devant la distance entre électrodes. Pour évaluer le nombre de porteurs libres dans un tel élément où il existe une hétérogénéité de la surface par rapport au volume, on sera amené à considérer la conductivité moyenne de chaque grain. C'est d'ailleurs l'hypothèse qui a été retenue dans certains travaux (66). Toutefois, le modèle proposé par ces auteurs suppose qu'il y a une brusque discontinuité entre la surface et le volume et que les grains sont de forme cubique. Le modèle proposé dans ce travail s'applique à des grains de forme sphérique dans lesquels il y a un gradient de concentration en porteurs entre la surface et le volume.

Soit donc un grain de forme sphérique et de rayon  $r$  dans lequel on définit des éléments de volume compris entre des sphères de rayon  $x$  et  $x + dx$  (fig. II-6). Soit  $\sigma_x$  la conductivité électrique d'un tel élément, on peut alors définir

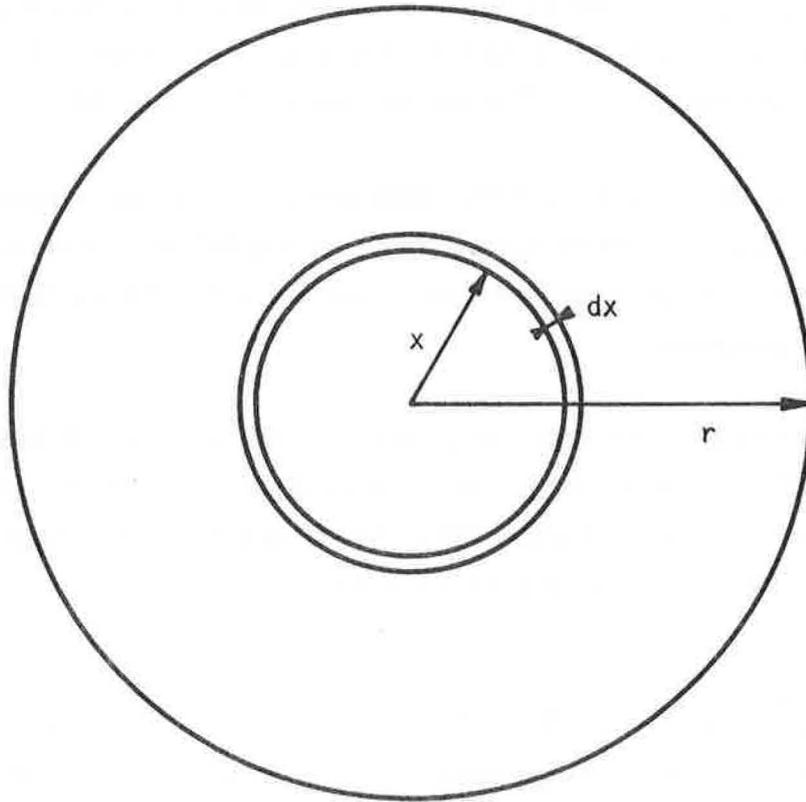


FIGURE II-6

la conductivité électrique moyenne  $\sigma_m$  du grain par :

$$\sigma_m = \frac{\int_0^r \sigma_x \cdot 4\pi x^2 \cdot dx}{\frac{4}{3} \pi r^3}$$

Avec :  $\sigma_x = q \cdot \mu \cdot N_V \exp\left(-\frac{v(x)}{kT}\right)$

En posant  $v = v_0 - \delta v$  avec  $v_0 = E_F - E_V$  dans le volume, l'équation de Poisson en coordonnées sphériques s'écrit :

$$\frac{1}{x^2} \frac{d}{dx} \left( x^2 \frac{d(\delta v)}{dx} \right) = \frac{q^2}{\epsilon} N_V \left| \exp - \frac{v_0 - \delta v}{kT} - \exp - \frac{v_0}{kT} \right|$$

D'où l'expression de  $\sigma_m$  :

$$\sigma_m = \frac{\int_0^r q \cdot \mu \cdot \frac{\epsilon}{q^2} \cdot 4\pi \frac{d}{dx} \left( x^2 \frac{d(\delta v)}{dx} \right) dx + \int_0^r q \cdot \mu \cdot N_V \exp - \frac{v_0}{kT} \cdot 4\pi x^2 dx}{\frac{4}{3} \pi r^3}$$

Soit :  $\sigma_m = q \cdot \frac{3 x \epsilon}{q^2} \cdot \mu \cdot \frac{1}{r} \left( \frac{d(\delta v)}{dx} \right)_{x=r} + \sigma_0$

$\sigma_0$  désignant la conductivité au centre de la sphère. De la même manière que dans le cas du cristal, on peut calculer  $\left( \frac{d(\delta v)}{dx} \right)_{x=r}$  en intégrant l'équation de Poisson.

Dans le cas d'une forte accumulation on obtient le résultat suivant :

$$\sigma_m = \sigma_0 + \frac{3\epsilon}{q} \cdot \mu \cdot \frac{1}{r} \left( \frac{2q^2 \cdot kT}{\epsilon} N_V \cdot \exp - \frac{v_0}{kT} \cdot \exp \frac{\delta v}{kT} \right)^{1/2}$$

Dans l'hypothèse d'un important potentiel de surface, on peut négliger  $\sigma_0$  et on obtient :

$$\sigma_m = \frac{3\sqrt{2\epsilon \cdot kT \cdot N_V} \cdot \mu}{r} \exp - \frac{v_0}{2kT} \exp \frac{1}{2} \left( \frac{\delta v}{kT} \right)_{x=r}$$

soit encore :  $\sigma_m \propto \sqrt{\sigma_{\text{surface}}}$

Un autre résultat important est que la conductivité est inversement proportionnelle à la taille des grains comme l'avait déjà démontré NACHMAN (66).

Nous venons donc de montrer que lorsqu'il existe un gradient de concentration important entre la surface et le volume d'un matériau, la conductivité électrique de celui-ci, qu'il soit sous forme cristalline ou polycristalline représente la racine carrée de la conductivité de surface.

Cette conductivité de surface peut être due à la fois à un gradient de concentration en défauts à la surface mais aussi à un phénomène de type barrière de Schottky au contact entre grains, qui peut être éliminé par des mesures en courant alternatif. C'est ainsi que BOSMAN et CREVECOEUR (31) mettent en évidence une différence entre des mesures en continu et des mesures en alternatif sur des poudres comprimées. Les auteurs pensent pouvoir distinguer la conductivité de surface de la conductivité de volume, mais cette interprétation des résultats ne tient pas compte de la possibilité d'un gradient en défauts lorsque l'équilibre n'est pas atteint dans le volume.

Si les mesures en courant alternatif permettent d'éliminer certains phénomènes de surface, elles peuvent introduire au niveau de la mobilité des électrons un problème de dispersion de la conductivité électrique.

#### B - Influence de la fréquence sur les mesures de conductivité électrique

De façon générale on peut montrer que la relation de dispersion sur la conductivité électrique d'un matériau peut s'écrire (5) :

$$\sigma(\omega) = \frac{\sigma(0)}{1 + (\omega \tau)^2}$$

$\tau$  représente le temps de relaxation qui permet de définir la mobilité des porteurs :

$$\mu = \frac{q \cdot \langle \tau \rangle}{m^*}$$

Cette dispersion sera d'autant plus faible que  $\omega^2 \tau^2$  sera petit devant 1. Les études de la dispersion ont permis d'évaluer  $\tau$  et d'avoir des renseignements sur le mécanisme de conduction. Ainsi OSBURN et VEST (27) qui ont étudié la conductivité électrique de l'oxyde de nickel entre 300°C et 1400°C ont montré qu'il n'existait pas de dispersion pour des fréquences comprises entre 0 et 20 kHz. Au-dessus de 400 K la conductivité est indépendante de la fréquence jusqu'à 24 GHz (58). En dessous de cette température on a pu évaluer la valeur de  $\tau$  qui est de

l'ordre de  $10^{-10}$  seconde (58) (23) donc représentative de porteurs libres. Dans le cas du silicium  $\tau = 10^{-13}$  seconde (5).

Au-dessus de 400 K la conductivité ne dépendant plus de la fréquence, on aura nécessairement un temps de relaxation beaucoup plus petit, donc la mobilité devient plus faible. Des études de conductivité entre 800K et 1673K à une fréquence de  $3,03 \cdot 10^8$  rad/sec ont montré qu'il y avait une dispersion jusqu'à 1423K (67). Le phénomène est attribué à la présence de paires "lacune cationique - trous d'électron", dont l'énergie d'ionisation est d'environ 0,6 ev. La valeur de cette énergie serait compatible avec une absorption dont la fréquence serait du même ordre de grandeur que celle utilisée.

Ces études peuvent être complétées par les travaux de LALEVIC (68) et de FUSCHILLE (69). LALEVIC montre que pour des fréquences de travail inférieures à 1000 Hz, la conductivité est encore influencée par la présence de barrière de Schottky.

On peut ainsi conclure que nos conditions de travail à 1592 Hz nous permettent à la fois d'éviter des phénomènes du type barrière de Schottky aux joints de grains, ainsi que les phénomènes de dispersion observés dans le domaine des hautes fréquences.

Le choix de la température de travail de 740°C qui se situe dans l'intervalle  $0,25 T_f$  et  $0,5 T_f$  nous permet aussi de penser que les phénomènes de mise en équilibre entre la phase gazeuse et le solide se traduiront par un gradient de concentration en lacunes cationiques dans la phase solide et que ces effets seront réversibles.

Le dernier paragraphe est consacré à la description du montage expérimental.

## V - DESCRIPTION DE L'APPAREILLAGE

Le réacteur est constitué par un tube en quartz relié à un ensemble de vide. L'enceinte est munie de passages électriques étanches et d'une entrée de gaz.

Un four vertical commandé par un programmateur régulateur de température permet de chauffer le réacteur jusqu'à 950°C.

Deux microsoudures permettent de relier électriquement et mécaniquement les fils de platine de l'échantillon à deux tiges en acier inoxydable. Cet ensemble est suspendu verticalement dans le tube en quartz. Le montage est schématisé sur la figure (II-7).

En ce qui concerne le système de pompage, il comprend une pompe turbomoléculaire associée à une pompe primaire à palettes. Cet ensemble permet d'atteindre rapidement un vide propre de  $10^{-6}$  mm de Hg. On peut brièvement rappeler le principe de fonctionnement d'une pompe turbomoléculaire. C'est une pompe entièrement mécanique comprenant un rotor et un stator et qui permet d'atteindre de très bons "vides" sans utiliser de pièges à froid ni de collecteurs d'huile. Les molécules en subissant des collisions avec les disques du rotor sont entraînées dans une même direction. Le rendement optimal est obtenu lorsqu'il n'y a pas trop de chocs entre les molécules, ce qui explique la nécessité d'adjoindre une pompe primaire pour se placer dans le domaine moléculaire.

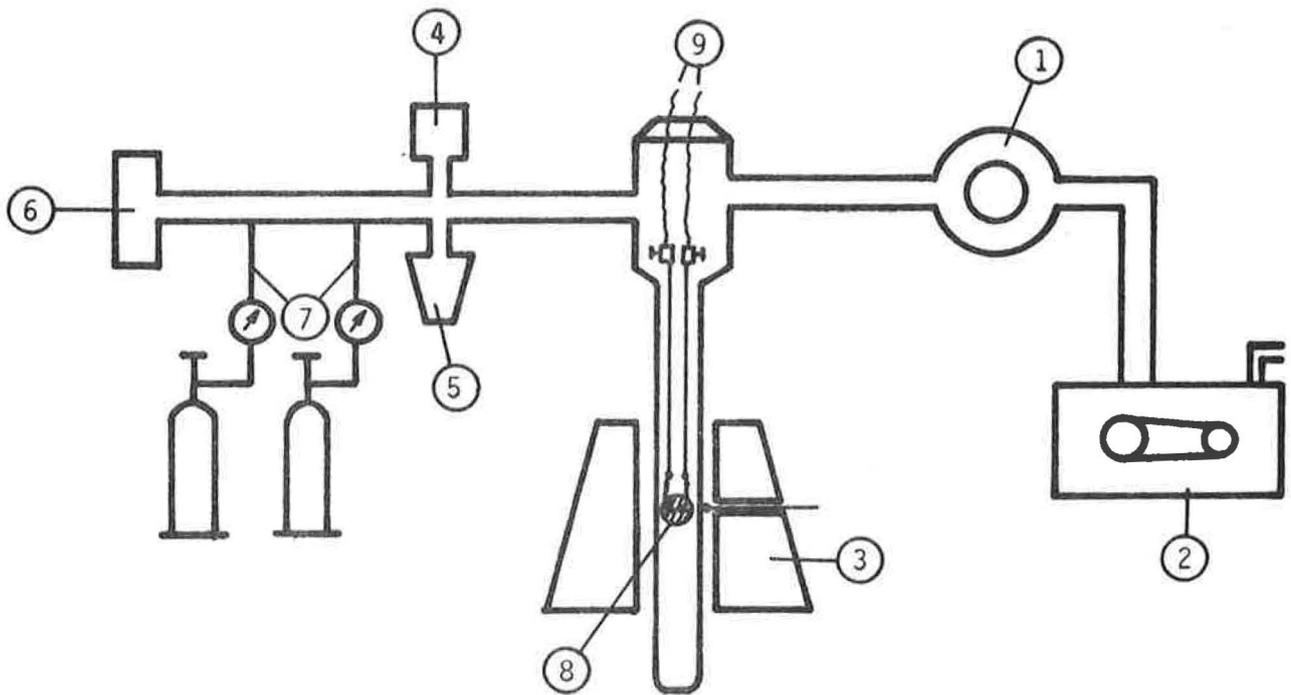
Le contrôle de la pression totale dans le réacteur est assuré par un ensemble comprenant trois jauges :

- Une jauge à membrane pour des pressions comprises entre 2 Torr et 250 Torr, une jauge Pirani allant de  $10^{-3}$  Torr à 10 Torr et enfin une jauge à ionisation couvrant le domaine  $10^{-3}$  -  $10^{-6}$  Torr.

Les introductions de gaz se font par l'intermédiaire d'une microfuite Balzers du type VFH 005.

La photographie II-8 de la page 33 représente l'ensemble de l'appareillage.

Ce chapitre a permis de mettre en évidence les nombreux problèmes qui se posent pour la mesure de la conductivité électrique d'un matériau et de justifier le choix de la méthode de travail : nous avons vu que la fréquence de travail de 1592 Hz semblait bien adaptée au matériau pour éviter les phénomènes de dispersion et que la mesure de G sur une poudre comprimée avait la même signification physique que celle mesurée sur un monocristal dans l'hypothèse d'un gradient de concentration en porteurs de charge entre la surface et le volume. On notera que la similitude des résultats obtenus dans les deux cas, c'est-à-dire la proportionnalité entre la conductance G mesurée et la racine carrée de la conductivité de surface peut laisser penser que quelle que soit la forme des échantillons, les calculs conduiraient aux mêmes conclusions.



- ① pompe turbomoléculaire
- ② pompe à palettes
- ③ four 1000°C
- ④ jauge Pirani
- ⑤ jauge à ionisation
- ⑥ manomètre à membrane
- ⑦ entrées de gaz
- ⑧ échantillon
- ⑨ passages électriques étanches

FIGURE II-7 - Schéma du dispositif de mesure de conductivité électrique.



ETUDE DE LA CONDUCTANCE ELECTRIQUE DE L'OXYDE DE NICKEL  
EN FONCTION DE LA PRESSION D'OXYGENE ET DE LA TEMPERATURE

---

Ce troisième chapitre est consacré à l'exposé des résultats expérimentaux concernant la conductance électrique de l'oxyde de nickel. Il comportera deux parties :

Dans une première partie nous étudierons l'influence de la pression d'oxygène à température constante. Dans une seconde partie nous présenterons les lois de variation de la conductivité électrique avec la température.

I - INFLUENCE DE LA PRESSION D'OXYGENE SUR LA CONDUCTIVITE ELECTRIQUE DE NiO  
(70) (71) (72)

Etant donnés les résultats expérimentaux obtenus, nous allons distinguer les expériences réalisées à des pressions d'oxygène comprises entre  $10^{-4}$  atm et 1 atm de celles réalisées pour des pressions inférieures à  $10^{-4}$  atm.

A - Etude de la conductance électrique pour  $10^{-4} < P_{O_2} < 1$  atm

A 740°C la conductance électrique de l'oxyde de nickel a été mesurée de façon continue sous différentes pressions d'oxygène. De façon générale, l'échantillon est initialement dégazé sous un vide de  $10^{-6}$  torr pendant plusieurs heures. Une introduction d'oxygène provoque alors une brusque augmentation de la conductance de l'échantillon qui tend rapidement vers une valeur relativement stable dans le temps. Pour pouvoir étudier les lois de pression, des expériences ont été réalisées de deux façons différentes : soit l'échantillon est remis sous vide entre chaque introduction de gaz, soit on procède à des injections successives de gaz, ce qui correspond à une augmentation de la pression totale d'oxygène dans le réacteur.

La figure III-1 illustre quelques-uns des résultats obtenus en opérant une désorption entre chaque introduction de gaz. On constate la très bonne stabilité du signal durant les quinze premières minutes. Nous verrons lors de l'étude aux basses pressions qu'une augmentation du temps d'observation ne modifie que très peu la nature des résultats.

Le logarithme de la valeur de la conductance relevée sur chaque palier a été porté en fonction du logarithme de la pression d'oxygène sur la figure III-2. Quel que soit le mode opératoire adopté on retrouve sensiblement les mêmes résultats à savoir une relation linéaire entre  $\text{Log } G$  et  $\text{Log } P_{O_2}$  de pente  $\frac{1}{n}$  voisine de  $\frac{1}{28}$ , soit :

$$G = \alpha P_{O_2}^{1/28}$$

Si l'on reprend ces expériences à  $950^\circ\text{C}$ , cette température correspondant aux limites techniques de l'installation, on obtient la même dépendance linéaire de  $\text{Log } G$  en fonction de  $\text{Log } P_{O_2}$  mais avec une pente égale à  $\frac{1}{6,5}$ . Les résultats sont reportés sur la figure III-3.

Cette dernière valeur est compatible avec la plupart des résultats publiés. Nous avons vu dans le premier chapitre qu'il est possible d'interpréter un tel résultat si l'on fait l'hypothèse que la conductivité de l'oxyde est directement reliée à la concentration en porteurs libérés par l'ionisation des lacunes de nickel, l'équilibre thermodynamique entre le gaz et le solide étant supposé réalisé. La valeur de  $n$  peut alors varier entre 4 et 6 suivant l'ionisation simple ou double de la lacune.

En ce qui concerne la valeur de  $n = 28$  obtenue à plus basse température, le modèle est inapplicable. Pour tenter d'expliquer la valeur anormalement élevée de  $n$ , plusieurs hypothèses peuvent être envisagées.

On peut tout d'abord considérer que travaillant à une température relativement basse, nous sommes dans un domaine de température où les équilibres entre la surface et le volume ne sont pas réalisés. Dans ces conditions et si l'on tient compte des résultats développés dans le chapitre II, c'est-à-dire du fait que la conductance mesurée est proportionnelle à la racine carrée de la conductance de surface, on constate que les lois en  $P_{O_2}^{1/4}$  et  $P_{O_2}^{1/6}$  relatives à l'ionisation des

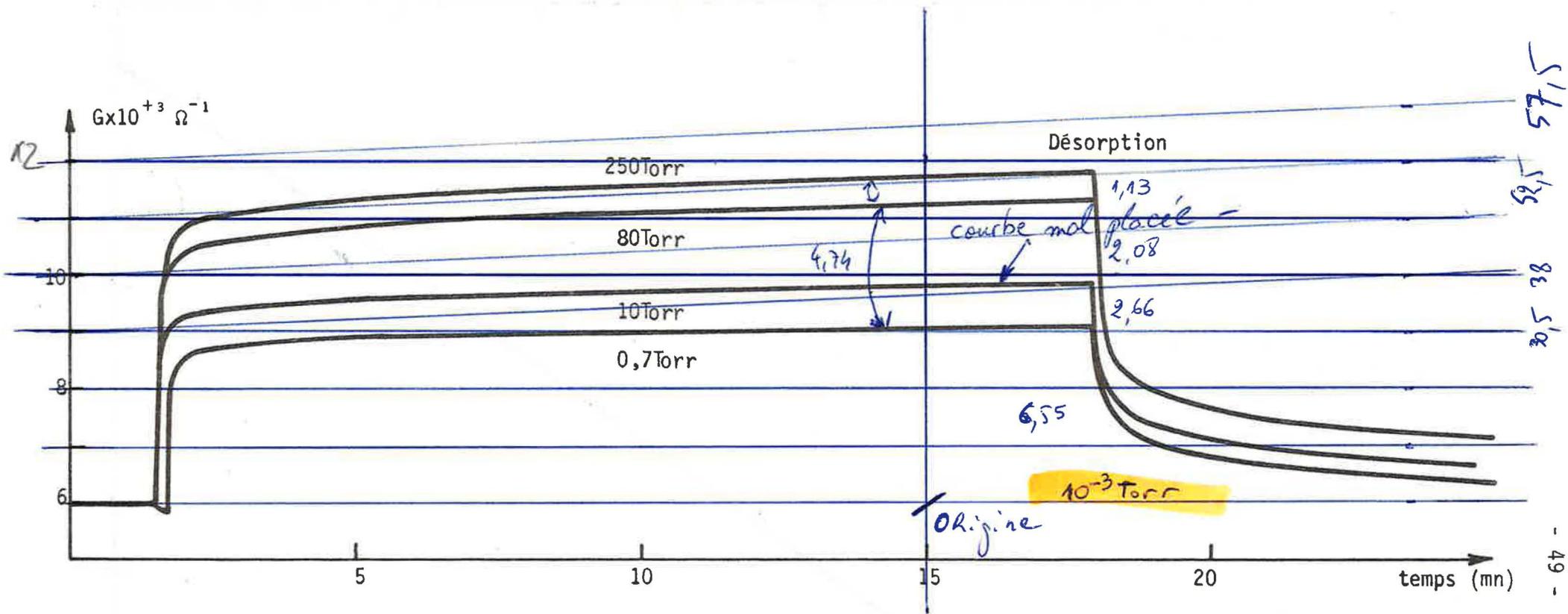
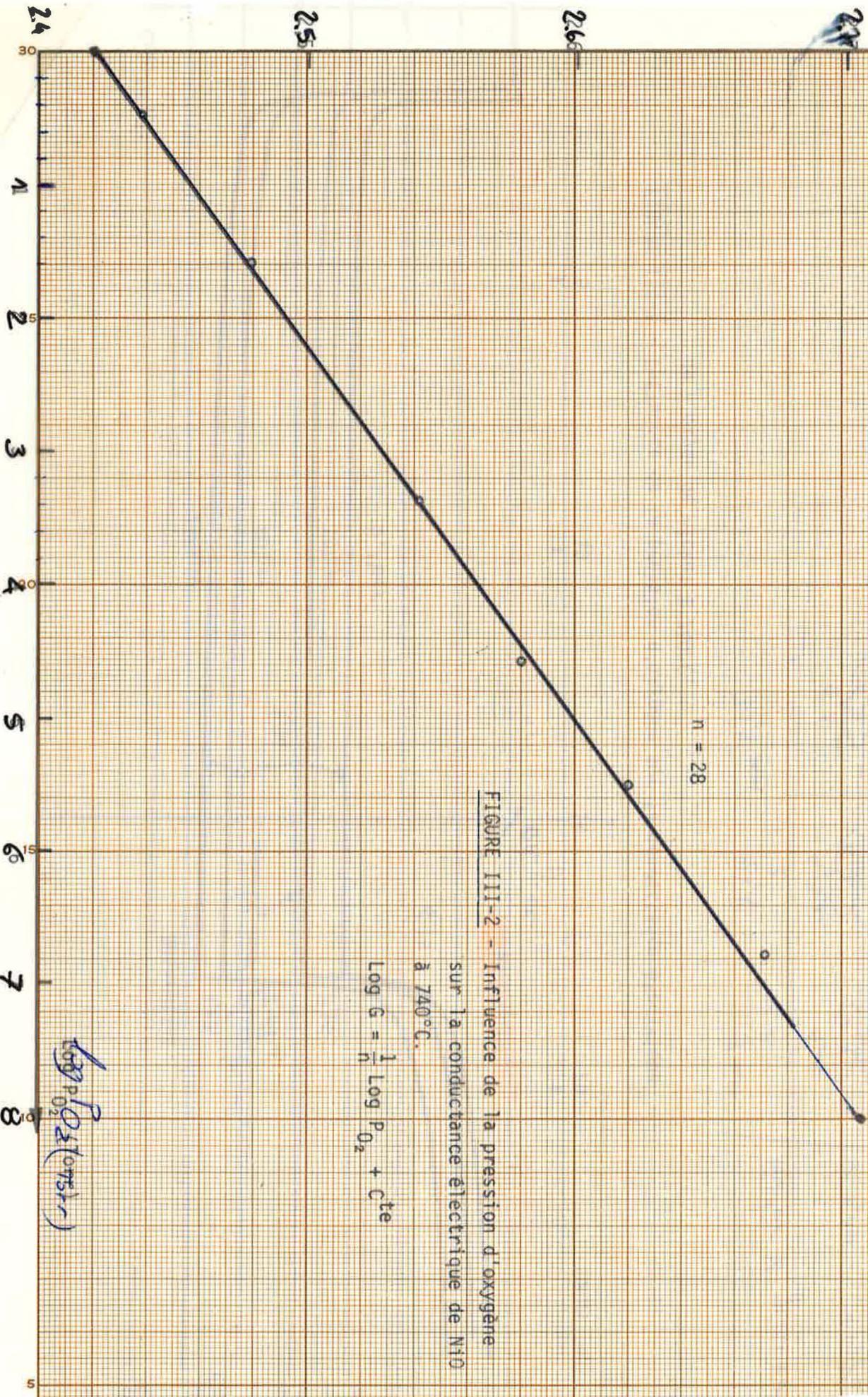


FIGURE III-1 - Influence de la pression d'oxygène sur la conductance électrique de l'oxyde de nickel à 740°C.

30,5 mm x 2	21,5 x 2	5 mm x 2	Facteur X grossier. x 1,10 +10% calcul.
6,1 μ	4,3 μ	1 μ	
6,7	4,7	1,1	
6,5	4,7	1,1	

$\log G \times 10^5 \text{ (}\Omega^{-1}\text{)}$



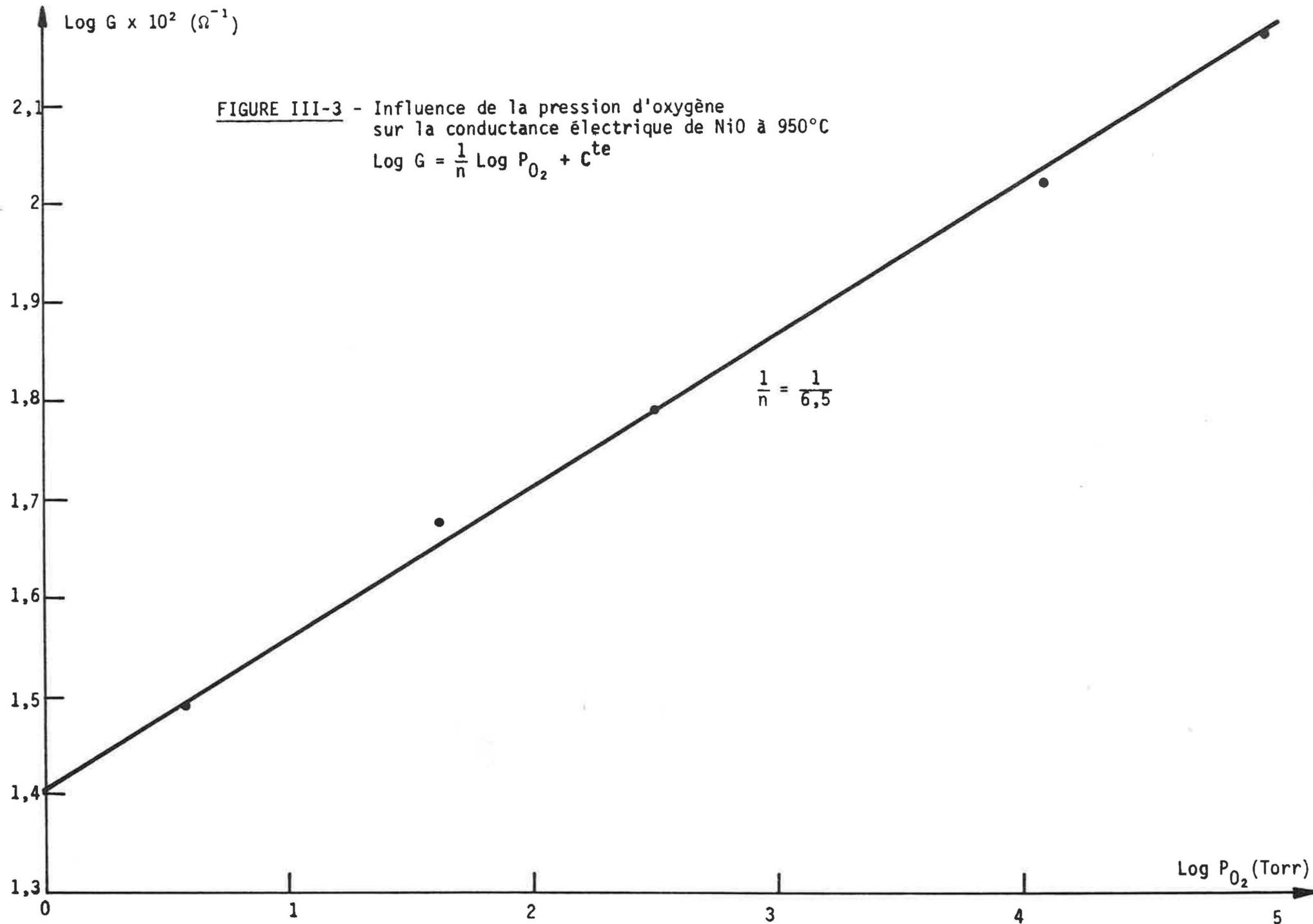
n = 28

FIGURE III-2 - Influence de la pression d'oxygène

sur la conductance électrique de NiO  
à 740°C.

$$\log G = \frac{1}{n} \log P_{O_2} + Cte$$

$\log P_{O_2} \text{ (atm)}$





lacunes se traduiraient pour la conductance mesurée par des lois en  $P_{O_2}^{1/8}$  et  $P_{O_2}^{1/12}$ . Les valeurs ainsi obtenues étant encore en désaccord avec les résultats expérimentaux, cette interprétation ne peut être retenue. Il est alors nécessaire de considérer l'influence des impuretés sur les lois de variation de la conductivité. Lorsque des éléments métalliques de valence inférieure ou supérieure à celle du nickel peuvent se substituer à des ions nickel du réseau, la condition d'électroneutralité est modifiée et nous allons voir quelles en sont les répercussions sur les lois de pression en nous plaçant dans les différents cas.

B - Influence des impuretés sur les lois de variation de la conductivité avec la pression d'oxygène

NiO étant un oxyde déficitaire en cations, la plupart des auteurs s'accordent pour placer les impuretés métalliques en substitution. Nous traiterons le cas des cations monovalents et trivalents, les cations divalents n'offrant qu'un intérêt limité puisqu'ils ne modifient que très peu la conductivité (73). Dans la conclusion de ce paragraphe nous envisagerons enfin le cas d'impuretés en position interstitielle.

1 - Impuretés métalliques monovalentes

Dans l'hypothèse de lacunes simplement ionisées, l'équation d'électroneutralité s'écrira :

$$p = |<h^+>_{2+}^-| + |<M^+>_{2+}^-| \quad (\text{III-1})$$

$p$  désignant la concentration en trous d'électron et  $|<h^+>_{2+}^-|$  et  $|<M^+>_{2+}^-|$  désignant respectivement les concentrations en lacunes et en impuretés métalliques.

Nous avons vu au chapitre I que la concentration en trous était reliée à la concentration en lacunes :

$$p \times |<h^+>_{2+}^-| = K_1 K_2 \sqrt{P_{O_2}} \quad (\text{III-2})$$

Le système d'équations (III-1) et (III-2) conduit à l'équation du second degré :

$$p^2 - p \times |<M^+>_{2+}^-| - K_1 K_2 \sqrt{P_{O_2}} = 0$$

On trouve une solution positive de la forme :

$$p = \frac{|\langle M^+ \rangle_{2+}^-| + (|\langle M^+ \rangle_{2+}^-|^2 + 4 K_1 K_2 \sqrt{P_{O_2}})^{1/2}}{2}$$

Dans le cas d'une forte concentration en impuretés, on constate que la concentration en porteurs est indépendante de la pression d'oxygène :

$$|\langle M^+ \rangle_{2+}^-| \gg 4 K_1 K_2 \sqrt{P_{O_2}} \text{ d'où } p = |\langle M^+ \rangle_{2+}^-| = \text{cte.}$$

Dans l'hypothèse de lacunes doublement ionisées, l'équation de neutralité s'écrit :

$$p = 2|\langle \text{ } \rangle_{2+}^{2-}| + |\langle M^+ \rangle_{2+}^-|$$

La concentration en trous d'électrons sera reliée à la concentration en lacunes cationiques par :

$$p^2 \times |\langle \text{ } \rangle_{2+}^{2-}| = K_1 K_2 K_3 \sqrt{P_{O_2}}$$

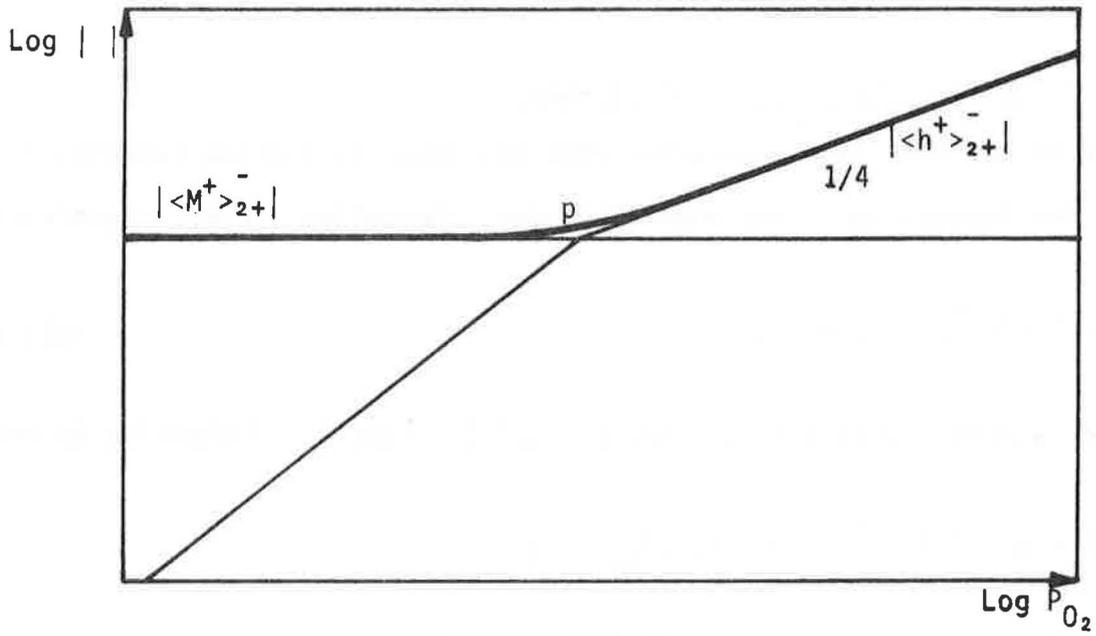
On est alors ramené à une équation du troisième degré en p :

$$p^3 - p^2 \times |\langle M^+ \rangle_{2+}^-| - 2 K_1 K_2 K_3 \sqrt{P_{O_2}} = 0$$

Toujours dans le cas d'une forte concentration en impuretés, on constate que la concentration en porteurs est indépendante de la pression d'oxygène :

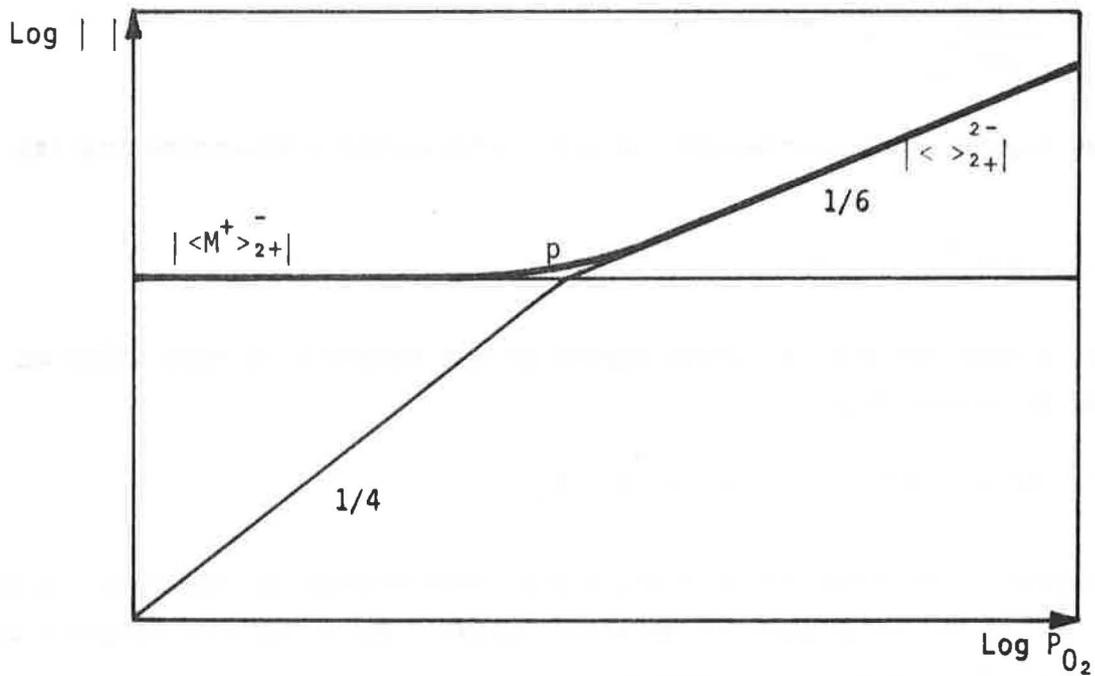
$$p = |\langle M^+ \rangle_{2+}^-|$$

On peut résumer ces résultats à l'aide des diagrammes des figures (III-4) et (III-5) sur lesquels on a porté le logarithme des concentrations en fonction du logarithme de la pression d'oxygène. On constate que dans le domaine des basses pressions la concentration en trous p est constante alors que dans le domaine des fortes pressions elle suit une loi de la forme  $p \propto P_{O_2}^{1/4}$  ou  $p \propto P_{O_2}^{1/6}$  suivant que les lacunes sont simplement ou doublement ionisées.



**FIGURE III-4**

Variation de la concentration en défauts en fonction de la pression d'oxygène dans l'hypothèse où  $|<h^+>_{2+}^-| \gg |<M^+>_{2+}^-|$



**FIGURE III-5**

Variation de la concentration en défauts en fonction de la pression d'oxygène dans l'hypothèse où  $|< >_{2+}^{2-}| \gg |<h^+>_{2+}^-|$

2 - Impuretés métalliques trivalentes

Là encore nous nous placerons dans les deux cas limites suivants :

a) les lacunes sont simplement ionisées, l'équation d'électroneutralité s'écrit :

$$p + |<M^{3+}>_{2+}^+| = |<h^+>_{2+}^-| \quad (\text{III-3})$$

Le système d'équations (III-2) et (III-3) conduit à l'équation du second degré :

$$p^2 + p \times |<M^{3+}>_{2+}^+| - K_1 K_2 \sqrt{P_{O_2}} = 0$$

On trouve une solution positive de la forme :

$$p = \frac{- |<M^{3+}>_{2+}^+| + (|<M^{3+}>_{2+}^+|^2 + 4 K_1 K_2 \sqrt{P_{O_2}})^{1/2}}{2}$$

Si le taux d'impuretés est relativement élevé, on obtient :

$$p = \frac{K_1 K_2}{|<M^{3+}>_{2+}^+|} \times P_{O_2}^{1/2}$$

b) les lacunes sont doublement ionisées, l'équation d'électroneutralité s'écrit :

$$p + |<M^{3+}>_{2+}^+| = 2 |< >_{2+}^{2-}|$$

De la même manière que précédemment on est ramené à la résolution de l'équation du troisième degré :

$$p^3 + p^2 \times |<M^{3+}>_{2+}^+| - 2 K_1 K_2 K_3 \sqrt{P_{O_2}} = 0$$

Toujours dans l'hypothèse d'une forte concentration en impuretés, c'est-à-dire :  $|<M^{3+}>_{2+}^+| \gg p$ , on obtient la relation suivante entre la concentration en trous d'électron et la pression d'oxygène :

$$p = \frac{2 K_1 K_2 K_3}{|<M^{3+}>_{2+}^+|} \times P_{O_2}^{1/2}$$

L'ensemble de ces résultats est résumé à l'aide des diagrammes des figures (III-6) et (III-7).

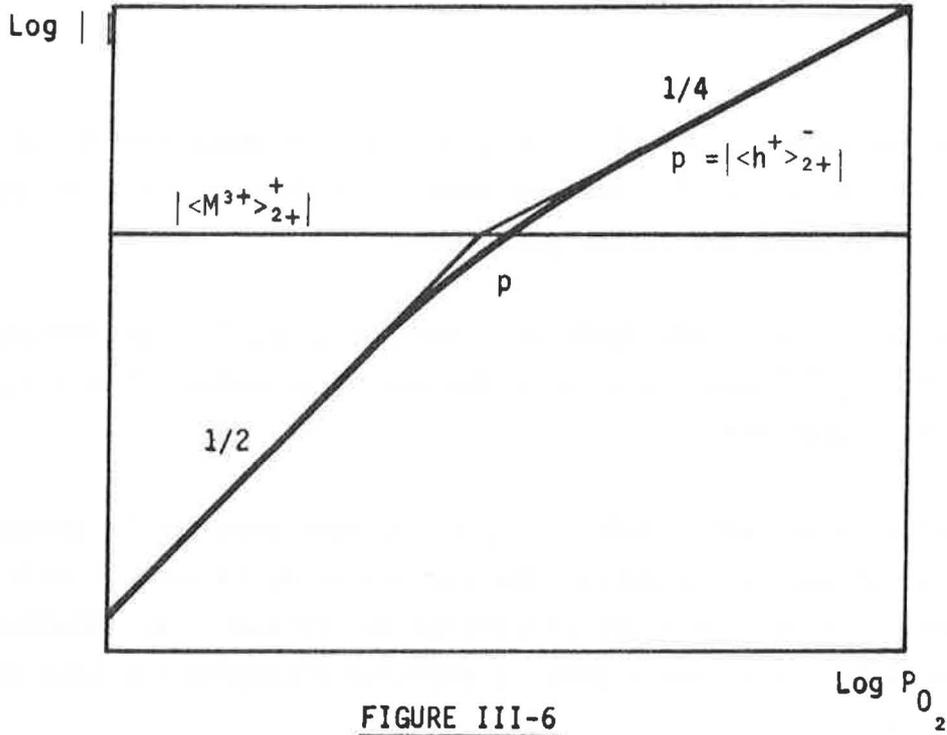


FIGURE III-6

Variation de la concentration en défauts en fonction de la pression d'oxygène dans l'hypothèse où  $|\langle h^+ \rangle_{2+}^-| \gg |\langle \text{?}^- \rangle_{2+}|$

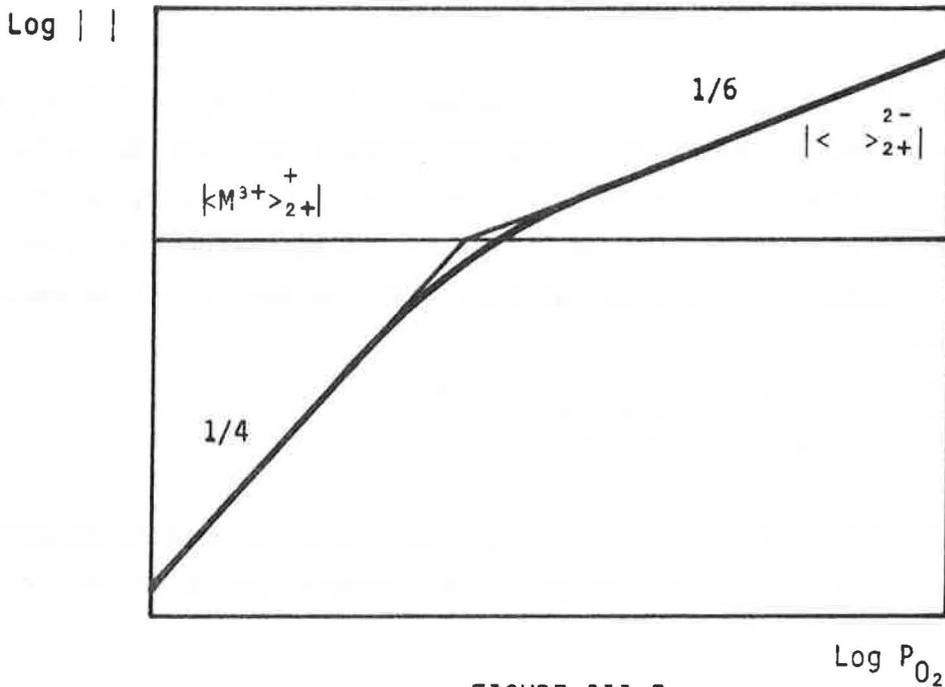


FIGURE III-7

Variation de la concentration en défauts en fonction de la pression d'oxygène dans l'hypothèse où  $|\langle \text{?}^- \rangle_{2+}| \gg |\langle h^+ \rangle_{2+}^-|$

Lorsque les lacunes sont simplement ionisées la concentration en trou  $p$  suit une loi de la forme  $p \propto P_{O_2}^{1/2}$  dans le domaine des basses pressions et  $p \propto P_{O_2}^{1/4}$  dans le domaine des fortes pressions.

Lorsque les lacunes sont doublement ionisées, les lois de variation de  $p$  sont de la forme  $p \propto P_{O_2}^{1/4}$  dans le domaine des basses pressions et  $p \propto P_{O_2}^{1/6}$  dans le domaine des fortes pressions.

En conclusion de cette étude nous pouvons donc dire que la présence d'impuretés trivalentes ne peut qu'augmenter les variations de la conductivité avec la pression d'oxygène. En effet, pour une concentration croissante en impuretés, les lois de variation de la conductivité avec la pression d'oxygène évoluent entre :

$$\sigma \propto P_{O_2}^{1/4} \quad \text{et} \quad \sigma \propto P_{O_2}^{1/2}$$

ou 
$$\sigma \propto P_{O_2}^{1/6} \quad \text{et} \quad \sigma \propto P_{O_2}^{1/4}$$

suivant le degré d'ionisation des lacunes.

En revanche la présence d'impuretés monovalentes diminue l'influence de la pression d'oxygène sans cependant permettre d'expliquer des lois de la forme  $\sigma \propto P_{O_2}^{1/n}$ . En effet si l'on se réfère à des études sur la conduction cationique dans l'oxyde de nickel (74), en dessous de 950°C les défauts prédominants sont des lacunes simplement ionisées. Or, dans ce cas nous avons vu que la loi de variation de  $p$  avec  $P_{O_2}$  s'écrit :

$$p = \frac{|\langle M^+ \rangle_{2+}^-| + (|\langle M^+ \rangle_{2+}^-|^2 + 4 K \sqrt{P_{O_2}})^{1/2}}{2}$$

D'autre part il paraît peu probable que dans tout le domaine de pression, la concentration en lacunes reste du même ordre de grandeur que la concentration en impuretés.

Enfin on peut envisager la présence d'impuretés de valence quelconque en position interstitielle. L'équation d'électroneutralité s'écrit alors suivant le degré d'ionisation des lacunes :

$$p + n |(M^{n+})_o^{n+}| = |\langle h^+ \rangle_{2+}^-|$$

ou bien :  $p + n |(M^{n+})_O^{n+}| = 2 |< \begin{matrix} 2- \\ >2+ \end{matrix}|$

$(M^{n+})_O^{n+}$  désigne une impureté métallique de valence  $n$  en position interstitielle.

On constate que, quelle que soit la valeur de  $n$ , on est ramené aux mêmes conclusions que dans le cas d'impuretés trivalentes en substitution et que donc cela ne peut pas expliquer les lois de variation de la conductance avec  $P_{O_2}$ .

Ne pouvant s'interpréter simplement par des modèles thermodynamiques, la valeur élevée de  $n$  constitue un résultat original. A cela il faut ajouter certaines observations concernant la stabilité de la conductance électrique des échantillons. Si l'on travaille à des pressions d'oxygène inférieures à 1 Torr, on constate en effet que la conductance électrique n'atteint plus une valeur stable dans le temps mais qu'elle décroît régulièrement. Par ailleurs, cette instabilité est d'autant plus marquée que le temps de désorption est plus long. Ce résultat est illustré par la figure (III-8) pour une pression de 0,1 Torr. L'étude de la conductance à plus basse pression d'oxygène va permettre de mieux comprendre la nature de ces phénomènes.

*C - Etude de la conductance de NiO pour  $P_{O_2} < 10^{-4}$  atm*

---

A 740°C l'échantillon est dégazé sous un vide de  $10^{-6}$  Torr. Une étude de longue durée a permis d'observer une décroissance de  $G$  vers une valeur stable  $G_0$ . Le temps nécessaire pour atteindre cette valeur peut être variable d'une expérience à l'autre mais reste de l'ordre de un à deux jours. La valeur de  $G_0$  étant atteinte on isole le réacteur du système de pompage à l'aide d'une vanne à tiroir VAT. La pression se stabilise alors à une valeur d'environ  $10^{-4}$  Torr et le signal électrique reste stable (ce qui nécessite une très bonne étanchéité de l'appareillage). On introduit alors à l'aide d'une microfuite de très faibles doses d'oxygène. Pour des introductions d'oxygène correspondant à des pressions inférieures à 0,1 Torr, on constate que la conductance électrique de l'échantillon augmente très rapidement, passe par un maximum, puis décroît jusqu'à la valeur initiale  $G_0$ . Comme on peut l'observer sur la figure (III-9) ce retour à la valeur  $G_0$  se fait en cinq minutes pour une pression de 0,06 Torr et en vingt minutes pour une pression de 0,08 Torr. Il est à noter que l'on peut reproduire ces expériences sans nécessairement soumettre l'échantillon à une désorption à  $10^{-6}$  Torr. C'est ainsi que les courbes a et b

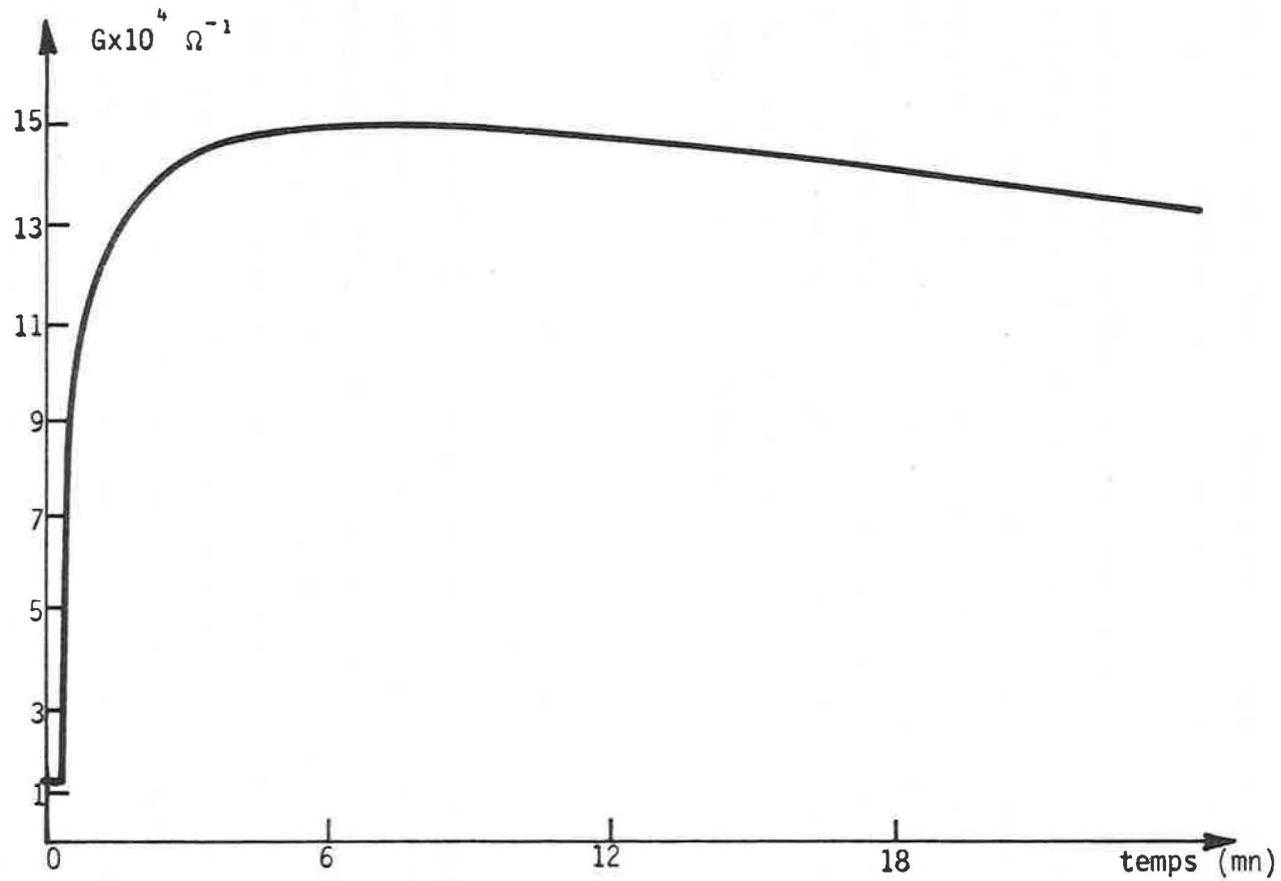
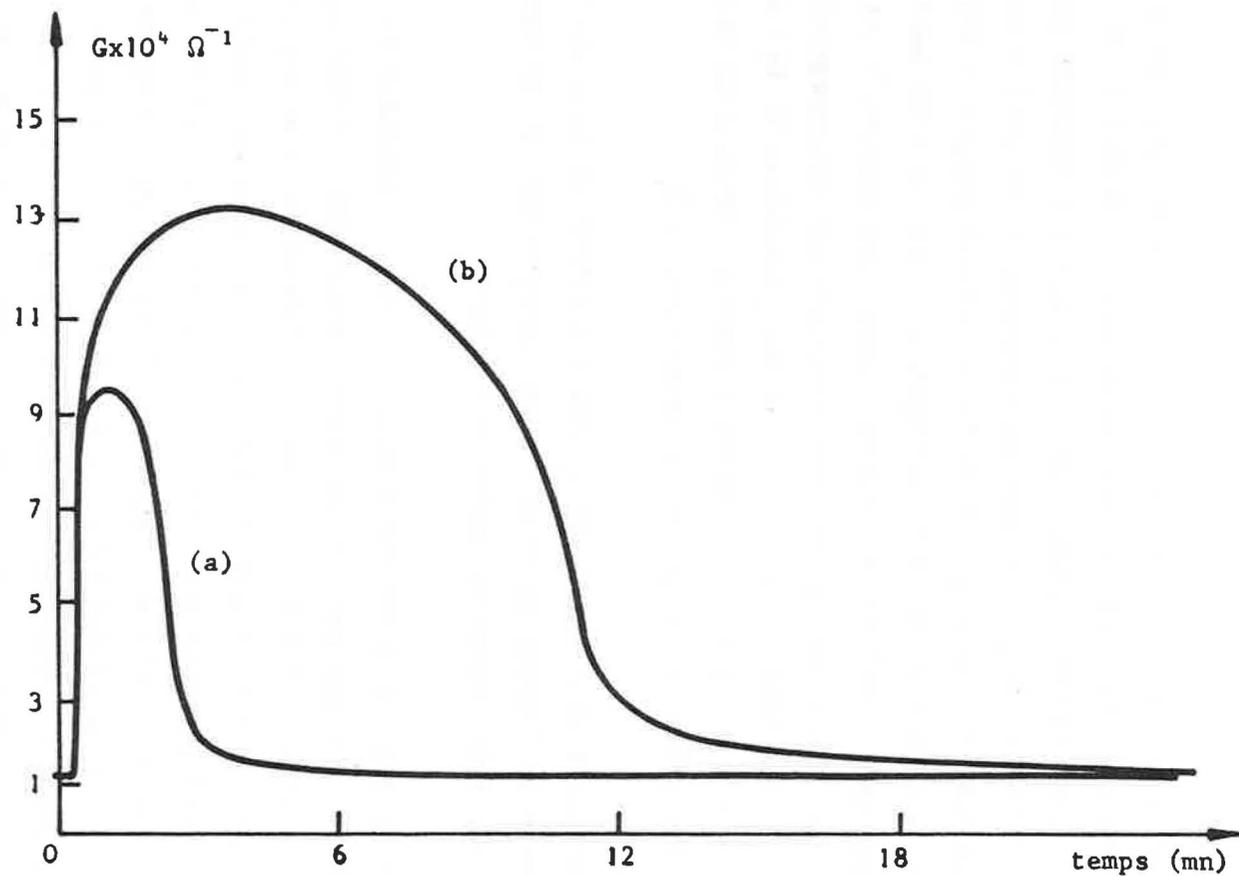


FIGURE III-8 - Variation de la conductivité électrique en fonction du temps à 740°C sous une pression d'oxygène  $P_{O_2} = 0,1$  Torr.



**FIGURE III-9**

Variation de la conductivité électrique en fonction du temps  
à 740°C sous différentes pressions d'oxygène.

a)  $P_{O_2} = 0,06$  Torr    b)  $P_{O_2} = 0,08$  Torr

de la figure III-9 ont pu être relevées à partir de deux injections successives d'oxygène. Il est remarquable de pouvoir observer que l'on obtient la même valeur  $G_0$  de la conductance sous  $10^{-4}$  Torr, sous 0,06 Torr et sous 0,08 Torr et que seul le temps nécessaire au retour à la valeur  $G_0$  est fonction de la pression d'oxygène. Tout au long de ces expériences la valeur de la pression délivrée par la jauge Pirani a pu être enregistrée et on constate qu'après chaque introduction d'oxygène, la pression diminue dans le réacteur jusqu'à ce que  $G$  retrouve la valeur  $G_0$ , ce qui implique une consommation d'oxygène du même ordre de grandeur que les doses introduites.

De telles variations de la conductivité électrique en fonction du temps et dans le domaine des basses pressions ont été observées par GLEMZA et KOKES (75) sur de l'oxyde de zinc. Des courbes analogues ont également été obtenues par J. NOWOTNY et al. (76-77-78-79) par des mesures de variation du travail d'extraction de l'oxyde de nickel en fonction du temps et de la pression d'oxygène à 400°C. Certains de ces résultats sont reportés sur la figure (III-10) et l'on peut constater la parfaite analogie dans l'allure des courbes. Comme ces auteurs l'ont suggéré, on peut penser que les variations de la pression d'oxygène qui accompagnent celles de la conductivité électrique sont à l'origine d'un tel phénomène. Si tel était le cas, la pression d'oxygène dans le réacteur devrait diminuer jusqu'à sa valeur initiale pour pouvoir justifier le retour de la conductance à  $G_0$ .

Le temps nécessaire pour retrouver  $G_0$  étant fonction de la pression d'oxygène, la conductance de l'oxyde de nickel a été enregistrée sur de longues durées et à des pressions supérieures ou égales à 0,1 Torr.

Une première expérience a été faite sous 0,3 Torr. L'introduction de gaz provoque une augmentation de  $G$  qui atteint une valeur apparemment stable  $G_1$ . En fait, comme l'indique la figure (III-11)  $G$  décroît lentement et ce n'est qu'au bout de 44 heures que  $G$  décroît brusquement pour retrouver la valeur initiale  $G_0$ . Une seconde expérience réalisée pour une pression d'oxygène de 1,3 Torr a permis de montrer qu'il était alors nécessaire d'attendre 210 heures pour observer la brusque diminution de  $G$  vers sa valeur initiale  $G_0$  (fig. III-12). Si on introduit alors une quantité d'oxygène correspondant à une pression de 4 Torr,  $G$  croît toujours rapidement vers une valeur stable  $G_1$  mais le temps nécessaire pour retrouver la valeur initiale  $G_0$  ayant été estimé trop long, l'expérience a été arrêtée (fig. III-13).

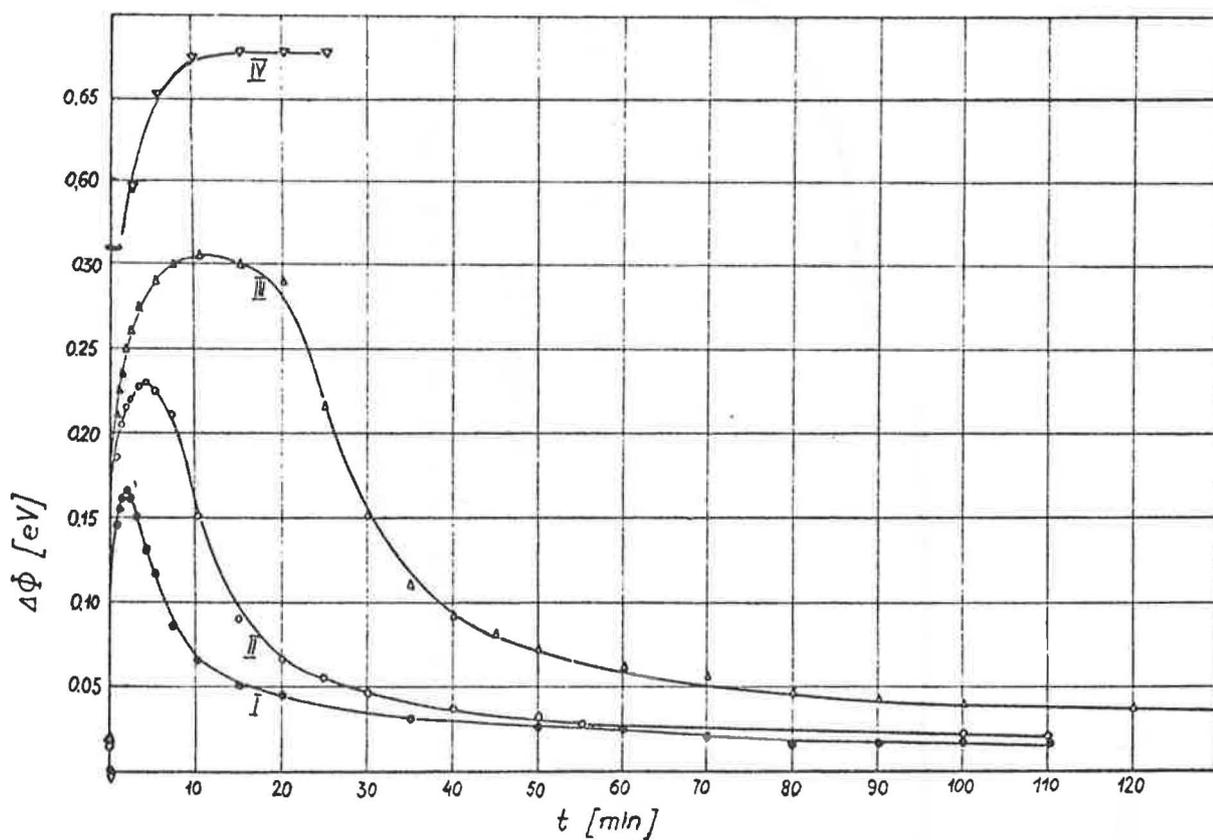


FIGURE III-10 - Variation du travail d'extraction de NiO pur à 400°C en fonction du temps d'après J. DEREN et J. NOWOTNY (76).

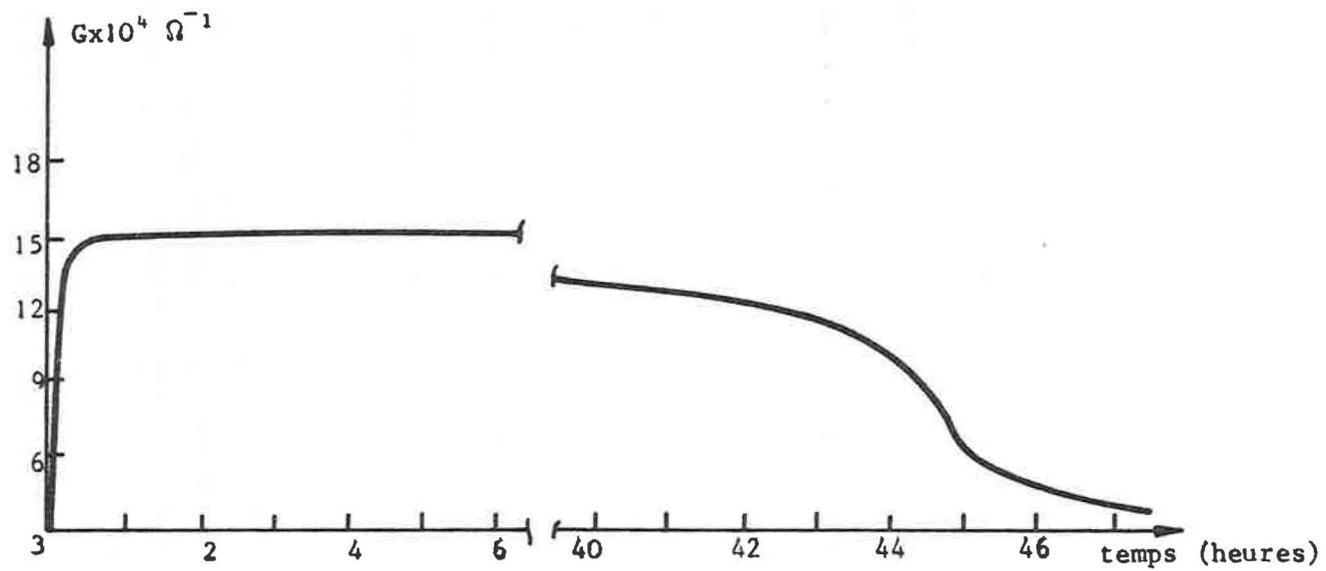


FIGURE III-11

Variation de la conductivité électrique de NiO à 740°C  
sous 0,3 Torr d'oxygène.

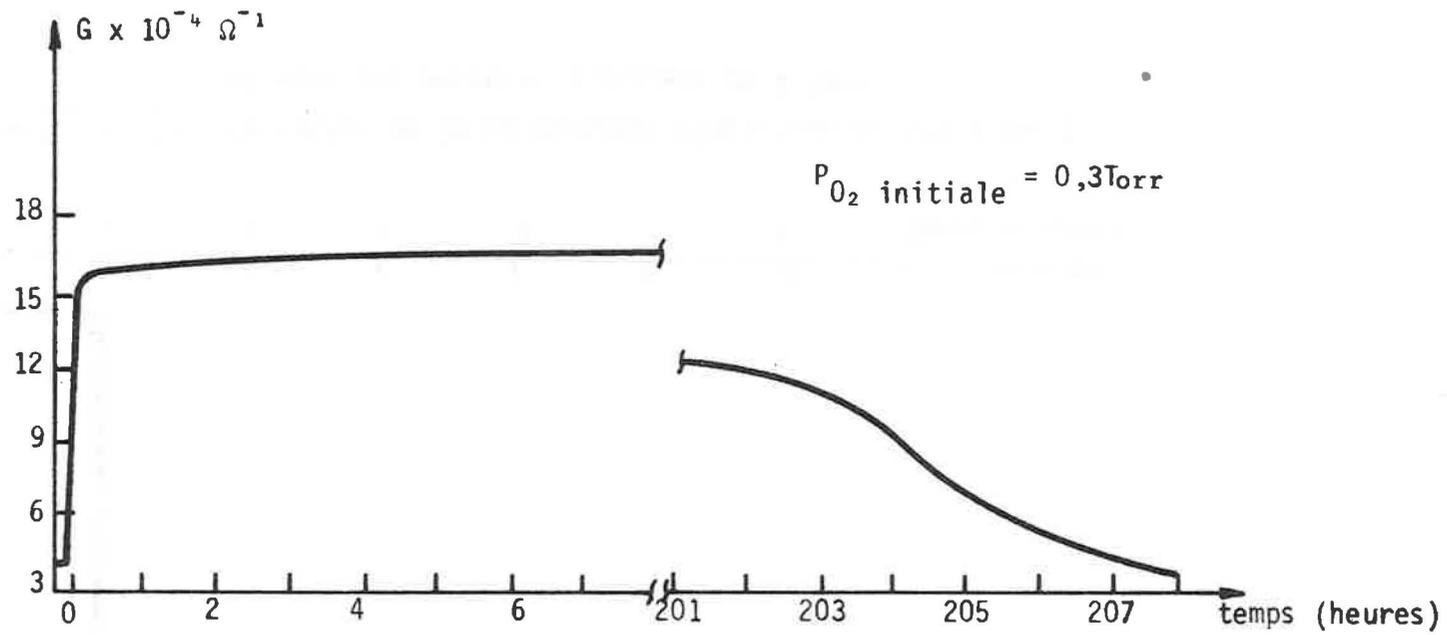


FIGURE III-12

Variation de la conductance électrique  
de NiO à 740°C sous 1,3 Torr d'oxygène

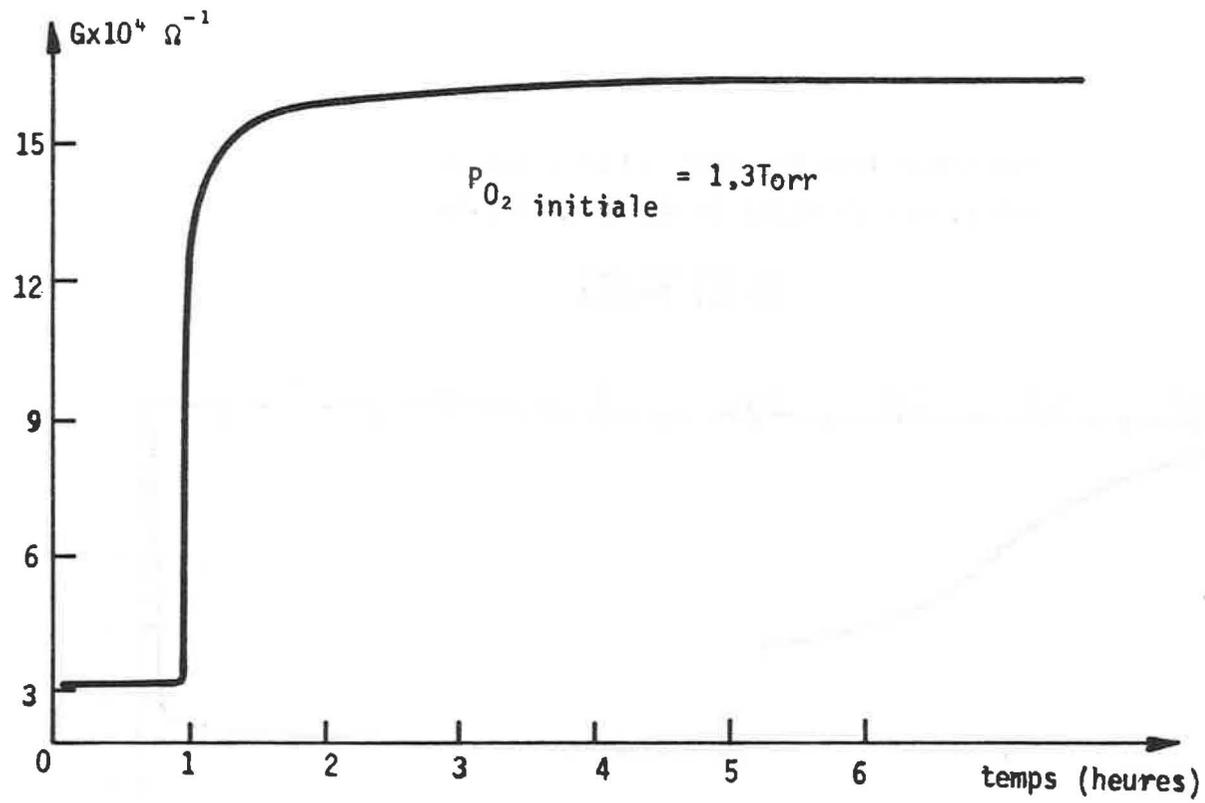


FIGURE III-13 - Variation de la conductance électrique de NiO à 740°C et sous une pression d'oxygène de 4 Torr.

La conclusion que l'on semble pouvoir tirer de ces résultats est que, quelle que soit la pression d'oxygène, la conductance  $G$  de NiO croît au moment de l'introduction de l'oxygène, atteint une valeur maximum qui est une fonction croissante de la pression. Le temps pendant lequel la conductance conserve cette valeur augmente considérablement avec la pression d'oxygène. Lorsque  $P_{O_2}$  est supérieure à quelques Torr on peut penser que le temps nécessaire pour retrouver  $G_0$  peut être de l'ordre de plusieurs jours, du mois ou même d'une année. Ce résultat pose le problème de l'évolution des propriétés physico-chimiques d'un matériau avec le temps, c'est-à-dire de son "vieillissement".

Pour compléter cette étude le même genre d'expérience a été réalisé à 900°C sous une pression de 1,3 Torr. On constate sur la figure (III-14) qu'une élévation de la température diminue la durée du palier et qu'il suffit d'attendre 44 heures pour retrouver la valeur initiale  $G_0$ . La température accélérerait donc le "vieillissement" de l'échantillon.

Pendant toutes ces expériences de longue durée la pression d'oxygène a été enregistrée et, contrairement aux résultats obtenus à faible pression, aucune diminution significative de la pression n'a été observée du fait de sa valeur plus élevée. Cette constatation permet d'éliminer toute interprétation des courbes cinétiques de la conductance à partir d'une diminution de la pression d'oxygène dans le réacteur.

En ce qui concerne la consommation d'oxygène aisément mesurable en fonction du temps lorsqu'on travaille aux faibles pressions, elle peut s'interpréter en considérant que la formation des lacunes cationiques à la surface du solide et que leur diffusion dans le volume ne sont pas des phénomènes instantanés. On conçoit alors que la consommation d'oxygène soit liée à la vitesse de ces processus.

Ainsi, les résultats obtenus sous des pressions d'oxygène de 0,3 Torr et 1,3 Torr ont permis de mettre en évidence deux valeurs différentes de la conductance électrique de l'échantillon  $G_0$  et  $G_1$  pour une même pression. L'équilibre thermodynamique ne pouvant être représenté que par un seul état,  $G_0$  semble devoir être considéré comme la valeur d'équilibre et  $G_1$  comme une valeur représentative d'un phénomène transitoire lié à la mise en équilibre entre le gaz et le solide. Dans cette hypothèse il n'est plus concevable d'exploiter les lois de variation de  $G_1$  en fonction de la pression d'oxygène à partir des équilibres thermodynamiques, c'est-à-dire de relier simplement la concentration en lacunes cationiques à la conductance électrique de l'oxyde de nickel, du moins entre 700°C et 950°C.

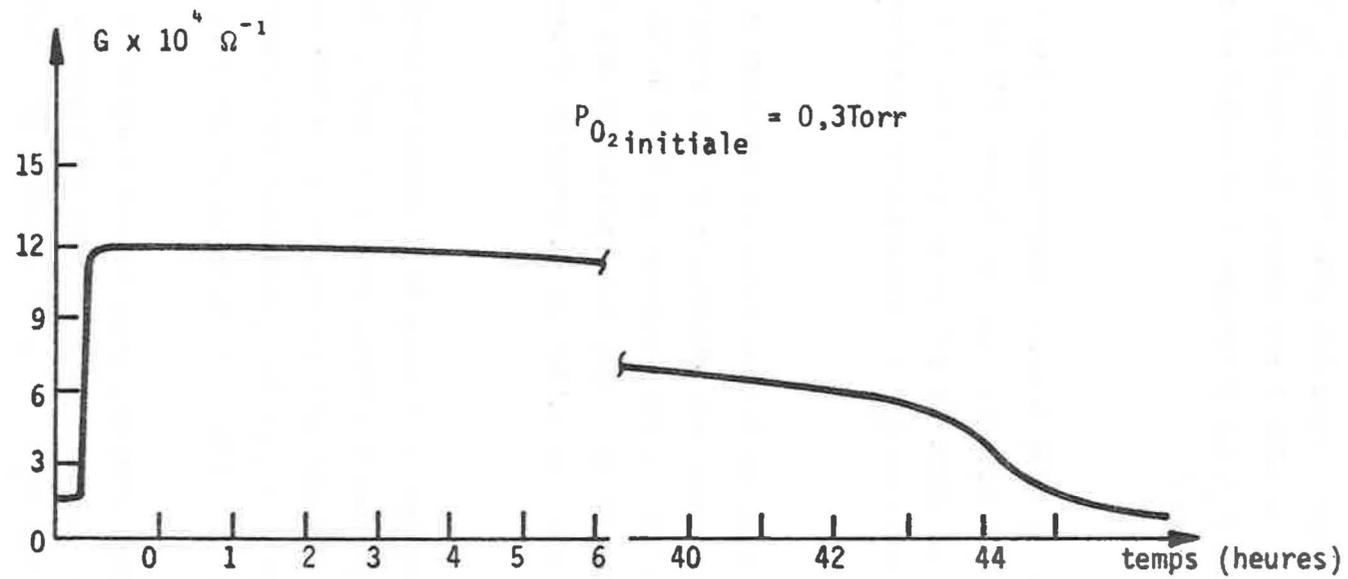


FIGURE III-14 - Variation de la conductance électrique de NiO à 900°C sous une pression d'oxygène de 1,3 Torr.

Afin de mieux exploiter ces résultats, l'influence de la température sur la conductance des échantillons a été étudiée suivant que l'on se trouve à l'état  $G_0$  ou à l'état  $G_i$ .

## II - INFLUENCE DE LA TEMPERATURE SUR LA CONDUCTANCE ELECTRIQUE DE NiO (80)

### A - Etude de NiO dans l'état $G_i$

Pour étudier l'influence de la température sur un échantillon dans l'état électrique  $G_i$  il était nécessaire de travailler à une pression d'oxygène suffisamment élevée pour atteindre un palier de plusieurs heures. La courbe "a" de la figure III-15 a été obtenue sous 4 Torr. Cette courbe a été relevée de façon continue à l'aide d'un enregistreur XY et pour une vitesse de programmation de 20°C/min. Des expériences isothermes ont permis d'une part de vérifier que cette vitesse de programmation était compatible avec la vitesse de mise en équilibre thermique de l'échantillon et d'autre part de tracer la transformée  $\text{Log } G = f\left(\frac{1}{T}\right)$  (courbe a fig. III-16).

On constate que la loi d'Arrhénus n'est pas suivie dans tout le domaine de température, ce qui était prévisible en observant l'allure de la courbe de la figure III-15. La courbe "a" de la figure III-16 peut se décomposer en deux segments de droite correspondant à des énergies d'activation apparentes qui sont respectivement égales à :

$$E_1 = 0,21 \text{ eV}$$

$$E_2 = 0,66 \text{ eV}$$

Une telle variation de l'énergie d'activation apparente dans ce domaine de température a été observée par de très nombreux auteurs (24) (27) (38) (34) (32) (37) (35). Quant aux valeurs des différentes énergies d'activation, elles sont très variables d'un auteur à l'autre.

Pour interpréter une telle influence de la température les auteurs se basent sur la présence de lacunes de nickel ionisées. Deux modèles sont généralement avancés :

Nous avons déjà vu au premier chapitre que suivant le degré d'ionisation des lacunes, la concentration en trous d'électrons peut s'écrire d'après (I-2) et (I-2') :

$$|h^+| = (K_1 K_2)^{1/2} P_{O_2}^{1/4}$$

si les lacunes sont simplement ionisées;

$\sigma = 10^5$

$\rightarrow mV$

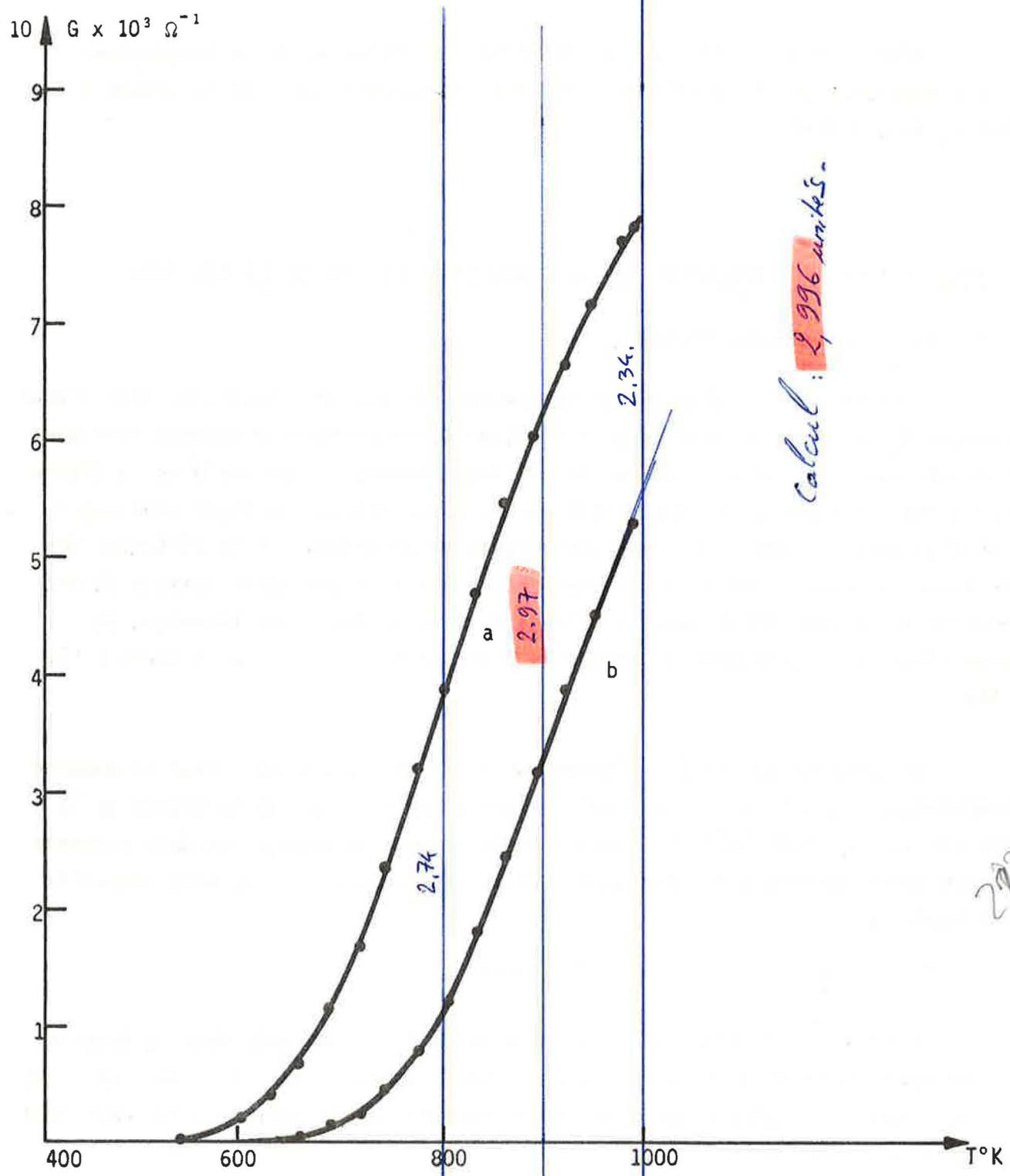


FIGURE III-15 - Variation de la conductance électrique  $G_i$  de NiO en fonction de la température sous une pression d'oxygène de 4 Torr (courbe a) de 0,2 Torr (courbe b)

$$E_1 = E_0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{P_{ref}}{P_{iO_2}}$$

$$E_2 = E_0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{P_{ref}}{P_{2O_2}}$$

$$\Delta E = \frac{RT}{nF} (\ln(1) - \ln(2))$$

$$= \frac{RT}{nF} \left( \frac{P_{ref}}{P_{iO_2}} \times \frac{P_{2O_2}}{P_{ref}} \right)$$

$$\Delta E = \frac{RT}{nF} \ln \frac{P_1}{P_2} = K \ln \frac{P_1}{P_2}$$

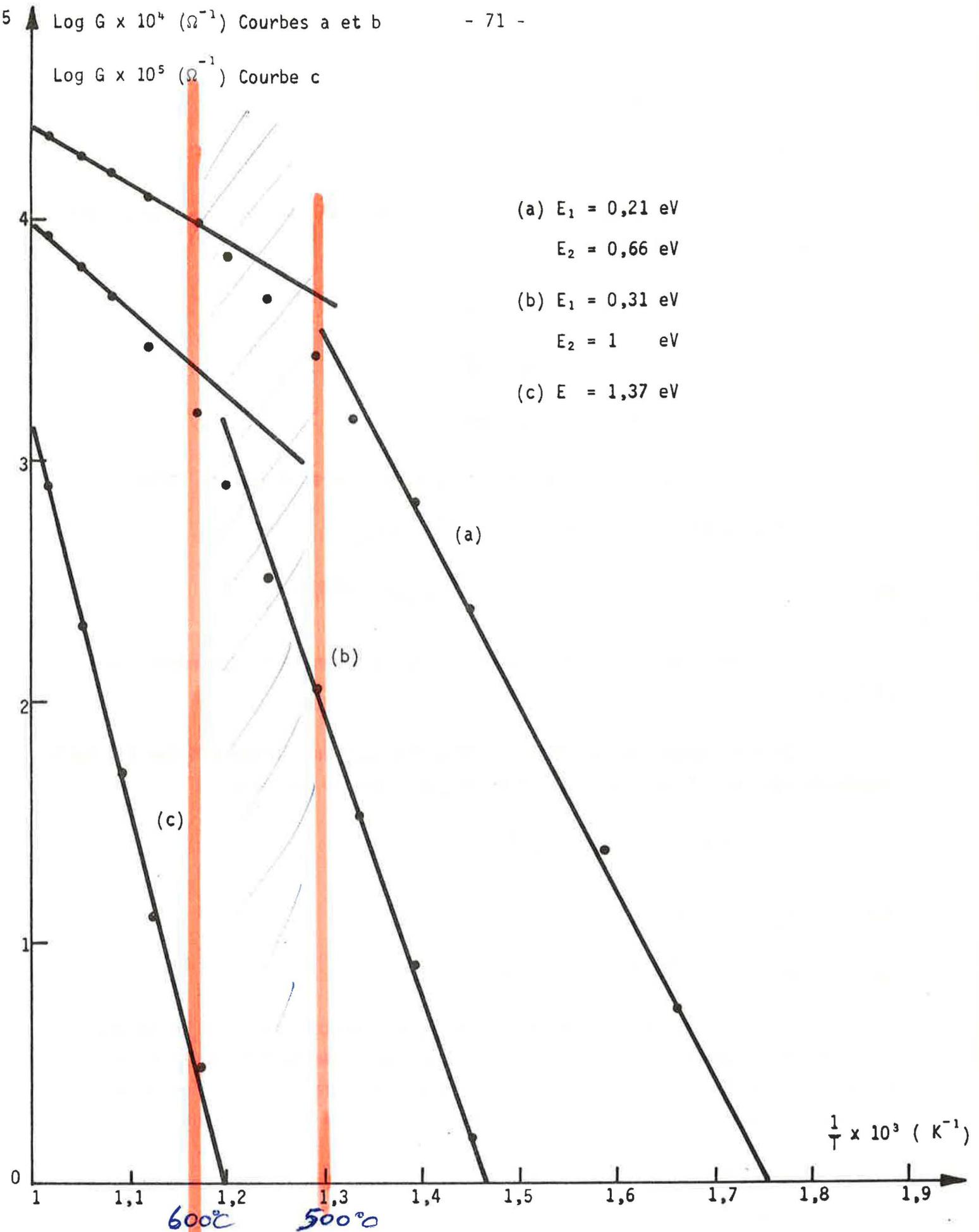


FIGURE III-16 - Loi de variation de G<sub>i</sub> en fonction de la température.

$$\text{et } |h^+| = (2 K_1 K_2 K_3)^{1/3} P_{O_2}^{1/6}$$

si les lacunes sont doublement ionisées.

Si l'on tient compte que  $K_1$ ,  $K_2$  et  $K_3$  sont des fonctions exponentielles de la température, c'est-à-dire :

$$K_1 = K_1^\circ \exp - \frac{\Delta H_1}{RT}$$

$$K_2 = K_2^\circ \exp - \frac{\Delta H_2}{RT}$$

$$K_3 = K_3^\circ \exp - \frac{\Delta H_3}{RT}$$

Les expressions (I-2) et (I-2') pourront se mettre sous la forme :

$$|h^+| = (K_1^\circ K_2^\circ)^{1/2} \exp \left( - \frac{\Delta H_1 + \Delta H_2}{2 RT} \right) \times P_{O_2}^{1/4}$$

$$\text{et } |h^+| = (2K_1^\circ K_2^\circ K_3^\circ)^{1/3} \exp \left( - \frac{\Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_3}{3 RT} \right) \times P_{O_2}^{1/6}$$

$\Delta H_1$ ,  $\Delta H_2$ ,  $\Delta H_3$  désignent respectivement les enthalpies des réactions (I-1), (I-2) et (I-3).

Si l'on admet que la conductivité électrique de l'oxyde est due à l'ionisation de ces lacunes de nickel on constate que  $\sigma$  est de la forme :

$$\sigma = \mu \times K_0 \times \exp - \frac{E_a}{RT} \times P_{O_2}^{1/n}$$

$$\text{avec : } E_a = \frac{\Delta H_1 + \Delta H_2}{2} \quad \text{et} \quad n = 4$$

$$\text{ou } E_a = \frac{\Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_3}{3} \quad \text{et} \quad n = 6$$

Si l'on considère qu'une élévation de température favorise le passage d'un modèle de lacunes simplement ionisées à un modèle de lacunes doublement ionisées, on voit qu'il est possible de faire diminuer la valeur de l'énergie d'activation apparente en augmentant la température et à condition que :

$$\frac{\Delta H_1 + \Delta H_2}{2} > \frac{\Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_3}{3}$$

Comme nous venons de le voir cette interprétation repose sur des variations de la concentration en porteurs de charge. D'autres auteurs ont introduit la notion de mobilité activée.

En effet, si l'on suppose un modèle par saut, on peut admettre que la mobilité varie avec la température suivant la loi :

$$\mu = \mu_0 \times \exp \left( - \frac{E_m}{RT} \right)$$

$E_m$  désigne l'énergie de migration des porteurs. D'où l'expression de la conductivité :

$$\sigma = \mu_0 \times K_0 \times \exp \left( - \frac{E_a + E_m}{RT} \right) \times P_{O_2}^{1/n}$$

Si l'on considère que l'on peut avoir une conduction par saut à basse température et une conduction par porteurs libres à haute température, ou bien encore que l'antiferromagnétisme introduit une énergie d'activation de la mobilité, on conçoit qu'il est encore possible d'observer une variation de l'énergie d'activation apparente de la conductivité de  $E_m + E_a$  à  $E_a$  lorsque la température augmente.

Aucune de ces interprétations n'a actuellement fait l'unanimité. MITOFF (30), OSBURN et VEST (27) ont suggéré qu'en dessous de 1000°C la mise en équilibre entre le solide et le gaz était un phénomène extrêmement lent et que cela impliquait un changement de pente des courbes  $\text{Log } \sigma = f \left( \frac{1}{T} \right)$ . Puisque ces auteurs interprètent le changement de pente par le fait que l'on n'est pas à l'équilibre, il était intéressant d'étudier les courbes  $\text{Log } G_0 = f \left( \frac{1}{T} \right)$  et de vérifier si pour l'état  $G_0$  qui semble être représentatif de l'état d'équilibre on n'observe qu'un seul régime.

### B - Etude de NiO dans l'état $G_0$

Il était nécessaire de comparer les lois de variation de  $G_i$  et de  $G_0$  en fonction de la température pour une même pression d'oxygène.

Pour cela, l'échantillon a été dégazé à 720°C sous un vide propre jusqu'à ce que l'on obtienne la valeur stable  $G_0 = 2,25 \times 10^{-4} \Omega^{-1}$ . La pression dans le réacteur est alors de  $10^{-6}$  Torr. Dans ces conditions expérimentales on procède à une étude de l'influence de la température entre 720°C et 300°C. On relève alors

une courbe  $G_0 = f(T)$  d'allure exponentielle (fig. III-17) et dont la transformée  $\text{Log } G_0 = f\left(\frac{1}{T}\right)$  est représentée par une seule droite dont la pente correspond à une énergie d'activation  $E_a = 1,37$  eV (fig. III-18). L'échantillon est ensuite réchauffé jusqu'à  $720^\circ\text{C}$  et on retrouve la même valeur de la conductance  $G_0 = 2,25 \cdot 10^{-4} \Omega^{-1}$ . On introduit alors une quantité d'oxygène suffisamment importante pour pouvoir espérer un palier de quelques heures, soit une pression de 0,2 Torr. On constate sur la figure (III-19) que  $G_0$  passe rapidement de  $2,25 \cdot 10^{-4} \Omega^{-1}$  à une valeur relativement stable  $G_i = 5,4 \cdot 10^{-3} \Omega^{-1}$ . Le repère "a" de la figure (III-19) étant atteint on procède à une nouvelle étude de l'influence de la température entre  $720^\circ\text{C}$  et  $300^\circ\text{C}$ . On relève alors la courbe b de la figure (III-15) dont la transformée  $\text{Log } G_i = f\left(\frac{1}{T}\right)$  est représentée sur la figure (III-16) par la courbe b. On constate que l'on obtient à nouveau deux segments de droite correspondant à des énergies d'activation :  $E_1 = 0,31$  eV et  $E_2 = 1$  eV.

L'échantillon est à nouveau réchauffé jusqu'à  $720^\circ\text{C}$ , ce qui permet de retrouver l'état  $G_i$  (repère "b" de la figure III-19). La pression d'oxygène dans le réacteur étant toujours de 0,2 Torr, on attend que la conductance électrique retrouve sa valeur initiale  $G_0$ , ce qui se produit au bout de 25 heures environ conformément aux prévisions. Là encore pour cette valeur de  $G_0$  correspondant à 0,2 Torr d'oxygène on procède à une étude de l'influence de la température entre  $720^\circ\text{C}$  et  $300^\circ\text{C}$ . La courbe  $\text{Log } G = f(T)$  s'identifie parfaitement avec celle obtenue sous une pression de  $10^{-6}$  Torr (figure III-17).

Ainsi, pour une même pression de 0,2 Torr, nous venons de voir que la conductance électrique de l'oxyde de nickel suit une loi du type Arrhénus en fonction de la température si la conductance est à l'état  $G_0$  mais que cette loi n'est plus vérifiée dans tout le domaine de température si l'on est à l'état  $G_i$ . Ces résultats à l'appui des interprétations d'OSBURN et VEST (27) et MITOFF (30) semblent confirmer que la valeur  $G_0$  de la conductance électrique est bien représentative d'un état d'équilibre entre le solide et le gaz. Si tel est le cas, la conductance n'est plus représentative de la concentration en lacunes de nickel dans le solide puisque  $G_0$  ne dépend pas de la pression d'oxygène.

Une étude microcalorimétrique a été entreprise afin de confirmer le caractère transitoire lié à l'état électrique  $G_i$ . Comme nous allons le voir, cette technique permet en effet d'enregistrer directement la vitesse d'une réaction en fonction du temps.

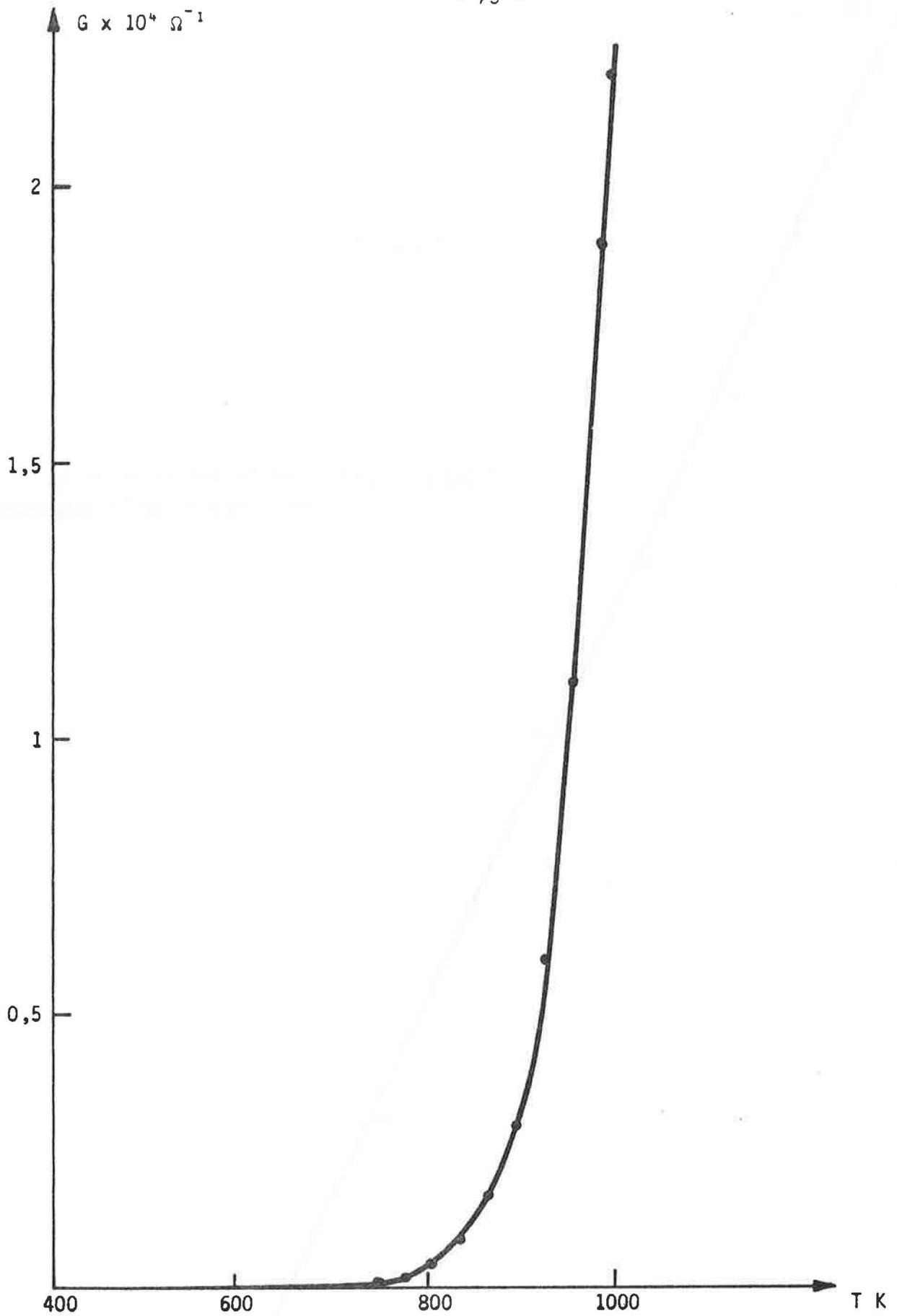


FIGURE III-17 - Influence de la température sur la conductance électrique  $G_0$  de NiO.

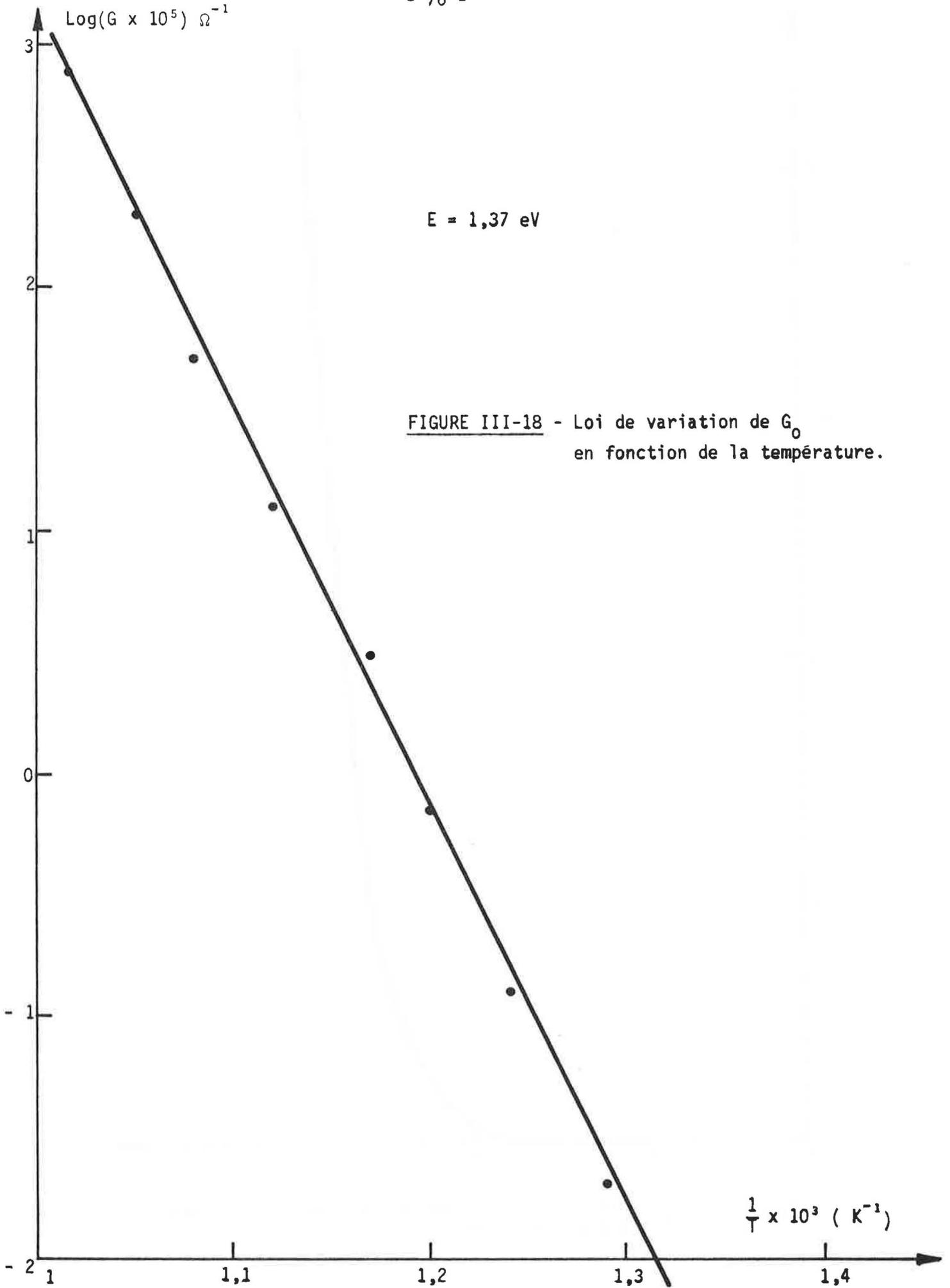


FIGURE III-18 - Loi de variation de  $G_0$   
en fonction de la température.

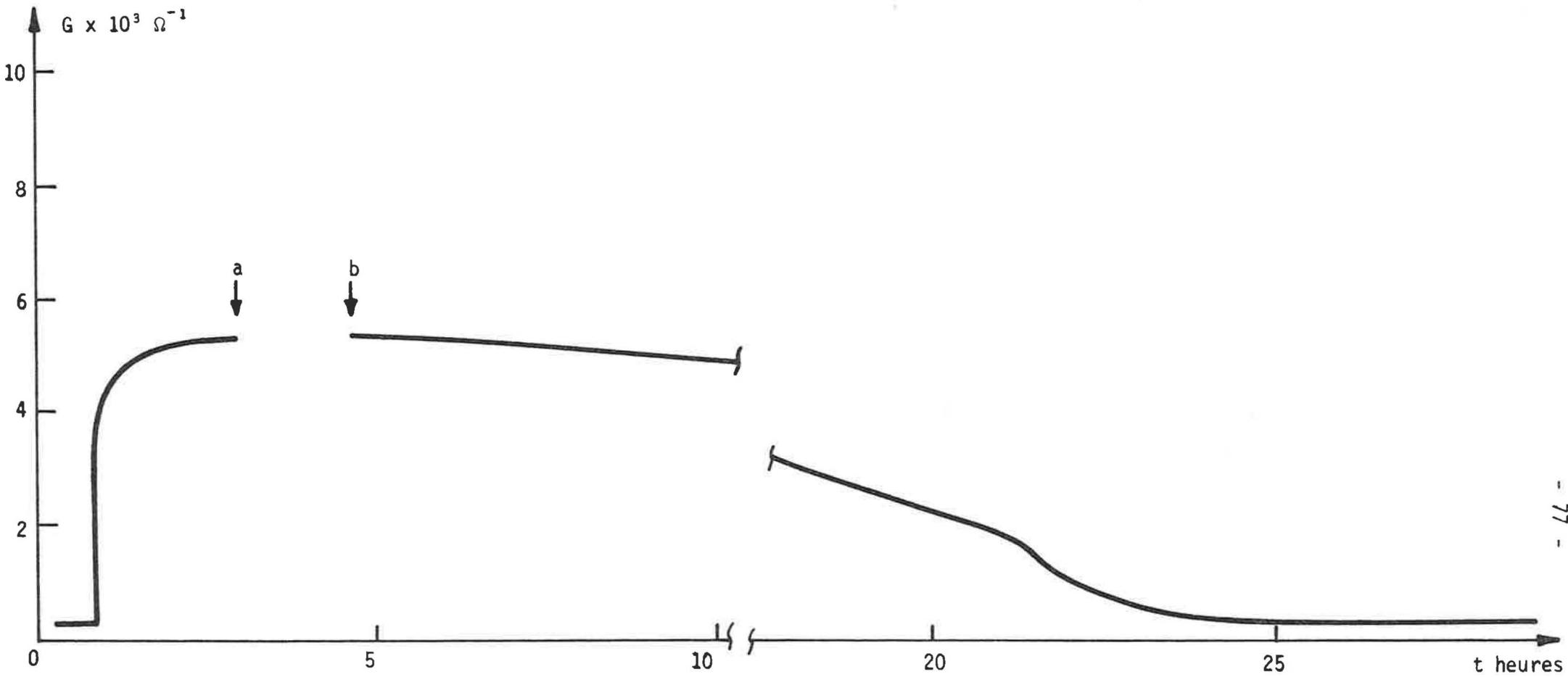


FIGURE III-19 - Evolution de la conductance électrique de NiO sous une pression d'oxygène de 0,2 Torr.



## ETUDE MICROCALORIMETRIQUE DE L'INTERACTION OXYGENE - OXYDE DE NICKEL

---

On conçoit que la mesure de la chaleur dégagée à chaque instant par un phénomène physico-chimique puisse apporter certains renseignements sur la cinétique du processus. Divers types de microcalorimètres ont été construits dans ce but. L'appareil utilisé au cours de ce travail est un microcalorimètre TIAN et CALVET construit par la Société SETARAM.

La première partie de ce chapitre sera consacrée à la description de l'appareil et la signification du point de vue cinétique du signal enregistré. Les résultats expérimentaux seront présentés dans une deuxième partie.

Dans le cadre de ce travail, la microcalorimétrie présente en outre l'avantage d'utiliser de l'oxyde de nickel sous forme pulvérulente et d'éviter ainsi tous les problèmes liés aux contacts électriques.

### I - DESCRIPTION DE L'APPAREIL

#### A - Généralités sur la microcalorimétrie

Si  $W$  désigne la quantité de chaleur produite à chaque instant (cal/sec.) dans une cellule microcalorimétrique, on peut admettre que de façon générale une partie  $W_1$  de cette chaleur servira à élever la température de l'enceinte interne et que l'autre partie  $W_2$  sera évacuée de l'enceinte interne vers l'enceinte externe, ce qui correspond aux fuites thermiques.

$$\text{Soit : } W = W_1 + W_2$$

Du point de vue technologique on peut alors envisager trois types de calorimètres :

a) Les calorimètres isothermes pour lesquels on essaie de réaliser la condition  $W_1 = 0$ . On mesure alors le flux thermique  $W_2$  représentatif de  $W$ .

b) Les calorimètres adiabatiques pour lesquels on essaie de réaliser la condition  $W_2 = 0$ . On mesure alors une élévation de température proportionnelle à  $W_1$  et représentative de  $W$ .

c) Les calorimètres à conduction du type TIAN et CALVET qui constituent une solution intermédiaire entre les deux précédents.

### B - Théorie du microcalorimètre TIAN et CALVET (81)

La cellule microcalorimétrique dans laquelle se produit le phénomène étudié est reliée à l'enceinte externe par une pile thermoélectrique. Celle-ci est constituée de thermocouples platine-platine Rhodié en série, isolés de la cellule par une plaquette de mica de 0,01mm (fig. IV-1). Le nombre de ces thermocouples doit être suffisant pour récupérer le flux total.

Nous allons voir comment, à l'aide de ces thermocouples, on peut mesurer  $W_1$  et en déduire  $W_2$ .

#### 1 - Effet Seebeck

Soit une chaîne de conducteur A/B/A fermée par un voltmètre. Si les deux soudures A/B et B/A sont à des températures différentes, il y a apparition d'une force électromotrice proportionnelle à l'écart de température :

$$E = \alpha \cdot \Delta\theta$$

#### 2 - Effet Peltier

Si la même chaîne a ses deux soudures A/B et B/A à la même température et si l'on fait passer un courant  $i$ , il y a transfert de puissance d'une soudure vers l'autre et cela se traduit par un écart de température entre les deux soudures.

#### 3 - Equation de TIAN

Dans le cas du microcalorimètre TIAN-CALVET, nous voyons donc qu'une différence de température entre l'enceinte externe et l'enceinte interne entraînera une force électromotrice proportionnelle à cet écart (effet Seebeck). Par suite, un courant circulera dans la thermopile et il permettra un échange thermique qui lui est proportionnel (Effet Peltier).

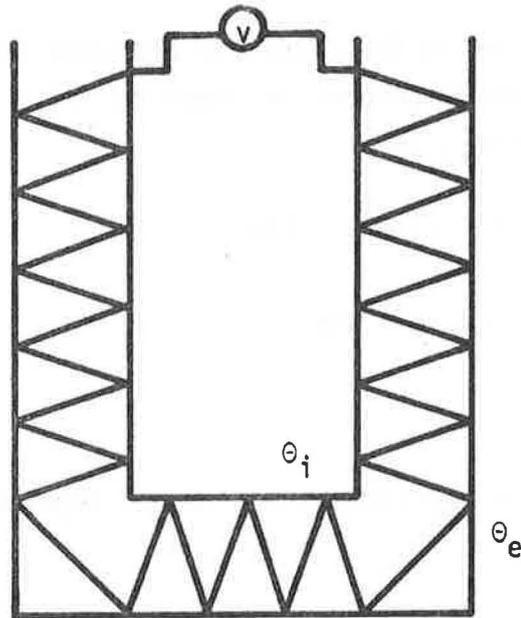


FIGURE IV-1 - Schéma d'une thermopile :

$\theta_i$  : température de l'enceinte interne

$\theta_e$  : température de l'enceinte externe

v : tension aux bornes de la thermopile

Ainsi, il y a superposition des deux effets et on en déduit l'expression du flux échangé entre l'enceinte interne et l'enceinte externe :

$$W_2 = \Phi = P(\theta_i - \theta_e) = P \cdot \Delta\theta$$

Il suffit alors d'étalonner le courant  $i$  délivré par la thermopile en fonction d'une puissance connue pour évaluer le flux  $\Phi$ .

Dans notre cas une partie de la chaleur produite sert à élever la température de l'enceinte interne de  $d\theta$  pendant le temps  $dt$ . Si  $\mu$  désigne la capacité calorifique de l'enceinte interne, on a :

$$W_1 = \mu \cdot \frac{d\theta}{dt} = \mu \frac{d(\Delta\theta)}{dt} \quad \text{si } \theta_e = \text{Cte.}$$

Dans ces conditions, on voit que :

$$W = p \cdot \Delta\theta + \mu \frac{d(\Delta\theta)}{dt}$$

On mesure un signal proportionnel à  $p \cdot \Delta\theta$  qui représente bien un flux de chaleur.

Cette expression constitue l'équation de TIAN.

On peut alors envisager deux cas :

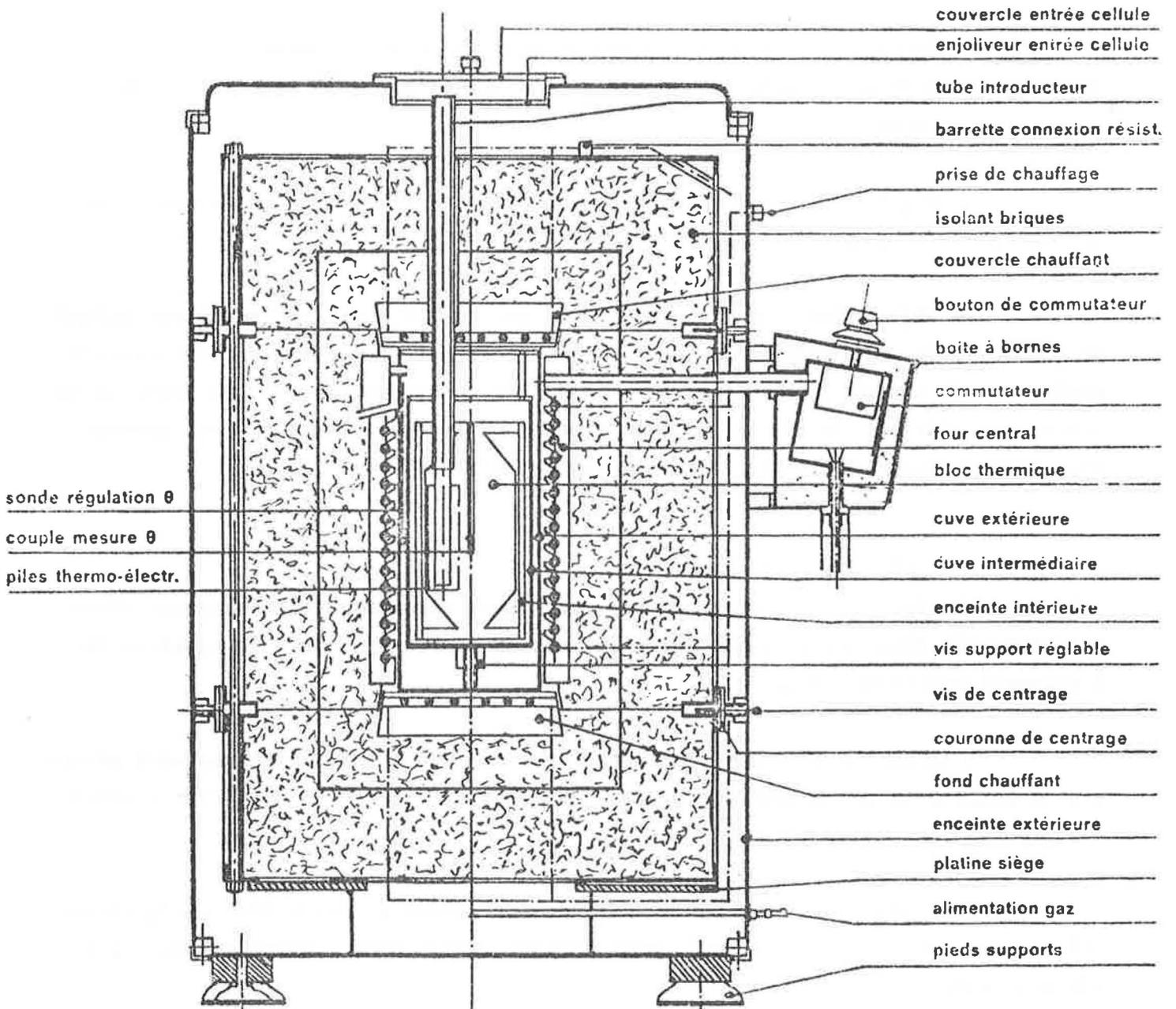
- Le phénomène étudié évolue de façon suffisamment lente pour qu'on puisse négliger  $\mu \frac{d(\Delta\theta)}{dt}$  devant  $p \cdot \Delta\theta$  et dans ces conditions le flux mesuré est représentatif de  $W$ .

- Le phénomène est rapide et il convient alors de calculer  $\mu \cdot \frac{d(\Delta\theta)}{dt}$  à partir du signal enregistré  $p \cdot \Delta\theta = f(t)$  et de corriger le signal pour obtenir l'expression de  $W$ .

Pratiquement on peut utiliser un circuit analogique (82) qui permet de corriger directement le signal à la sortie de la thermopile.

Dans tous les cas cet appareil permet donc de mesurer le flux thermique  $W = \frac{dQ}{dt}$  dégagé à chaque instant par une réaction. Il est alors facile de montrer qu'il y a proportionnalité entre  $\frac{dQ}{dt}$  et la vitesse de la réaction.

Le flux mesuré  $\frac{dQ}{dt}$  par le calorimètre est donc bien représentatif de la vitesse de la réaction.



**FIGURE IV-2 - Microcalorimètre E. CALVET**

### C - Montage expérimental

L'appareil utilisé est un microcalorimètre SETARAM haute température qui permet de travailler jusqu'à 800°C. A l'intérieur du bloc calorimétrique thermostaté se trouvent deux cellules microcalorimétriques identiques montées en système différentiel (fig. IV-2).

L'intérêt d'un tel montage est de s'affranchir d'éventuelles variations de la température extérieure, la température  $\theta_e$  étant alors la température de l'enceinte de référence.

La régulation de la température du bloc calorimétrique est assurée par un régulateur programmeur du type RT64 SETARAM.

Le signal fourni par la thermopile est amplifié par un "Amplispot SEFRAM" de gain  $10^4$ . On peut éventuellement corriger le signal réel à l'aide d'un circuit analogique de correction monté en parallèle avec le circuit direct. En fait, cette correction affaiblissant la tension de sortie et n'apportant aucun renseignement supplémentaire aux résultats, elle n'a pas été utilisée.

#### 1 - Description du dispositif

Le réacteur est constitué par deux tubes en quartz identiques qui plongent dans les deux cellules microcalorimétriques conservant ainsi la symétrie de l'appareillage (fig. IV-3).

A la sortie du microcalorimètre les deux tubes sont reliés au même ensemble de pompage et d'introduction de gaz que celui utilisé en conductivité électrique.

Le signal de sortie de l'amplispot est relevé à l'aide d'un enregistreur galvanométrique. Soit  $\Delta$  ce signal, nous pouvons écrire dans l'hypothèse où  $\mu$  est une constante :

$$W = \alpha \left| \Delta + \tau \frac{d\Delta}{dt} \right| \quad (IV-1)$$

On constate donc que sans le circuit correcteur le signal enregistré est en retard par rapport au signal réel mais comme nous le verrons dans notre cas, il n'est pas nécessaire de corriger le signal.

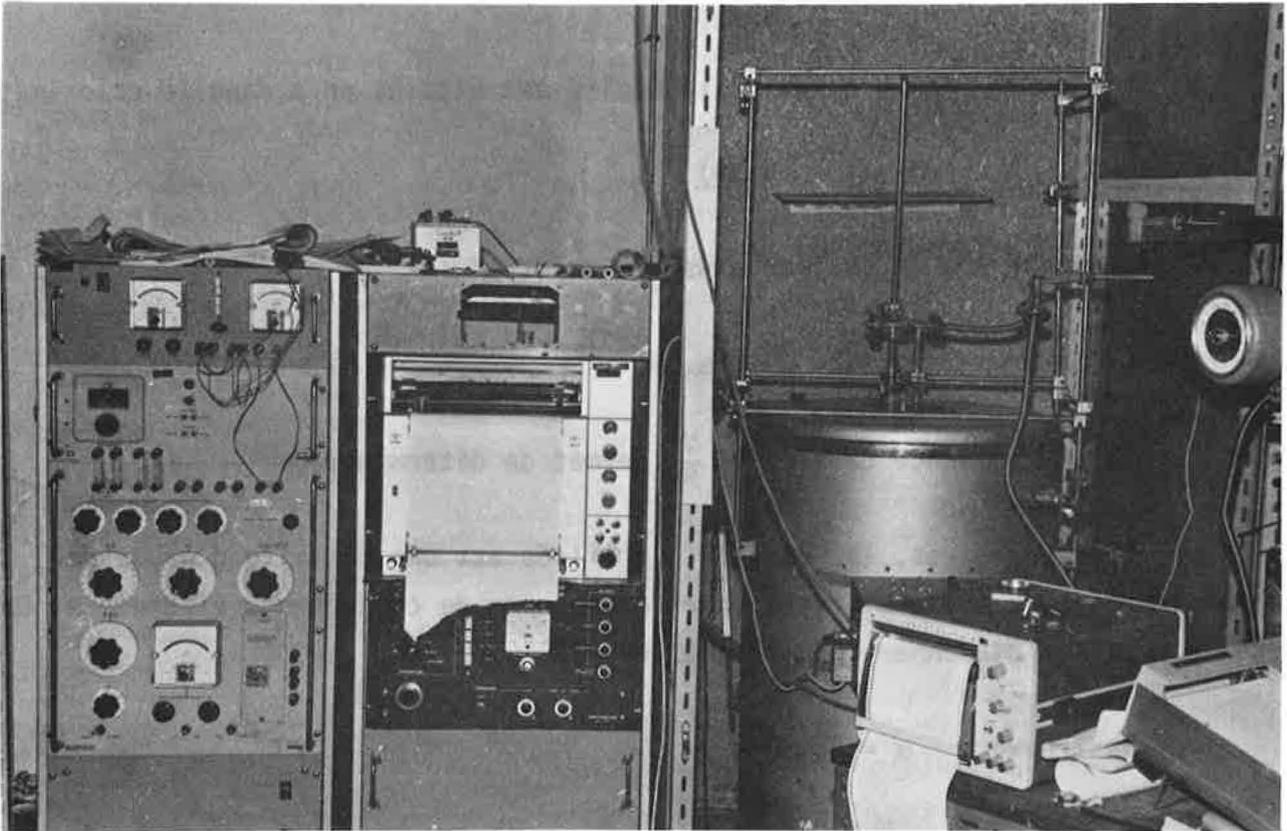


FIGURE IV-3 - Dispositif expérimental calorimétrique

## 2 - Etalonnage du microcalorimètre

L'étalonnage de l'appareil doit permettre de relier  $\Delta$  à  $W$  et pour cela il est nécessaire de déterminer les constantes  $\alpha$  et  $\tau$  de l'équation (IV-1). Dans ce but l'expérience suivante a été réalisée :

Une résistance  $R$  est placée dans la cellule microcalorimétrique et on lui applique une tension  $V$  continue et constante. La puissance ainsi fournie  $W$  est égale à :

$$W = \frac{V^2}{R}$$

Lorsqu'un régime quasi stationnaire est atteint on a dans le calorimètre :

$$\frac{d(\Delta\theta)}{dt} = 0$$

pour une élévation  $\Delta m$ . On obtient ainsi la relation :

$$W = \frac{V^2}{R} = \alpha \cdot \Delta m$$

La connaissance de  $\Delta$  et de  $\frac{V^2}{R}$  permet de déterminer  $\alpha$ .

Dans notre cas, la résistance utilisée est une pastille d'oxyde de nickel identique à celle utilisée pour les mesures de conductance électrique. Ce choix a permis d'étalonner le calorimètre à 700°C.

On trouve :  $\alpha = 68 \text{ mW/v}$

Pour déterminer la constante  $\tau_a$  on coupe la tension  $V$  (c'est-à-dire  $W = 0$ ) et l'on obtient une courbe expérimentale dont l'allure doit satisfaire l'équation :

$$\alpha|\Delta + \tau \frac{d(\Delta)}{dt}| = 0 \quad \text{soit : } \Delta = \Delta m \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right)$$

On trouve  $\tau \approx 108$  secondes.

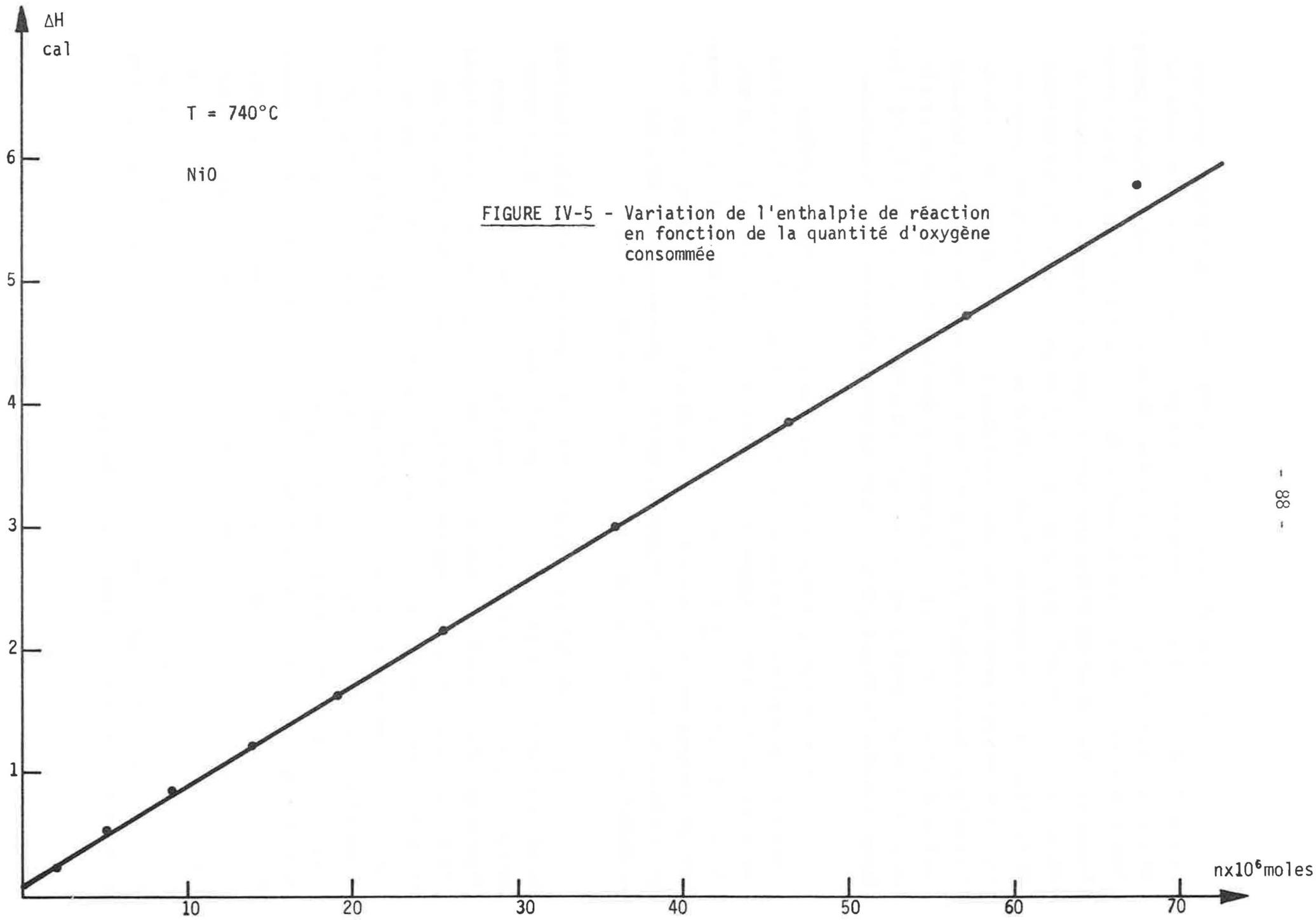
## II - RESULTATS EXPERIMENTAUX ET DISCUSSION (83) (84)

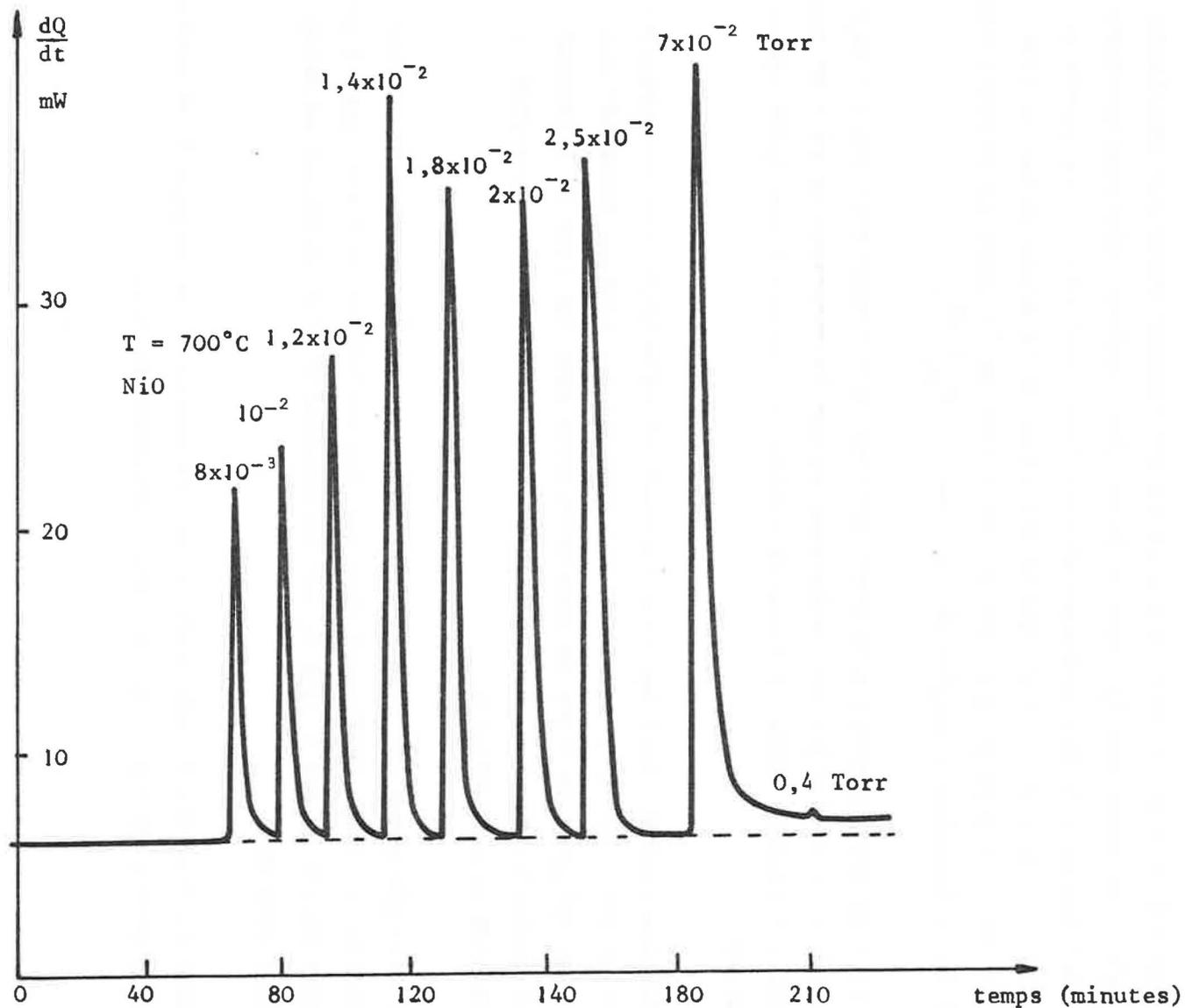
Du point de vue expérimental, la même procédure que celle décrite pour les mesures de conductivité électrique a été adoptée.

La température est de 700°C et l'échantillon est dégazé deux jours sous un vide de  $10^{-6}$  Torr d'air. L'échantillon est de l'oxyde de nickel sous forme pulvérulente prétraité sous air à 800°C pendant 24 heures. La masse de produit généralement utilisée est de l'ordre de huit grammes. L'équilibre thermique étant parfaitement atteint, on introduit une très faible quantité d'oxygène correspondant à une pression  $P_1 = 9.10^{-2}$  Torr, on enregistre alors un signal microcalorimétrique exothermique de faible durée de l'ordre de huit minutes, la fin du phénomène se traduisant naturellement par un retour du signal à la ligne de base. A la fin de l'expérience la pression  $P_2$  est de  $8.10^{-3}$  Torr. Une nouvelle injection correspondant à une pression  $P_1 = 0,1$  Torr provoque un deuxième effet thermique de faible durée et s'accompagnant d'une baisse de la pression jusqu'à la valeur  $P_2 = 10^{-2}$  Torr. Comme le montre la figure (IV-4) on peut reproduire plusieurs fois l'expérience.

Le dispositif d'enregistrement étant muni d'un système intégrateur, l'enthalpie de réaction correspondant à chaque introduction de gaz et la quantité approximative d'oxygène consommée ont pu être évaluées. Ces résultats ont permis de calculer l'enthalpie de réaction  $\Delta H$  en fonction de la quantité d'oxygène consommée. On constate sur la figure (IV-5) que la dépendance est linéaire, ce qui n'est pas toujours le cas lorsqu'on étudie des grandeurs thermodynamiques molaires d'adsorption (85). On trouve une enthalpie molaire de 85 kcal/mole.

Au cours de nombreuses expériences, aussi bien en conductivité électrique qu'en calorimétrie il a été possible de constater que la répétition de ces "pics" de conductivité ou de calorimétrie était davantage liée à la quantité d'oxygène introduite qu'à la pression totale d'oxygène dans le réacteur. Ainsi sur la figure (IV-4) on s'aperçoit que pour une pression  $P_1$  d'introduction de 0,3 Torr et une pression finale  $P_2$  de  $7 \times 10^{-2}$  Torr, le signal ne revient plus sur la ligne de base et qu'il conserve une valeur constante, ce qui est significatif d'une réaction se déroulant à vitesse constante. On constate que dans cet état le système n'est plus sensible à la pression d'oxygène. Ainsi, pour une introduction de 0,4 Torr on n'observe qu'une très légère perturbation du signal. On retrouve donc là encore deux états pour le solide. Un état d'équilibre pour lequel une introduction d'oxygène provoque un effet thermique important et un état hors d'équilibre se traduisant par un signal calorimétrique qui n'est plus modifié par une variation de la pression d'oxygène. Cet état est comparable à celui qu'on peut observer en conductivité lorsqu'on se trouve sur un palier  $G_1$ . Il semblait donc intéressant de reproduire en calorimétrie les expériences de longue durée.





**FIGURE IV-4**

Courbes microcalorimétriques obtenues pour  
différentes injections d'oxygène

La figure (IV-6) illustre une telle expérience : dans une première période les phénomènes précédents sont reproduits en injectant successivement des quantités d'oxygène correspondant respectivement à des pressions à l'équilibre de 0,05 Torr, 0,08 Torr et 0,1 Torr. A la troisième injection, on constate que le signal ne retrouve pas la ligne de base. Il faut attendre trois jours pour retrouver la valeur initiale. Le phénomène de mise en équilibre entre le gaz et le solide étant supposé terminé, on injecte une nouvelle dose d'oxygène correspondant à une pression finale de 0,8 Torr et on obtient à nouveau une réponse thermique importante mais le signal ne retrouve pas la ligne de base. Une deuxième injection correspondant à une pression de 1,5 Torr provoque un très léger accident sur la courbe et on vérifie une fois de plus la très faible influence de la pression sur la cinétique que l'on peut rapprocher des lois de variations de la conductance électrique en fonction de la pression d'oxygène de la forme  $G \propto P_{O_2}^{1/28}$ .

Les résultats semblent donc bien confirmer que l'équilibre entre l'oxygène et l'oxyde de nickel n'est pas instantané et que la cinétique de mise en équilibre devient extrêmement lente lorsque le système est soumis à une forte variation de pression.

Des expériences réalisées simultanément en calorimétrie et en conductivité électrique ont d'ailleurs permis de vérifier que les signaux fortement exothermiques avec retour à la ligne de base coïncident avec les courbes à maximum observées en conductivité alors que le faible signal exothermique correspond à l'état  $G_i$  observé en conductivité.

L'analogie entre les courbes calorimétriques et les courbes de conductance en fonction du temps confirment donc que les variations de  $G$  sont dues à un phénomène transitoire et que l'état  $G_i$  est représentatif d'un processus se déroulant à vitesse constante.

Dans le chapitre VI nous préciserons ce processus en proposant un modèle cinétique susceptible de justifier les résultats expérimentaux.

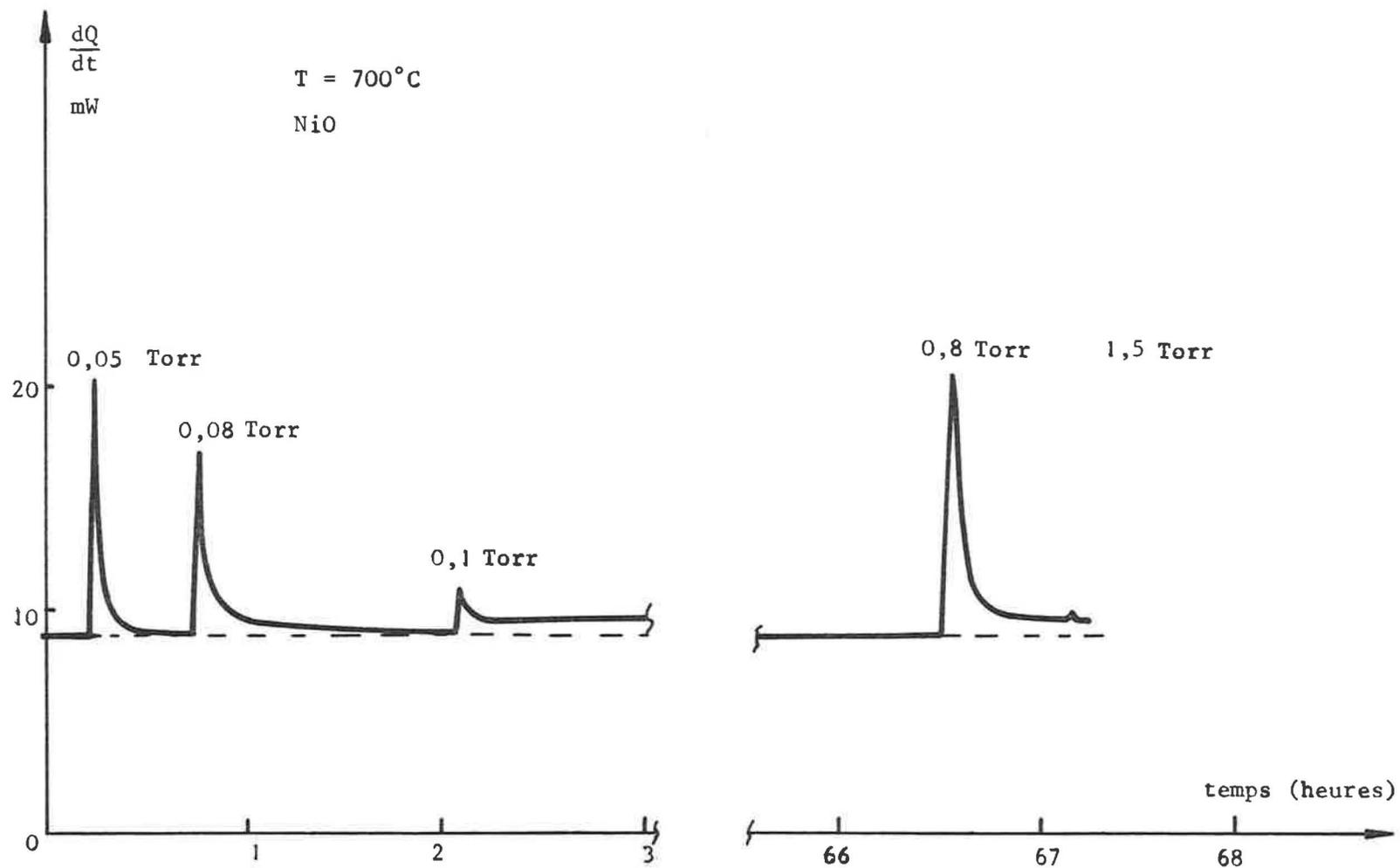


FIGURE IV-6

Courbes microcalorimétriques obtenues pour différentes injections d'oxygène.



- Chapitre V -

INFLUENCE DES IMPURETES ET DE L'ATMOSPHERE GAZEUSE  
SUR LA CONDUCTIVITE ELECTRIQUE DE L'OXYDE DE NICKEL

---

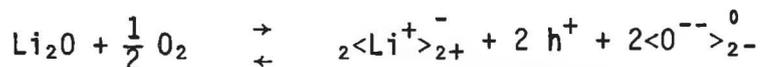
Dans le but de compléter cette étude sur les mécanismes de conduction dans l'oxyde de nickel, il semblait intéressant d'étudier l'évolution du comportement électrique du système NiO-O<sub>2</sub> lorsqu'on modifie la nature du solide ou la nature de l'atmosphère gazeuse. Pour cela, d'une part l'oxyde nickel a été "dopé" avec des ions lithium et d'autre part l'oxygène a été mélangé avec un gaz polluant réducteur, le dioxyde de soufre.

I - ETUDE DES PROPRIETES ELECTRIQUES DE L'OXYDE DE NICKEL DOPE AVEC DU LITHIUM

A - Mode de préparation des échantillons

On mélange initialement une poudre d'oxyde de lithium avec une poudre d'oxyde de nickel dans des proportions massiques données. La poudre est placée dans un flacon contenant du méthanol puis homogénéisée pendant une huitaine d'heures à l'aide d'un agitateur oscillant. L'évaporation de l'alcool permet de recueillir le produit qui est alors "pastillé" puis fritté sous air à 900°C pendant 24 heures. C'est durant cette dernière opération que se produit le dopage.

Le mécanisme d'incorporation des ions lithium dans l'oxyde de nickel se traduit par la réaction de substitution suivante (6) (34) (86) (87) :



L'oxyde de lithium étant très soluble dans l'oxyde de nickel on peut en introduire jusqu'à 33 at. Li % (87).

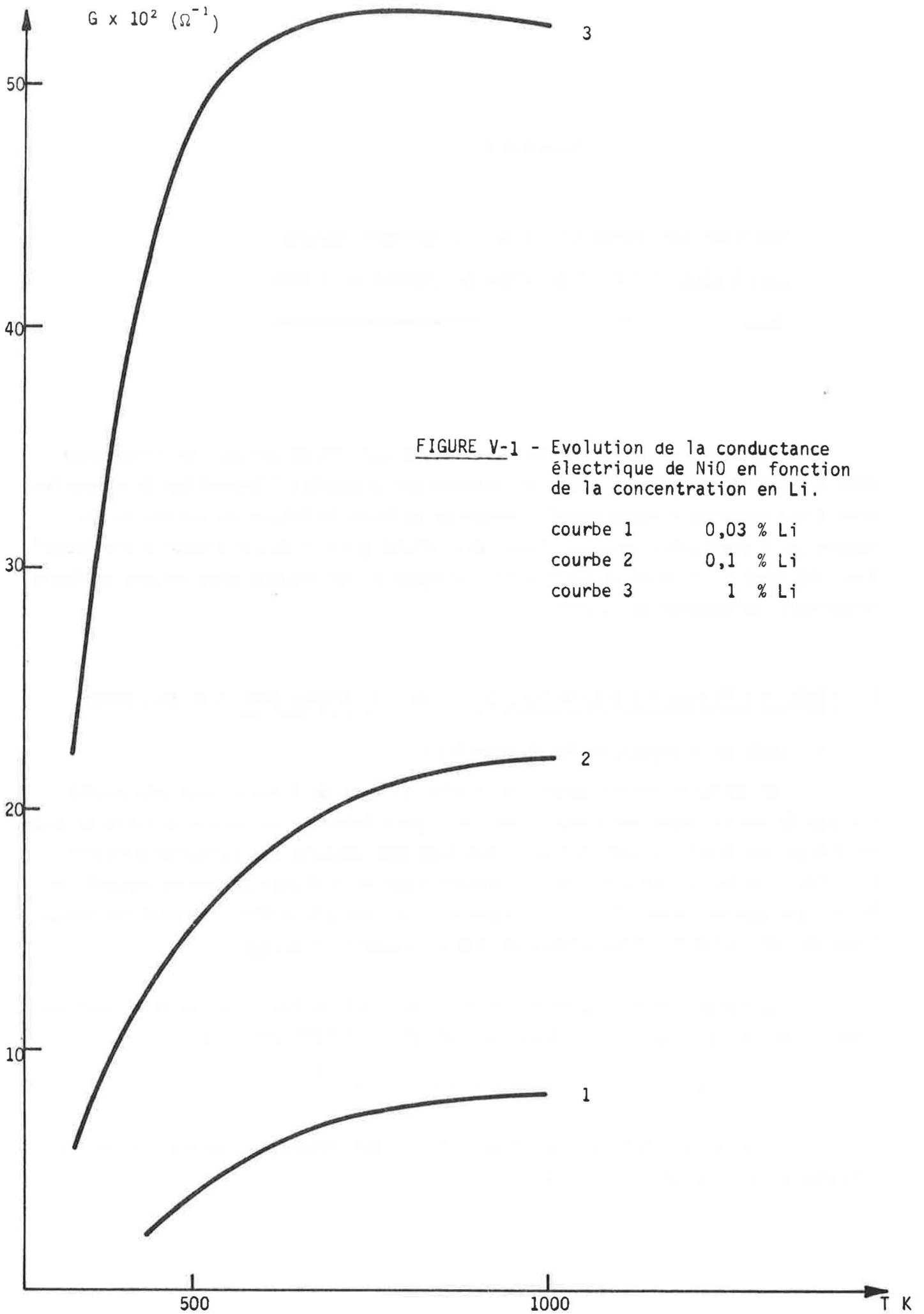


FIGURE V-1 - Evolution de la conductance électrique de NiO en fonction de la concentration en Li.

courbe 1      0,03 % Li  
courbe 2      0,1 % Li  
courbe 3      1 % Li

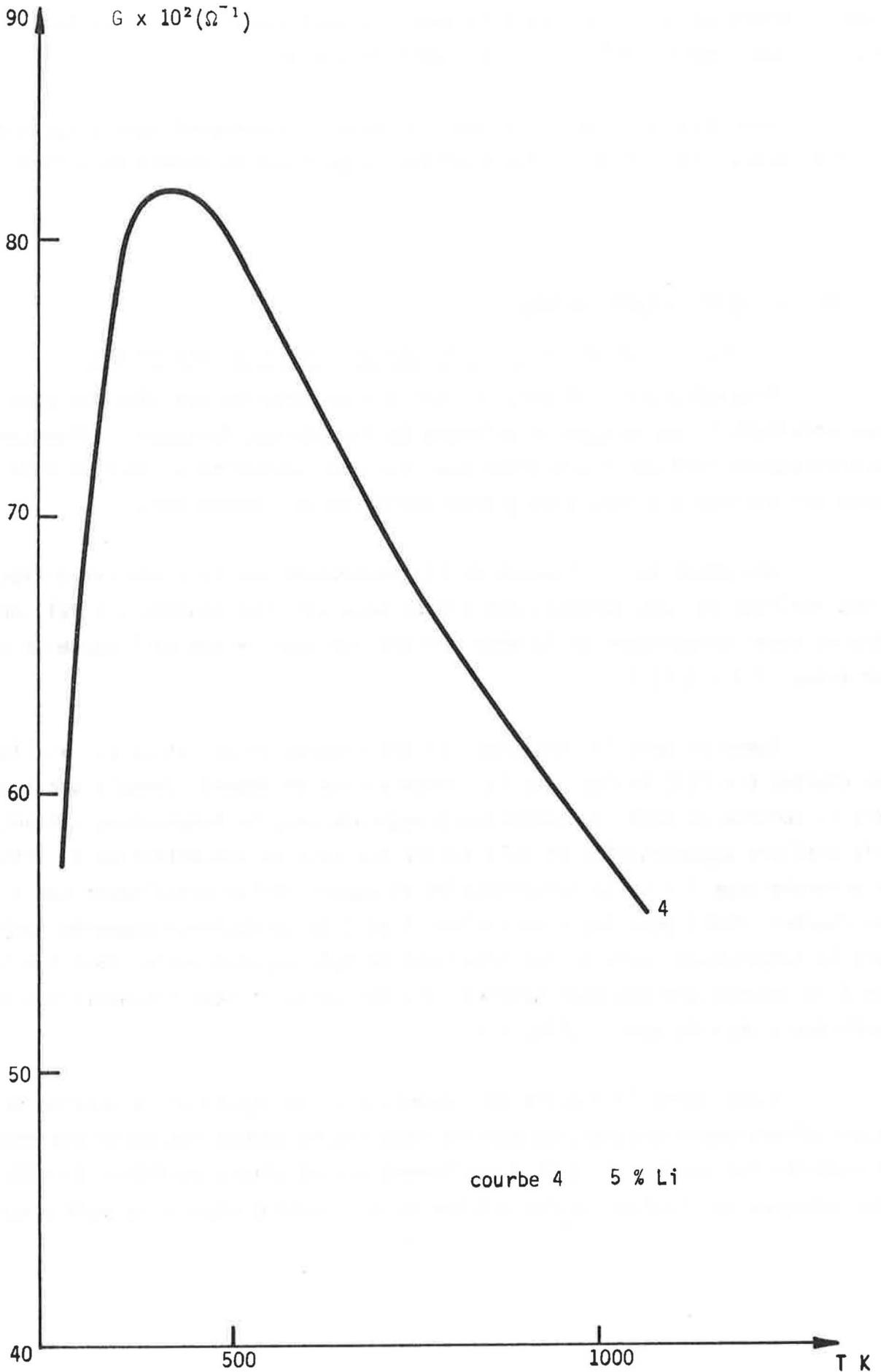


FIGURE V-2

De façon générale, la couleur des échantillons varie avec la concentration en dopant et on passe progressivement du vert clair au noir. Cette coloration peut éventuellement servir de critère pour le dopage.

Les résultats présentés dans ce chapitre concernent quatre types d'échantillons correspondant à des concentrations respectives en dopant de 0,03 %, 0,1 %, 1 % et 5 %.

## B - Résultats expérimentaux

### 1 - Loi de variation de la conductance avec la température

A température ordinaire et sous air on constate que même aux plus faibles concentrations la conductance électrique de l'oxyde est fortement influencée par la présence de lithium. C'est ainsi que pour une concentration de 0,03 % la conductance est environ dix fois plus grande que celle de l'oxyde pur.

Une étude de l'influence de la température sur la conductance électrique a été réalisée sur des échantillons placés sous air. Les courbes  $G = f(T)$  ont pu être relevées directement de la même manière que dans le cas de l'oxyde de nickel pur (chap. III - § II-A).

Comme on peut le constater sur les figures (V-1) et (V-2) l'allure des courbes  $G = f(T)$  évolue avec la concentration en dopant. Jusqu'à une température  $T_1$  voisine de 600K, la conductance augmente avec la température suivant des lois d'allure exponentielle et cela quelle que soit la concentration en lithium. En revanche pour  $T > T_1$  la concentration en dopant influe notablement sur l'allure des courbes. Ainsi pour les échantillons 1 et 2 la conductance augmente toujours avec la température, mais la loi n'est pas de type exponentielle. Pour l'échantillon 3 la température est pratiquement sans influence et pour l'échantillon 4 la conductance décroît avec  $T$  (fig. V-2).

Etant donné le domaine de concentration en dopant et le domaine de température généralement étudiés, ce dernier résultat ne semble pas avoir été observé. En revanche les courbes 1, 2 et 3 confirment les résultats publiés (31) (32) (34). Pour interpréter l'allure de ces courbes on est tenté d'adopter le modèle suivant :

- Du point de vue électronique les lithium en substitution dans le réseau de NiO, soit  $\langle \text{Li}^+, \text{h}^+ \rangle_{2+}$  peuvent être représentés dans le diagramme de bandes de l'oxyde de nickel par des niveaux situés dans le gap. La présence de ces niveaux proches de la bande de valence (23) (58) va permettre d'augmenter la concentration en trous d'électron par ionisation de ces défauts (88). Dans l'hypothèse où l'énergie d'ionisation de ces défauts devient faible devant  $kT$ , la majorité des défauts sera ionisée et on tendra vers une concentration en trous constante, ce qui se traduira par l'allure des courbes 1, 2 et 3. Cette interprétation suppose, bien sûr, que les variations de  $G$  avec la température sont dues aux variations de la concentration en porteurs.

Certains auteurs (23) (32) ont rejeté cette hypothèse du fait que pour des concentrations importantes en lithium, c'est-à-dire supérieures à 1 %, on devrait observer une dégénérescence des niveaux associés aux défauts qui formeraient alors une bande d'impuretés assurant à l'oxyde une conduction métallique. Or, même pour des concentrations allant jusqu'à 8 % (89) (90) on observe une augmentation de la conductivité avec la température. C'est ce que nous avons également pu vérifier pour l'échantillon dopé à 5 %.

Ces résultats amènent à penser que même pour les fortes concentrations en dopant il ne se forme pas de bande d'impuretés et que pour  $T < T_1$  les variations de la conductance sont dues aux variations de la concentration en porteurs de charge par ionisation de défauts.

Ainsi, au-delà de  $T_1$  et pour les fortes concentrations en lithium, l'ionisation des défauts est telle qu'on observe une dégénérescence du semi-conducteur, et que les variations de la conductivité sont alors représentatives d'une conduction métallique. On vérifie en effet que, comme nous l'avons vu dans le premier chapitre, la conductance varie comme la mobilité, c'est-à-dire qu'elle est inversement proportionnelle à la température. Sur la courbe de la figure (V-3) on constate que la transformée  $\frac{1}{G} = f(T)$  est une droite parfaite pour  $T > T_1$ , ce qui est bien caractéristique d'une conduction métallique. Dans le cas des courbes 1, 2 et 3 la concentration des défauts n'est pas suffisante pour provoquer une dégénérescence totale du semi-conducteur.

Ces résultats confirment donc l'hypothèse d'une ionisation totale des défauts vers 600K, mais ils remettent en cause la position des lithium dans le réseau. En effet, la plupart des auteurs (23) (58) s'accordent pour placer dans

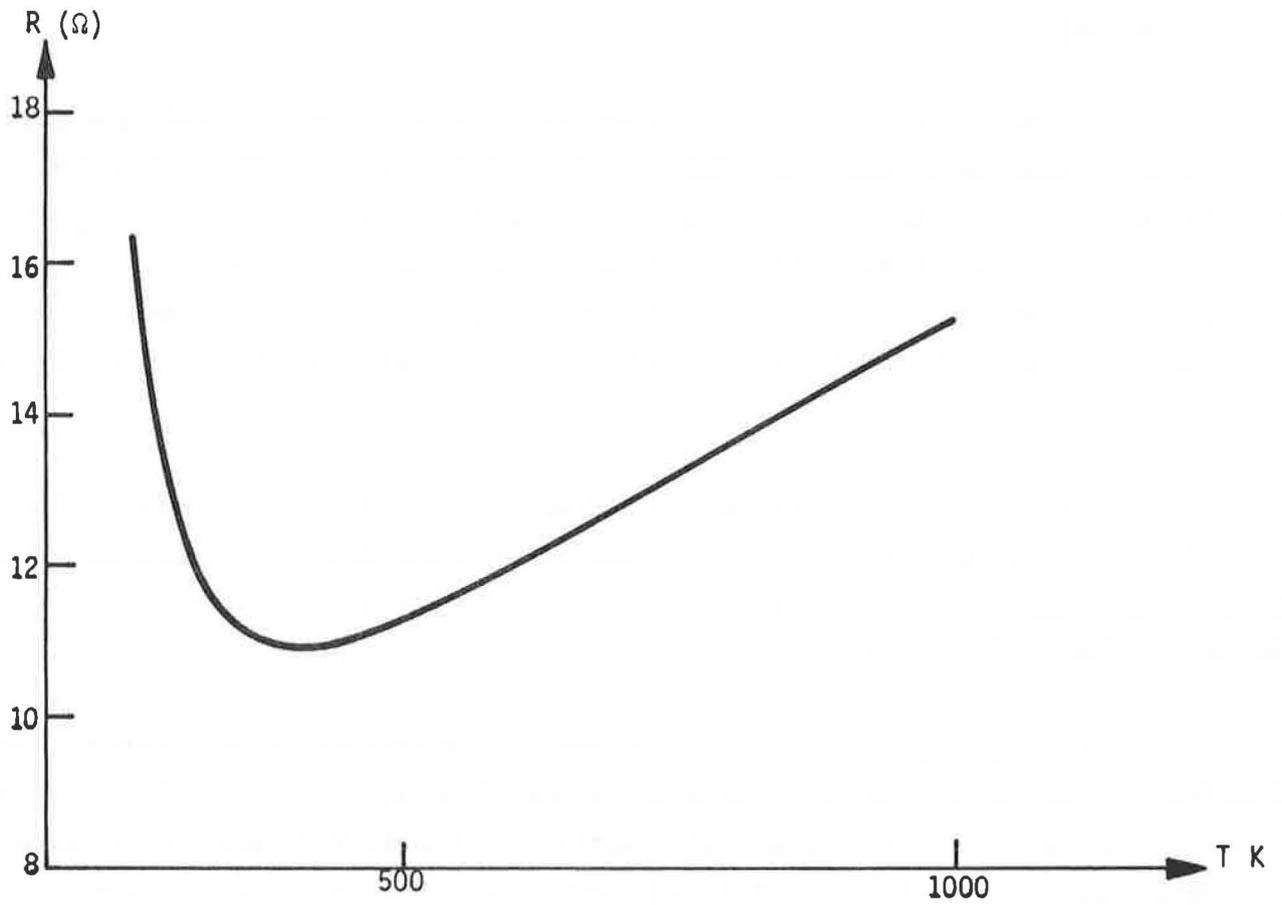


FIGURE V-3 - Variation de la résistance électrique de l'échantillon de NiO dopé à 5 % en fonction de la température.

le diagramme des bandes, les lithium en substitution à 0,4 eV de la bande 3d. Or, à 600K,  $kT \approx 0,05$  eV, on peut donc s'étonner d'observer une dégénérescence du semi-conducteur dès 600 K.

Ces conclusions constitueront des éléments importants dans la discussion et l'interprétation des résultats dans le chapitre VII.

## 2 - Loi de variation de G avec la pression d'oxygène et avec le temps

En l'absence de tout traitement préalable la conductance électrique de l'oxyde de nickel dopé au lithium est pratiquement indépendante de la pression d'oxygène entre 1 et 250 Torr.

Dans le domaine des pressions inférieures à 1 Torr les mêmes expériences que celles réalisées avec l'oxyde pur ont été reprises :

Désorbé à  $10^{-6}$  torr, l'échantillon dopé à 1 % atteint une valeur stable  $G_0$ . On procède alors à des injections successives de 0,03 Torr et de 0,08 Torr et l'on retrouve bien des courbes à maximum (fig. V-4). On notera qu'étant donnée la valeur élevée de la conductance il n'est plus possible techniquement d'enregistrer G, mais  $\frac{1}{G} = R$  la résistance de l'échantillon.

Pour une injection plus importante correspondant à une pression de 0,1 Torr, on constate une brusque diminution de R puis un palier dont la durée est de cinq heures environ et enfin un retour à la valeur initiale  $R_0$ . La pression finale est alors de 0,08 Torr. Une nouvelle injection sous 0,4 Torr permet d'obtenir une courbe analogue à la précédente mais avec un palier dont la durée est de 60 heures. Les deux courbes ont été réunies sur la figure (V-5).

On retrouve donc là le même phénomène que celui observé avec l'oxyde de nickel, il faut cependant signaler que l'on atteint plus rapidement le palier  $R_i$ , que sa stabilité dans le temps est excellente, ce qui rend plus net la décroissance de R observée en fin d'expérience et surtout que la hauteur du palier est rigoureusement la même, quelle que soit la pression.

Ce dernier phénomène est particulièrement intéressant puisque l'on sait que la conductivité électrique d'échantillons dopés au lithium est indépendante de la pression d'oxygène dans le domaine  $10^{-3}$  - 1 atm.

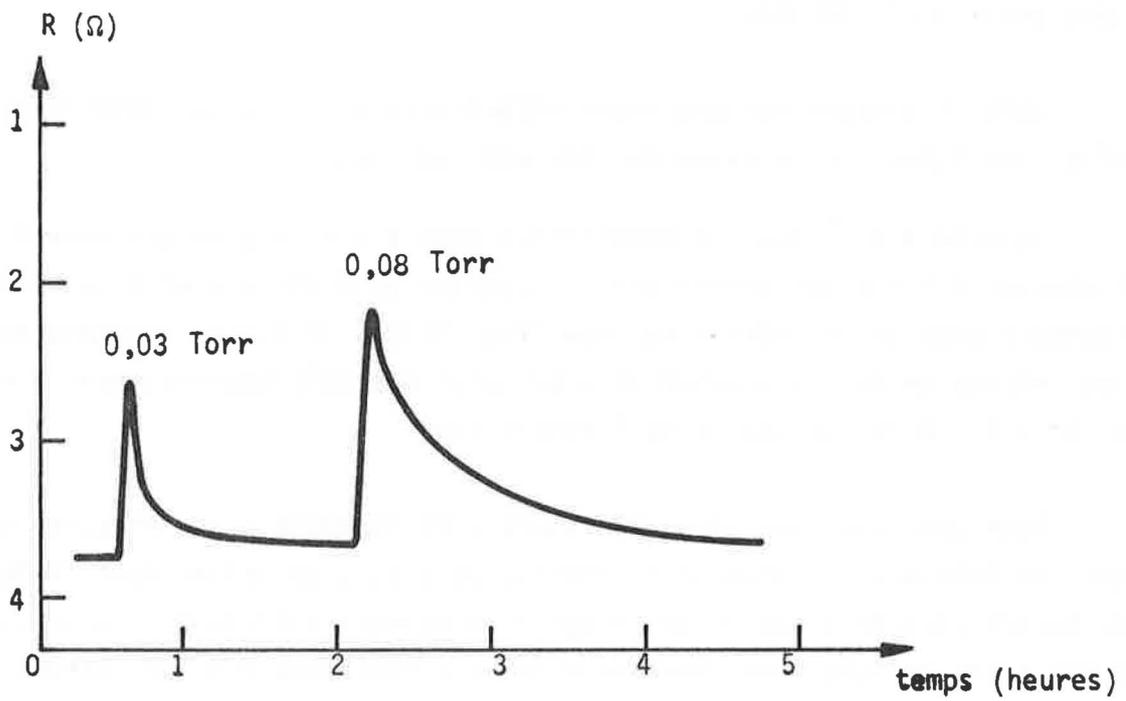


FIGURE V-4 - Variation de la résistance de l'échantillon de NiO dopé à 1 % en fonction du temps.

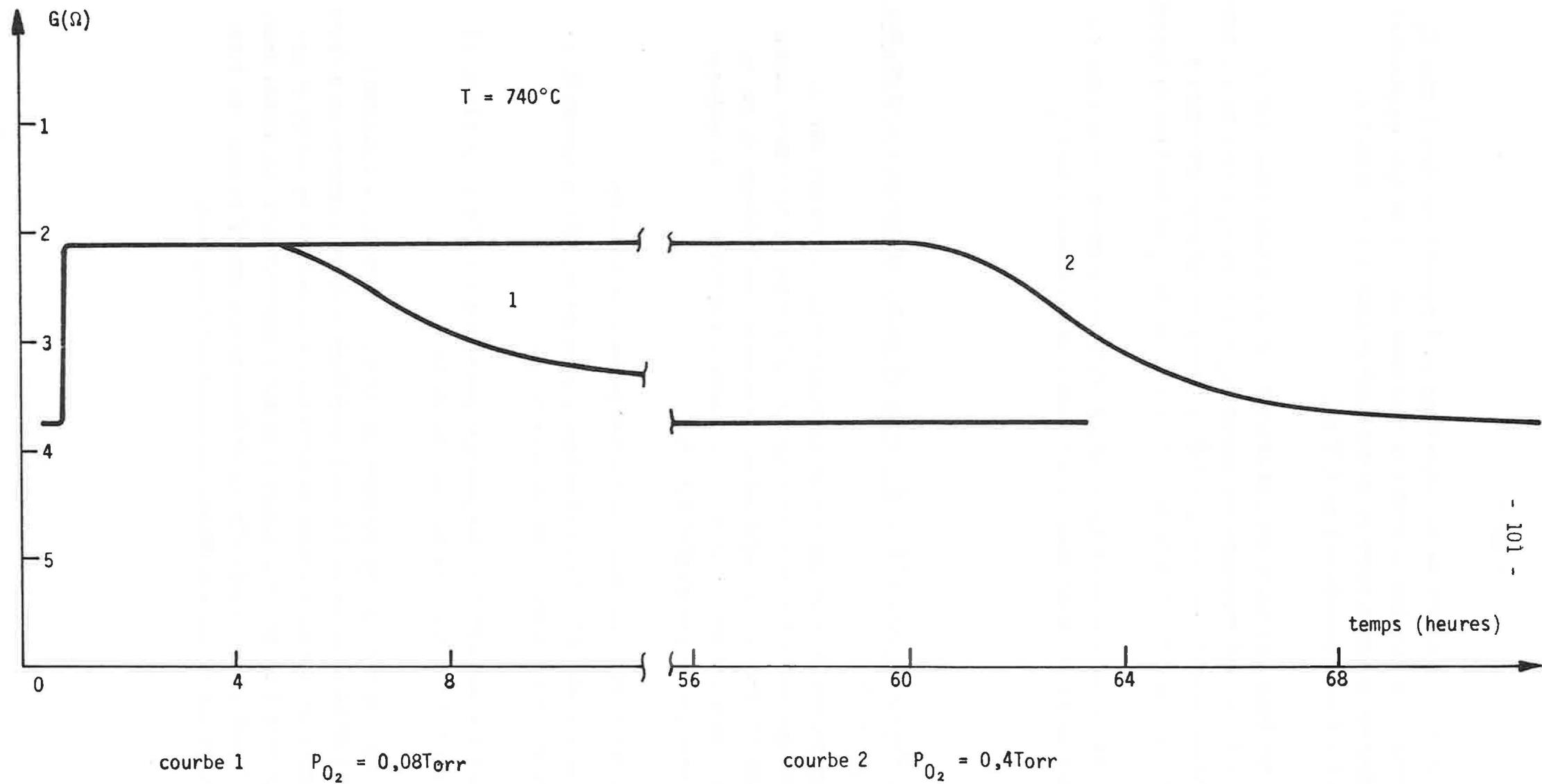


FIGURE V-5 - Evolution de la conductance électrique de l'échantillon de NiO dopé à 1 % et sous une pression d'oxygène de 0,08 Torr et de 0,4 Torr.

Une étude en fonction de la température de l'échantillon dans l'état  $G_0$  et sous une pression de 0,4 Torr a permis de retrouver une loi de type exponentiel dans tout le domaine de température et en particulier pour  $T > T_1$  (fig.V-6). L'énergie d'activation apparente est de 0,22 eV.

Des résultats analogues ont été obtenus sur les échantillons 1 et 2. Sur la figure V-7 ont été reportées les courbes  $G_0 = f(T)$  et  $G_1 = f(T)$  de l'échantillon 1. La courbe transformée  $\text{Log } G_0 = f\left(\frac{1}{T}\right)$  a permis de calculer une énergie d'activation de 0,37 eV. On constate donc une évolution de  $E_a$  en fonction du dopage.

Dans le cas de l'échantillon 4 qui, à 740°C est dégénéré, il n'a pas été possible de reproduire ces phénomènes, c'est-à-dire de retrouver l'état  $G_0$ .

## II - ETUDE DES PROPRIETES ELECTRIQUES DE L'OXYDE DE NICKEL EN PRESENCE D'UN MELANGE GAZEUX $\text{SO}_2 - \text{O}_2$ (72)

La chimisorption d'un gaz sur un semi-conducteur se traduit par un échange électronique entre les deux constituants. Cela tient au fait qu'il existe généralement une différence d'énergie entre les niveaux électroniques du gaz et ceux du solide. Une étude détaillée de ces échanges a été faite par de nombreux auteurs et en particulier par WOLKENSTEIN (91).

Nous retiendrons que deux cas limites peuvent se présenter :

- Le gaz G a une affinité électronique supérieure à celle du solide S, il y a alors transfert d'électrons du solide vers le gaz.
- Le gaz G a une affinité électronique inférieure à celle du solide S, il y a alors transfert d'électrons du gaz vers le solide.

Bien que ces échanges ne puissent pas toujours être aussi simplement schématisés (92) on peut penser qu'ils vont contribuer à faire augmenter ou à faire diminuer le nombre des porteurs libres majoritaires à la surface du solide et par suite la conductance G du matériau auquel elle est proportionnelle. Le schéma énergétique de la figure (V-8) représente les différents cas possibles pour les états de surface suivant que le gaz est donneur ou accepteur d'électrons.

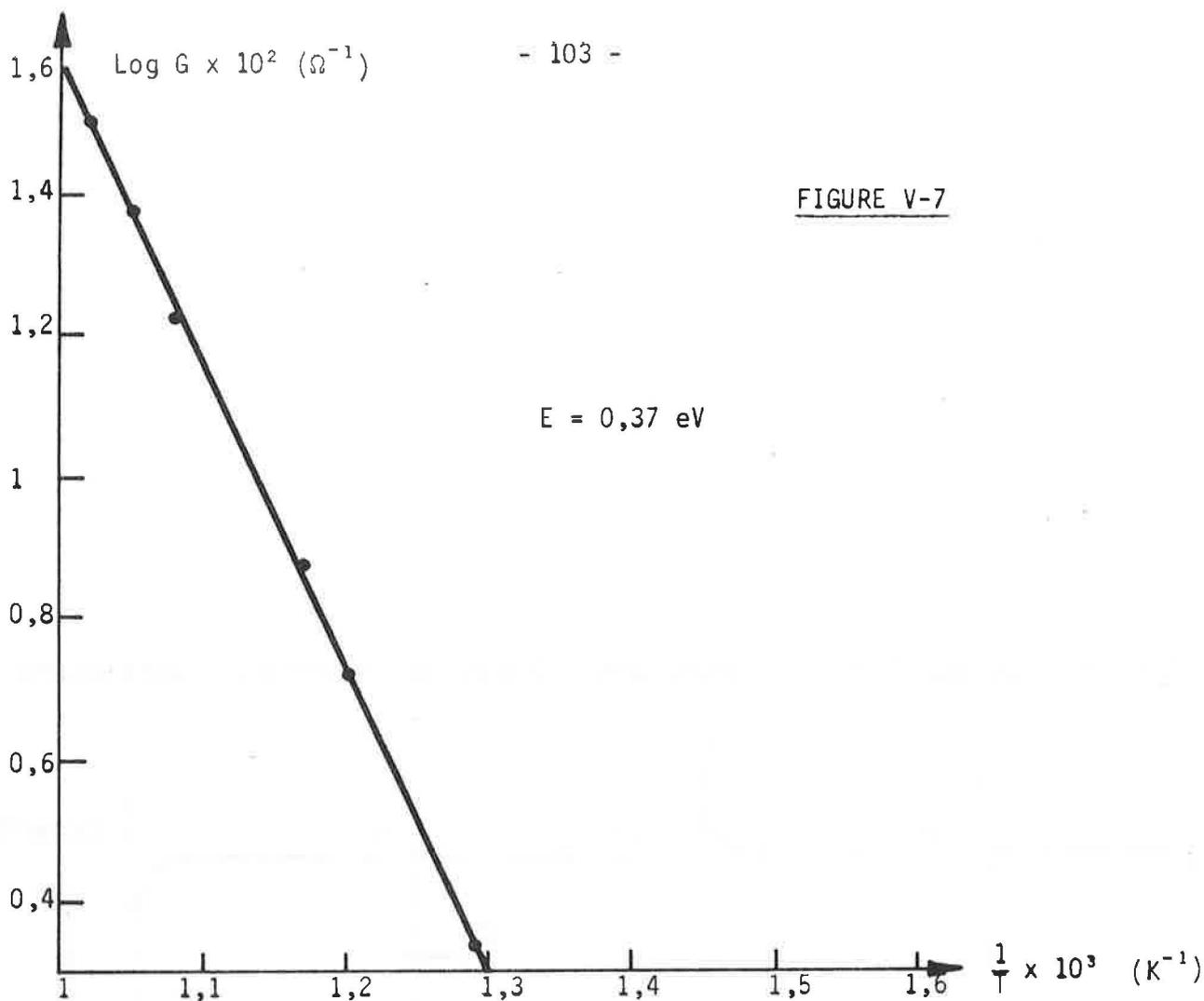


FIGURE V-7

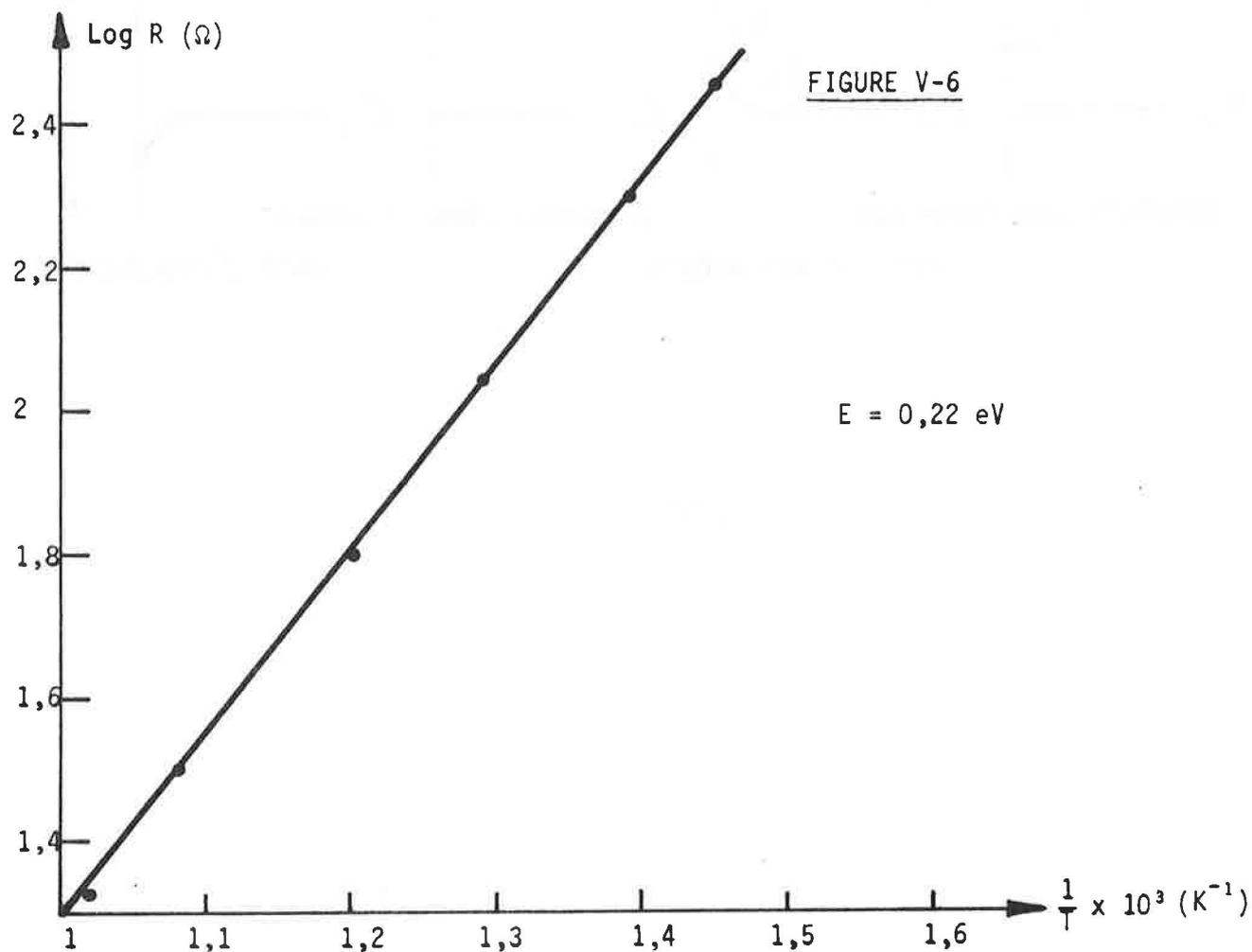


FIGURE V-6

Etats de surface accepteurs      Etats de surface donneurs

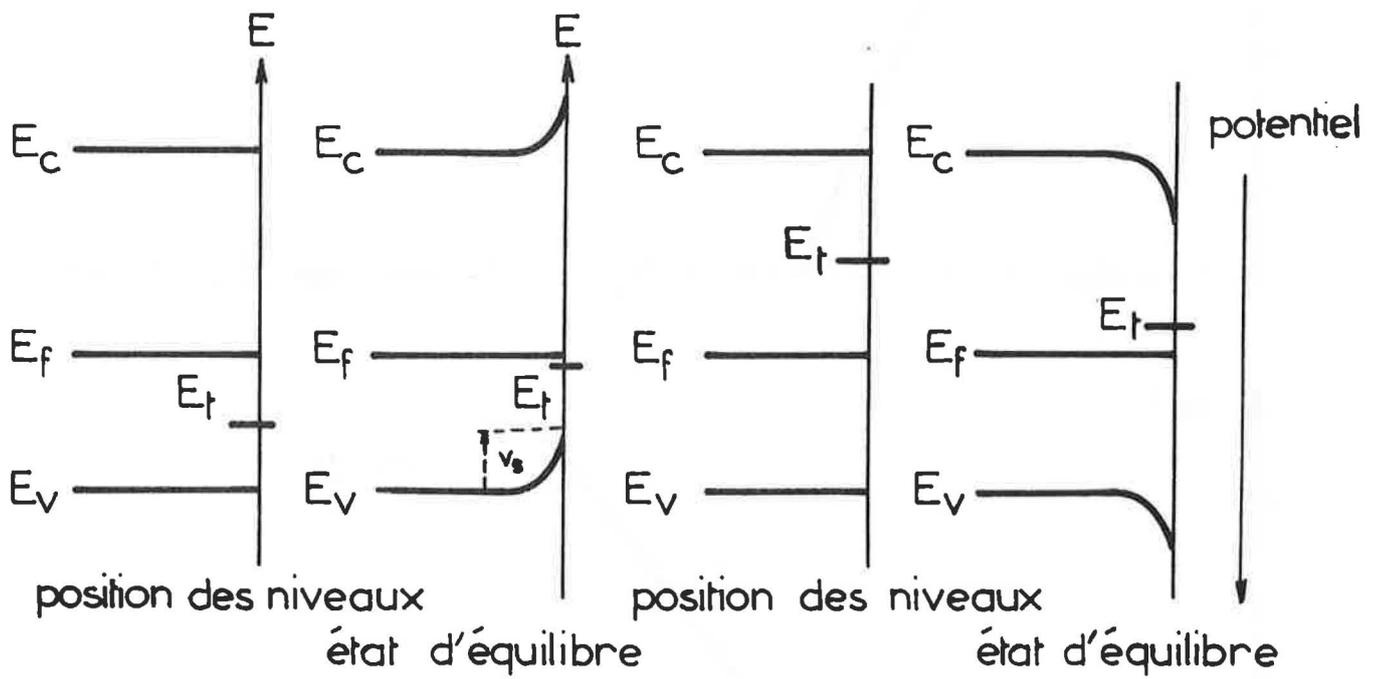


FIGURE V-8

Ainsi, en présence d'un gaz accepteur, la conductance d'un semi-conducteur de type p augmentera et celle d'un type n diminuera, alors qu'en présence d'un gaz donneur d'électrons la conductance d'un semi-conducteur de type p diminuera et celle d'un type n augmentera.

C'est sur la base de tels résultats que nous allons aborder l'étude de l'interaction du dioxyde de soufre avec l'oxyde de nickel.

Plusieurs types d'expériences ont été réalisés sur l'oxyde de nickel pur.

L'échantillon est soumis à une pression résiduelle d'air de  $10^{-6}$  Torr pendant quinze minutes environ. La conductance électrique est alors de  $10^{-2} \Omega^{-1}$ . Dans ces conditions, l'introduction de 1 Torr de  $SO_2$  se traduit par une diminution de la conductance électrique jusqu'à  $8.10^{-3} \Omega^{-1}$  (fig. V-9). Le phénomène est réversible puisqu'en évacuant le  $SO_2$  et en retrouvant une pression résiduelle de  $10^{-6}$  Torr, on obtient la même valeur de  $10^{-2} \Omega^{-1}$ . Dans l'hypothèse d'une chimisorption, on constate donc que  $SO_2$  fait diminuer la conductance de NiO et qu'il apparaît bien alors comme un gaz donneur d'électrons.

Toutefois, la même expérience réalisée sous 20 Torr d'oxygène permet de constater que l'introduction de 1 Torr de  $SO_2$  fait augmenter la conductance. Là encore, le phénomène est réversible et on peut simplement constater que la variation de G est beaucoup plus lente sous 20 Torr d'oxygène que sous vide. De nombreuses expériences ont permis de montrer que ce temps de réponse est uniquement dû à un processus de diffusion en phase gazeuse.

Une analyse des échantillons aux rayons X n'a jamais permis de mettre en évidence une phase autre que celle correspondant à NiO et ceci même après un traitement de l'échantillon à de plus fortes pressions de  $SO_2$ . Ce résultat laisse supposer que le seul phénomène mis en jeu à la surface du solide est une chimisorption.

$SO_2$  ne pouvant être à la fois donneur et accepteur d'électrons vis-à-vis du même solide et à la même température, on peut penser qu'une réaction entre  $SO_2$  et  $O_2$  influe sur le comportement de la conductance. On sait en effet que certains oxydes métalliques peuvent servir de catalyseur à la réaction :



ce qui constitue une modification de la phase gazeuse.

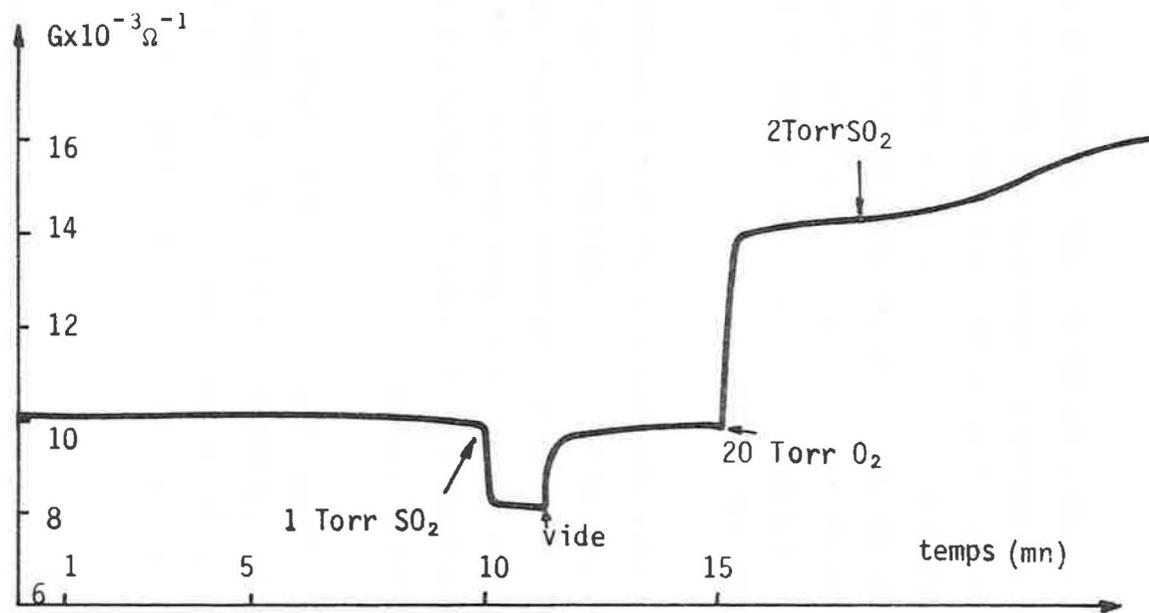


FIGURE V-9 - Evolution de la conductance électrique  $G$  de l'oxyde de nickel en fonction de la nature de l'atmosphère gazeuse à 740°C

Si l'on considère qu'à 740°C la constante d'équilibre de cette réaction est égale à 0,3 (93) on voit que la pression de  $SO_3$ , bien que faible, n'est pas négligeable si l'équilibre est rapidement atteint. Cependant, une telle réaction entraînerait nécessairement une diminution de la pression d'oxygène et donc une diminution de la conductance.

Cette étude a été complétée par les expériences suivantes :

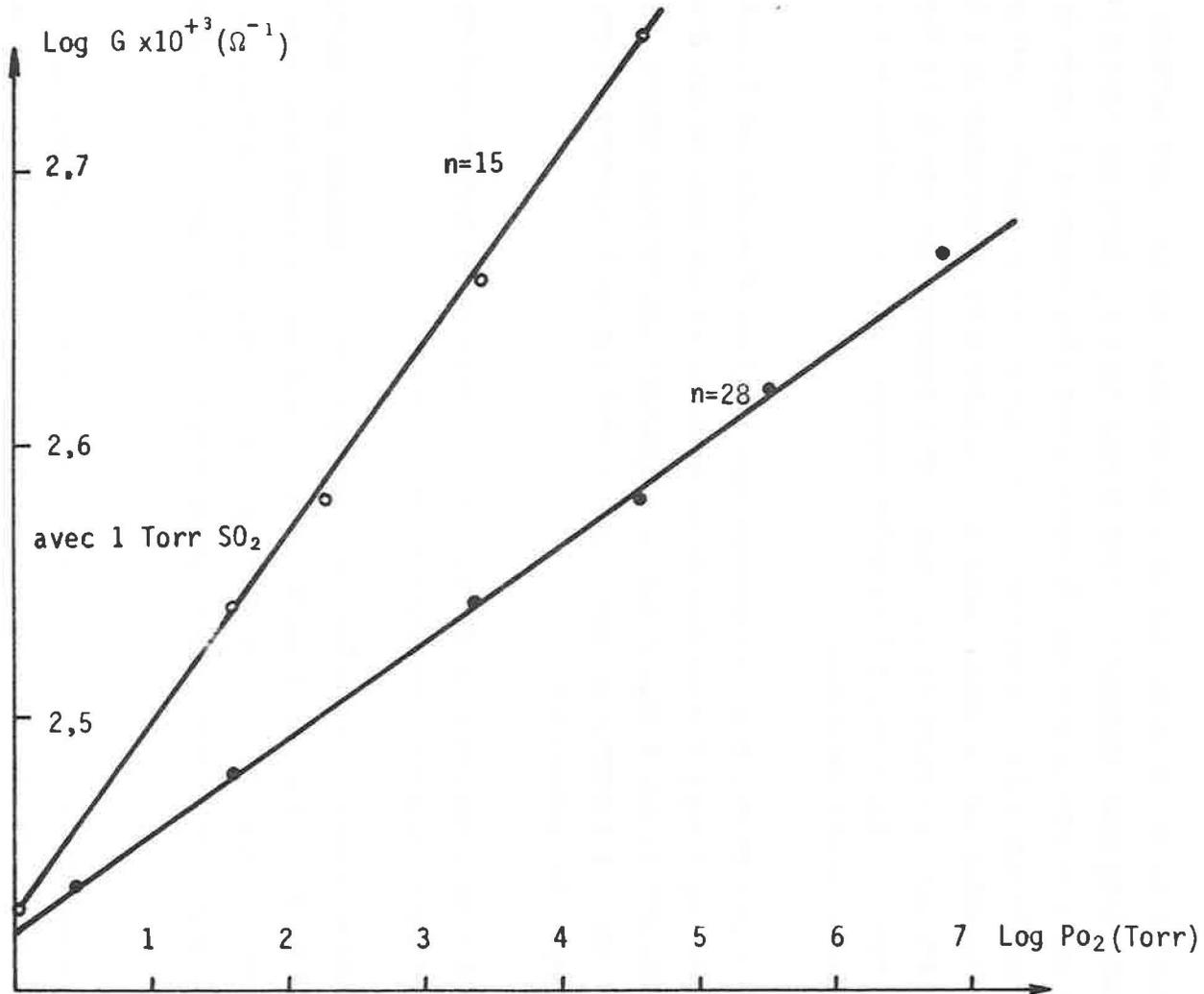
L'échantillon est désorbé sous un vide résiduel de  $10^{-6}$  Torr pendant un temps suffisamment long pour atteindre l'état d'équilibre  $G_0$ . Dans ces conditions on constate que  $SO_2$  est sans action sur la conductance électrique de l'oxyde de nickel et cela quelle que soit la pression de  $SO_2$ . Enfin, si on étudie l'influence de la pression d'oxygène sur la conductance de l'échantillon en présence de 1 Torr de  $SO_2$ , on constate sur la figure (V-10) que l'on a toujours une loi de la forme  $G \propto P_{O_2}^{1/n}$  mais avec  $n = 15$ , c'est-à-dire qu'en présence de  $SO_2$  l'action de l'oxygène sur la conductance est amplifiée.

De ces expériences, nous retiendrons que l'action d'un gaz sur la conductivité est fonction de l'état d'équilibre de ce matériau et que dans le cas d'un mélange de gaz les effets dus à chaque gaz ne s'ajoutent pas nécessairement. Ces observations ont servi d'éléments de base dans la réalisation de capteurs à gaz sélectifs au dioxyde de soufre (94).

Le modèle de chimisorption décrit dans ce chapitre ne pouvant expliquer ces résultats, on peut suggérer l'interprétation suivante :

En se chimisorbant à la surface de l'échantillon, le dioxyde de soufre modifie le potentiel de surface de l'oxyde. Il s'en suit que la cinétique de mise en équilibre entre l'oxygène et l'oxyde de nickel qui, comme nous le verrons au chapitre suivant, dépend de l'intensité du champ électrique de surface sera elle-même modifiée .

Si l'échantillon est à l'équilibre et toujours dans l'hypothèse où la conductance est reliée à la cinétique de mise en équilibre  $O_2$ -NiO, le dioxyde de soufre est sans effet sur la conductance. En présence d'une forte pression d'oxygène, les lacunes de nickel diffusent de la surface vers le volume et on peut imaginer que l'adsorption de dioxyde de soufre crée un champ électrique en surface qui augmente la vitesse de diffusion, ce qui justifie une augmentation de la conductance. Inversement, si le matériau est désorbé quelques instants sous un vide de  $10^{-6}$  Torr,



**FIGURE Y-10** - Variation de la conductance de l'oxyde de nickel en fonction de la pression d'oxygène à 740°C avec et sans la présence de  $\text{SO}_2$ .

l'équilibre  $O_2$ -NiO n'a pas le temps de s'établir, les lacunes diffusant alors du coeur du solide vers la surface et compte tenu de l'hypothèse précédente, la présence de dioxyde de soufre ralentira cette diffusion et donc diminuera la conductance, ce qui est confirmé par les résultats.

Une étude plus approfondie de ces phénomènes est en cours au laboratoire au moyen de la mesure du potentiel de surface de l'oxyde de nickel à haute température.



INTERPRETATION CINETIQUE ET SIMULATION DU COMPORTEMENT ELECTRIQUE  
DE L'OXYDE DE NICKEL EN PRESENCE D'OXYGENE

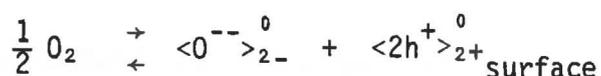
---

En ce qui concerne l'équilibre entre l'oxygène et l'oxyde de nickel, nous savons que la concentration en lacunes cationiques dans l'oxyde est fonction de la pression d'oxygène. Ces lacunes sont nécessairement créées à la surface de l'échantillon par adsorption d'oxygène puis elles diffusent dans le volume jusqu'à ce que le gradient de concentration en lacunes entre la surface et le volume s'annule (76).

Les résultats obtenus par des mesures de conductivité électrique et de calorimétrie suggèrent que ces différentes réactions sont lentes et qu'en particulier la durée des paliers  $G_j$  est représentative du temps de mise en équilibre. Sur la base de cette interprétation un modèle cinétique susceptible d'expliquer l'allure des courbes expérimentales a été élaboré. Ce modèle permettra de constater que la conductance ne peut être identifiée qu'à la vitesse du processus.

I - MODELE CINETIQUE (95) (96)

La création de défauts à la surface de l'oxyde de nickel à partir d'oxygène gazeux s'exprime par la réaction :



$\langle 2h^+ \rangle_{2+}^0$  désigne le défaut neutre et nous savons qu'il peut s'ioniser une fois ou deux fois. Dans la suite des calculs et pour simplifier les écritures mathématiques nous ne préciserons pas le degré d'ionisation des lacunes. D'autre part, si on suppose que les trous d'électrons diffusent beaucoup plus rapidement que les lacunes et que leur concentration dans la bande 3d est pratiquement constante, le degré d'ionisation des lacunes ne modifiera pas le modèle présenté dans ce chapitre.

En ce qui concerne la diffusion, elle pourra être représentée par la réaction :



Nous désignerons par  $C_s$  la concentration des défauts à la surface et par  $C_i$  la concentration des défauts en volume. Les deux réactions précédentes qui sont consécutives font apparaître une espèce intermédiaire  $\left\langle 2h^+ \right\rangle_{2+}^0 \text{ surface}$  dont la variation de la concentration  $C_s$  avec le temps est fonction de la vitesse  $v_1$  de la première étape et de la vitesse  $v_2$  de la deuxième étape. En effet, on a :

$$\frac{dC_s}{dt} = v_1 - v_2 \quad (\text{VI-1})$$

Dans l'hypothèse où les réactions précédentes sont élémentaires on peut écrire pour la vitesse de la première étape :

$$v_1 = k \sqrt{P_{O_2}} - k C_s \quad (\text{VI-2})$$

et dans le cas de l'approximation de WAGNER (97) pour la deuxième étape qui correspond à un régime de diffusion :

$$v_2 = \frac{D}{X} (C_s - C_i) \quad (\text{VI-3})$$

$k$ ,  $k$ ,  $D$  et  $X$  désignent respectivement les constantes cinétiques de la première réaction, le coefficient de diffusion des défauts et la demi-épaisseur de l'échantillon.

L'équation (VI-1) peut alors s'écrire, compte tenu de (VI-2) et (VI-3) :

$$\frac{dC_s}{dt} = k \sqrt{P_{O_2}} - k C_s - \frac{D}{X} (C_s - C_i) \quad (\text{VI-4})$$

Les défauts au "coeur" du volume s'accumuleront sous l'effet du processus de diffusion et leur concentration variera suivant la loi cinétique :

$$\frac{dC_i}{dt} = \frac{D}{X} (C_s - C_i) \quad (\text{VI-5})$$

Le modèle cinétique se ramène donc à un système de deux équations différentielles (VI-4) et (VI-5).

Par dérivation puis par substitution, on obtient un nouveau système de deux équations différentielles du second ordre :

$$(I) \begin{cases} \frac{X}{D} \frac{d^2 C_i}{dt^2} + \frac{dC_i}{dt} |k \frac{X}{D} + 2| + k C_i = k P_{O_2}^{1/2} \\ \frac{X}{D} \frac{d^2 C_s}{dt^2} + \frac{dC_s}{dt} |k \frac{X}{D} + 2| + k C_s = k P_{O_2}^{1/2} \end{cases}$$

Dans la suite des calculs on posera  $k \frac{X}{D} = \alpha$

Ces deux équations sont identiques, les fonctions  $C_s = f(t)$  et  $C_i = f(t)$  ne diffèreront que par les conditions aux limites.

Pour pouvoir résoudre le système I, il est nécessaire de savoir si l'équation :

$$\frac{X}{D} r^2 + r |\alpha + 2| + k = 0$$

admet des racines réelles ou imaginaires.

Or le discriminant  $\Delta$  :

$$\Delta = (\alpha + 2)^2 - 4 \alpha = \alpha^2 + 4$$

est positif. On a donc deux racines  $r_1$  et  $r_2$  réelles :

$$r_1 = \frac{-(\alpha + 2) + \sqrt{\alpha^2 + 4}}{2 \frac{X}{D}}$$

$$r_2 = \frac{-(\alpha + 2) - \sqrt{\alpha^2 + 4}}{2 \frac{X}{D}}$$

On vérifie que  $r_1$  et  $r_2$  sont des solutions négatives.

Dans ces conditions, on obtient :

$$C_s = \lambda_1 \exp r_1 t + \mu_1 \exp r_2 t + C_1$$

$$C_i = \lambda_2 \exp r_1 t + \mu_2 \exp r_2 t + C_2$$

On détermine  $C_1$  et  $C_2$  en reportant les expressions de  $C_s$  et  $C_i$  dans les équations du système (I) et on trouve :

$$C_1 = C_2 = K P_{O_2}^{1/2}$$

$$\text{avec } K = \frac{\overset{\rightarrow}{k}}{\underset{\leftarrow}{k}}$$

Quelle que soit la valeur des constantes  $\lambda_1, \mu_1, \lambda_2, \mu_2$ , on constate que les variations de  $C_s$  et de  $C_i$  en fonction du temps ne représenteront jamais des courbes à maximum ou des courbes à palier avec retour à la valeur initiale. On ne peut donc relier la conductance électrique à ces concentrations.

En revanche, si l'on considère l'expression de  $\frac{dC_i}{dt}$ , soit :

$$\frac{dC_i}{dt} = J = \frac{D}{X} |(\lambda_1 - \lambda_2) \exp r_1 t + (\mu_1 - \mu_2) \exp r_2 t|$$

et si l'on tient compte des conditions aux limites, c'est-à-dire pour  $t = 0$  :

$$C_s = C_i = C^0$$

condition qui implique que :

$$(\lambda_1 - \lambda_2) + (\mu_1 - \mu_2) = 0$$

on obtient :

$$\frac{dC_i}{dt} = J = \frac{D}{X} (\lambda_1 - \lambda_2) |\exp r_1 t - \exp r_2 t|$$

Dans ce cas, l'expression du flux de diffusion correspond bien à l'allure des courbes expérimentales présentant un maximum suivi d'un retour à la valeur initiale. Ce résultat semble confirmer qu'aux basses pressions d'oxygène, la conductance électrique de l'oxyde est reliée au flux de diffusion des défauts, c'est-à-dire au gradient de concentration en défauts et non à leur concentration.

Ce modèle ne permet cependant pas de rendre compte de l'allure des courbes à plus fortes pressions d'oxygène, qui présentent un palier  $G_i$ .

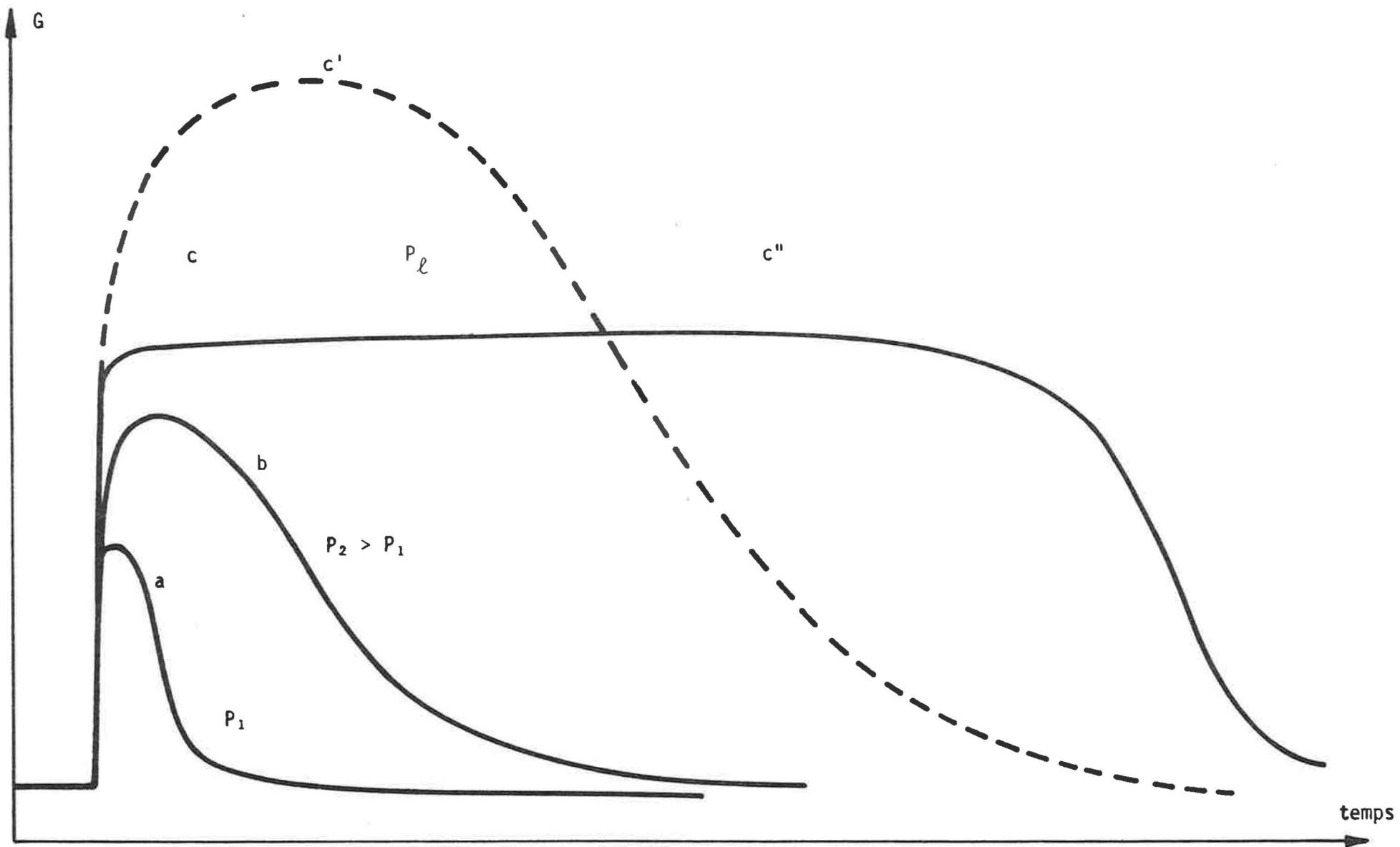


FIGURE VI-1 - Evolution des courbes expérimentales en fonction de la pression d'oxygène



Pour mieux saisir la signification physique de ces paliers on peut essayer de suivre l'évolution des courbes expérimentales en fonction de la pression d'oxygène. Cette évolution est schématisée très grossièrement sur la figure (VI-1). Jusqu'à une pression limite  $P_\ell$  toutes les courbes présentent un maximum dont la valeur croît avec la pression. A partir de  $P_\ell$  on constate une brusque discontinuité dans l'évolution des courbes à maximum avec l'apparition d'un palier significatif d'un processus à vitesse constante. On peut alors penser qu'un nouveau facteur influe sur le régime cinétique.

Pour interpréter une telle modification de la cinétique, on peut admettre que le gradient de concentration en défauts à la surface de l'oxyde crée un champ électrique dont l'intensité est fonction de la pression d'oxygène (76). Ce champ électrique va s'opposer à la migration de lacunes de nickel dans le volume et l'on observera un effet de ralentissement. On peut alors penser qu'il s'établit un régime à vitesse constante autorégulé par le champ électrique qu'il crée.

Ainsi, en l'absence de champ électrique on peut penser que sous une pression  $P_\ell$  on obtiendrait la courbe C' de la figure (VI-1) conformément à l'évolution des courbes à maximum obtenues sous faible pression et par conséquent sous un faible champ électrique. En présence d'un champ électrique, le ralentissement de la cinétique entraîne une augmentation du temps de retour à l'équilibre (courbe C'' de la fig. VI-1) conformément aux résultats expérimentaux.

A l'aide de circuits électriques susceptibles de simuler le modèle cinétique précédent, nous allons essayer de confirmer ces différentes hypothèses.

## II - SIMULATION D'UN MODELE CINETIQUE A L'AIDE DE CIRCUITS ELECTRIQUES (86) (87)

### A - Simulation des courbes à maximum

#### 1 - Cas d'une réaction élémentaire

Considérons le cas simple d'une réaction élémentaire :



Il est possible de simuler la vitesse d'une telle réaction en utilisant un circuit électrique comprenant une capacité C et une résistance R en série (fig. VI-2).

On peut, en effet, écrire les vitesses respectives de la transformation  $A \xrightarrow{k} B$  et de la charge  $\frac{dq}{dt}$  du condensateur C sous la forme :

$$\frac{d|B|}{dt} = k \overset{\rightarrow}{|A|} - k \overset{\leftarrow}{|B|}$$

$$\frac{dq}{dt} = \frac{V}{R} - \frac{q}{RC}$$

V désigne la tension appliquée aux bornes du circuit et q la charge du condensateur reliée à l'intensité i du courant circulant dans le circuit par :

$$i = \frac{dq}{dt}$$

Ces deux expressions sont équivalentes si l'on pose :

$$k \overset{\rightarrow}{=} \frac{1}{R} \quad \text{et} \quad k \overset{\leftarrow}{=} \frac{1}{CR}$$

A l'équilibre :  $|B|_0 = q_0 = C.V$

## 2 - Cas de deux réactions élémentaires consécutives



On sait que :

$$\frac{d|B|}{dt} = k_1 \overset{\rightarrow}{|A|} - k_1 \overset{\leftarrow}{|B|} - k_2 \overset{\rightarrow}{|B|} + k_2 \overset{\leftarrow}{|C|}$$

$k_1$ ,  $k_1$ ,  $k_2$ ,  $k_2$  désignent respectivement les constantes de vitesse des deux réactions 1 et 2.

Pour simuler des variations de la concentration en B il est nécessaire de réaliser un circuit électrique comportant deux résistances en série et deux capacités en parallèle suivant le schéma de la figure (VI-3). Si  $q_1$  et  $q_2$  désignent respectivement les charges des condensateurs  $C_1$  et  $C_2$  nous aurons en effet :

$$(II) \quad \left[ \begin{array}{l} \frac{dq_1}{dt} = \frac{V}{R_1} - \frac{q_1}{R_1 C_1} - \frac{dq_2}{dt} \\ \frac{dq_2}{dt} = \frac{1}{R_2 C_1} q_1 - \frac{1}{R_2 C_2} q_2 \end{array} \right.$$

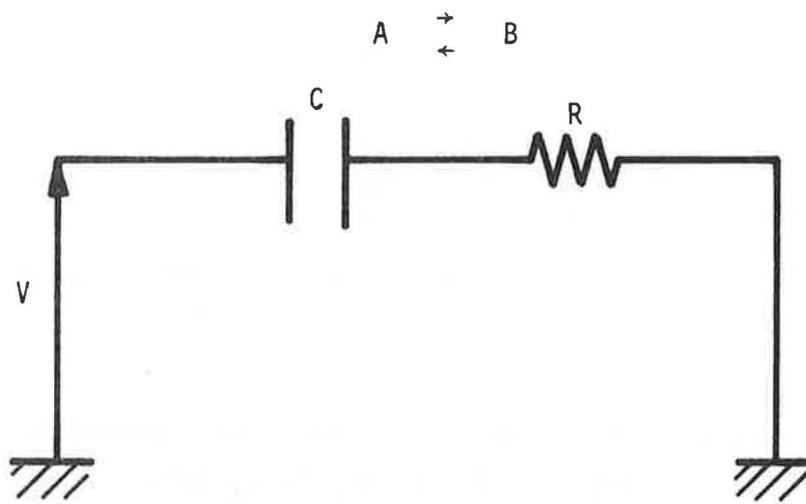


FIGURE VI-2

A → B  
←  
B → C  
←

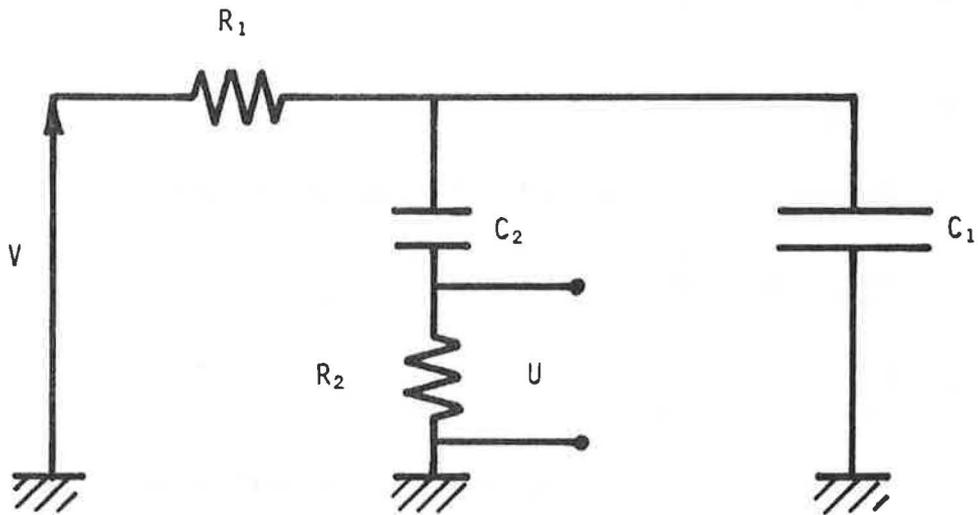


FIGURE VI-3

Le courant circulant dans  $R_1$ ,  $i$  s'écrira :

$$i = \frac{dq_1}{dt} + \frac{dq_2}{dt}$$

Si l'on adopte le tableau (V-1) de correspondance suivant :

A	B	C	$\rightarrow$ $k_1$	$\leftarrow$ $k_1$	$\rightarrow$ $k_2$	$\leftarrow$ $k_2$
V	$q_1$	$q_2$	$\frac{1}{R_1}$	$\frac{1}{R_1 C_1}$	$\frac{1}{R_2 C_1}$	$\frac{1}{R_2 C_2}$

On constate qu'il y a une analogie parfaite entre les expressions de  $\frac{d|B|}{dt}$  et de  $\frac{d|q_1|}{dt}$ .

Dans le cas particulier du modèle cinétique représenté par les équations (VI-2) et (VI-3) il y a analogie parfaite avec le système (II) si l'on pose :

$$C_1 = C_2 = C$$

En effet, dans ce cas :  $\frac{dq_2}{dt} = \frac{1}{R_2 C} |q_1 - q_2|$ ,  $q_1 - q_2$  représente l'écart de concentration entre la surface et le volume et  $\frac{1}{R_2 C}$  s'identifie à  $\frac{D}{X}$ . On simule donc une diffusion dans l'approximation de WAGNER en choisissant deux capacités  $C_1$  et  $C_2$  de même valeur.

Du point de vue électrique le système différentiel (II) s'écrit :

$$\left[ \begin{array}{l} \frac{dq_1}{dt} = \frac{V}{R_1} - \frac{q_1}{R_1 C} - \frac{1}{R_2 C} (q_1 - q_2) \\ \frac{dq_2}{dt} = \frac{1}{R_2 C} (q_1 - q_2) \end{array} \right.$$

Par dérivation, puis par substitution, on obtient :

$$\left[ \begin{array}{l} R_2 C \frac{d^2 q_2}{dt^2} + \frac{dq_2}{dt} \left| \frac{R_2}{R_1} + 2 \right| + q_2 \cdot \frac{1}{R_1 C} = \frac{V}{R_1} \\ R_2 C \frac{d^2 q_1}{dt^2} + \frac{dq_1}{dt} \left| \frac{R_2}{R_1} + 2 \right| + q_1 \cdot \frac{1}{R_1 C} = \frac{V}{R_1} \end{array} \right.$$

Pratiquement le circuit électrique a été réalisé avec les caractéristiques suivantes :

$$C = 100 \text{ nF}$$

$$R_1 = 20 \text{ k}\Omega$$

$$R_2 = 1 \text{ k}\Omega$$

La tension appliquée est une tension continue comprise entre 0 et 20 V. Cette tension est délivrée par un générateur d'impulsions qui permet ainsi l'enregistrement de la tension U aux bornes de R<sub>2</sub> en fonction du temps à l'aide d'un oscilloscope. Les courbes obtenues sur l'oscilloscope sont photographiées au moyen d'un appareil polaroid.

L'ensemble de l'appareillage est représenté sur la photographie (VI-4).

La tension U aux bornes de R<sub>2</sub> est égale à R<sub>2</sub> i<sub>2</sub>, c'est-à-dire à R<sub>2</sub>  $\frac{dq_2}{dt}$ . Compte tenu des équivalences du tableau (VI-1), cette grandeur est représentative de J et par conséquent de la conductance électrique de l'oxyde de nickel.

La résolution du système permet d'écrire :

$$\frac{dq_2}{dt} = A |\exp r_1 t - \exp r_2 t|$$

avec 
$$r_1 = \frac{-\left(\frac{R_2}{R_1} + 1\right) + \left|\left(\frac{R_2}{R_1}\right)^2 + 1\right|^{1/2}}{2 R_1 C}$$

$$r_2 = \frac{-\left(\frac{R_2}{R_1} + 1\right) - \left|\left(\frac{R_2}{R_1}\right)^2 + 1\right|^{1/2}}{2 R_1 C}$$

Pour des valeurs croissantes de la tension appliquée V, on obtient pour la tension U aux bornes de R<sub>2</sub> les courbes de la figure (VI-5). On retrouve bien l'allure des courbes à maximum observées en conductivité.

Il est intéressant de noter que dans le cas où  $\frac{R_2}{R_1} \ll 1$ , on obtient :

$$U = R_2 \frac{dq_2}{dt} = \frac{R_2 V}{2R_1 - R_2} \left| \exp - \frac{t}{2R_1 C} - \exp - \frac{t}{R_2 C} \right|$$

Cette expression est équivalente à celle du flux de diffusion chimique dans le cas où  $k \cdot \frac{X}{D} \ll 1$ , on obtient alors :

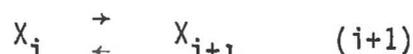
$$J = \frac{\sqrt{P_{O_2}}}{\frac{1}{k} - \frac{X}{DK}} \left| \exp (-2 k t) - \exp \left(-\frac{D}{X} t\right) \right|$$

On peut donc alors déterminer les constantes cinétiques  $\overset{\leftarrow}{k}$  et  $\frac{D}{X}$  à partir des courbes expérimentales. C'est un résultat analogue qu'obtient NOWOTNY (76) par des études cinétiques du potentiel de surface.

Etant donné l'intérêt que peuvent présenter de tels circuits analogiques dans l'interprétation des mécanismes cinétiques, il était intéressant de poursuivre cette étude dans le cas de  $n$  réactions élémentaires consécutives.

3 - Généralisation dans le cas de  $n$  réactions élémentaires consécutives

Pour traiter une telle généralisation, nous adopterons le schéma réactionnel développé par SOUCHON(89) à savoir  $n$  étapes élémentaires consécutives et opposées mettant en jeu  $n-1$  espèces intermédiaires  $X_1, X_2, \dots, X_{n-1}$  et en nous plaçant dans l'hypothèse où il n'y a ni terme quadratique, ni chaîne ramifiée.



Du point de vue cinétique ce modèle va s'écrire :

$$\text{III} \left[ \begin{array}{l} \frac{d|X_1|}{dt} = \overset{\rightarrow}{k}_1 |A| - \overset{\leftarrow}{k}_1 |X_1| - \overset{\rightarrow}{k}_2 |X_1| + \overset{\leftarrow}{k}_2 |X_2| \\ \frac{d|X_i|}{dt} = \overset{\rightarrow}{k}_i |X_{i-1}| - \overset{\leftarrow}{k}_i |X_i| - \overset{\rightarrow}{k}_{i+1} |X_i| + \overset{\leftarrow}{k}_{i+1} |X_{i+1}| \text{ pour } 2 < i < n-1 \\ \frac{d|X_{n-1}|}{dt} = \overset{\rightarrow}{k}_{n-1} |X_{n-2}| - \overset{\leftarrow}{k}_{n-1} |X_{n-1}| - \overset{\rightarrow}{k}_n |X_{n-1}| + \overset{\leftarrow}{k}_n |B| \end{array} \right.$$

Un tel système mathématique peut alors être simulé par un circuit électrique comportant  $n$  résistances  $R_i$  en série,  $n$  condensateurs  $C_i$  en parallèle et une tension appliquée  $V_0$  en fin de circuit suivant le schéma de la figure (VI-6). La tension  $V_0$  simule la concentration constante de l'espèce B.

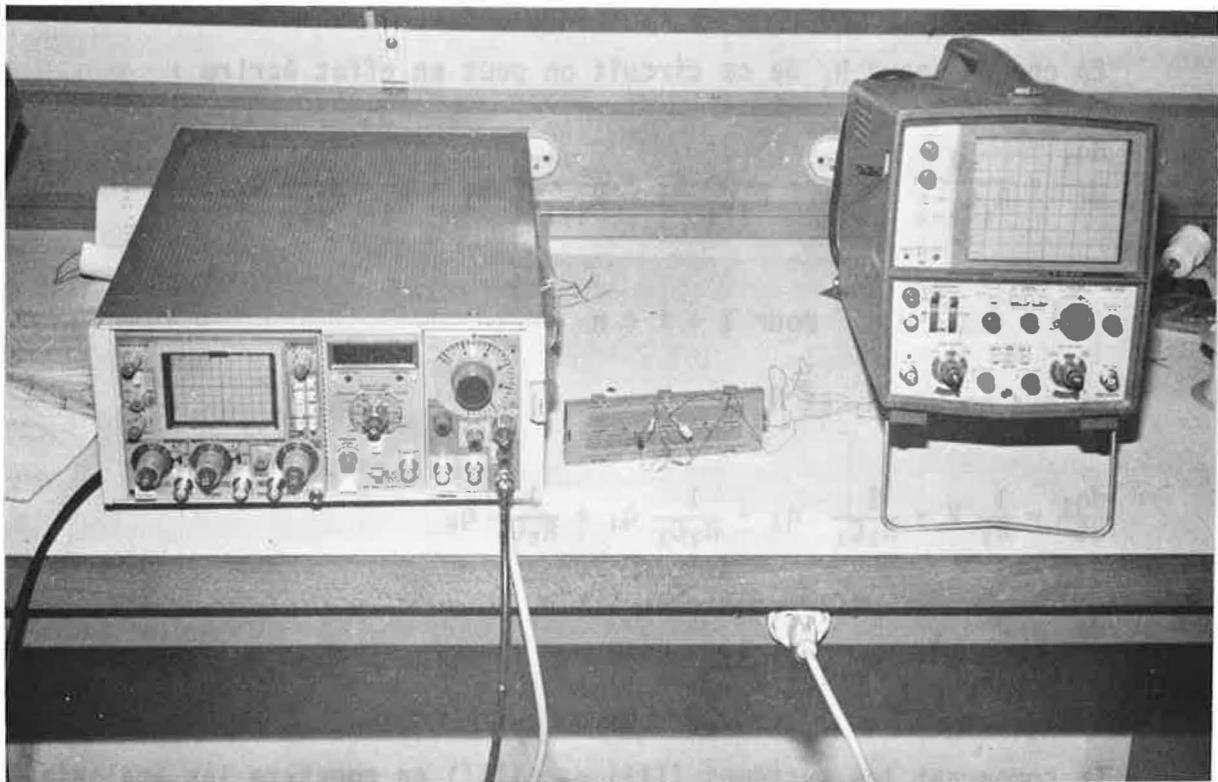


FIGURE VI-4 - Appareillage permettant la simulation des phénomènes cinétiques

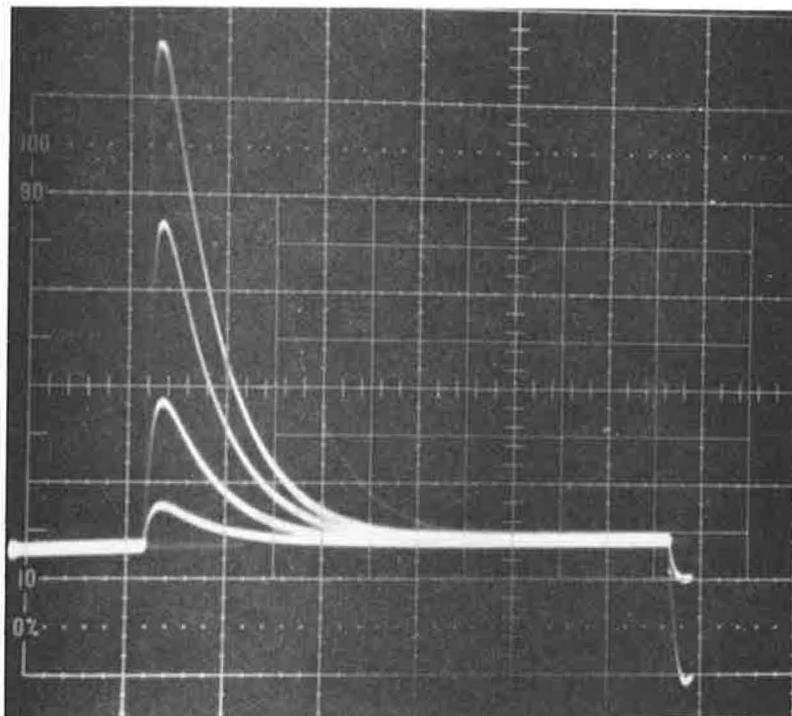


FIGURE VI-5 - Evolution des courbes à maximum en fonction de la tension appliquée

En chaque noeud  $N_i$  de ce circuit on peut en effet écrire :

$$\frac{dq_i}{dt} = \frac{1}{R_i C_{i-1}} q_{i-1} - \frac{1}{R_i C_i} q_i - \frac{1}{R_{i+1} C_i} q_i + \frac{1}{R_{i+1} C_{i+1}} q_{i+1}$$

pour  $1 < i < n$

et aux noeuds  $N_1$  et  $N_n$  :

$$\frac{dq_1}{dt} = \frac{1}{R_1} V - \frac{1}{R_1 C_1} q_1 - \frac{1}{R_2 C_1} q_1 + \frac{1}{R_2 C_2} q_2$$

$$\frac{dq_n}{dt} = \frac{1}{R_n C_{n-1}} q_{n-1} - \frac{1}{R_n C_n} q_n$$

En comparant les systèmes (III) et (III') on constate les analogies suivantes :

$$\begin{aligned} X_i &\equiv q_i \\ \overset{\rightarrow}{k}_i &\equiv \frac{1}{R_i C_{i-1}} \\ \overset{\leftarrow}{k}_i &\equiv \frac{1}{R_i C_i} && \text{pour } 1 < i < n \\ K_i &= \frac{\overset{\rightarrow}{k}_i}{\overset{\leftarrow}{k}_i} \equiv \frac{C_i}{C_{i-1}} \\ A &\equiv V \\ \overset{\rightarrow}{k}_1 &\equiv \frac{1}{R_1} \end{aligned}$$

III'

Un tel système électrique peut permettre de simuler les différents cas généralement rencontrés en cinétique hétérogène et qui sont développés en Annexe I (99) (100) (101).

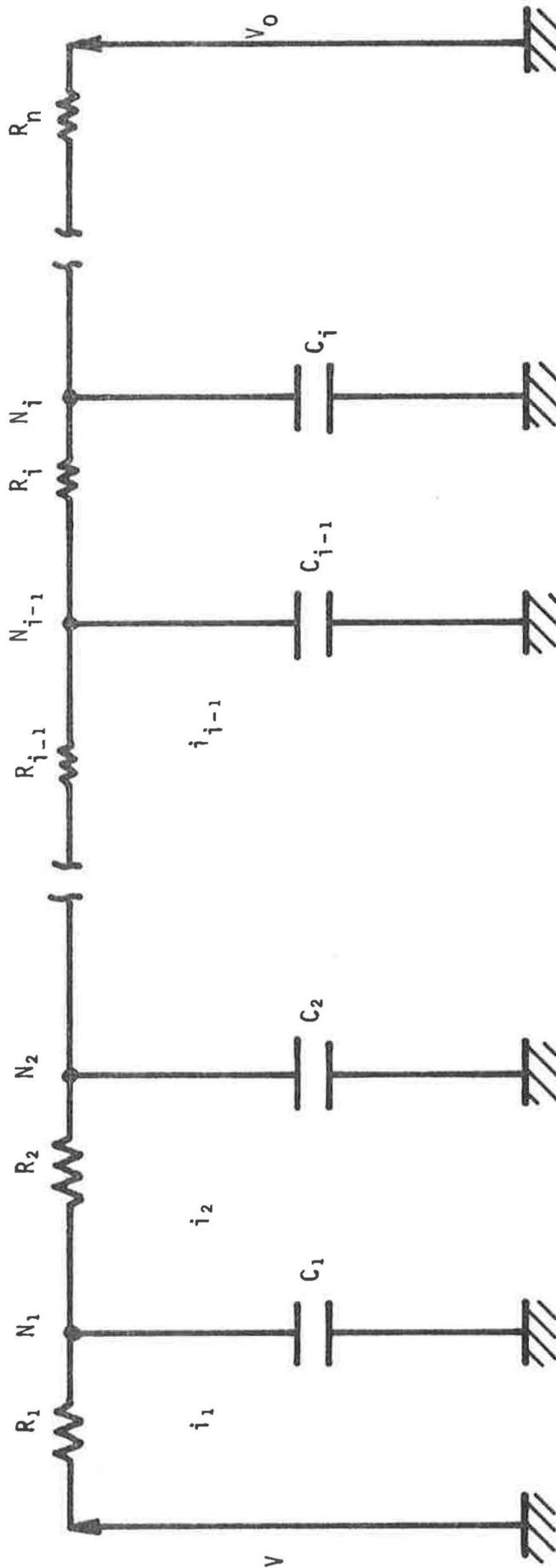


FIGURE VI-6



### B - Simulation des courbes à palier

Pour traduire le brusque ralentissement du processus cinétique observé aux fortes pressions (fig. VI-1) il est nécessaire d'introduire dans le circuit électrique de nouveaux éléments susceptibles d'assurer un effet de "blocage". Dans un premier temps, la diode Zener est apparue comme l'élément le plus simple pouvant remplir ce rôle. Le circuit électrique représenté sur la figure (VI-7) a ainsi permis d'obtenir les courbes de la figure (VI-8). On constate que pour une tension limite  $U_{\ell}$  il y a effectivement apparition d'un palier mais dont la durée ne dépend pas de manière significative de la tension appliquée.

Pour mieux traduire l'aspect cinétique du modèle basé sur un processus autorégulateur de la diffusion, il était nécessaire de choisir un composant électronique mieux adapté que la diode Zener à la simulation du phénomène.

Si l'on tient compte des propriétés des transistors à effet de champ dont le fonctionnement est exposé en annexe II, on conçoit qu'un tel composant puisse répondre au problème. En effet, l'intensité  $i$  qui traverse le transistor est commandée par la tension de "grille" or le circuit a été réalisé de telle manière que cette tension soit proportionnelle à  $i$  (fig. VI-9).

Les résultats obtenus alors en enregistrant à l'aide de l'oscilloscope la tension  $U$  aux bornes de  $R_2$  sont reportés sur la figure (VI-10) pour des tensions appliquées croissantes. On constate alors l'analogie avec les courbes expérimentales obtenues par des mesures de la conductance de l'oxyde de nickel en fonction du temps. En particulier, on vérifie bien que la durée des paliers devient une fonction croissante de la tension appliquée.

On notera également la parfaite analogie entre les courbes de la figure (VI-10) et celles de la figure (V-5) concernant les échantillons dopés au lithium.

Ce chapitre a donc permis, d'une part de vérifier que l'allure des courbes expérimentales ne pouvait en aucun cas s'expliquer à partir des variations de la concentration en défauts dans l'oxyde, mais plutôt par la diffusion de ces défauts dans le volume et que d'autre part il était nécessaire de tenir compte d'un phénomène autorégulateur de la diffusion dû à l'apparition d'un champ électrique à partir d'une certaine pression d'oxygène.

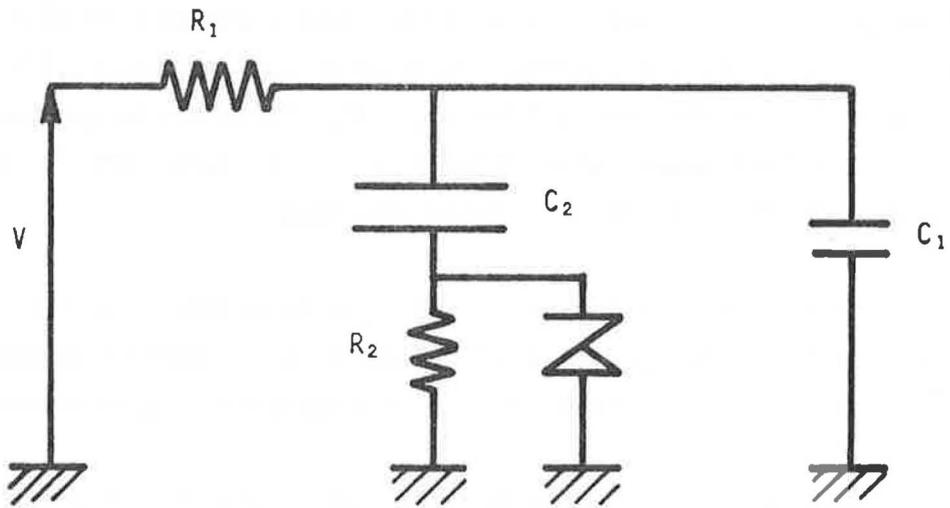


FIGURE VI-7

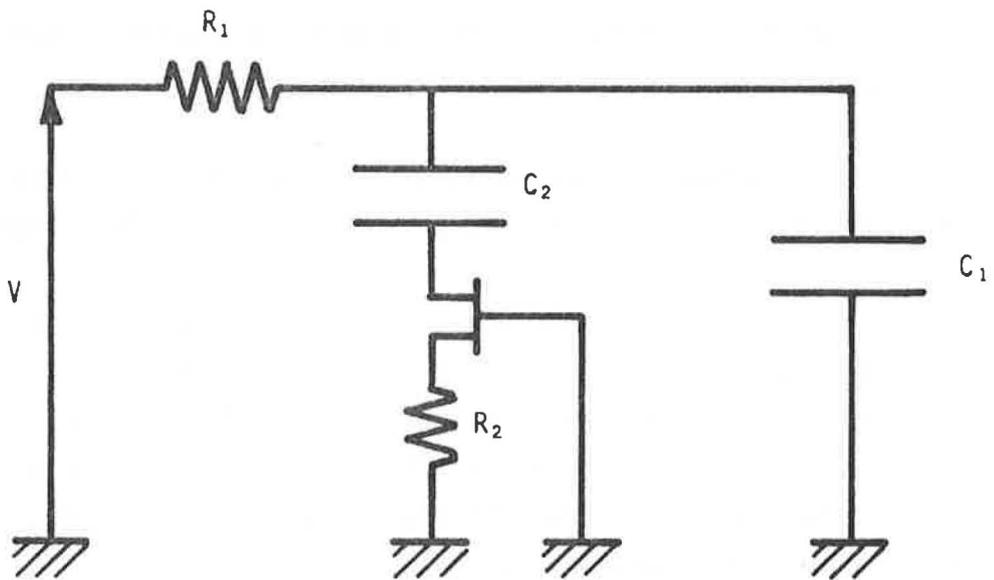


FIGURE VI-9

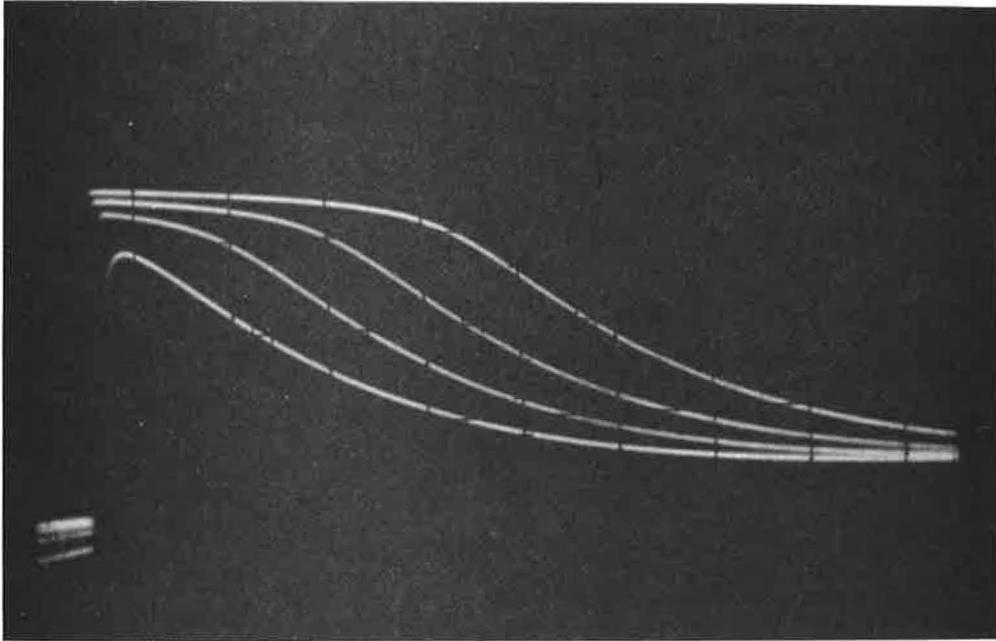


FIGURE VI-8 - Evolution des courbes à palier en fonction de la tension appliquée (circuit de la figure VI-7)

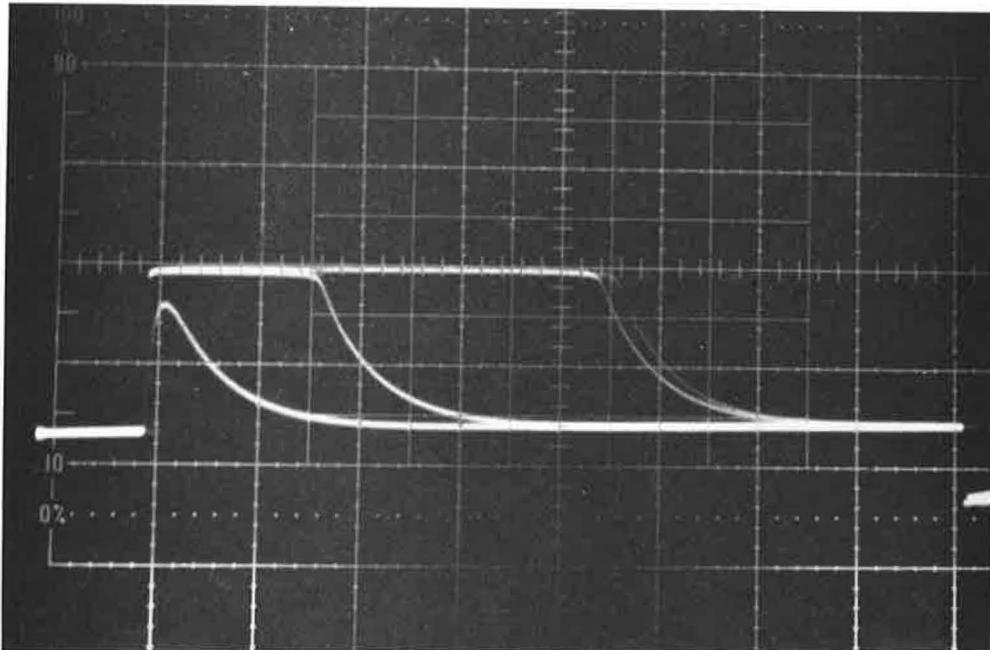


FIGURE VI-10 - Evolution des courbes à palier en fonction de la tension appliquée (circuit de la figure VI-9)



- Chapitre VII -

NATURE DES PORTEURS DANS L'OXYDE DE NICKEL  
A L'EQUILIBRE ET HORS DE L'EQUILIBRE THERMODYNAMIQUE  
INTERPRETATION DES RESULTATS

Les résultats expérimentaux concernant la conductivité électrique et la microcalorimétrie ont permis de mettre en évidence à 740°C une mise en équilibre extrêmement lente entre l'oxygène et l'oxyde de nickel. Le modèle cinétique proposé dans le chapitre VI remet en question l'origine des porteurs de charge. Nous avons vu en effet que la concentration en lacunes de nickel à l'équilibre ne pouvait plus être représentative de la conductivité électrique.

Dans ce chapitre une théorie est proposée pour tenter de résoudre ce problème. Cette théorie s'inspire de certains résultats relatifs à la photoconductivité et fait appel à de récentes conceptions de "chimiococonductivité" (102) (103) (104) (105), c'est-à-dire à des états électroniques excités dont l'origine provient de la mise en jeu d'énergies émises au cours d'une réaction chimique élémentaire.

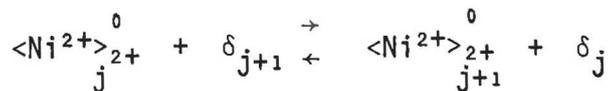
I - SIGNIFICATION PHYSIQUE DE LA CONDUCTIVITE ELECTRIQUE

Dans le modèle cinétique, il était suggéré que les ions nickel migraient depuis le volume vers la surface du solide. Cette migration peut se traduire par une succession de sauts élémentaires d'ions nickel en position normale dans un site octaédrique appartenant à un plan réticulaire  $j$ , dans un site octaédrique vide appartenant au plan réticulaire  $j+1$ . On peut penser que ce chemin de diffusion passe par un site tétraédrique en position interstitielle. La figure (VII-1) représente un tel saut et on constate la formation temporaire du complexe  $(\langle 2h^+ \rangle_2^+, (Ni)_0^+)$ . La présence d'une telle entité a déjà été suggérée par de nombreux

auteurs (51) (55) (106) (107) (108) (109) qui, dans l'hypothèse d'un oxyde à l'équilibre considèrent que ces espèces sont stabilisées, ce qui ne peut être notre cas. Une telle hypothèse a pour origine une analogie avec les études sur l'oxyde de fer à lacunes cationiques  $Fe_{1-x}O$  (17) (110) (112). ROTH a, en effet, pu mettre en évidence par diffraction de neutrons la présence d'ions fer en position interstitielle.

Du point de vue quasichimique le saut de diffusion peut être décrit de la façon suivante :

- Globalement, nous écrirons :

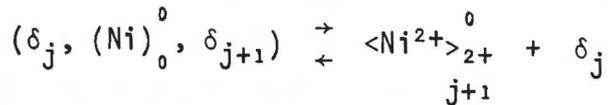


avec :  $\delta \equiv \langle \text{ } \rangle_{2+}^{2-}, 2h^+$

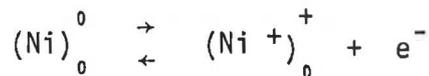
- Une telle réaction fait apparaître un complexe activé dont la formation peut se traduire par :



et dont l'annihilation s'écrira :



Le caractère activé du nickel interstitiel  $(Ni)_0^0$  permet de supposer que son image dans le diagramme des énergies sera très supérieure à celle des ions  $Ni^{2+}$  en position normale. Cela amène à proposer le diagramme énergétique de la figure (VII-2). Dans ces conditions, la position énergétique de  $(Ni)_0^0$  est telle que l'on peut avoir temporairement :



Ces deux réactions traduisent la création d'électrons libres dans la bande de conduction. La durée de vie de ces électrons est au plus égale à celle du complexe activé. En fait, cette durée de vie peut être raccourcie si l'on

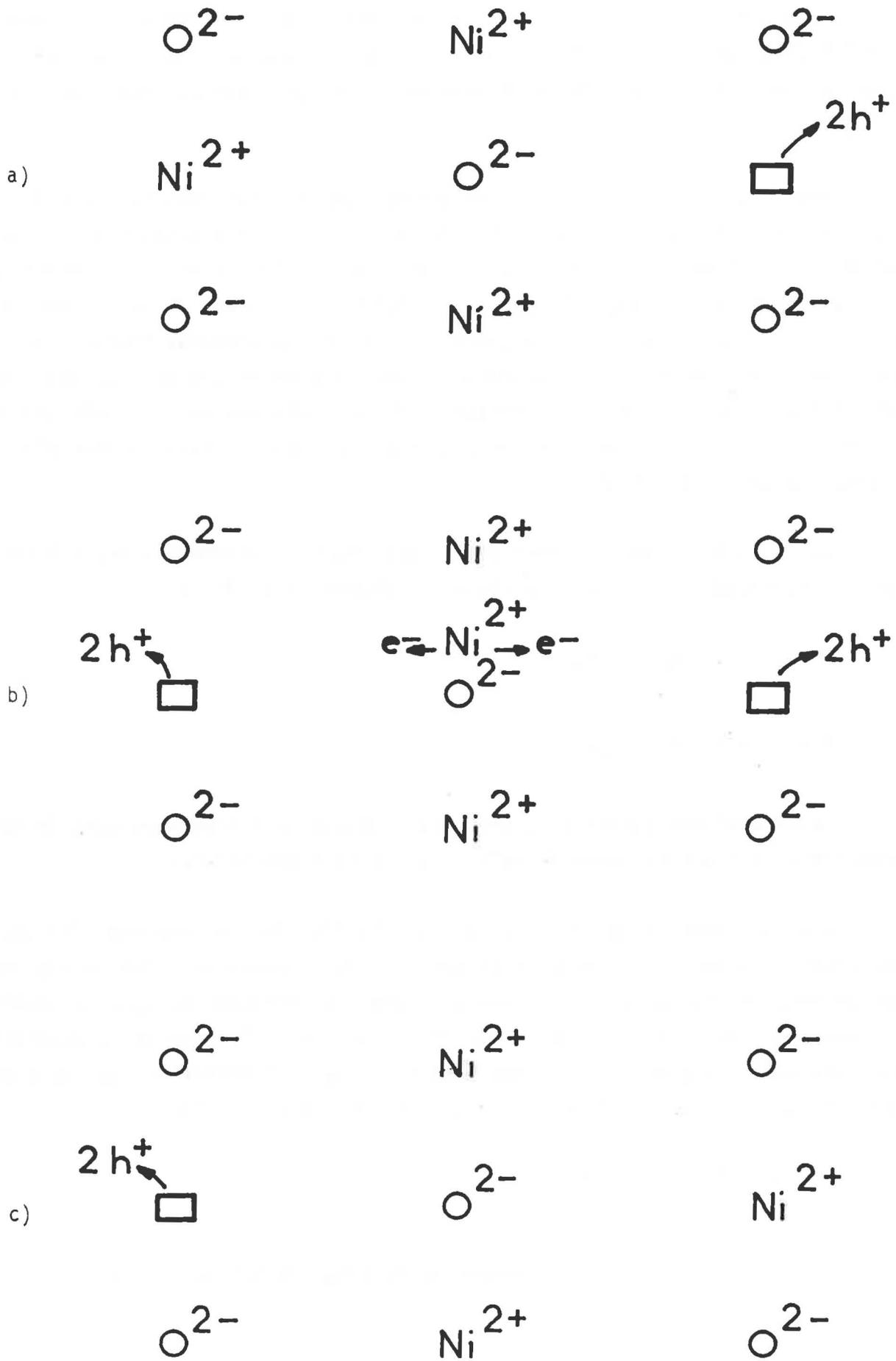


FIGURE VI-1 - Chemin de diffusion des ions  $\text{Ni}^{2+}$

suppose que la vitesse de recombinaison des électrons avec les trous de la bande 3d, c'est-à-dire avec les défauts  $\delta_{j+1}$  est plus grande que le flux de matière. On retrouve là certains concepts de la théorie des sauts proposée par SOUSTELLE (112) (113) (114).

Pour compléter un tel diagramme énergétique il est indispensable de préciser la position du niveau de Fermi. Celui-ci étant représentatif d'un état d'équilibre, il est nécessaire d'introduire des pseudo-niveaux de Fermi pour traduire la présence d'états excités (1) (5). Cette notion a déjà été proposée pour interpréter la photoconductivité. Si l'on considère que ce phénomène se traduit par l'apparition d'une concentration excédentaire en porteurs de charge majoritaires et minoritaires sous l'action d'une irradiation, on retrouve une analogie parfaite avec le modèle proposé : le gradient de potentiel chimique a alors le même effet énergétique qu'une irradiation.

Les pseudo-niveaux de Fermi permettent alors de déterminer les concentrations excédentaires  $\Delta n$  et  $\Delta p$  en porteurs de charge (fig. VII-3) :

$$n + \Delta n = N_c \exp \frac{E_{Fn} - E_C}{kT}$$

$$p + \Delta p = N_v \exp \frac{E_v - E_{Fp}}{kT}$$

Cette analogie justifie la présence transitoire d'électrons dans la bande de conduction, bien que la bande de valence 3d ne soit pas saturée.

Toujours dans le cas de la photoconductivité, on constate que l'intensité des radiations diminue lorsqu'on pénètre dans le semi-conducteur, d'où un taux de génération de porteurs excédentaires variable avec la distance. Ce taux de génération correspond dans le modèle au flux de diffusion. Sous l'action de ce gradient les porteurs vont diffuser et si la mobilité des trous est différente de celle des électrons il va se créer un champ électrique interne déterminé par :

$$E = \frac{D_n \frac{\partial \Delta n}{\partial x} - D_p \frac{\partial \Delta p}{\partial x}}{\mu_n \Delta n + \mu_p \Delta p}$$

avec  $D_n = \mu_n \frac{kT}{e}$  et  $D_p = \mu_p \frac{kT}{e}$  suivant la relation de Nernst-Einstein.

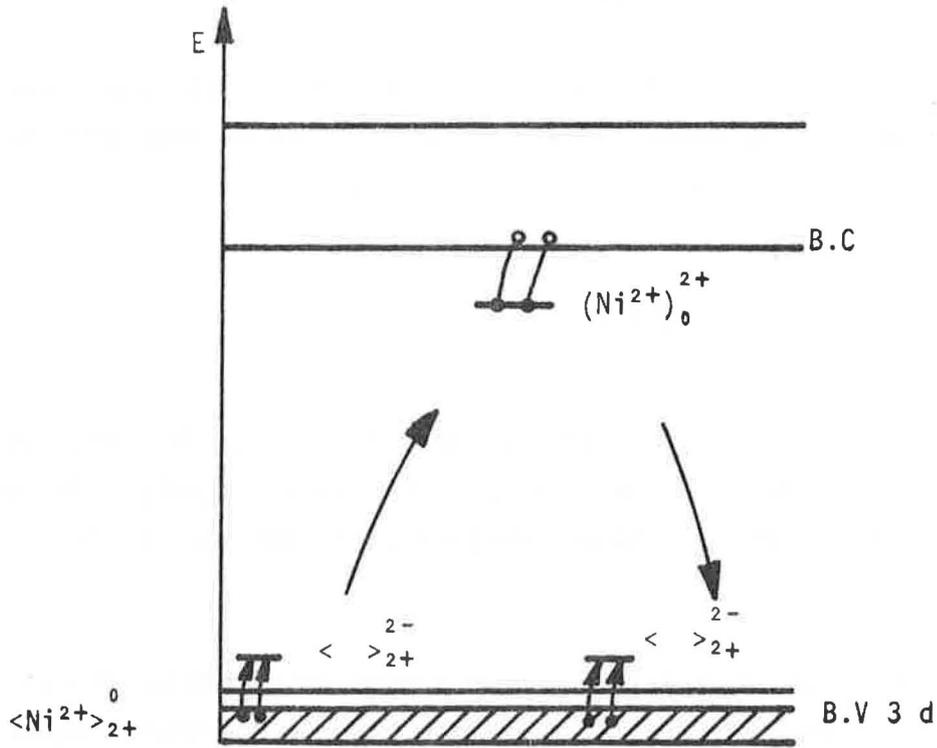


FIGURE VII-2 - Représentation énergétique du chemin de diffusion des ions nickel, dans un diagramme de bandes.

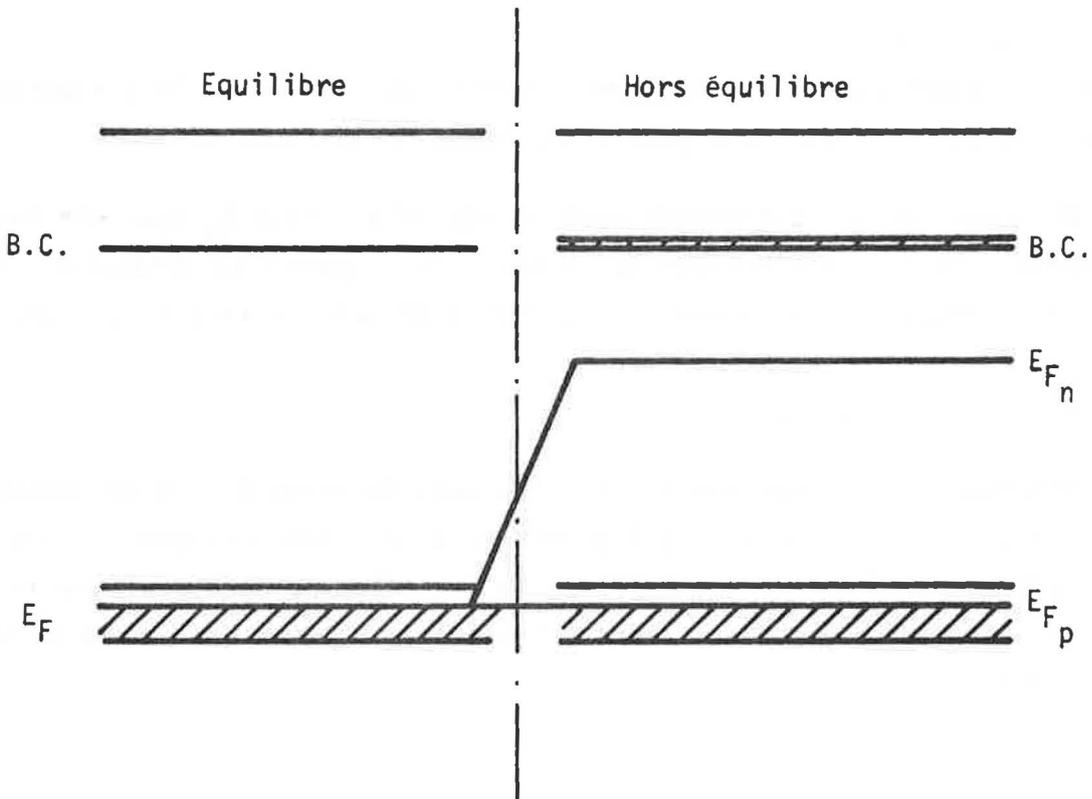


FIGURE VII-3 - Position des deux pseudo-niveaux de Fermi  $E_{F_n}$  et  $E_{F_p}$  lorsque le solide est soumis à une excitation créant des porteurs en excès.

Dans notre cas, les trous sont ceux de la bande 3d qui est une bande étroite et nous avons vu que cela correspondait à une mobilité activée très faible. D'où  $\mu_n \gg \mu_p$  et donc  $D_n \gg D_p$ , soit :

$$E = \frac{D_n}{\mu_n} \frac{\partial \text{Log } \Delta n}{\partial x} = \frac{kT}{e} \frac{\partial \text{Log } \Delta n}{\partial x}$$

De telles analogies entre des états excités par un flux de diffusion et par irradiation ont été suggérées récemment par plusieurs auteurs (102) (105) qui désignent le phénomène par le nom de "chemoconductivity" et que nous traduirons par "chimioconductivité".

Sur la base de cette interprétation nous allons voir comment il est possible d'expliquer la plupart des résultats expérimentaux concernant l'oxyde de nickel pur ou l'oxyde de nickel dopé au lithium.

## II - INTERPRETATION DES RESULTATS EXPERIMENTAUX

### A - Interprétation de la conductivité électrique

#### 1 - Oxyde de nickel pur

Si l'on tient compte du diagramme énergétique précédent, la conductivité électrique de l'oxyde de nickel pur peut s'expliquer de la façon suivante :

- A l'équilibre, c'est-à-dire dans un état électrique  $G_0$  pour une température déterminée, seuls les électrons de la bande 3d assurent la conduction. Etant donnée la faible largeur de cette bande, leur mobilité sera activée et on aura :

$$\sigma_0 = p \cdot \mu_0 e^{-E/kT}$$

$p$  représente la concentration en trous dans la bande 3d. Cette concentration est liée à celle des lacunes, c'est-à-dire à la pression d'oxygène. Etant donné le caractère métallique de cette bande, la variation  $\Delta p$  sera négligeable devant la valeur élevée de  $p$ , ce qui amène à considérer  $p$  comme pratiquement indépendant de la pression.

En ce qui concerne l'influence de la température, on observera donc bien une loi de type exponentiel.

- Hors de l'équilibre, c'est-à-dire dans un état électrique  $G_i$ , la diffusion va créer des ions nickel en position activée susceptibles de céder des électrons à la bande de conduction dont la durée de vie est faible mais qui sont sans cesse renouvelés. On a alors une conduction de type n qui se superpose à la conduction métallique activée de la bande 3d. Le flux de diffusion étant lié au gradient de concentration en défauts dans le solide, on conçoit que  $G_i$  soit une fonction croissante de la pression d'oxygène et que l'expression de cette fonction ne puisse s'établir simplement.

En ce qui concerne l'influence de la température, les niveaux Ni en position interstitielle étant proches de la bande de conduction, on peut penser que l'on tendra rapidement vers une ionisation totale des défauts, le semi-conducteur devient alors dégénéré, d'où l'allure des courbes  $G_i = f(T)$  qui traduisent un effet de saturation.

Cette interprétation ne nécessite plus d'introduire deux régimes successifs, c'est-à-dire deux énergies d'activation différentes.

## 2 - Oxyde de nickel dopé au lithium

A l'équilibre, les ions lithium sont en substitution par rapport aux ions nickel du réseau, ils apparaissent donc comme des impuretés acceptrices  $\langle \text{Li}^+ \rangle_{2+}$  et il est alors nécessaire de les représenter dans le diagramme d'énergie. Si l'on se réfère aux travaux de GOODENOUGH (58), de ADLER et FEINLEIB (23) on peut situer ces niveaux au-dessus de la bande 3d. Etant donnée la faible énergie qui les sépare de la bande 3d on peut penser que, même aux faibles concentrations en lithium, il y aura recouvrement entre ces différents niveaux. On obtient alors une bande hybride  $3d^*$  dont la largeur et le nombre de trous sont des fonctions croissantes de la concentration en lithium. En ce qui concerne la mobilité de ces trous, elle augmentera avec la largeur de la bande. Cela explique d'une part l'augmentation de la valeur  $G_0$  avec le dopage et d'autre part l'allure exponentielle des courbes  $G_0 = f(T)$ .

Pour expliquer l'allure des courbes  $G_i = f(\text{temps})$  on peut envisager que la réaction de l'oxygène avec l'oxyde fait croître l'épaisseur de celui-ci entraînant ainsi un gradient de concentration en lithium de la même manière que pour les lacunes de nickel. La redistribution des ions lithium se traduira par le même chemin de diffusion que pour les ions nickel. On retrouve alors le même mécanisme de conduction que dans le cas de l'oxyde pur, les atomes de lithium en position interstitielle cèdent temporairement des électrons à la bande de conduction. Pour expliquer le phénomène de dégénérescence observé à haute température et aux fortes concentrations en lithium, il est nécessaire de situer les niveaux excités des ions lithium très proches de la bande de conduction (fig. VII-4).

Cette interprétation explique d'une part les courbes  $G_i = f(T)$  et d'autre part le fait que, même aux fortes concentrations, on n'observe pas une conduction métallique aux basses températures (23) (31). C'est un problème important qui avait été évoqué dans le chapitre V et qui ne semblait pas avoir trouvé de solution satisfaisante.

Nous venons de voir que ce modèle pouvait justifier les résultats expérimentaux concernant la conductivité électrique de l'oxyde de nickel. On peut alors se poser la question de savoir s'il n'y a pas incompatibilité avec les mesures d'effet Hall et d'effet Seebeck que nous avons évoquées dans le premier chapitre.

## B - Interprétation des résultats d'effet Hall et d'effet Seebeck

### 1 - Effet Hall

Nous avons vu que pour une température de l'ordre de 600K il y avait une inversion du signe de l'effet Hall traduisant un passage de type p à n (31) (32) (38). Or, en dehors de l'équilibre nous venons d'évoquer la possibilité d'une conduction mixte par trous dans la bande 3d et par électrons dans la bande de conduction. Si l'on admet qu'à basse température, les atomes de nickel ou de lithium en position interstitielle ne sont pas suffisamment ionisés, la conduction par trous sera prédominante et on observera une conduction de type p. En revanche, à haute température, la contribution des électrons dans la bande de conduction devient prédominante et on observera une conduction de type n.

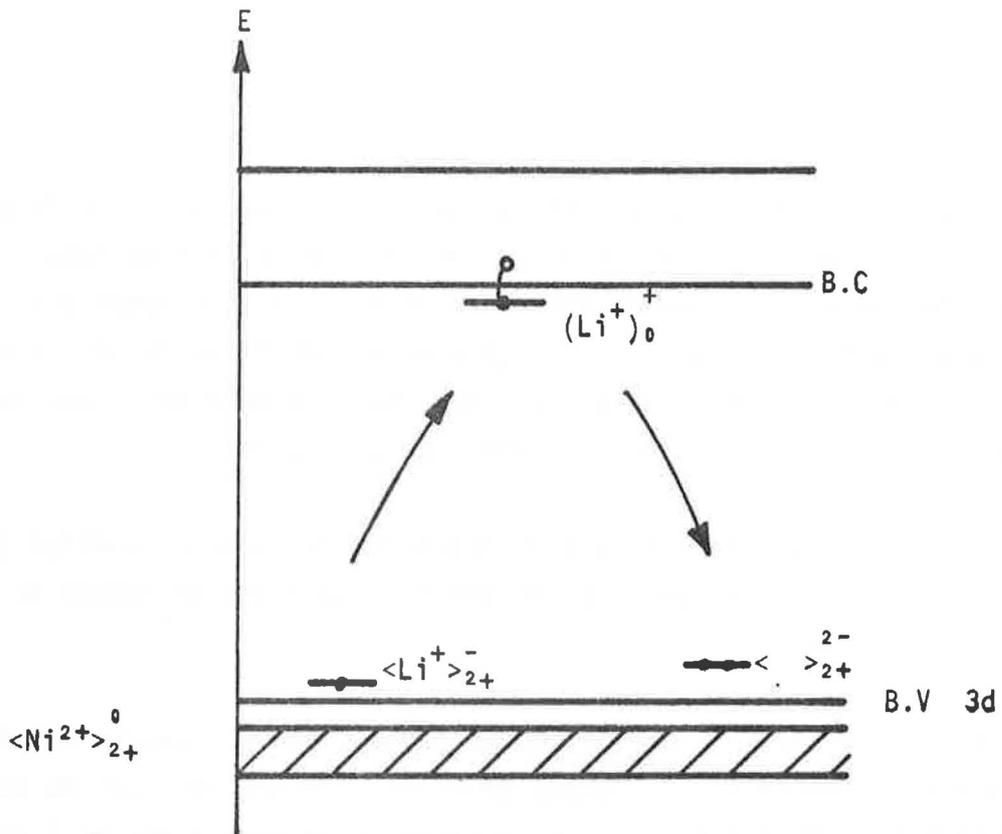


FIGURE VII-4 - Représentation énergétique du chemin de diffusion des ions lithium dans un diagramme de bandes.

La contribution des électrons dans la bande de conduction étant fonction de la pression d'oxygène, on peut concevoir que la température d'inversion de l'effet Hall sera elle-même fonction décroissante de cette pression. Ce résultat a été effectivement observé expérimentalement (38).

Peu d'électrons étant excités dans la bande de conduction à l'état  $G_0$ , il serait intéressant de vérifier qu'alors on n'observe plus d'inversion d'effet Hall.

## 2 - Effet Seebeck

Le fait que le coefficient d'effet Seebeck, donc que le nombre de porteurs libres varie comme la conductivité électrique dans le domaine de température étudié constitue un résultat paradoxal pour de nombreux auteurs, si l'on admet que la conductivité ne peut être reliée qu'aux trous d'électron de la bande 3d. Ce résultat devient par contre compatible avec l'hypothèse de l'apparition d'états excités susceptibles de céder des électrons dans la bande de conduction.

Là encore, il serait intéressant de reprendre des mesures d'effet Seebeck sur un solide dans l'état électrique  $G_0$  et de vérifier qu'alors le nombre de porteurs ne varie pas.

Nous venons donc de voir que le modèle proposé pouvait rendre compte de nombreux résultats expérimentaux sur l'oxyde de nickel. Seules les lois de variation de la conductance  $G_T$  en fonction de la pression d'oxygène n'ont pu être exprimées simplement à partir de ce modèle. Moyennant certaines hypothèses et en se plaçant dans des cas très particuliers, il est possible d'exprimer la conductivité, c'est-à-dire le flux de diffusion en fonction de la pression d'oxygène.

## III - EXPRESSION DU FLUX DE DIFFUSION

Nous avons vu dans un paragraphe précédent, que la diffusion des ions nickel entraînait la création d'un champ électrique  $E$  qui se superpose au gradient de potentiel chimique.  $E$  dérive d'un potentiel  $\Phi$  soit :  $\frac{\partial \Phi}{\partial x}$ .

Le flux de diffusion des lacunes s'exprime alors par : (116) (117) (118)

$$J = D \left| \frac{\partial C}{\partial x} - z \frac{q}{RT} C \cdot \frac{\partial \Phi}{\partial x} \right| \quad (\text{VII-1})$$

C représente la concentration en lacunes, z le degré d'ionisation de l'espèce diffusante, q la charge de l'électron, D le coefficient de diffusion chimique.

La résolution d'une telle équation a fait l'objet d'études (115) (117) dans le cas d'une couche d'oxyde à la surface d'un métal et moyennant certaines approximations. Dans notre cas, c'est-à-dire lorsqu'il n'existe pas d'interface oxyde-métal, on ne peut se placer dans l'approximation de l'état stationnaire, car il y a nécessairement accumulation au coeur du solide. D'autre part, l'hypothèse d'un champ électrique interne freinant la diffusion des lacunes est contradictoire avec l'approximation d'électroneutralité.

Si l'on admet dans notre cas que la température est suffisamment élevée pour que l'on ait une conductivité électrique uniquement due à la présence d'électrons dans la bande de conduction, nous avons vu que le champ électrique pouvait s'exprimer par :

$$E = \frac{kT}{q} \frac{\partial \text{Log } \Delta n}{\partial x}$$

L'expression (VII-1) devient alors dans l'approximation de lacunes simplement ionisées :

$$J = D \left| \frac{\partial C}{\partial x} - C \cdot \frac{\partial \text{Log } \Delta n}{\partial x} \right| \quad (\text{VII-2})$$

La concentration en porteurs de charge étant directement liée à la concentration en espèce activée, elle sera proportionnelle au flux de diffusion, soit :

$$\Delta n \propto J$$

On peut alors écrire l'expression (VII-2) sous la forme :

$$J = D \left| \frac{\partial C}{\partial x} - C \frac{\partial \text{Log } J}{\partial x} \right|$$

que l'on peut mettre sous la forme :

$$1 = D \left| \frac{\frac{\partial C}{\partial x} \cdot J - C \cdot \frac{\partial J}{\partial x}}{J^2} \right|$$

soit encore :

$$\frac{\partial \left( \frac{C}{J} \right)}{\partial x} = \frac{1}{D}$$

Equation qui s'intègre pour donner :

$$J = \frac{D \cdot C}{x + \lambda}$$

$\lambda$  est une constante d'intégration par rapport à  $x$ . A la surface de l'oxyde on obtient donc :

$$J = \frac{D \cdot C}{\lambda} \quad (\text{VII-3})$$

c'est-à-dire que le flux de diffusion est proportionnel au coefficient d'auto-diffusion  $D \cdot C$  des nickel.

L'expression (VII-3) explique donc qu'à haute température lorsque les lacunes sont simplement ionisées on trouve des lois de variation de la conductivité de la forme :

$$\sigma \propto P_{O_2}^{1/4} \quad \sigma \text{ étant proportionnel à } J \text{ et donc à } C.$$

Ce résultat est d'ailleurs compatible avec les nombreuses études sur l'influence de la pression d'oxygène sur le coefficient d'auto-diffusion du nickel entre 1000°C et 1400°C. Sur la figure (VII-5) sont reportés les résultats (48) (52) (57) obtenus par FUEKI et WAGNER (57).

Lorsque le taux d'ionisation des lacunes est inférieur à un, il est plus difficile de résoudre l'équation (VII-1), mais on peut penser qu'une résolution de (VII-1) moyennant certaines approximations permettrait d'expliquer les lois de variation de  $G_i$  en fonction de la pression d'oxygène à 740°C.

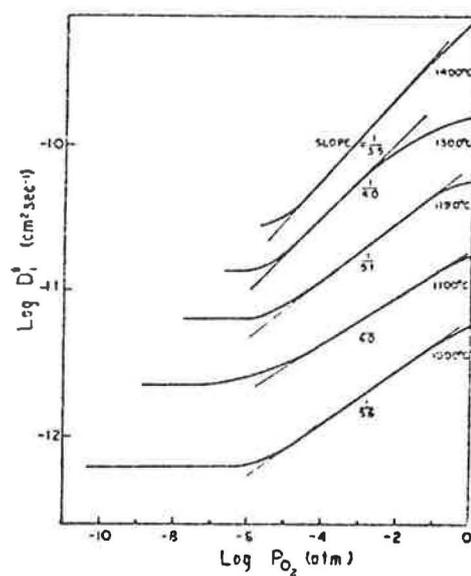


FIGURE VII-5 - Variation du coefficient d'auto-diffusion D du nickel en fonction de la pression d'oxygène P<sub>O<sub>2</sub></sub> d'après K. FUEKI et J.B. WAGNER jr. (57).



### CONCLUSION

Ce travail constitue un essai d'interprétation du mécanisme de la conduction électrique dans l'oxyde de nickel. Nous avons vu en effet que le comportement semi-conducteur de cet oxyde ne peut pas s'expliquer simplement par la théorie des bandes puisque les électrons 3d des ions nickel se répartissent dans une bande d'énergie incomplète et donc à caractère métallique. Dès lors, la concentration en porteurs de charge n'étant pas fonction de la température, de nombreux auteurs ont tenté de résoudre ce problème en introduisant la notion de mobilité activée dans une bande étroite, expliquant ainsi les variations de la conductivité électrique de l'oxyde avec la température. Mais cela reste encore insuffisant si l'on tient compte des lois de variations de cette conductivité avec la pression d'oxygène. Ces lois ont toujours été interprétées à partir du schéma classique des semi-conducteurs extrinsèques, les défauts étant représentés par les lacunes cationiques responsables de l'écart à la stoechiométrie. Les défauts peuvent s'ioniser et créer dans la bande 3d des trous d'électron susceptibles de participer à la conduction. En fait, la contribution de ces porteurs de charge ne peut être que négligeable puisque la bande d'énergie 3d est à caractère métallique. Le problème du mécanisme de la conduction électrique dans l'oxyde de nickel reste donc posé et nous avons essayé d'y apporter notre contribution.

Pour cela, nous avons mesuré la conductance électrique  $G$  d'une poudre d'oxyde de nickel entre 300 K et 1000 K. La mise en forme du produit, la qualité des contacts électriques que nous avons pu réaliser et la méthode de mesure employée ont permis de suivre de façon continue et sur de très longues durées le comportement électrique des échantillons en fonction de la pression d'oxygène. A 740°C et aux faibles pressions, c'est-à-dire entre  $10^{-2}$  et  $10^{-1}$  Torr, chaque introduction d'oxygène provoque une brusque augmentation de  $G$  qui passe par un maximum puis décroît jusqu'à sa valeur initiale. Dans le domaine des pressions comprises entre  $10^{-1}$  et 1,3 Torr,  $G$  croît rapidement vers une valeur  $G_i$  stable dans le temps, mais décroît toujours vers sa valeur initiale au bout d'un temps qui est une fonction croissante de la pression d'oxygène.

De telles expériences nous ont donc permis de montrer que si l'on attend suffisamment, la conductance  $G$  retrouve toujours la même valeur  $G_0$  indépendante

de la pression d'oxygène, ce qui conduit à penser que les variations de  $G$  sont dues à un phénomène transitoire lié à la mise en équilibre entre le gaz et le solide et que la valeur  $G_i$  ne peut être considérée comme représentative de l'équilibre thermodynamique entre l'oxygène et l'oxyde de nickel. Pour confirmer une telle hypothèse, il nous est apparu nécessaire d'utiliser une technique susceptible d'apporter des renseignements sur les phénomènes transitoires de mise en équilibre gaz-solide et ne présentant pas les inconvénients liés à la mesure de la conductivité électrique, c'est-à-dire la mise en forme des échantillons et la réalisation des contacts électriques. C'est pourquoi nous avons choisi la microcalorimétrie qui présente l'avantage de délivrer directement le flux thermique dégagé par une réaction en fonction du temps.

Dans les mêmes conditions expérimentales que pour les mesures de conductivité électrique, les résultats microcalorimétriques suivants ont pu être obtenus : lorsque la quantité d'oxygène introduite dans le réacteur reste faible, on constate que l'équilibre entre le gaz et le solide est rapidement atteint, c'est-à-dire que le flux thermique dégagé par la réaction tend rapidement vers zéro ; pour des pressions d'oxygène plus importantes, le flux thermique dégagé par la réaction tend rapidement vers une valeur faible, constante dans le temps et qui n'est plus perturbée par de nouvelles injections d'oxygène. Au bout d'un temps suffisamment long, le flux thermique s'annule et une injection d'oxygène se traduit à nouveau par un signal thermique important.

L'analogie parfaite entre ces résultats et ceux observés par des mesures de conductivité électrique nous ont permis de conclure que les variations de  $G$  étaient bien liées à une cinétique de mise en équilibre entre le gaz et le solide. Compte tenu de ces résultats, nous avons proposé un modèle quasi-chimique faisant apparaître un régime cinétique mixte de réaction d'interface externe avec formation de lacunes cationiques et de diffusion de ces lacunes dans le volume. La résolution mathématique du système a permis de retrouver l'allure des courbes expérimentales à maximum obtenues aux faibles pressions. Pour les courbes à palier  $G_i$  il était nécessaire d'introduire un champ électrique dans le solide induit par la diffusion des espèces chargées, la présence de ce champ modifiant la vitesse de diffusion. Nous n'avons pas pu vérifier mathématiquement cette hypothèse, mais la réalisation de circuits électriques analogiques a permis de simuler le phénomène et de reproduire à l'aide d'un oscilloscope toutes les courbes cinétiques de conductivité.

En particulier au moyen de certains composants électroniques, il a été possible de justifier l'hypothèse d'un flux de diffusion auto-régulé par le champ électrique qu'il crée.

Cette interprétation des variations de la conductivité électrique, à partir de la cinétique de mise en équilibre entre l'oxygène et l'oxyde de nickel a conduit à poser le problème de la relation exacte entre le flux de diffusion des défauts et la conductivité, et donc le problème de l'origine des porteurs de charge dans cet oxyde, suivant qu'il est à l'équilibre avec la phase gazeuse ou hors de l'équilibre.

Le mécanisme proposé que nous appellerons "chimioconductivité" est un phénomène semblable à celui rencontré en photoconductivité. Dans notre cas, le gradient de concentration en défauts entre la surface et le volume entraîne une migration des ions nickel vers la surface. Cette diffusion se traduit par le saut d'ions nickel entre deux positions normales octaédriques par l'intermédiaire d'une position interstitielle tétraédrique. Dans le diagramme énergétique de l'oxyde, les ions nickel interstitiels se trouvent alors sur des niveaux proches de la bande de conduction 4s et ils peuvent céder des électrons temporairement dans cette bande. Ces états excités étant sans cesse renouvelés jusqu'à ce que l'équilibre soit atteint, on aura globalement pour un flux constant une concentration en porteurs constante correspondant à l'état  $G_1$ .

L'intérêt d'un tel modèle est de permettre d'interpréter d'une part nos résultats expérimentaux concernant l'influence de la pression d'oxygène et de la température sur la conductivité électrique de l'oxyde de nickel pur ou dopé au lithium et d'autre part les résultats existant dans la littérature et concernant plus spécialement la conductivité électrique, l'effet Hall et l'effet Seebeck.

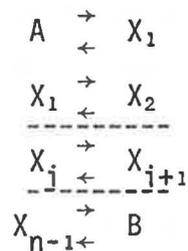
En ce qui concerne les éventuelles applications pratiques, ce travail devrait permettre de mieux comprendre la notion de "vieillissement" des solides. On conçoit, en effet, que le temps de mise en équilibre entre certains oxydes et des pressions importantes d'oxygène puisse atteindre plusieurs mois et même plusieurs années, et que leur réactivité puisse être différente selon qu'ils se trouvent à l'équilibre ou hors d'équilibre. C'est ce que nous avons essayé d'illustrer en étudiant l'action du dioxyde de soufre sur la conductivité électrique de l'oxyde de nickel. Nous avons pu voir que ce gaz actif sur un solide à l'état  $G_1$  était sans effet sur le même solide à l'état  $G_0$ .

Ce dernier résultat est à rapprocher de la notion d'activité catalytique et c'est peut-être là que ce travail pourrait trouver son meilleur champ d'application.



ANNEXE 1

Considérons un système de n réactions consécutives mettant en jeu n-1 espèces intermédiaires  $X_i$  :



Chacune de ces réactions est caractérisée par ses constantes de vitesses  $k_i$  et  $k_i$ . La vitesse de la  $i^{\text{ème}}$  réaction s'écrira donc :

$$v_i = k_i \overset{\rightarrow}{|X_{i-1}|} - k_i \overset{\leftarrow}{|X_i|} \quad \text{pour } 1 < i < n$$

$$v_1 = k_1 \overset{\rightarrow}{|A|} - k_1 \overset{\leftarrow}{|X_1|} \quad \text{pour } i = 1$$

$$v_n = k_n \overset{\rightarrow}{|X_{n-1}|} - k_n \overset{\leftarrow}{|B|} \quad \text{pour } i = n$$

Comme nous l'avons vu dans le chapitre VI, le système mathématique exprimant les variations des concentrations en espèces intermédiaires s'écrit :

$$\text{I} \quad \left[ \begin{array}{l}
 \frac{d|X_1|}{dt} = v_1 - v_2 \\
 \hline
 \frac{d|X_i|}{dt} = v_i - v_{i+1} \\
 \hline
 \frac{d|X_{n-1}|}{dt} = v_{n-1} - v_n
 \end{array} \right.$$

Dans le cas général, les vitesses initialement différentes tendent au cours du temps à s'égaliser. On atteint alors le régime dit quasi-stationnaire pour lequel les concentrations en espèces intermédiaires sont constantes. En cinétique, le temps nécessaire pour atteindre ce régime quasi-stationnaire est supposé infini lorsque les constantes de vitesses ont des valeurs non infiniment grandes. Mais alors la résolution du système mathématique (I) est complexe et on est amené à faire certaines hypothèses simplificatrices.

1 - Dans l'hypothèse de BODENSTEIN (99) on suppose que l'on est en régime quasi-stationnaire, c'est-à-dire qu'il n'y a pas d'accumulation des espèces intermédiaires  $X_i$  et que toutes les vitesses sont égales. On peut formuler mathématiquement ce cas de la manière suivante :

$$\frac{d|X_i|}{dt} = 0 \quad \text{pour } 1 < i < n$$

ce qui entraîne :  $v_1 = v_2 = \dots = v_n$

C'est ainsi que dans le cas du régime pur, on peut appliquer l'hypothèse de BODENSTEIN : les constantes de vitesses de tous les processus, sauf le  $i^{\text{ème}}$  sont infiniment grandes, les constantes d'équilibre et les constantes de vitesse  $k_i$  et  $k_j$  sont finies. C'est alors l'étape  $i$  qui impose sa vitesse et l'état quasi-stationnaire est atteint dès le début de la réaction.

2 - Dans l'hypothèse de SEMENOV (100) il y a accumulation d'une espèce intermédiaire  $X_i$  :

$$\frac{d|X_i|}{dt} \neq 0 \quad \text{et} \quad \frac{d|X_j|}{dt} = 0 \quad \text{pour } j \neq i$$

On en déduit donc :

$$\text{pour } j < i : \quad v_j = v_i$$

$$\text{pour } j > i : \quad v_j = v_{i+1}$$

$$\text{avec } v_i \neq v_{i+1}$$

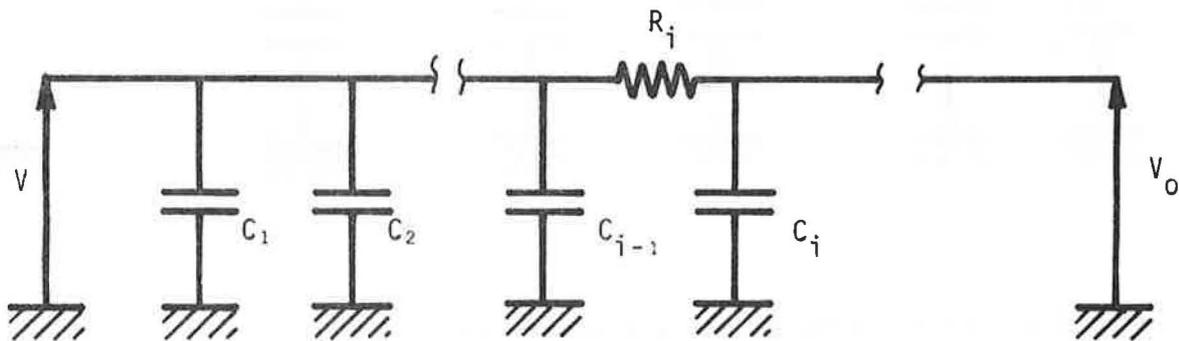
C'est le cas du régime mixte qui se traduit par des constantes de vitesse infinies pour  $j$  différent de  $i$  et de  $i+1$ , et des constantes d'équilibre ainsi que les constantes de vitesse  $k_i$ ,  $k_j$ ,  $k_{i+1}$ ,  $k_{j+1}$  finies.

On constate qu'il est très facile à l'aide de circuits électriques analogiques de rendre compte de ces différents régimes.

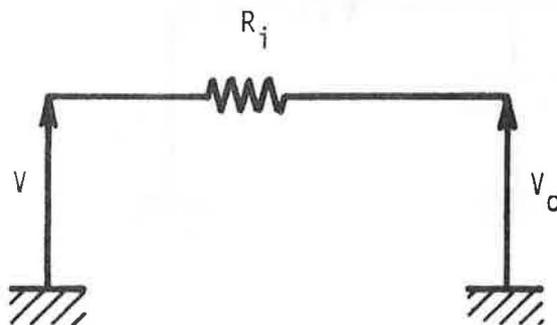
Pour simuler le cas pur, il suffit de choisir les résistances  $R_j$  du circuit de la figure VI-6 très faibles devant  $R_i$  pour  $j$  différent de  $i$ . On obtient alors des constantes de vitesse  $\vec{k}_j = \frac{1}{R_j C_j}$  et  $\vec{k}_j = \frac{1}{R_j C_{j-1}}$  infiniment grandes dont le rapport  $K_j = \frac{C_j}{C_{j-1}}$  reste fini.

Il est alors facile de vérifier sur l'oscilloscope que le régime quasi-stationnaire est tout de suite atteint.

Dans le cas extrême  $R_j \approx 0$  pour  $j$  différent de  $i$ , le schéma électrique de la figure VI-6 peut se représenter de la manière suivante :



Soit encore par le circuit équivalent :

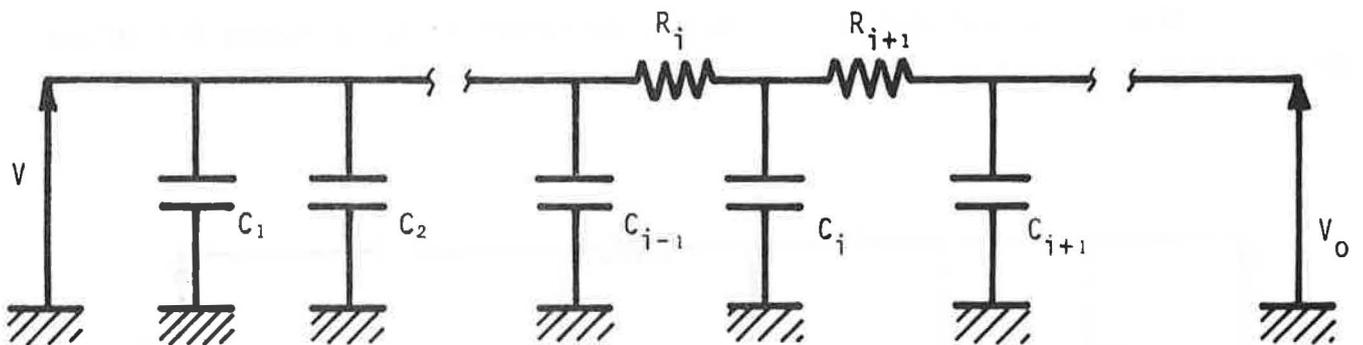


L'état quasi-stationnaire correspond au courant constant :

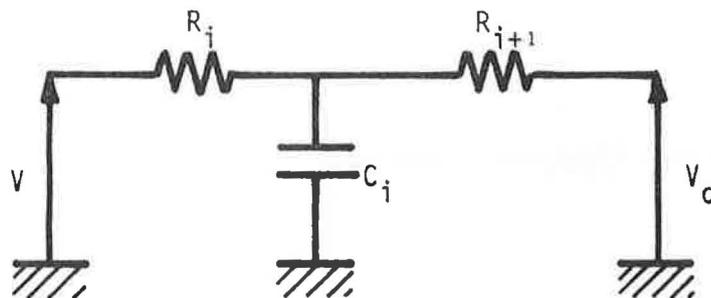
$$i = \frac{V - V_0}{R_i}$$

Pour simuler un régime mixte, nous donnerons aux résistances  $R_i$  et  $R_{i+1}$  des valeurs finies et aux résistances  $R_j$  avec  $j$  différent de  $i$  et de  $i+1$  des valeurs très faibles.

Le circuit électrique analogue de la figure VI-6 peut alors être schématisé de la manière suivante :



Soit encore à l'aide du circuit équivalent :



On constate alors que le régime quasi-stationnaire n'est pas atteint dès qu'on applique les tensions  $V$  et  $V_0$ . On montre facilement que l'on tend vers le régime quasi-stationnaire avec une constante de temps  $\tau$  :

$$\tau = \frac{R_{i+1} R_i C_i}{R_i + R_{i+1}}$$

Pour simuler des régimes cinétiques plus complexes, il suffit d'adapter la valeur des résistances du circuit électrique de la figure VI-6 à chaque cas particulier.



ANNEXE 2

Un transistor à effet de champ est un matériau semi-conducteur sur lequel ont été réalisées deux jonctions p-n suivant le schéma ci-dessous :

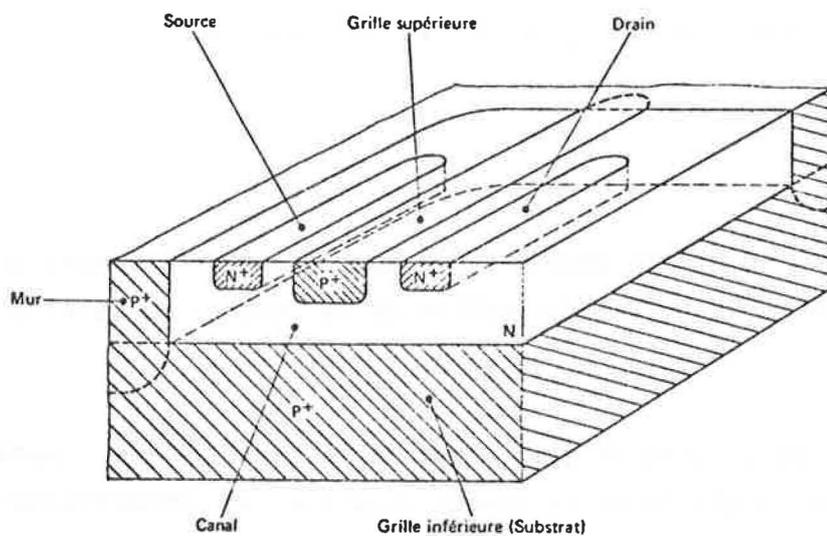


Figure 1 - Vue en perspective de la pastille semiconductrice d'un TEC à canal N

Le courant circule à l'intérieur de la zone appelée canal et qui peut être de type N ou p. Les parties p<sup>+</sup> et N<sup>+</sup> désignent des zones fortement dopées p ou N et qui permettent d'améliorer les contacts "source" et "drain".

L'application d'une tension  $V_{DS}$  entre le drain et la source va donner naissance à un courant  $i_D$ . En l'absence de polarisation, le canal est assimilable à une résistance.

Si les deux grilles sont portées à un potentiel  $V_{GS}$  par rapport à la source, il va apparaître une zone de charge d'espace au niveau de la jonction canal grille comme le montre le schéma de la figure 2.

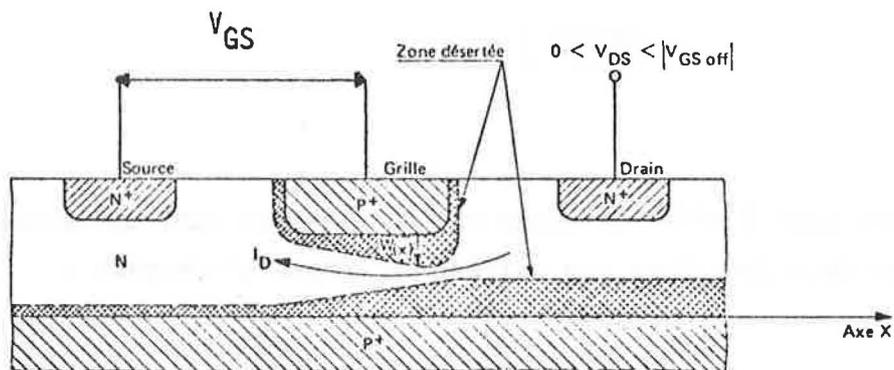


Figure 2 - Polarisation  $V_{DS}$  inférieure à la tension de pincement  $|V_{GS\ off}|$

Cette zone de charge d'espace est une zone d'appauvrissement en porteurs de charge et elle entraîne donc une diminution de la section du canal et par conséquent du courant  $i_D$ .

La réalisation du circuit électrique de la figure (VI-9) permet d'appliquer une tension entre la grille et la source négative, et proportionnelle au courant  $i_D$  traversant le canal :

$$V_{GS} = - R_1 i_D$$

La grille du transistor à effet de champ jouant le rôle d'électrode de commande, on conçoit qu'un tel montage permette de rendre compte d'une auto-régulation du courant  $i_D$ .

## BIBLIOGRAPHIE

- (1) P. KIREEV : La physique des semiconducteurs - Ed. MIR, Moscou, 1975.
- (2) C. KITTEL : Introduction à la physique de l'état solide, Dunod, Paris, 1970.
- (3) M. RODOT : Les matériaux semiconducteurs, Dunod, Paris, 1965.
- (4) W. MERCOUROFF : Aspects modernes de la physique du solide, Masson, Paris, 1969.
- (5) A. VAPAILLE : Physique des dispositifs à semiconducteurs, Masson, Paris, 1970.
- (6) Z.M. JARZEBSKI : Oxide semiconductor, Perg. Press, Oxford, 1973.
- (7) D. BARJON, A. RAYMOND, J.L. ROBERT : Phys. Stat. Sol. (b), 1976, 76, 223.
- (8) D. BARJON, A. RAYMOND, A. JOUILLIE, J.L. ROBERT : Phys. Stat. Sol. (b), 1976, 76, 623.
- (9) P. AIGRAIN, F. ENGLERT : Les semiconducteurs, Dunod, Paris, 1958.
- (10) J.E. GERMAIN : Catalyse hétérogène, Dunod, Paris, 1959, 79.
- (11) D. ADLER : I.B.M. J. Res. Develop., 1970, 14 (3), 261-8.
- (12) R.B. HESLOP, P.L. ROBINSON : Chimie inorganique, Flammarion, Paris, 1973, 164.
- (13) L.E. ORGEL : Chimie des métaux de transition, Dunod, Paris, 1964.
- (14) B. KOILLER, L.M. FALICOV : J. Phys. C. Solid State Phys., 1974 (7), 299
- (15) J.M. HONIG : I.B.M. J. Res. Develop., 1970, 14, 232.
- (16) L.F. MATHEISS : Phys. Rev. B, 1972, 5 (2), 290.
- (17) W.L. ROTH : Acta Cryst., 1960, 13, 140.
- (18) A.B. BLAKE : J.C.S. DALTON, 1977, 14, 1331-6.
- (19) N.F. MOTT, Z. ZINAMON : Rep. Prog. Phys., 1970, 33, 881.
- (20) S. HUFNER, G.K. WERTHEIM : Phys. Rev., 1973, 8 (10), 4857/
- (21) C.R.A. CATLOW : Phil. Mag. B, 1978, 37 (1), 63.
- (22) B.H. BRANDOW : Proc. Int. Coll. on Met. Nonmet. Trans., Autrans, France, 1976.
- (23) D. ADLER, J. FEINLEIB : Phys. Rev. B, 1970, 2 (8), 3112.

- (24) I.G. AUSTIN, A.J. SPRINGTHORPE, B.A. SMITH, C.E. TURNER : Proc. Phys. Soc., 1967, 90.
- (25) J. HUBBARD : Proc. R. Soc., 1963, A 276, 238.
- (26) T. HOLSTEIN : Ann. Phys. (N.Y.), 1959, 8, 343.
- (27) C.M. OSBURN, R.W. VEST : J. Phys. Chem. Solids, 1971, 32, 1331.
- (28) C.M. OSBURN, R.W. VEST : J. Phys. Chem. Solids, 1971, 32, 1343.
- (29) C.M. OSBURN, R.W. VEST : J. Phys. Chem. Solids, 1971, 32, 1355
- (30) S.P. MITOFF : J. Chem. Phys., 1961, 35 (3)
- (31) A.J. BOSMAN, C. CREVECOEUR : Phys. Rev., 1966, 144 (2)
- (32) A.J. BOSMAN, H.J. VAN DAAL ; G.F. KNUVERS : Phys. Letters, 1965, 19 (5)
- (33) M. ROILOS, P. NAGELS : Solid State Comm., 1964, 2, 285-290.
- (34) J. NOWOTNY, J.B. WAGNER Jr : Bull. Acad. Pol. Sc. Ser. Sc. Chim., 1973, 21 (12).
- (35) M. STEVANOVIC, R. STIGLIC : Rev. int. Htes temp. et Réfract., 1975, 12, 93-96.
- (36) J.E. KEEM, J.M. HONIG, L.L. VAN ZANDT : Phil. Mag. B, 1978, 37 (4), 537.
- (37) Ya. M. KSENDZOV, L.N. ANSEL'M, L.L. VASL'EVA, V.M. LATYSHEVA : Societ. Phys. Solid State, 1963, 5 (6)
- (38) F. FREIDMAN, F.L. WEICHMAN, D.S. TANNHAUSER : Phys. Stat. Sol. (a), 1975, 27, 273.
- (39) . NACHMAN, F.G. POPESCU, J. RUTTER : Phys. Stat. Sol., 1965, 10, 519.
- (40) D. EMIN : Phil. Mag., 1977, 35 (5), 1189-98.
- (41) Ya. KSENDZOV, B.K. AVDEENKO, V.V. MKAROV : Soviet. Phys. Solid State, 1967, 9, 828.
- (42) N.Z. LUPU, N.M. TALLAN, D.S. TANNHAUSER : Rev. Sci. Instr., 1967, 38
- (43) C. WAGNER : Z. Phys. Chem., 1935, 21, 25.
- (44) C. WAGNER : Z. Phys. Chem., 1936, 32, 447.
- (45) J. BESSON : J. Chim. Phys., 1965, 62, 937.
- (46) J.H. de BOER, E.J.W. VERWEY : Proc. Phys. Soc., 1937, 49, 59.
- (47) F.J. MORIN : Phys. Rev., 1954, 93 (6)
- (48) M.L. VOLPE, J. REDDY : J. Chem. Phys., 1970, 53 (3), 1117.
- (49) G.H. MEIER, R.A. RAPP : Z. Phys. Chem. N. Folge, 1971, 74, 168.
- (50) N.G. EROR, J.B. WAGNER jr : J. Phys. Chem. Sol., 1968, 29, 1597-1611.
- (51) S. PIZZINI, R. MORLOTTI : J. Electrochem. Soc. Sol. St. Sc., 1967, 114, 11.

- (52) Y. IKEDA, K. NII, G. BERANGER, P. LACOMBE : Trans. JIM, 1974, 15.
- (53) I. BRANSKY, N.M. TALLAN : J. Chem. Phys., 1968, 49, 1243.
- (54) M.C. POPE, N. BIRKS : Corrosion Sc., 1977, 17, 1747-752.
- (55) J.L. CARPENTIER, A. LEBRUN, F. PERDU, P. TELLIER : C.R. Acad. Sc. Paris, 1978, 286.
- (56) R. FAHRI, G. PETOT-ERVAS : J. Phys. Coll. C 7, 1976, suppl. n° 12, t. 37
- (57) R. FUEKI, J.B. WAGNER jr : J. Electrochem. Soc., 1965, 112, 384.
- (58) J.B. GOODENOUGH : Oxydes des métaux de transition, Gauthier-Villars, Paris, 1973
- (59) P. MATHONNET, J.M. DELORME, H. TRIVIN, L. BONNETAIN : Bull. Soc. Chim. de France, 1972 (12), 4544.
- (60) H. TRIVIN, L. BONNETAIN : C.R. Acad. Sc. Paris, 1968, 266, 1488.
- (61) J. MEUNIER : D.E.A. Grenoble, 1973.
- (62) J. LAPLUME : L'onde électrique, 1955, 35 (335).
- (63) L.J. VAN der PAUW : Rev. Tech. Philips, 1958/59, 20 (8), 234.
- (64) G. DARRAVANO, C.A. DOMENICALI : J. Chem. Phys., 1957, 26 (2).
- (65) D.J.M. BEVAN, J.P. SHELTON, J.S. ANDERSON : J. Chem. Soc., 1948, 1729.
- (66) M. NACHMAN, L.N. COJOCARU, L.V. RIBCO : Phys. Stat. Sol., 1965, 8 (3), 773.
- (67) S. MOCHIZUKI : Phys. Stat. Sol. (a), 1977, 40, 119.
- (68) B. LALEVIC, N. ANNAMALAI, B. LEUNG, G. TAYLOR, W. SLUSARK : vacuum, 1977, 27 (4) 249-53.
- (69) B. LALEVIC, N. FUSCHILLO : U.S.N.T.I.S., AD/A, Rep. 1973, n° 001842/4GA.
- (70) R. L. LALAUZE, J.H. MEUNIER : Oxidation of metals, 1978, 12 (2), 183.
- (71) R.L. LALAUZE, J.H. MEUNIER : Journées de cinétique hétérogène de la Société de Chimie Physique, Rennes, 1977.
- (72) R.L. LALAUZE, J.H. MEUNIER : Journées de cinétique hétérogène de la Société de Chimie Physique, Compiègne, 1976.
- (73) G.M. SCHWAB, H. SCHMID : J. Applied. Phys., 1962, 33 (1).
- (74) M.J. DUCLOT : Thèse, Grenoble, 1977.
- (75) R. GLEMZA, R.J. KOKES : J. Phys. Chem., 1965, 69, 10.
- (76) J. DEREN, J. NOWOTNY : Oxidation of metals, 1969, 1 (1), 73.
- (77) S. BIALAS, J. NOWOTNY : Bull. Acad. Pol. Sc. Ser. Sc. Chim., 1973, 21 (12), 923.

- (78) J. NOWOTNY : Bull. Acad. Pol. Sc. Ser. Sc. Chim., 1973, 21 (10).
- (79) J. NOWOTNY : J. Materials Sc., 1977, 12, 1143-60.
- (80) R.L. LALAUZE, J.H. MEUNIER : J. Sol. State Chem., 1979, 27 (1), 153.
- (81) E. CALVET, H. PRAT : Traité de microcalorimétrie, Masson, Paris, 1956.
- (82) A. SOUCHON : Thèse, Grenoble, 1977.
- (83) R.L. LALAUZE, J.H. MEUNIER, M. SOUSTELLE : Journées de calorimétrie et d'analyse thermique, Turin, Juin 1978.
- (84) R.L. LALAUZE, J.H. MEUNIER : Annales de Chimie, Sc. des Matériaux, 1979 (4), 197-202.
- (85) P.C. GRAVELLE : J. Thermal. Analysis, 1978, 14 (1-2), 53.
- (86) H. DEGRAIX, P.C. GRAVELLE, S.J. TEICHNER : J. Sol. State. Chem., 1976, 18, 79-88.
- (87) S. PIZZINI, G. MONARI, R. MORLOTTI : J. Electrochem. Soc. Solid State Sc., 1971, 118 (5), 796.
- (88) R.R. HEIKES, W.D. JOHNSTON : J. Chem. Phys., 1957, 26 (3), 582.
- (89) S. KOIDE : J. Phys. Soc. Japan, 1965, 20 (1), 123.
- (90) S. VAN HOUTEN : J. Phys. Chem. Solids, 1960, 17 (1/2), 7-17.
- (91) Th. WOLKENSTEIN : Théorie électronique de la catalyse sur les semiconducteurs, Masson, Paris, 1961.
- (92) P. AIGRAIN, C. DUGAS : Z. Elektrochemie, 1952, 56 (4).
- (93) P. PASCAL : Nouveau traité de Chimie Minérale, Masson, Paris, t; XIII, 1257.
- (94) R.L. LALAUZE, J.H. MEUNIER, J.M. REYMOND, M. SOUSTELLE : Brevet "Dispositif de détection de gaz", Octobre 1978, n° 78.28.711.
- (95) R.L. LALAUZE, J.H. MEUNIER : Oxidation of metals, 1979, 13 (4).
- (96) R.L. LALAUZE, J.H. MEUNIER : Colloque franco-polonais sur la réactivité des matériaux métalliques et minéraux, Dijon, Septembre 1978.
- (97) C. WAGNER : Z. Phys. Chem., 1933, B. 21-25.
- (98) R.L. LALAUZE, M. SOUSTELLE, A. SOUCHON : Oxidation of metals, 1976, 10 (2), 105.
- (99) M. BODENSTEIN : Z. Phys. Chem., 1913, 85, 329.
- (100) N.N. SEMENOV : Zh. Fiz. Khim., 1943, 17, 187.
- (101) J. BESSON, M. AZZOPARDI, M. CAILLET, P. SARRAZIN, M. SOUSTELLE : J. Chim. Phys., 1966, 69, 1049.

- (102) Yn. I. TYURIN, V.M. TOLMACHEV, V.V. STYROV : Fiz. Tekh. Polupovodn., 1977, 11, 1215.
- (103) V.V. STYROV, Yn. I. TYURIN, A.E. KABANSKII : Fiz. Tekh. Polupovodn., 1977, 11 (11), 2164-72.
- (104) E.E. GUTMAN, A.I. LIUSHITS, I.A. MYASNIKOV : Fiz. Tverd. Tela., 1977, 19 (10), 3146-8.
- (105) Yn. I. TYURIN, V.V. STYROV : Sov. Phys. Semicond., 1977, 11 (11), 1267.
- (106) Z.M. JARZEBSKI, S. MROWEC : Oxid. Met., 1969, 1 (2), 267.
- (107) Kimihito TAGAYA : J. Phys. Soc. Jpn., 1978, 44 (3), 882-7.
- (108) A. GHEORGHIU, D. FATU, E. SEGA : Rev. Roumaine de Chimie, 1976, 21,(6) 825-830.
- (109) S. MROVEC : Rev. Int. Htes temp. et Réfr., 1977, 14, 225-242.
- (110) W.L. ROTH : J. Applied Phys., 1959, suppl., 30 (4), 302.
- (111) P. KOFSTAD, A. ZEEV HED : J. Elektrochem. Soc. Solid State Sc., 1968, 115 (1).
- (112) M. SOUSTELLE : J. Chim. Phys., 1970, 67 (2), 240.
- (113) M. SOUSTELLE : J. Chim. Phys., 1970, 67 (10), 1773.
- (114) M. SOUSTELLE : C.R. Acad. Sc., 1970, 270C, 2032.
- (115) P. KOFSTAD : Nonstoichiometry, diffusion and electrical conductivity in binary metal oxides, Wiley, Interscience, New-York, 1972, 86.
- (116) Y. ADDA, J. PHILIBERT : La diffusion dans les solides, Presses Universitaires de France, Paris, 1966, 1086.
- (117) P. SARRAZIN, J. BESSON : J. Chim. Phys., 1973, 1, 27-32.
- (118) N.F. MOTT, CABRERA : Rep. Prog. Phys., 1948-49, 12, 163-84.



AUTORISATION DE SOUTENANCE

VU les dispositions de l'article 5 de l'arrêté du 16 Avril 1974

VU les rapports de M. LACOMBE.....

M. ROBERT.....

M.M.: BESSON.et.LALAUZE.....

M. ....

M.r. Jean MEUNIER..... est autorisé  
à présenter une thèse en soutenance pour l'obtention du grade de  
DOCTEUR D'ETAT ES SCIENCES.

Fait à GRENOBLE, le 3-09 1979

Le Président de l'U.S.M.G.

Le Président de l'I.N.P.G.

*P. O.*  
P.O. le Vice-Président.



*J. G. CAU*

J. G. CAU





