

N° d'ordre :

UNIVERSITE DE PICARDIE

N° C. N. R. S. :

T H E S E

présentée à

L'U. E. R. DES SCIENCES EXACTES ET NATURELLES D'AMIENS

Pour obtenir

LE DIPLOME DE DOCTEUR DE 3^e CYCLE
(Chimie Physique des Matériaux)

PAR

Raguilnaba OUEDRAOGO

*Assistant délégué à la faculté
des Sciences d'Amiens*

CONTRIBUTION A L'ETUDE DES PROPRIETES ELECTRIQUES
DU SESQUOXYDE DE LANTHANE La_2O_3

SOUTENUE LE 26 Juin 1981,

DEVANT LA COMMISSION D'EXAMEN

M.M. A. DUQUESNOY

Président

F. MARION

F. PERDU

J.J. OEHLIG

Examineurs

A MON PAYS

Sentiments de reconnaissance

A MES PARENTS

Pour toute la patience dont ils ont fait preuve

A MA FEMME BETTY

Pour son esprit de sacrifice

A MES ENFANTS

Témoignage de profond attachement

AVANT - PROPOS

Le présent travail a été effectué au laboratoire des matériaux semi-conducteurs de l'Université de Picardie.

Nous sommes heureux d'assurer notre maître M. Le Professeur DUQUESNOY de notre attachement très sincère et de notre reconnaissance la plus vive pour la générosité et la bienveillance avec lesquelles il nous a prodigué ses conseils et ses encouragements.

Nous prions Monsieur Le Professeur MARION qui nous fait l'honneur de participer au jury, de bien vouloir trouver ici l'expression de nos très sincères remerciements, pour nous avoir toujours fait bénéficier de son très précieux concours.

Monsieur Le Professeur PERDU nous a fait l'honneur d'accepter de faire partie de notre jury. Nous le prions de croire à toute notre reconnaissance pour l'intérêt qu'il a porté à notre travail en facilitant la réalisation d'une partie de la présente étude dans son laboratoire.

Qu'il nous soit permis d'exprimer notre reconnaissance à Monsieur OEHLIG Maître-Assistant à l'U.E.R. des Sciences pour avoir bien voulu examiner ce travail et pour n'avoir jamais ménager ses efforts pour nous permettre de mener à bien ce travail.

Que nos camarades du laboratoire trouvent ici mention du plaisir que nous avons eu à leur côté; en particulier nous sommes infiniment reconnaissant à Philippe LAFOLLET pour le climat de travail et d'amitié que nous avons rencontré auprès de lui.

Nous sommes heureux d'exprimer à tout le personnel technique nos vifs remerciements pour l'aide qu'ils nous ont apportée dans la réalisation technique de ce travail et l'impression de ce mémoire.

Nous nous permettons avant de faire l'exposé de notre travail de dire un mot sur la HAUTE-VOLTA pays mal connu dont nous sommes originaires.

C'est en 1886-87 que le premier Européen l'allemand KRAUSE est reçu OUAGADOUGOU (capitale de la HAUTE-VOLTA), puis arrivèrent les Français BINGER (1888), le Dr CROZAT (1890). Le 1er traité est signé par le métis Afro-Britannique, Georges EYDEM en 1894 ; en définitive les Français devaient remporter la victoire en 1895 sur les autres forces européennes et la HAUTE-VOLTA devient PROTECTORAT FRANCAIS le 8 Mai 1898. Par décret du 1er Mars 1919, la Colonnie de la HAUTE-VOLTA est créée ; le 5 septembre 1932 un décret de Albert SARRANT, Ministre des Colonies supprima la Colonnie autonome de HAUTE-VOLTA et les Territoires sont répartis entre les colonnies adjacentes (COTE D'IVOIRE, SOUDAN (actuel MALI), NIGER).

Le 4 Septembre 1947 l'Assemblée Nationale Française adopta une loi rétablissant la Colonnie de HAUTE VOLTA. Le 11 Décembre 1958 la HAUTE VOLTA est proclamée République Autonome au sein de la communauté. Le 5 Août 1960, elle accède à l'indépendance et est accueillie à l'O.N.U le 20 Septembre 1960.

La HAUTE-VOLTA est située dans la boucle du NIGER. Elle couvre une superficie de 274122 Km² pour une population de plus de 6 millions d'Habitants. Elle est limitée au Sud par les Républiques de Côte d'IVOIRE, du GHANA, du TOGO et du BENIN. A l'EST et au NORD par la République du NIGER. A l'OUEST et au NORD OUEST par la République du MALI : Pays Continental, la HAUTE-VOLTA n'a aucun débouché maritime; elle fait partie des pays Sahéliens et connaît une pluviométrie fantaisiste. Elle a de nombreux liens avec la PICARDIE (l'UNIVERSITE de OUAGADOUGOU qui était jumellée à celle de PICARDIE, le reste encore aujourd'hui dans la section anglais); ces dernières années les agriculteurs PICARDS prennent une part active dans "INITIATIVE PICARDE en HAUTE VOLTA " dans la région de l'EST, à l'amélioration des techniques agricoles et à bien d'autres aspects de la vie quotidienne.

Le revenu par habitant y est des plus faibles de la planète; c'est pourquoi nous devons de la reconnaissance à notre pays pour nous avoir permis de poursuivre des études supérieures, en consentant d'énormes sacrifices.

TABLE DES MATIERES

CHAPITRE I

Point de vue théorique sur la non-stoechiométrie d'un oxyde et son influence sur ses propriétés électriques à l'équilibre thermodynamique.

I_A - Sur l'équilibre thermodynamique d'une solution solide M.O. 2

I_{A1} Equilibre d'un élément de volume dv d'une solution solide M.O.

I_{AII} Equilibre d'un volume V fini d'une solution solide M.O.

I_B - Interactions solide-gaz et phénomènes de transport 5

I_{BI} Description quantitative.

I_{BI1} Perturbations affectant la régularité de distributions des constituants de la phase solide.

I_{BI2} Perturbations de la distribution des charges dans la phase solide.

I_{BI3} Descriptions symboliques de KROEGER et VINK

I_{BII} Aspect quantitatif.

I_{BII1} Connaissance à T et P_T constantes du système fermé : solution solide M.O. en équilibre avec la phase gaz correspondante.

I_C - Sur l'influence des interactions solide-gaz sur les propriétés électriques... 16

I_{C_I} Conductivité électrique isotherme

I_{C_{I1}} Conductivité électronique

I_{C_{I2}} Conductivité ionique

I_{C_{II}} Effets thermoélectriques coefficient de pouvoir thermoélectrique

I_{C_{II1}} Généralités sur les semi-conducteurs homogènes.

I_{C_{II2}} Solutions solides M.O. en équilibre stationnaire.

I_{C_{II3}} Relations de HOGARTH.

CHAPITRE II

TECHNIQUES EXPÉRIMENTALES

II _A	- Réalisation et contrôle des P _{O₂}	25
II _B	- Diffraction X à haute température	33
II _C	- Préparation des cellules de mesures électriques	40

CHAPITRE III

PREMIERS RÉSULTATS EXPERIMENTAUX

III _A	- Préparation de La_2O_3 exempt d'hydroxyde	47
III _B	- Utilisation de NaOH comme électrolyte - Identification du composé A ...	49
III _C	- Mesures électriques sur des cellules munies de contacts en or	53
	III _{C1} Propriétés électriques du composé A	
	III _{C2} Propriétés électriques de La_2O_3 (contacts Au)	
III _D	- Possibilités d'existence de traces de carbonates	60

CHAPITRE IV

ETUDE APPROFONDIE DE LA CONDUCTIVITÉ ÉLECTRIQUE DE La_2O_3

IV _A	- Mesures expérimentales des impédances	65
	IV _{A1} Généralités	
	IV _{A2} Techniques expérimentales	

IV _B	- Résultats expérimentaux	68
IV _C	- Interprétation	69
IV _{C_I}	Résistance électronique R_e	
IV _{C_{I1}}	Cas de l'oxygène en position interstitielle	
IV _{C_{I2}}	Cas de la formation de lacune en lanthane V_{La} .	
IV _{C_{II}}	Résistance non électronique R_{ne} .	
Conclusions	79

S O M M A I R E

- 0 -

Ce travail est une contribution à l'étude des propriétés électriques de l'oxyde de lanthane La_2O_3 à l'équilibre thermodynamique défini par la température et la pression partielle d'oxygène sous pression totale constante.

Après une mise au point théorique sur la non-stoechiométrie d'un oxyde et son influence sur sa conductivité électrique et son coefficient de pouvoir thermoélectrique à l'équilibre (chapitre I), nous exposons nos techniques expérimentales : réalisation et contrôle des pressions partielles d'oxygène, diffraction X haute température et préparation des échantillons (chapitre II).

Le chapitre III expose les manipulations visant à déceler et à éliminer toute source de discontinuité dans la composition chimique des cellules de mesure.

A partir de ces premiers résultats nous avons entrepris l'analyse théorique de l'ensemble de nos travaux en conductimétrie (chapitre IV)

CHAPITRE I

POINT DE VUE THEORIQUE SUR LA NON-STOECHIOMETRIE
D'UN OXYDE ET SON INFLUENCE SUR SES PROPRIETES ELECTRIQUES
A L'EQUILIBRE THERMODYNAMIQUE

-0-

Les études entreprises au laboratoire sur les propriétés électriques des solutions solides Métal-Oxygène se sont toujours effectuées sur des matériaux polycristallins dans lesquels chaque élément de volume se trouve dans un état d'équilibre local avec l'atmosphère environnante. Il est nécessaire de préciser les variables qui le définissent.

I_A - SUR L'EQUILIBRE THERMODYNAMIQUE D'UNE SOLUTION SOLIDE M.O.

Les raisonnements sont d'abord relatifs à un système élémentaire formé d'un élément de volume dv autour d'un point M repéré par \vec{r} , ils sont ensuite étendus à l'échelle macroscopique.

I_A I - EQUILIBRE D'UN ELEMENT DE VOLUME dv D'UNE SOLUTION SOLIDE MO

Si on maintient l'élément de volume dv à T et P_T constantes et si on se limite à une description macroscopique des phases en présence, il est possible de décrire le système comme suit :

- la phase gaz est précisée par les fractions molaires de tous les constituants : X_M^g , X_O^g , X_{GV}^g où M , O et GV désignent respectivement le métal, l'oxygène et le gaz vecteur éluant dont l'ensemble se trouve à la pression totale P_T (1 atm. dans la pratique).

- La phase solide est elle aussi décrite par 3 variables de composition X_M^s , X_O^s , X_{GV}^s .

Il y a au total 6 variables de composition auxquelles il faut ajouter les 2 variables de tension T et P_T . Soit 8 inconnues entre lesquelles existent certaines relations

- 2 entre les compositions : $\sum X^S = 1$; $\sum X^G = 1$

- 3 entre les potentiels chimiques de chaque constituant :

$$\mu_M^g = \mu_M^s ; \quad \mu_O^g = \mu_O^s ; \quad \mu_{GV}^g = \mu_{GV}^s$$

Il est par conséquent nécessaire de fixer 3 des 8 variables pour que le système soit défini. Pour des raisons de commodité expérimentale on se place généralement à T et P_T constantes, ce qui implique que le choix de $X_{O_2}^g$ par exemple, c'est à dire celui de P_{O_2} suffit.

Le laboratoire a mis au point une méthode d'élaboration d'atmosphères de pression partielle d'oxygène (1) dont le principe, la réalisation et l'adaptation que nous avons dû faire se trouvent exposés plus loin; son utilisation conduit nécessairement à considérer le système qui lui est soumis comme un système ouvert.

L'équilibre de la phase solide s'établit en effet sous le balayage continu d'un gaz de composition voulue à l'avance ne comportant pas initialement de vapeur métallique. Le solide libère donc continuellement et simultanément des atomes de métal et d'oxygène jusqu'à ce que le couple (P_{O_2}, P_M) soit celui de l'équilibre déterminé par le triplet local (T, P_T, P_{O_2}) .

Il en résulte que seules, les propriétés intensives de chaque élément de volume dv de la phase solide sont théoriquement étudiables par notre mode de préparation des atmosphères gazeuses. Lorsque les grandeurs intensives se déduisent de la détermination

des grandeurs extensives correspondantes il faut s'assurer de la conservation de l'étendue de la phase solide. Il est alors nécessaire d'adjoindre au gaz libéré par le générateur la tension de vapeur métallique qui devra être celle fixée par l'ensemble

$$(T, P_T, P_{O_2}) \quad (2)$$

Dans la grande majorité des cas envisagés au laboratoire la tension de vapeur métallique est **suffisamment faible** pour que l'on puisse considérer la masse de l'échantillon constante. L'oxyde de lanthane La_2O_3 en fait partie et son étude n'a pas nécessité de dispositifs particuliers de saturation. Il ne faut pas cependant oublier qu'il importe alors de disposer des lois de variation des 3 variables (T, P_T, P_{O_2}) en fonction de \vec{r} si l'on veut que les mesures aient une signification. Or notre mode d'obtention d'atmosphères contrôlées repose sur le déplacement à volonté d'un ou plusieurs équilibres oxydo-réducteurs en phase gaz par oxygénation $(+ O_2)$ ou hydrogénation $(+ H_2)$ d'un gaz vecteur oxydant soit (N_2, H_2O) soit (CO_2, H_2O) . La P_{O_2} résulte de la mise en équilibre d'un mélange de qualité donnée et dépend de la température et de la pression totale.

I_A II - EQUILIBRE D'UN VOLUME V FINI D'UNE SOLUTION SOLIDE MO

Il s'établit quand les gradients $grad_{\vec{r}} P_t$, $grad_{\vec{r}} T$ et $grad_{\vec{r}} P_{O_2}$ sont nuls. Chaque élément de volume est alors dans le même état d'équilibre local et l'ensemble de la phase est donc à l'équilibre vrai. Sous réserve de la validité de l'approximation de la conservation de la masse, on peut étudier les propriétés intensives à partir des propriétés extensives.

Nos mesures de résistance électrique ont été effectuées dans les conditions citées plus haut et permettent de calculer les variations de la conductivité électrique en fonction de la p_{O_2} .

A P_T constante, $\text{grad}_r T \neq 0$ entraîne une $\text{grad}_r P_{O_2} \neq 0$; chaque élément de volume dv est dans l'état d'équilibre local précisé par P_T , $T(r)$, $P_{O_2}(T(r))$ et la totalité de l'échantillon est alors en équilibre stationnaire. Le dépouillement des résultats devient alors fort complexe et nous nous proposons de développer cet aspect après avoir rappelé brièvement comment les interactions entre phase gaz et solide peuvent être à l'origine des modifications des propriétés électriques de la cellule de mesure.

I_B. - INTERACTIONS SOLIDE-GAZ ET PHENOMENES DE TRANSPORT

I_{B1} - DESCRIPTION QUALITATIVE

Dans le souci de rendre plus évidente l'importance des défauts extrinsèques, nous ne tiendrons pas compte des désordres intrinsèques du type FRENKEL et SCHOTTKY qui trouvent leur origine dans l'agitation thermique.

I_{B11} PERTURBATIONS AFFECTANT LA REGULARITE DE DISTRIBUTION DES CONSTITUANTS DE LA PHASE SOLIDE

Nous avons admis implicitement que l'équilibre local d'un élément de volume dv s'établit par un échange de matière entre les deux phases en présence. Il s'en suit que la structure hypothétique ionique parfaite de la solution solide

Métal-Oxygène mono ou polycristalline sera perturbée.

- Les gains de matière ne peuvent se réaliser en effet que si la phase solide fixe l'un ou (et) l'autre de ses constituants soit en position réticulaire soit en position interstitielle.

- La perte au contraire ne se réalise que si certains sites occupés sont abandonnés.

L'état cristallin étant construit sur un réseau triplement périodique, à tout instant, la description du solide en interaction doit vérifier certaines relations simples entre les nombres de sites de types différents (anionique, cationique, interstitiel) c'est à dire pour un composé MO cfc type Fm3m

$$N \text{ sites cationiques} = N \text{ sites anioniques}$$

$$N \text{ sites interstitiels} = 2 N \text{ sites anioniques.}$$

L'apparition en position réticulaire par exemple d'une espèce donnée s'accompagne donc nécessairement de la création d'une lacune en l'autre espèce. Elle constitue un des types de défaut ponctuel. D'autres perturbations peuvent également affecter la régularité de distribution des charges dans le solide.

$I_{B I_2}$ PERTURBATIONS DE LA DISTRIBUTION DES CHARGES DANS LA PHASE SOLIDE:

Nous avons choisi quelques exemples simples :

- le départ en phase gaz d'un atome d'oxygène neutre implique la

cession à la phase solide des deux électrons d'un ion O^{--} . Ceux-ci peuvent rester piégés dans le site anionique rendu vacant au bien devenir quasi libres.

Dans ce dernier cas, nous parlerons de lacunes deux fois ionisées et le matériau sera un semi-conducteur électronique de type n ; dans l'autre cas, rien ne modifiera la distribution électrique des charges les phénomènes de transport électroniques ne seront pas modifiés mais par contre il est vraisemblable qu'une conduction ionique puisse être favorisée.

Nous pensons en effet que la substitution par un ion oxygène normal réticulaire (O^{--}) d'une lacune en oxygène ayant piégé $2e^-$ est énergétiquement plus facile que la substitution de cette même lacune ionisée une ou 2 fois.

Nous pouvons justifier d'une manière symétrique la formation d'une conduction de type p.

- Le gain d'un ion O^{--} par le solide demande la capture de $2e^-$ qui sont empruntés aux ions métalliques environnants. Il existe alors plusieurs sites réticulaires métalliques occupés par des ions à un degré d'oxydation supérieur. Ils constituent les porteurs p qui sont responsables d'une semi-conduction p.

Dans ces exemples simples nous avons insisté sur ce qui nous paraissait important dans la description d'une phase solide cristalline en équilibre avec une phase gaz. La notation des défauts de réseau ressort essentiellement de deux symboliques.

I_B I_3 DESCRIPTIONS SYMBOLIQUES DE KROEGER ET VINK

La systématique de Kroëger et Vink (3) propose un symbolisme qui rend

compte de la majeure partie des points qui viennent d'être évoqués. Elle prend en effet l'espèce en position et en charge normales dans le cristal ionique parfait comme référence :

espèces de charge effective nulle:

Elles portent en exposant " x "

- Les sites anioniques ou cationiques occupés au degré d'oxydation normal se notent : O_0^x et M_M^x .

- Les sites interstitiels de charge réelle ou effective nulle se notent : V_i^x .

- Les atomes métalliques en position interstitielle sont notés M_i^x .

- Une lacune se note V suivi en indice par la désignation de ce sur quoi elle porte : V_M^x , V_0^x désignent une lacune cationique ou anionique ayant piégé 2 charges + ou 2 charges -.

espèces de charge effective différente de zéro

Elles résultent de l'ionisation des espèces de charge effective nulle (V^x , M_i^x).

Le signe de leur charge effective est précisé par une ou plusieurs " , " ou " . " selon qu'il est négatif ou positif (gain ou perte d'électrons) en nombre égal au degré d'ionisation.

Les porteurs électroniques qui en résultent se notent e' ou h' s'il s'agit respectivement d'électrons ou de trous. (n , p)

Le tableau qui suit donne les différents défauts ponctuels cristallins et électroniques engendrés simultanément le plus fréquemment pour un oxyde MO

Défauts cristallins de charge effective		
NEGATIVE	NULLE	POSITIVE
$V_M'' \xleftarrow{\quad} V_M'$ $2h^\bullet$ h^\bullet	$V_M^x \xleftarrow{\quad}$	
	$V_O^x \xrightarrow{\quad} V_O^\bullet \xrightarrow{\quad} V_O^{\bullet\bullet}$ $\quad\quad\quad\quad\quad e^\bullet \quad\quad\quad 2e^\bullet$	
$O_i'' \xleftarrow{\quad} O_i' \xleftarrow{\quad} O_i^x$ $2 h^\bullet$ h^\bullet		
	$M_i^x \xrightarrow{\quad} M_i^\bullet \xrightarrow{\quad} M_i^{\bullet\bullet}$ $\quad\quad\quad\quad\quad e \quad\quad\quad 2e$	
Défauts électroniques p		Défauts électroniques n

Si nous retenons l'écriture de Kroëger et Vink pour ce que son principe a de fondamental et de très proche des raisonnements de physique théorique permettant de découvrir la notion de bandes d'énergie permise ou interdite, nous pouvons lui reprocher de n'être pas très " parlante " pour le " chimiste ". Son utilisation nécessite en effet un effort constant de conversion. Il n'est pas inutile pour l'y aider de connaître la notation IUPAC (4) .

IUPAC

Dans cette écriture,

- la charge négative réelle unité se note e^-
- la charge positive réelle unité se note V^+
- l'absence d'une espèce réticulaire se signale par (/ \square)

. suivi en indice par le symbole chimique désignant la nature du site réticulaire vacant.

. Surmonté en exposant (en haut à gauche) du symbole de la charge réelle en nombre et signe portée par celui-ci.

- Le site interstitiel se note (/ Δ); la nature de l'espèce y figurant s'inscrit de la façon la plus explicite.

Le tableau qui suit donne les transcriptions dans les différentes symboliques des différents cas qui se rencontrent pour un oxyde MO. Il y apparaîtra qu'à l'inverse de la notation de Kroëger et Vink, la notation IUPAC ne prend pas la charge de l'espèce en situation normale dans le cristal hypothétique idéal que parfait comme référence.

Tableau de correspondance entre la notation de Kroëger et Vink

et la notation IUPAC

Nature et situation l'entité décrite	Charge réelle	Symbole K et V	Symbole IUPAC
électron libre trou électronique	-q +q	e' h'	e- V ⁺
ion O ²⁻ réticulaire ion M ²⁺ réticulaire	-2 _q +2 _q	O ₀ ^x M _M ^x	O ₀ ²⁻ M ²⁺
site O ²⁻ vacant ayant piégé 2 électrons site O ²⁻ n'ayant piégé qu'1 électrons (1 fois ionisé) site O ²⁻ vacant neutre (2 fois ionisé)	-2 _q -q 0	V ₀ ^x V ₀ [.] V ₀ ^{..}	2e ⁻ / □ ₀ e ⁻ / □ ₀ / □ ₀
site M ²⁺ vacant ayant piégé 2 trous site M ²⁺ vacant n'ayant piégé qu'1 trou (1 fois ionisé) site M ²⁺ neutre (2 fois ionisé)	+2 _q + _q 0	V _M ^x V _M [.] V _M ^{..}	2V ⁺ / □ _M V ⁺ / □ _M / □ _M
site interstitiel occupé par M ²⁺ M ⁰ O ²⁻ O ⁰	+2 _q 0 -2 _q 0	M _i ^{..} M _i ^x O _i ^{..} O _i ^x	M ²⁺ / Δ M / Δ O ²⁻ / Δ O / Δ

I_B II ASPECT QUANTITATIF

Il faut envisager l'ensemble complet des défauts dans la phase solide en équilibre avec la phase gaz.

Considérons une phase solide du type MO dont le domaine d'existence est compris entre des phases M et M₃O₄.

Il est alors nécessaire pour aborder l'aspect quantitatif du problème de considérer au moins que la phase MO comme la phase gaz est constituée d'électrons libres e', des ions et atomes O, O²⁻, M, M²⁺, M³⁺ auxquels s'ajoutent dans notre cas particulier des atomes de gaz vecteur. En toute rigueur, une espèce quelconque de la phase solide peut occuper n'importe quel site du réseau cristallin. Nous n'en voulons pour preuve que :

- existence signalée par la littérature de défauts dits de substitution où par exemple un cation vient occuper le site prévu pour l'anion et réciproquement (5).

- existence désormais classique de l'équilibre de Kroëger et Vink :



dans lequel M₁^{··} et M_M^x désignent la même espèce qui est en fait M²⁺.

On peut alors choisir :

- soit de décrire la phase solide comme la réunion de 3 "sous-phases" — une interstitielle, une cationique, une anionique — dans lesquelles se distribueraient les 7 espèces que nous avons dénombrées.

- Soit de considérer que les 7 espèces se distribuent sur l'ensemble de la totalité des sites.

c'est pour ce dernier point que nous avons opté car il permet de faire certaines approximations concernant la situation la plus probable des différents constituants de la phase MO solide.

$I_{B_{III_1}}$ CONNAISSANCE A T ET P_T CONSTANTES DU SYSTEME FERME :
SOLUTION SOLIDE MO EN EQUILIBRE AVEC LA PHASE GAZ CORRESPONDANTE

a) DENOMBREMENT DES INCONNUES

. Le tableau qui suit indique dans sa première ligne les constituants de la phase gaz et dans sa seconde la désignation de ces mêmes constituants dans le solide et dans une situation que nous estimons probable (traduite dans la notation de Kröger et Vink)

Phases	constituants (au total 14)						
Gaz	$1/2 O_2$	O_g^{2-}	M_g	M_g^{2+}	M_g^{3+}	$(OV)_g$	e'
Solide	O_i^x	O_0^x	M_i^x	M_M^x	h^\bullet	$(GV)_i^x$	e'

. En plus de ces 14 inconnues, la nature cristalline de la solution solide MO demande à ce que l'on tienne compte des 5 autres inconnues suivantes

$$V_M^x, \quad V_M^{\bullet\bullet}$$

$$V_0^x, \quad V_0^{\bullet\bullet}$$

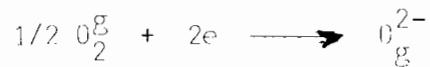
$$V_i^x$$

Au total 19 paramètres dont il nous faudra préciser les fractions molaires X_j si nous voulons connaître le système que nous avons isolé.

b) DENOMBREMENT DES RELATIONS ENTRE CES INCONNUES

b_1 - 7 relations d'égalité entre les potentiels chimiques des 7 constituants.

b_2 - 3 relations d'ionisation entre les espèces gazeuses.



b_3 - 2 relations d'ionisation des lacunes de charge effective nulle



b_4 - 1 relation entre les fractions molaires des espèces en phase gaz.

$$\sum_{i=1}^7 X_i^g = 1$$

b_5 - 3 relations entre les fractions molaires des constituants en phase solide.

Si le système cristallin de l'oxyde MO est tel que entre les nombres de sites cationique N_+ , anionique N_- et interstitiel N_i existe la relation :

$$N_+ = N_- = \frac{1}{k} N_i ,$$

Ces 3 relations sont :

$$\frac{1}{2+k} = X_M^x + X_{V_M}^x + X_{V_M}'' = X_{O_0}^x + X_{V_0}^x + X_{V_0}''$$

$$\frac{1}{2+k} = X_{V_i}^x + X_{M_i}^x + X_{O_i}^x + X_{(GV)_i}^x$$

b_6 - 2 relations d'électroneutralité.

Soit au total 18 relations entre les 19 variables dénombrées.

Il résulte de cette analyse, comme au terme du point A_I que le choix de $X_{O_2}^g$ suffit à déterminer les fractions molaires de toutes les espèces supposées dans la phase solide.

L'ensemble des équilibres de formation des défauts que nous avons envisagés (V_M^x , V_M'' , V_0^x , V_0'' , M_i^x , O_i^x , GV_i^x , e' , h') permet d'une autre manière de trouver 9 relations indépendantes, équivalentes à celles des points b_1 et b_3 ci contre.

C'est à elles que l'on a généralement recours pour évaluer les lois théoriques de variation des activités de chaque constituant en fonction de la fraction molaire d' O_2 ou de sa pression partielle. Il est clair que ces lois ne peuvent renseigner que dans le cadre des hypothèses faites sur la nature et le comportement des défauts. La démarche est alors la suivante :

On dispose au terme d'études expérimentales en fonction de P_{O_2} de lois isothermes de variation de grandeurs physiques dépendant des défauts dans le solide ; on cherche alors à déterminer quels sont ces défauts et quel est le comportement susceptible de rendre compte au mieux des résultats expérimentaux.

I_C - SUR L'INFLUENCE DES INTERACTIONS SOLIDE-GAZ SUR LES PROPRIETES ELECTRIQUES.

Les échanges de matière entre solide et gaz se manifestent évidemment par des variations de la masse de l'échantillon. Sous réserve de disposer d'une référence précise il est possible généralement d'enregistrer la modification de masse en fonction de la ppO_2 ; ces études ne sont précises que si l'écart à la stoechiométrie est important (supérieur à 0,005).

Ce n'est pas le cas de l'oxyde de lanthane pour lequel nous n'avons étudié que les phénomènes de transport : conductivité électrique, pouvoir thermoélectrique.

I_{C I} - CONDUCTIVITE ELECTRIQUE ISOTHERME.

Lorsqu'on applique un champ électrique E à un cristal où se trouvent des particules de charges q_i , une force F_i s'exerce sur elles

$$F_i = q_i E$$

Elle est à l'origine de la migration des porteurs. Il en résulte pour la particule i un courant de densité

$I_i = \sigma_i E$ où σ_i est la conductivité de la particule i .

Si le cristal contient plusieurs types de porteurs de charge on a :

$$I = \sigma E \text{ où } \sigma \text{ est la conductivité totale.}$$

On définit le nombre de transport du porteur i par

$$\sigma_i = t_i \sigma$$

Les oxydes sont des solides ioniques dans lesquels existent des charges électroniques semi-libres; la conductivité totale est donc de la forme

$$\sigma = \sigma_{ion} + \sigma_{él} = \sigma (t_{ion} + t_{el})$$

avec $\sigma_{él} = \sigma_n + \sigma_p$

De façon générale σ_i est reliée à la densité de porteurs de charges C_i par la relation

$$\sigma_i = q_i C_i \mu_i$$

où μ_i représente la mobilité du porteur i .

Sous réserve de la considérer comme constante indépendante de C_i , la conductivité de la particule i est donc proportionnelle à la densité de porteurs i .

$I_{C_{I_1}}$ - CONDUCTIVITE ELECTRONIQUE

Dans la mesure où la géométrie de l'échantillon est parfaitement définie on peut déterminer la conductivité électronique totale de la cellule σ_{el} . Elle est de la forme

$$\sigma_{el} = \sigma_n + \sigma_p$$

Expression dans laquelle σ_n et σ_p désignent la contribution des deux conductivités de types n et p.

Sous réserve de la validité des approximations suivantes :

- 1 seule espèce de défauts ponctuels ou associés par type de semi conduction n ou p

- défauts en solution idéale,

il est facile de montrer, et nous détaillerons les calculs spécifiques à La_2O_3 dans le chapitre IV, que σ_n ou σ_p est proportionnelle à $P_{O_2}^{1/m}$

ou ce qui est plus directement issue des mesures électriques :

$$\log R_n \text{ ou } p \propto -\frac{1}{m} \log P_{O_2}$$

m est un entier relatif dont la valeur absolue est en rapport simple avec les coefficients des équilibres de Kroöger et Vink impliqués dans l'existence du défaut. Son signe dépend de la nature du semi-conducteur

m > 0 semi conducteur p

m < 0 semi conducteur n

Les représentations $(\log R, \log p_{O_2})$ correspondantes aux cas rentrant dans les hypothèses sont donc des droites dont les signes des pentes renseignent sur le type de conduction.

Remarque : Il est parfaitement impossible qu'un défaut quel qu'il soit, puisse être considéré comme le soluté d'une solution idéale sur tout le domaine d'existence de la solution solide. En effet un changement de phase est un phénomène qui ne s'explique que par le jeu des interactions de moins en moins tolérées par l'une des deux phases.

Ainsi au passage $MO \rightarrow M_3O_4$, il est clair que la solution solide MO devient saturée en défaut M^{3+} . Il est donc prévisible que la linéarité des représentations $(\log R, \log p_{O_2})$ cesse à proximité des changements de phase (Domaine à grands écarts à la stoechiométrie). Au voisinage de la stoechiométrie, il n'est plus possible de considérer une seule espèce de défaut et les courbes expérimentales relatives aux phénomènes de transports électroniques sont interprétées en tenant compte de l'existence simultanée de défaut de type n et de type p en **solution idéale** (6). Il arrive quelquefois que la conduction électronique intrinsèque participe de façon non négligeable au phénomène mesuré et il convient alors d'en déterminer le taux.

$I_{C_{I_2}}$ - CONDUCTIVITE IONIQUE

Les principaux mécanismes évoqués par les théories actuelles traitant de la conductivité ionique implique nécessairement l'existence d'une structure partiellement désordonnée. Il s'agit en effet de décrire la migration de cations ou d'anions par saut soit d'une position normale réticulaire vers une lacune soit d'une position interstitielle vers un site interstitiel vacant. Ces migrations s'effectuent d'autant plus probablement que les défauts de structure concernés sont nombreux. On doit donc s'attendre à ce que la participation des phénomènes de transports ioniques à la conductivité totale soient fonction des conditions thermodynamiques définissant les fractions molaires en défaut.

Nous montrerons dans le chapitre IV que pour La_2O_3 il est indispensable d'en tenir compte et que ces transports ioniques peuvent induire des manifestations secondaires perturbant totalement l'allure des phénomènes attendus.

$I_{C_{II}}$ - EFFETS THERMOELECTRIQUES COEFFICIENT DE POUVOIR THERMOELECTRIQUE .

(p.t.e. α)

$I_{C_{II_1}}$ - GENERALITES SUR LES SEMI-CONDUCTEURS HOMOGENES.

On montre (7) dans les semi-conducteurs homogènes qu'un gradient de température engendre un gradient de porteurs électroniques qu'un processus de diffusion tend à annuler. Il se crée alors une dissymétrie dans les concentrations en porteurs (accumulation de charges négatives dans la zone froide pour les types n) faisant apparaître un champ électrique s'opposant à la diffusion.

A l'équilibre stationnaire au point \vec{r} ces deux effets se compensent; la traduction mathématique de cette égalité conduit à l'expression suivante du coefficient de p.t.e. dans le domaine de validité de l'approximation linéaire des phénomènes irréversibles

$$\alpha(\vec{r}) = \frac{\vec{\text{grad}}_{\vec{r}} \bar{\mu}(\vec{r})}{q} / \vec{\text{grad}}_{\vec{r}} (T(\vec{r})) \quad J(\vec{r}) = 0 \quad \text{avec}$$

$\bar{\mu}(\vec{r})$ = potentiel électrochimique défini par

$$\bar{\mu}(\vec{r}) = \mu(\vec{r}) + qV(\vec{r})$$

$\mu(\vec{r})$: potentiel chimique

$V(\vec{r})$: potentiel électrique

$J(\vec{r})$: densité de courant

Dans le cas des semi-conducteurs homogènes, la population en porteurs n'est fonction que de la température, ce que nous pouvons traduire en exprimant le potentiel électrique au point \vec{r} par

$$V(\vec{r}) = V(T(\vec{r}))$$

$\alpha(\vec{r})$ se déduit alors de la détermination expérimentale de :

$$\lim_{T \rightarrow T'} \frac{\Delta V}{T' - T}$$

I_C II₂ SOLUTIONS SOLIDES M-O EN EQUILIBRE STATIONNAIRE.

Des travaux antérieurs (8) ont montré l'existence dans ces matériaux de l'équation d'état

$$f (P_T, T(\vec{r}), P_{O_2}(\vec{r}), x(\vec{r})) = 0$$

entre la pression totale, la température, la pression partielle d'oxygène et la composition chimique au point \vec{r} ; elle implique que la quantité $\lim_{T' \rightarrow T} \frac{\Delta V}{T' - T}$ évolue en fait comme la résultante de 3 effets thermoélectriques.

Si l'on désigne par k l'ensemble des paramètres fixant à une température donnée la pression partielle d'oxygène, ils sont caractérisés au second ordre près par des coefficients spécifiques déduits de l'expression de la dérivée par rapport à la température de la fonction :

$$V(r) = V(x_r, T_r)$$

$$\alpha_T(x) = \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_x \text{ coefficient de p.t.e. à composition constante}$$

$$\alpha_T(n.s) = \left(\frac{\partial V}{\partial x} \right)_T \left(\frac{\partial x}{\partial T} \right)_{P_{O_2}, k} \text{ coefficient de non-stoechiométrie}$$

$$\alpha_T(P_{O_2}) = \left(\frac{\partial V}{\partial x} \right)_T \left(\frac{\partial x}{\partial P_{O_2}} \right)_k \left(\frac{\partial P_{O_2}}{\partial T} \right)_k \text{ terme correctif dû aux } P_{O_2}$$

L'étude des phénomènes thermoélectriques doit donc dans ces matériaux passer par celle de chacune de ces expressions séparément.

L'oxyde de lanthane, comme nous allons le voir présente un comportement tellement "anomalique" que nous ne nous sommes pas intéressé à un travail fondamental mais plutôt attaché à la détermination des causes des perturbations. En effet celles-ci dépassent de beaucoup l'incidence que

pouraient avoir les termes α_T (n.s) et $\alpha_T (P_{O_2})$. Si donc on néglige leur influence, il est utile de rappeler brièvement les relations classiques selon lesquelles varie dans les solutions solides M-O en équilibre stationnaire le coefficient de p.t.e en fonction de la P_{O_2} .

$I_{C_{II_3}}$ RELATIONS DE HOGARTH

Les coefficients de p.t.e. n et p peuvent se mettre sous les formes :

$$\alpha_n = - \frac{k_B}{q} (3/2 + \text{Log } \frac{M_C}{n})$$

$$\alpha_p = \frac{k_B}{q} (3/2 + \text{Log } \frac{M_V}{p})$$

Relations dans lesquelles, M_C et M_V désignent les densités d'état effectives dans les bandes de conduction et de valence et où n et p représentent les densités de porteur dans ces mêmes bandes.

Par convention on note positivement α_p et négativement α_n ; leur valeur absolue est une fonction décroissante des concentrations en porteurs, $|\alpha_n$ ou α_p est d'autant plus élevée que l'oxyde est proche du cristal ionique parfait.

HOGARTH (9) en se plaçant dans les mêmes conditions d'approximation que celles qui conduisent à des lois de variations des concentrations en porteurs en $P_{O_2}^{1/m}$, a montré que :

$$\alpha_n = - \frac{2,3k_B}{q} \log P_{O_2} + \text{cte} \quad m < 0$$

$$\alpha_p = \frac{2,3k_B}{q} \log P_{O_2} + \text{cte} ; m > 0$$

Un résultat intéressant concernant ces deux formules est que

$\frac{\partial \alpha}{\partial \log P_{O_2}}$ est toujours < 0 pour tout type de semi conducteur où le porteur est en solution idéale.

Lorsque deux défauts ponctuels de types différents coexistent dans l'échantillon, le coefficient de p.t.e. prend les formes

$$\alpha = (\alpha_n \sigma_n + \alpha_p \sigma_p) / \sigma \text{ où, dans la mesure où les mobilités sont égales,}$$

$$\alpha = \left(\alpha_p \frac{R}{R_p} + \alpha_n \frac{R}{R_n} \right)$$

Expérimentalement cette relation fut vérifiée sur bon nombre d'oxydes (10). Elle s'obtient en considérant la cellule de mesure comme un générateur de résistance interne R et de force électromotrice α (grandeurs toutes deux mesurables en fonction de P_{O_2}) qui résulte de l'association en opposition de deux générateurs de f.e.m. α_n et α_p de résistances internes R_n et R_p . Ces quatre grandeurs pouvant être déduites pour toute P_{O_2} de l'extrapolation des parties linéaires correspondant à chaque type de porteurs pris seul.

L'analyse des résultats expérimentaux selon cette démarche nous a constamment montré que les variations de $\frac{\partial \alpha}{\partial \log P_{O_2}}$ sont beaucoup plus marquées que celles de $\frac{\partial \log R}{\partial \log P_{O_2}}$

lorsque les deux types sont présents :

Alors qu'il est difficile de déceler l'apparition commençante d'un défaut minoritaire les diagrammes ($\alpha - \log P_{O_2}$) le soulignent à l'évidence par un changement de signe de $\frac{\partial \alpha}{\partial \log P_{O_2}}$

Par ailleurs la détermination de la P_{O_2} à laquelle le composé est " stoechiométrique " est signalée nettement par l'annulation de coefficient de p.t.e; (si on suppose les mobilités égales).

CHAPITRE II

TECHNIQUES EXPERIMENTALES

-0-

Avant la description des cellules électriques utilisés nous exposons d'abord la méthode de réalisation et de contrôle des pressions partielles d'oxygène ($ppd'O_2$) propre au laboratoire et son adaptation aux études de diffraction X haute température et à l'équilibre thermodynamique.

II_A - REALISATION ET CONTROLE DES P_{O_2}

La pression partielle d'oxygène P_{O_2} est la variable expérimentale prépondérante de la plupart des études effectuées à haute température sur les systèmes métaux-oxygène. Il est donc nécessaire d'en avoir le meilleur contrôle dans la gamme la plus étendue possible.

Pratiquement, il est possible de réaliser un ensemble très complet de P_{O_2} , soit par addition d'oxygène aux gaz neutres ($P_{O_2} > 10^{-4}$), soit par des mélanges CO/CO_2 , H_2 / H_2O ... ($P_{O_2} < 10^{-4}$ atm). La difficulté de la méthode réside dans le dosage des gaz et l'évaluation de la P_{O_2} correspondante. Lorsque les dilutions sont de type mécanique ou semi-mécanique (pompes doseuses, vannes, saturateurs...); la P_{O_2} est le plus souvent calculée à partir des indications fournies par des appareils de dosage sélectif fonctionnant à température ambiante. Or, et sous conditions de hautes performances quant aux appareils de purification, de dilution et de dosage, il n'en reste pas moins que, dans des domaines à grande dilution ($< 10^{-4}$), il apparaît souvent des divergences importantes, non rigoureusement reproductibles, entre les mesures faites en aval et en amont de la haute température.

Le laboratoire a mis au point une méthode de mesure des P_{O_2} (11), actuellement bien connue, qui repose sur les lois de variations isothermes de la résistance électrique d'oxydes semi-conducteurs en fonction de la P_{O_2} .

Elle permet de connaître la P_{O_2} existante au niveau de l'échantillon et d'une façon continue. Très rapidement, cette technique a montré que la cause principale des divergences mentionnées plus haut était la porosité des réfractaires. Celle-ci variant avec les débits et la composition des gaz ainsi qu'avec le vieillissement des tubes, il a semblé indispensable que les dilutions initiales devaient pouvoir, à tout moment, compenser

d'éventuelles perturbations. La solution réside dans l'hydrogénation ou l'oxygénation électrolytique d'un gaz vecteur commandée, à l'aide d'une régulation à action proportionnelle, par une sonde placée à haute température.

La figure 1 représente le schéma de câblage de l'appareil et la figure 2 le synoptique.

L'appareil ainsi conçu tient compte de plusieurs exigences. En effet :

- il faut pour que la précision de l'ensemble expérimental fabriquant une certaine P_{O_2} soit acceptable ($\frac{\Delta P_{O_2}}{P_{O_2}} < 10^{-2}$) que l'intensité d'électrolyse I soit correctement adaptée P_{O_2} aux conditions d'homogénéisation des gaz; de sorte que les valeurs possibles de I doivent être comprises dans un domaine $\Delta I\%$ assimilable en première approximation

$$\Delta I \approx \left(\frac{d I_e}{d \log P_{O_2}} \right) \frac{\Delta P_{O_2}}{P_{O_2}}$$

I_e étant l'intensité nécessaire à l'obtention de la P_{O_2} choisie par électrolyse plafond.

En outre, les courbes $\log I_e = f(\log P_{O_2})$ (fig. 3) établies pour divers gaz de débits identiques montrent qu'il existe toujours une zone de P_{O_2} (vers $10^{-6} - 10^{-7}$ atm) difficilement réalisables sans oscillations importantes ($\frac{\Delta P_{O_2}}{P_{O_2}} > 10^{-2}$) car $\left(\frac{d I_e}{d \log P_{O_2}} \right) \frac{\Delta P_{O_2}}{P_{O_2}} \rightarrow 0$ et la latitude de réglage ΔI de l'intensité y est très petite)

Une P_{O_2} n'est en fait accessible avec précision dans ce domaine que par électrolyse continue de débit (Dél) constant, telle que le point représentatif du système soit situé sur la courbe (fig. 3) correspondant aux caractéristiques du gaz vecteur.

L'utilisation de la régulation à écart proportionnel a résolu

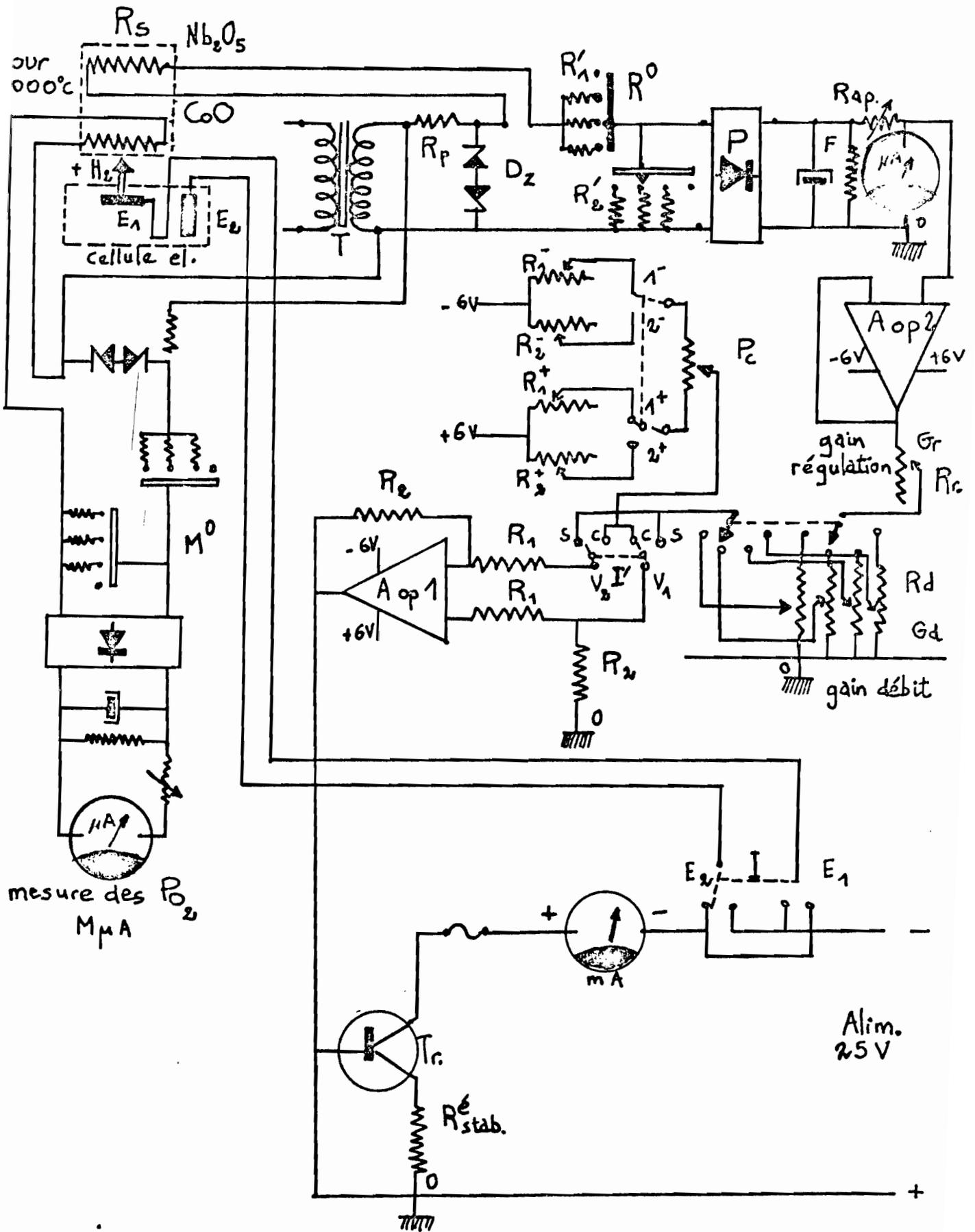


Figure 1 - Schéma électrique général de la commande de la température de la cellule électrolytique.

Figure 1 - Schéma de fonctionnement.

- T Transformateur d'alimentation 220V/24V
- D_2 Diodes Zener montées en opposition. Elles écrètent la tension du secondaire du transformateur et fournissent un signal quasi rectangulaire ($V_z = 12$ Volts)
- R_p Résistance de protection des diodes. Elle est calculée en fonction de leur dissipation et limite le courant quand la tension est supérieure à V
- R'_1, R'_2 Résistances " série " et " shunt " . Elles définissent les calibres du circuit de mesure, tels que le voltmètre soit toujours à pleine déviation quand la sonde est court-circuitée.
- R° Rotacteur à quatre positions.
- P Pont redresseur à diodes
- F Cellule de filtrage RC
- Rap. Résistance d'appoint du voltmètre V de mesure ($R_{int} \approx 6000 \Omega$)
- Aop 2 Amplificateur de grande impédance d'entrée (consommation < 9 n A).
Il est noté en étage suiveur et permet l'utilisation du signal sans en perturber la mesure.
- Gr Gain régulation par R_r . Résistance variable.
- G_d . Gain débit par R_d résistances ajustables préréglées pour différents débits.
- P_c . Potentiomètre de consigne.
- R_1^+ ou R_2^+ Résistances ajustables en fonction de la géométrie de la sonde et de la P_{0_2} initiale du gaz vecteur.
- Aop₁ Amplificateur utilisé en étage différentiel. Il polarise la base de Tr.
- T_r Etage de puissance à transistor p-n-p
- $R_{srab}^{\acute{e}}$ Résistance de stabilisation de l'émetteur de r.
- E_1, E_2 , Cellule électrolytique.

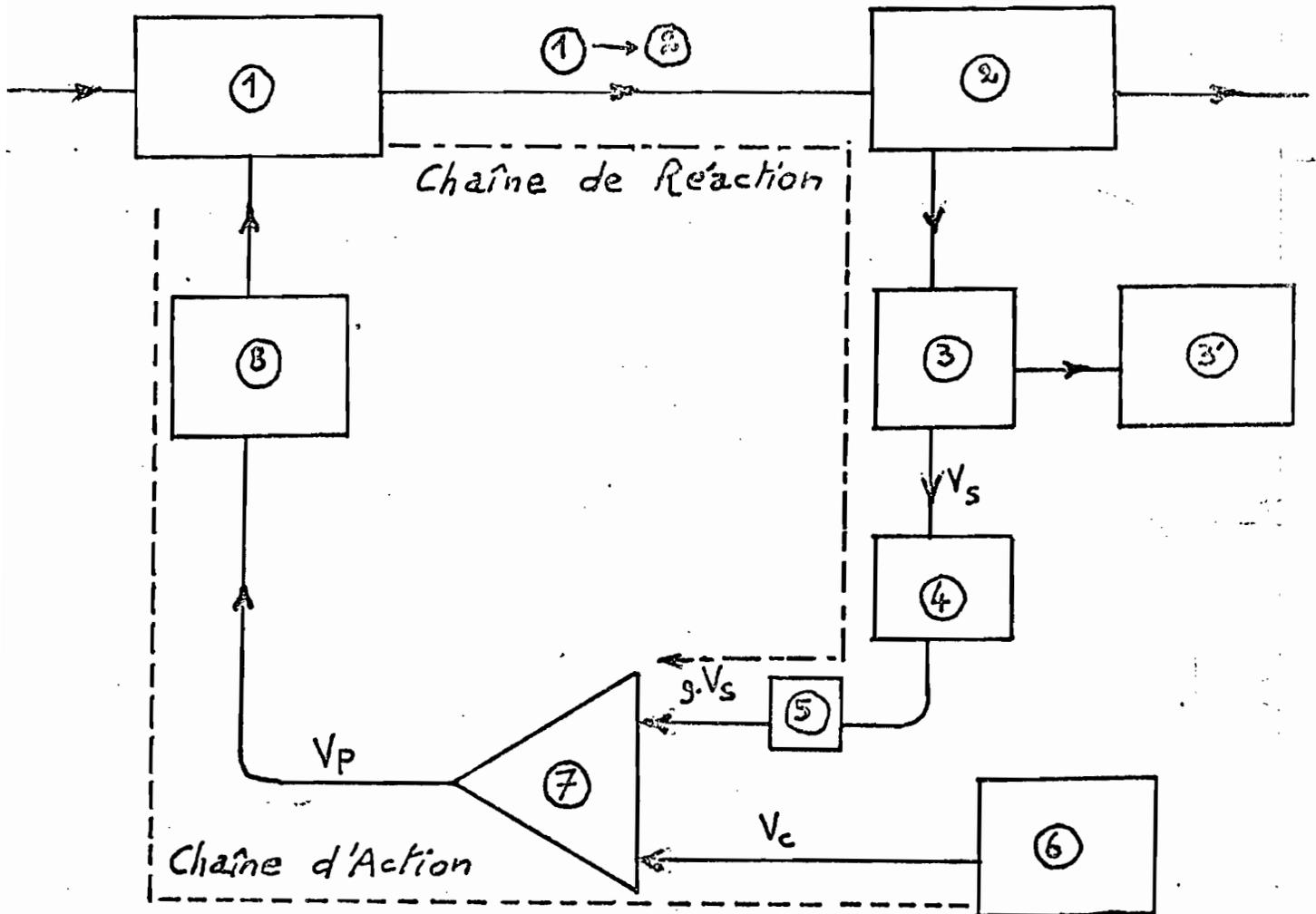


Figure 2 - Synoptique de la régulation à action proportionnelle.

Chaîne de réaction

- 1 Cellule électrolytique : réalisation du mélange $G. V. + H_2^{él.}$.
- (1) → (2) Liaison cuve → sonde : relation $F(D_{H_2}^{él.}; R_S) = 0$
- 2 sonde TiO_2 à $1000^\circ C$: relation $R_S = f(P_{O_2})$
- 3 et 3' ohmmètre : mesure des P_{O_2} par la tension V_S , $F'(V_S; R_S) = 0$
- 4 A. op. 2 à C.I. : étage adaptateur d'impédance ($i = 9nA$)
- 5 Gain de réaction : applique $g. V_S$ à la borne V_2 de (7)

Chaîne d'action

- 6 dispositif de consigne : applique V_c , fonction de la P_{O_2} à obtenir sur V_1 de 7
- 7 A. op. 1 à C.I., utilisé en étage différentiel ($k =$ constante caractéristique du montage) ; la tension de sortie $V_p = k(V_c - g. V_S)$ polarise la base de 8
- 8 étage de puissance à transistors p-n-p : $F'(D_{H_2}^{él.}; V_p) = 0$
- 1 cellule électrolytique : produit $I_{H_2}^{él.}$ ou $D_{H_2}^{él.}$

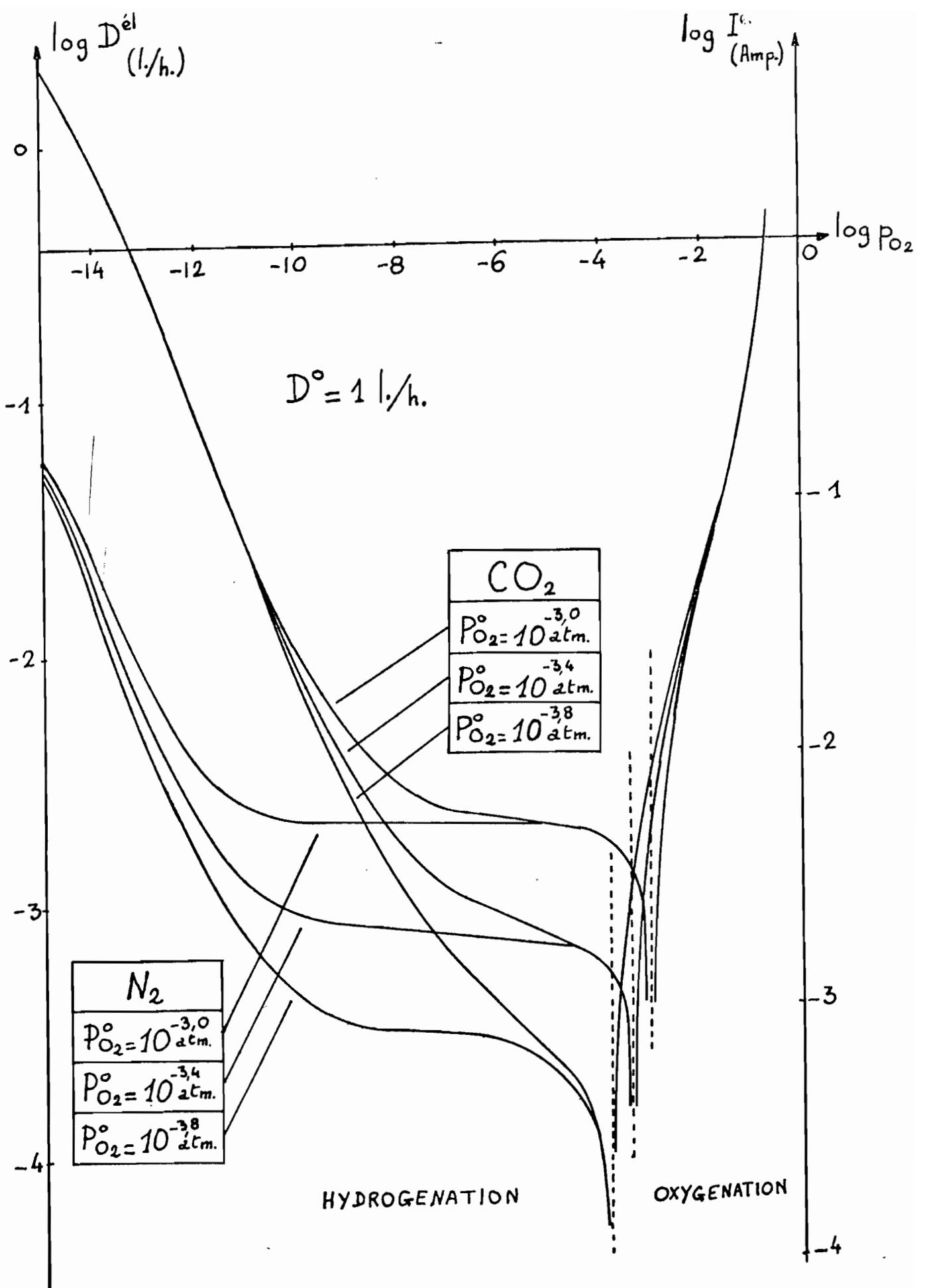


Figure 3. - Courbes représentatives des variations théoriques ($\log D^{el}$; $\log I^{el}$) et ($\log D^{el}$; $\log P_{O_2}$) calculées à 25°C pour l'oxygénation et l'hydrogénation de N_2^2 et CO_2 au début initial $D^0 = 1 \text{ l./h.}$

ce problème; cette régulation asservit les valeurs du débit d'électrolyse $D_{\text{él}}$ à celles de la tension aux bornes de la sonde V_s , directement liée à la P_{O_2} . Cette technique permet toujours d'établir un régime stationnaire dans lequel les paramètres contrôlés vérifient simultanément les lois relatives aux opérations des chaînes d'action et de réaction :

$$h \left[D_{\text{él}}; (V_c - gV_s) \right] = 0 \text{ à la condition d'obtenir une } P_{O_2}$$

telle que :

$$f (D_{\text{él}}, V_s) = 0 .$$

L'évolution du système lors du passage d'un état stable $(D_{\text{él}}^i, V_s^i)$ à un autre $(D_{\text{él}}^f, V_s^f)$ est fonction du déséquilibre initial

$$\Delta V_p^o = (V_c^f - V_c^i) - (g^f - g^i) V_s^i$$

réglable à volonté; elle est caractérisée par les variations de V_s dans le temps. Les tensions de consigne V_c et le gain g jouent des rôles très différents comme le montrent les enregistrements expérimentaux rassemblés sur la figure 4. La figure 4 a montre l'influence de V_c à gain constant; la valeur finale de la pression d'oxygène croît avec V_c .

. L'influence du gain g est représentée (figure 4b) à ΔV_p^o constant, la P_{O_2} diminue quand le gain augmente. Ce qui signifie que toute perturbation introduite ici volontairement est d'autant mieux combattue que le gain est grand.

La réalisation d'une pp d' O_2 fixée est donc liée au réglage de la tension de consigne V_c et la garantie de sa stabilité assurée par un gain élevé.

Pour l'étude de La_2O_3 nous avons apporté quelques modifications car la moindre dérive ou fluctuation de la pp d' O_2 entraîne une modification profonde du signal thermoélectrique.

Gaz Vecteur : CO₂ — P_{0₂}^o = 10^{-3,5} atm — Débit = 1 l/h

Etat Initial : P_{0₂} = 10⁻⁵ atm — D_{él}ⁱ = 1,02 · 10⁻³ l/h

fig. 4a — P_{0₂}^f = f(t) pour des transformations successives à g = C^{te}

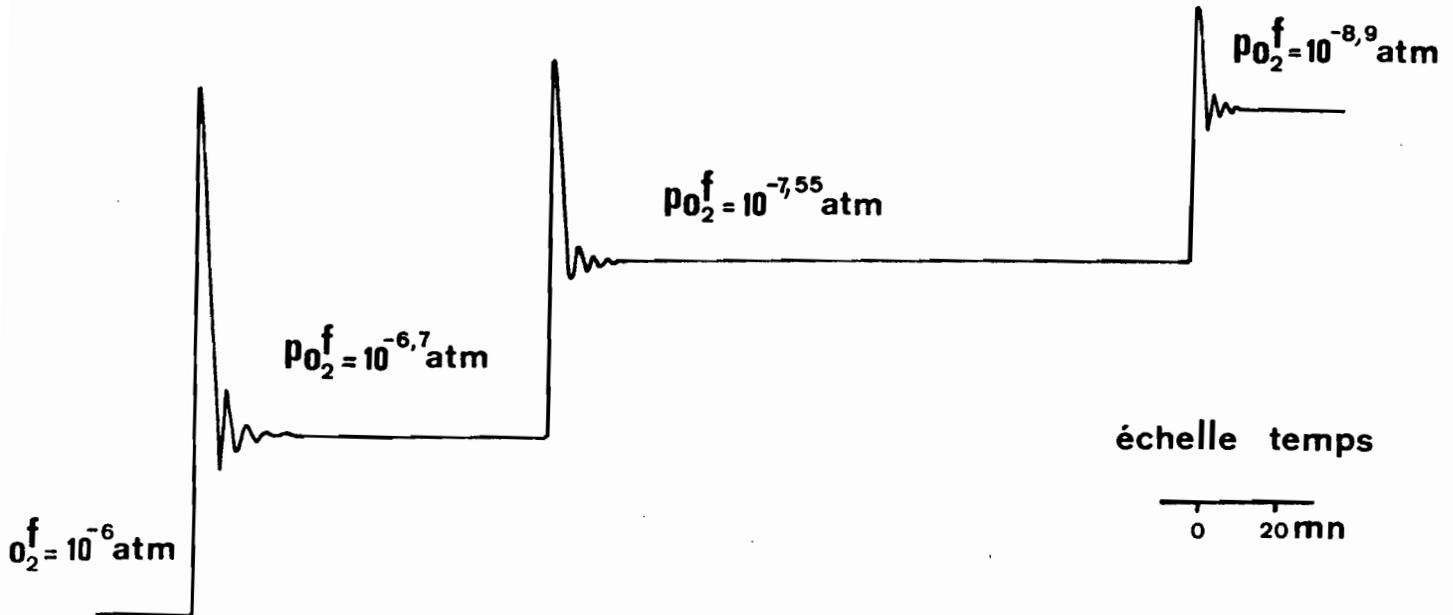
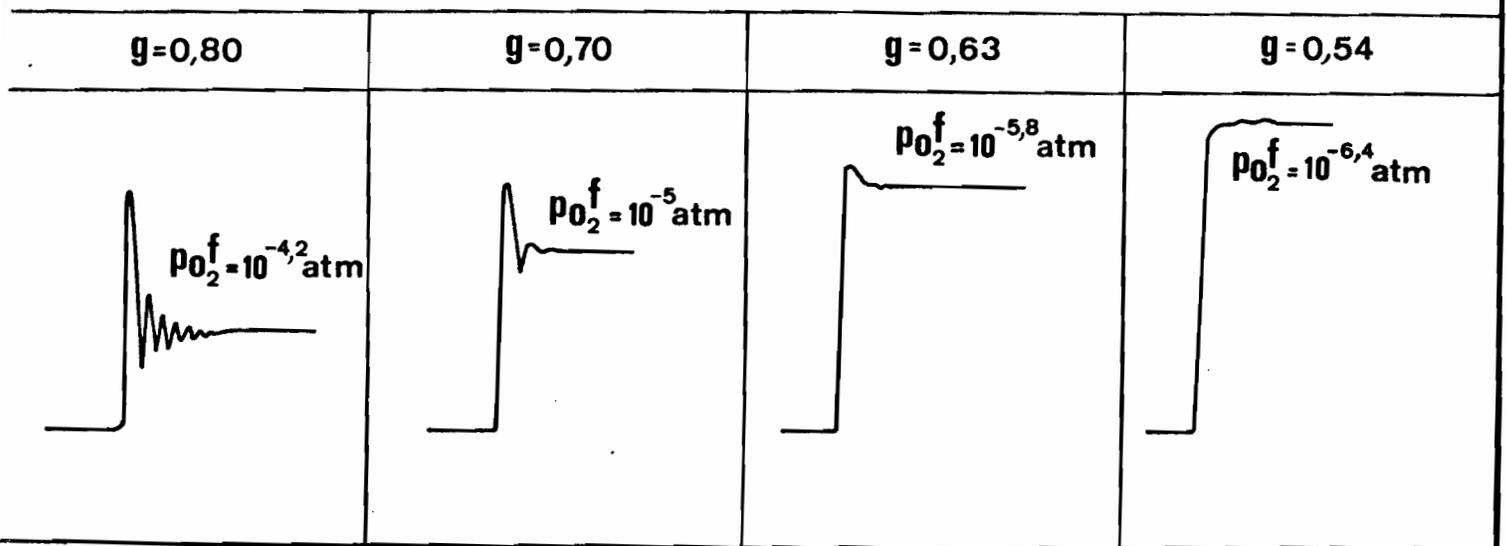


fig. 4b — Influence de g à $V_c = C^{te}$



SONDE TiO₂

Figure 4 - Enregistrement graphiques des variations de P_{O_2} en fonction du temps montrant les rôles respectifs de la tension de consigne V_c (4a) et du gain g (4b) lors du passage de $P_{O_2}^i$ à $P_{O_2}^f$.

Ainsi nous avons utilisé deux nouveaux régulateurs monolithiques de tension " LAS 15U " et " LAS 18U " délivrant respectivement + 6V et - 6V pour l'alimentation des circuits intégrés AOP1 et AOP2 de la carte imprimée de la régulation proprement dite d'une part, et d'autre part des deux chaînes de consigne (figure 5).

Nous avons également conçu une autre alimentation plus performante (24V, 3A); elle est schématisée dans la figure 6 .

Enfin pour le dosage des atmosphères gazeuses nous avons utilisé des sondes de TiO_2 qui présentent de nombreux avantages comme l'ont montré les travaux de PELEGRIN (12)

Pour le dispositif expérimental nous avons utilisé celui du laboratoire il comprend trois parties :

- . La cellule électrolytique liée à la régulation de pp d' O_2
- . Le four dans lequel est introduite le tube en quartz comprenant deux parties

- le tube laboratoire qui contient les sondes de mesure
- le four régulation contenant les sondes de régulation.

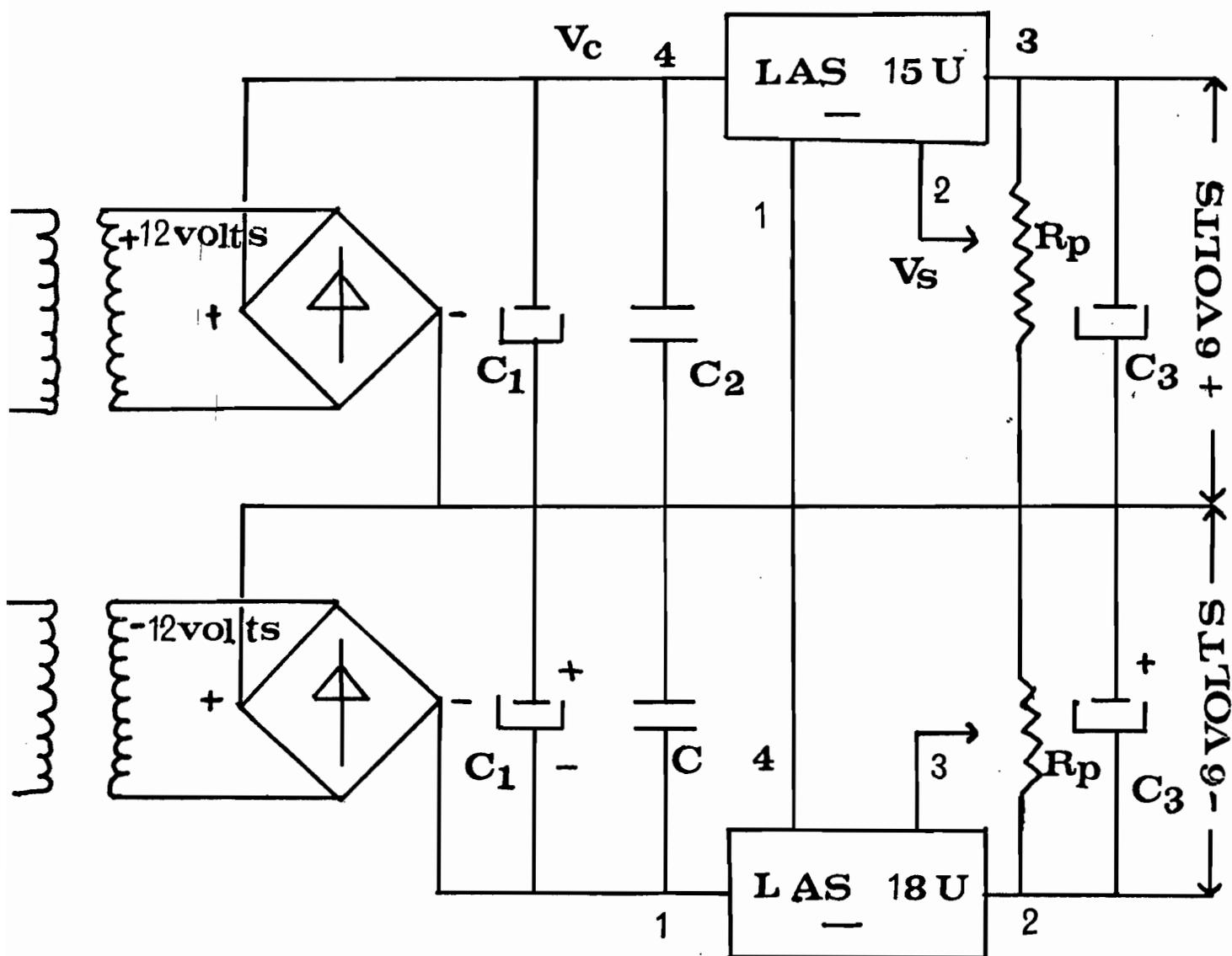
La figure 7 représente une coupe du dispositif utilisé.

Nous avons adapté la méthode au contrôle des P_{O_2} dans une chambre de diffraction X de haute température.

II_B - DIFFRACTION X A HAUTE TEMPERATURE.

La chambre de diffraction X (ENRAF NONIUS) qui a servi dans la présente étude devait satisfaire à deux exigences :

Figure 5 - Schéma de l'alimentation des circuits intégrés.



$C_1 \longrightarrow 4700 \mu F/30 \text{ Volts}$

$C_2 \longrightarrow 0,33 \mu F/30 \text{ Volts}$

$C_3 \longrightarrow 470 \mu F/30 \text{ Volts}$

Pont en diodes 60 Volts 1,5A

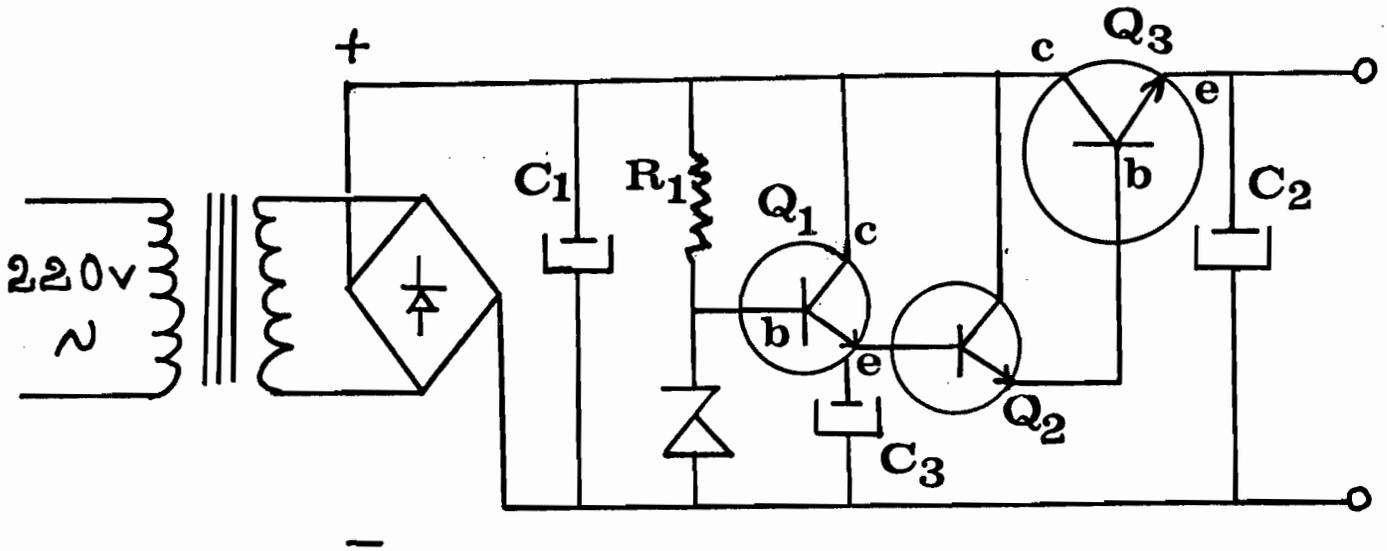
Transfo 30 Volts à 2 sorties 12 Volts

$T_p \longrightarrow K \Omega$

LAS 15 U \longrightarrow Réglable + 4 Volts à + 30 Volts

LAS 18 U \longrightarrow Réglable - 2,6 Volts à moins 30 Volts

Figure 6 - Schéma de l'alimentation stabilisée pour l'électrolyse.



C₁ → 4700 μ F

C₂ → 1000 μ F

C₃ → 47 μ F

R₁ → 1 K Ω

Q₁ → Transistor 2N 2222

Q₂ → Transistor 2N 1711

Q₃ → Transistor 2N 3055

Diode zener 27 Volts

Pont en diodes → 400 Volts V/ 3A

Transfo → 120 VA → 24 Volts

e = émetteur

b = base

c = collecteur

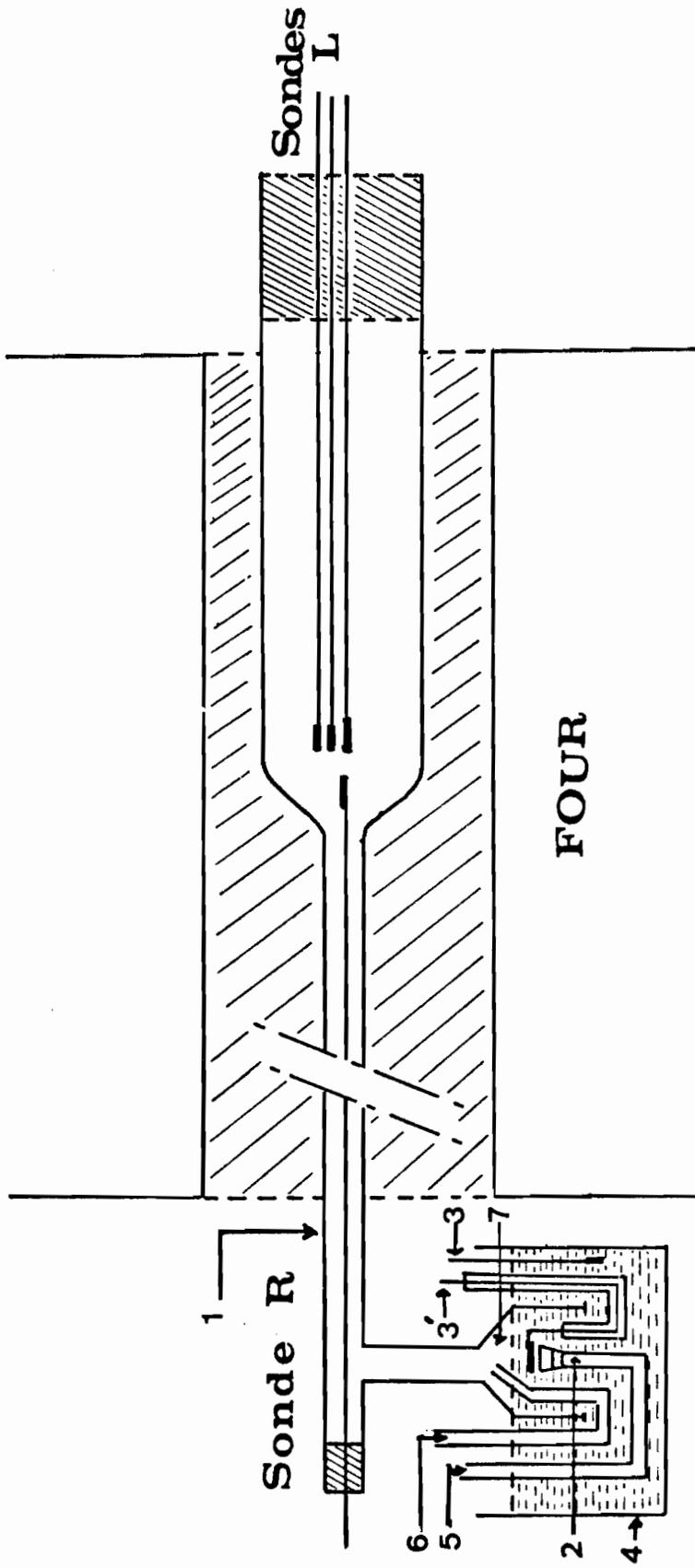


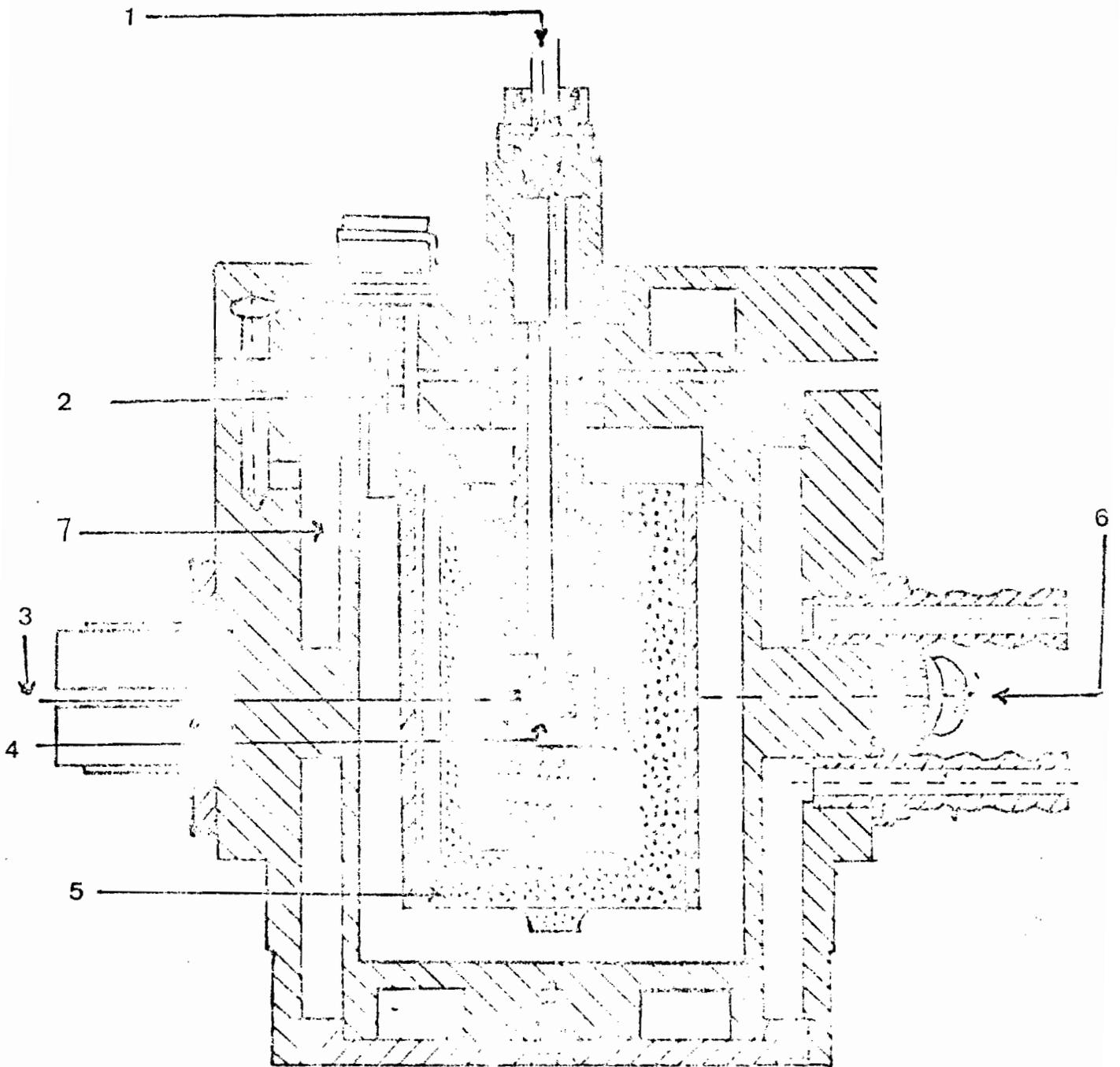
Figure 7 - Coupe du dispositif expérimental utilisé pour l'étude des propriétés électriques.

maintenir une température constante inférieure ou égale à 1100° C pendant au moins 15 jours et ceci dans n'importe quelle atmosphère du domaine d'existence de l'oxyde étudié (de H₂ quasi sec à O₂ pur);

L'élément chauffant de la chambre X haute température, bobiné d'origine en fil de platine, n'a pas tenu à nos conditions expérimentales (1000 à 1100°c, pp d'O₂ correspondant à des rapports $\frac{P_{H_2}}{P_{H_2O}} \cdot 2$ où $P_{O_2} \rightarrow 0$) La plupart des alliages actuellement sur le marché résistent aux mélanges H₂ / H₂O et à l'oxygène mais s'altèrent très rapidement dans les atmosphères à haute teneur en CO₂ (c'est à dire CO₂ pur < P_{O₂} < 10⁻¹⁰ atm). Ceci nous a obligé à procéder à de nombreux essais qui nous ont conduit à l'utilisation du "SUPER IMPHY "

Nous avons réalisé quelques aménagements mentionnés sur la figure 8 et avons adapté le générateur de pp d'O₂ à la chambre. Pour cela, nous l'avons installé en amont de la chambre de diffraction des rayons X à haute température.

Le transport des atmosphères engendrées du four de régulation à celui de la chambre a posé de manière très aigüe les problèmes développés par LAFOLLET (13). En effet, l'intérieur de la chambre n'est pas une enceinte isotherme puisqu'elle est limitée par une jaquette de refroidissement à eau garantissant les sorties étanches; le changement de régime d'écoulement des gaz (de laminaire dans le four de régulation à turbulent dans l'enceinte de diffraction X) exige l'utilisation de débits élevés (10l/H) pour minimiser les pertes de charges. Il en résulte qu'il est indispensable de disposer d'une sonde de mesure (TiO₂) au niveau même du porte échantillon sur lequel est dispersé la poudre comme le montre la figure 8 .



Ensemble de la Chambre X haute Temperature

Température maximum admissible dans l'élément chauffant

Diamètre en millimètres

Qualité	0,15 - 0,4	0,41 - 0,95	10 - 30	> 30
Kantal A ₁	°C	°C	°C	°C
Kantal A	925 - 1050	1050 - 1175	1175 - 1300	1300
Kantal DSD	925 - 1025	1025 - 1100	1100 - 1200	1200
Superimphy	1200	1200	1200	1100
Canbimphy	1150	1150	1150	1150

Résistances aux actions chimiques

Atmosphères du four	A ₁	DSD	Superimphy	Canbimphy
Air sec	1375	1220	1200	1150
Air humide	1300	1100	1200	1150
H ₂	1375	1200	1200	1150
CO	1100	1000		
CO ₂	1100	1000	Corrosif	
N ₂ Sec et purifié en % O ₂	950	900	1200	1150

II_C - PREPARATION DES CELLULES DE MESURES ELECTRIQUES.

Nos cellules de mesures se présentent sous la forme de barreaux cylindriques de géométrie quasi parfaite préparés à partir de La_2O_3 après décomposition préalable de $\text{La}(\text{OH})_3$. La_2O_3 est très sensible à H_2O ; à température ambiante, il fixe la vapeur d'eau et se transforme en hydroxyde. Nous avons donc dû opérer de la manière suivante :

L'hydroxyde est placé dans une nacelle réfractaire et introduit dans un four à 900°C environ; après un séjour de plusieurs heures et contrôle aux rayons X, les barreaux sont ensuite préparés à partir de La_2O_3 ainsi obtenu.

Un tube latex de 5mm de diamètre intérieur fig. 9 obturé par deux bouchons amovibles de matière plastique traversés par des fils conducteurs (cellules conductimétriques) ou de couple Pt-PtRh (cellules thermoelectriques) est rempli du composé pulvérulent de départ dans une étuve le plus rapidement possible. L'ensemble est ensuite porté dans une presse isostatique (BASSET - BRETAGNE - LOIRE) où il est soumis à une pression volontairement limitée à 350 bars. Cette valeur est relativement faible au regard des capacités de la presse mais laisse une bonne perméabilité aux barreaux vis à vis des atmosphères gazeuses et par suite leur conserve une réactivité satisfaisante.

Les échantillons destinés aux mesures conductimétriques sont plus courts que les cellules thermoélectriques; ce qui permet de placer les premiers dans une zone homogène de température et les seconds dans des gradients thermiques toujours inférieurs à 20°C .

Nous avons également préparé les cellules de mesures par la technique du " bifilaire " mise au point au laboratoire par F. EBA et P. GODE. Les cellules ainsi obtenues, destinées aux mesures conductimétriques donnent des résistances très faibles; ce qui nous a permis d'étendre le domaine d'investigation à des températures relativement basses (800°C).



Figure 9 - Photographie illustrant le mode de préparation
des cellules de mesures à partir de tubes latex.

CHAPITRE III

PREMIERS RESULTATS EXPERIMENTAUX

-0-

La présente étude fait suite à celle plus générale entreprise au laboratoire sur les oxydes des lanthanides.

Ceux-ci sont classés en deux groupes selon le critère de non-stoechiométrie plus ou moins marqué. Y. WILBERT s'est penché sur le premier qui comprend : Ce, Pr, Tb dont les oxydes présentent dans l'échelle des pp d' O_2 une non-stoechiométrie appréciable (14).

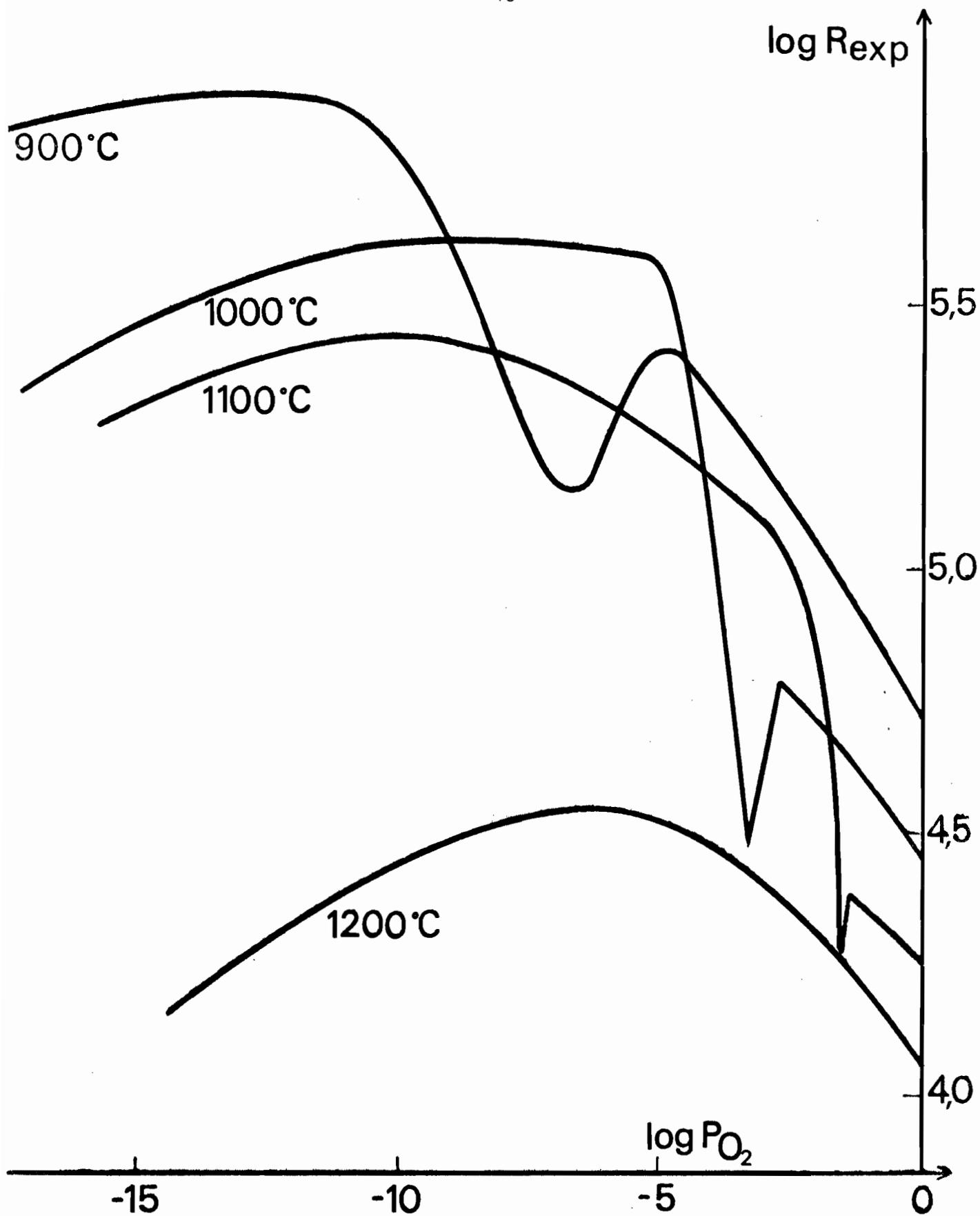


Fig. 10a.- Variations isothermes de la résistance électrique de La_2O_3 en fonction de la pression d'oxygène.

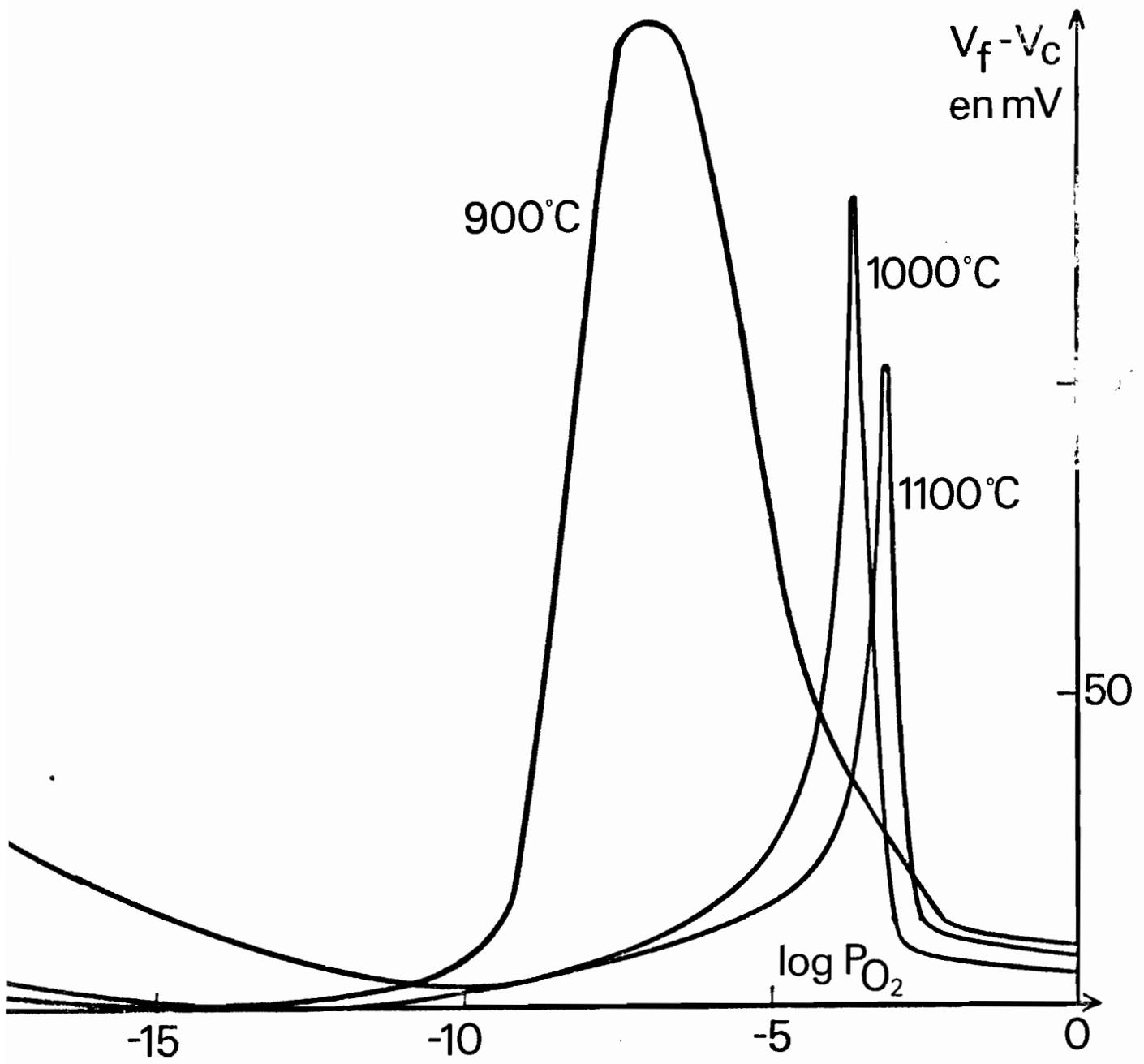


Fig. 10b .- Variations à 900, 1000 et 1100°C de l'effet SEEBECK de La_2O_3 en fonction de la pression d'oxygène.

Le second groupe composé de : Nd, Sm, Eu, Gd, Dy, Ho, Er, Tm, Yb et Lu a été étudié par N. DHERBOMEZ qui s'est également intéressée à l'oxyde de lanthane La_2O_3 (15); ce dernier oxyde n'est classé dans aucun des deux groupes du fait de ses propriétés électriques particulières (conductivité et pouvoir thermoélectrique).

FOEX a étudié la conductivité électrique à haute température dans un domaine de pp d' O_2 comprise entre 1 atm et 10^{-6} atm et a déterminé une loi

$$\sigma \propto p_{\text{O}_2}^{1/6} \quad (16) .$$

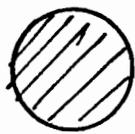
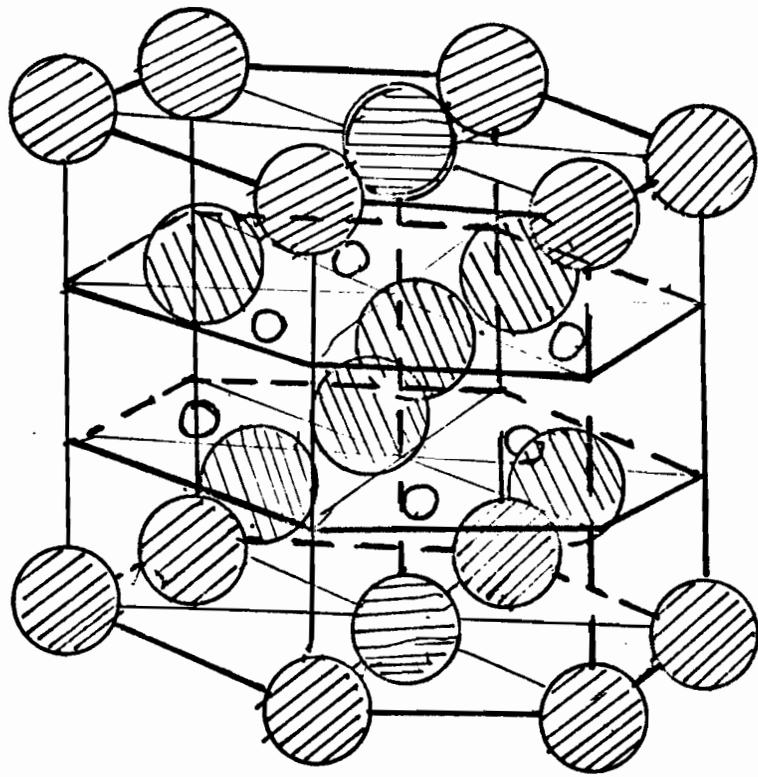
D'autres travaux ont porté sur La_2O_3 dopé. En particulier T. H. ETSELL et S. N. FLINGAS ont étudié les propriétés électriques de $\text{La}_2\text{O}_3 - \text{CaO}$ (17); en s'inspirant de résultats antérieurs ils ont déduit la variation de la conductivité en fonction de la pp d' O_2 .

Nous nous sommes particulièrement intéressé aux résultats de N. DHERBOMEZ pour des raisons qui apparaissent sur les courbes (figure 10) représentant $\log R$ et Q (fem thermoélectrique) en fonction de $\log F_{\text{O}_2}$ à 900° , 1000° , 1100° et 1200°C .

Elles ont en effet des pics d'autant plus importants que la température est basse; ceci est inexplicable par les théories classiques. Il ne semble pas que ce phénomène résulte d'un changement cristallographique car les diagrammes de diffraction X de N. DHERBOMEZ ne montrent que la seule phase hexagonale type A dont la maille est représentée dans la figure 11.

Ces singularités nous ont paru mériter une reprise de ces travaux d'autant que les techniques depuis cette époque ont été améliorées.

Nous avons tout d'abord pensé que les discontinuités dans les variations des deux grandeurs mesurées pouvaient être dues à une hétérogénéité de composition le long des cellules de mesures. Cette discontinuité de composition pouvant d'ailleurs très bien être le reflet d'un état d'équilibre.

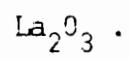


oxygène



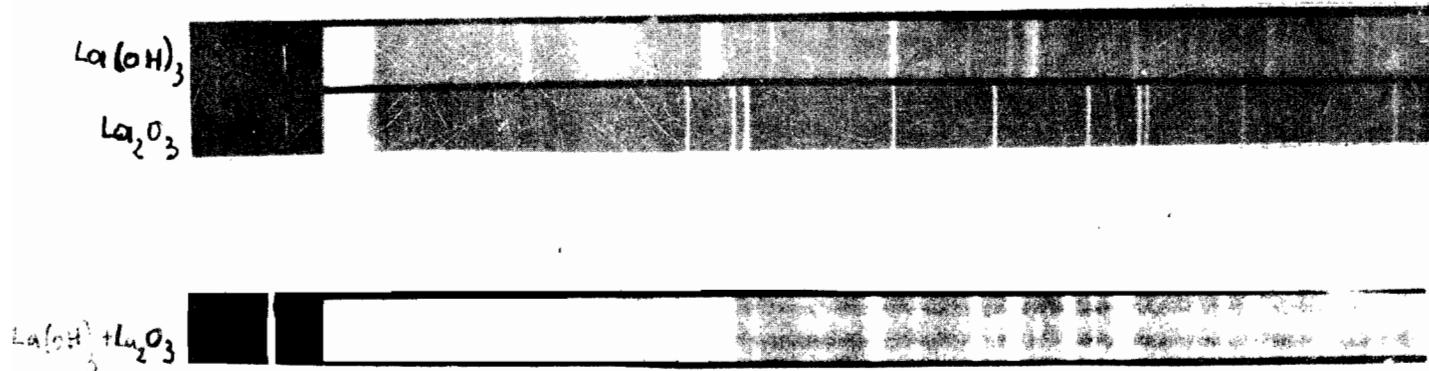
lanthane

Figure 11 - Structure cristallographique hexagonale type A de



III_A - PREPARATION DE La_2O_3 EXEMPT D'HYDROXYDE.

La_2O_3 est préparé par déshydratation de $\text{La}(\text{OH})_3$ à 1000°C . Cependant la cinétique de cette décomposition est plus lente qu'on ne pensait. En effet des diagrammes X réalisés sur des produits trempés, ayant servi plusieurs semaines aux études électriques, ont montré la présence résiduelle d'hydroxyde (figure 12.)



Nous avons donc pris soin d'éliminer l'hydroxyde et avons travaillé selon les méthodes exposées dans le chapitre II. Nos résultats sont représentés dans les diagrammes ($\log R$, $\log P\text{O}_2$), (Q , $\log P\text{O}_2$) et $\log R$, $\frac{I}{T \cdot \sigma \cdot K}$) figures 13, 14, 15.

L'accident observé en conductivité n'apparaît plus tandis que le pic en fem subsiste.

Nous avons voulu alors examiner la décomposition de $\text{La}(\text{OH})_3$ aux rayons X haute température. Le cliché a été obtenu dans les conditions suivantes :

- La (OH)₃ de départ est dispersé sur une grille de platine
- montée discontinue en température et maintien isotherme de 12heures.
- atmosphères O₂ et H₂ saturées par la tension de vapeur du bain électrolytique (H₂SO₄ N/5 à 20°C).

Il montre une succession de phases identifiées à l'exception d'un composé A ; les résultats sont dans le tableau ci après

Phases	La(OH) ₃	La ₂ O ₃	La ₂ (SO ₄) ₃	La ₂ O ₂ SO ₄	La ₂ O ₂ S
Températures °C	25	675	710	910	1000
Atmosphères gazeuses		O ₂			H ₂

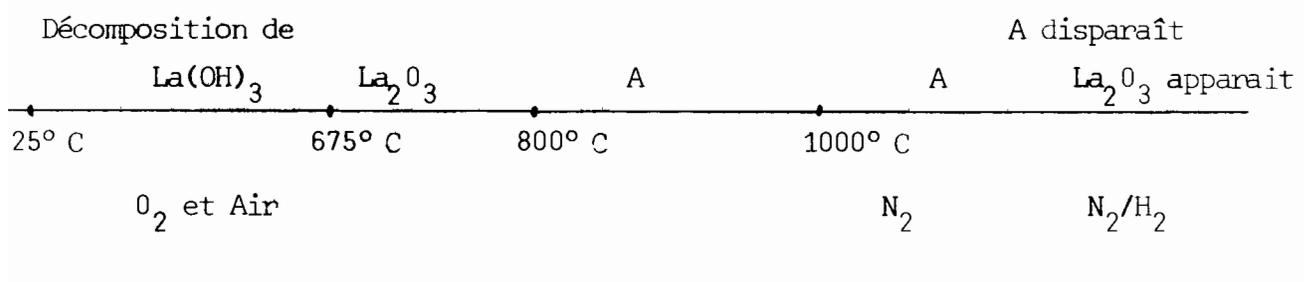
Il nous a semblé évident que la présence de La₂(SO₄)₃, La₂O₂SO₄ et La₂O₂S était due aux vapeurs dans la cuve électrolytique (H₂SO₄ N/5) et avons décidé d'utiliser NaOH (N/5) comme électrolyte.

III_B - UTILISATION DE NaOH COMME ELECTROLYTE - IDENTIFICATION DU COMPOSE A

Le cliché X a été obtenu dans les conditions suivantes ;

- La(OH)₃ de départ dispersé sur une gille dePt
- Montée discontinue en température et maintien isotherme de 12 heures
- Atmosphères O₂, air, N₂, et N₂ à 5% de H₂ saturées par passage dans l'électrolyte NaOH N/5 à 20°C.

Son interprétation est donnée dans le schéma :



Outre la disparition des phases sulfurées, on peut voir que le composé A apparaît vers 833°C sous O₂ et reste stable à 1000°C jusqu'à une pp d'O₂ voisine de 10⁻⁴ atm mais disparaît progressivement aux pp d'O₂ plus réductrices.

Nous avons pensé que le composé pouvait être une combinaison de La₂O₃ avec le platine de la grille.

Dès lors dans une nacelle réfractaire, une faible quantité de La₂O₃ est intimement mélangée avec des morceaux de Pt qu'il est possible de trier par la suite à la pince. Après un séjour de plusieurs heures à 1000°C sous O₂,

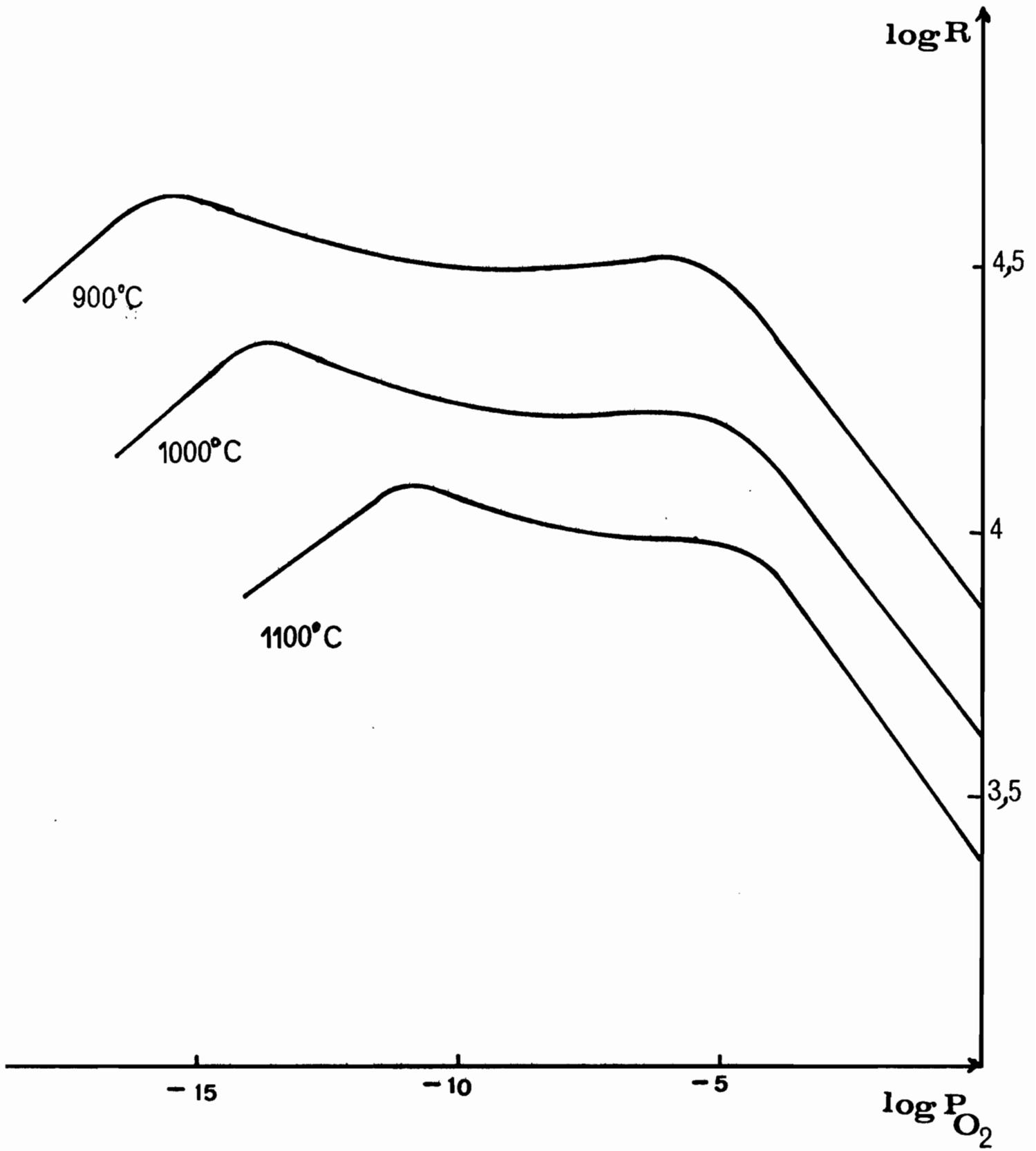


Figure 13 - Variations du log R de La_2O_3 à 900, 1000 et 1100°C en fonction de log de P_{O_2} . (contact de platine)

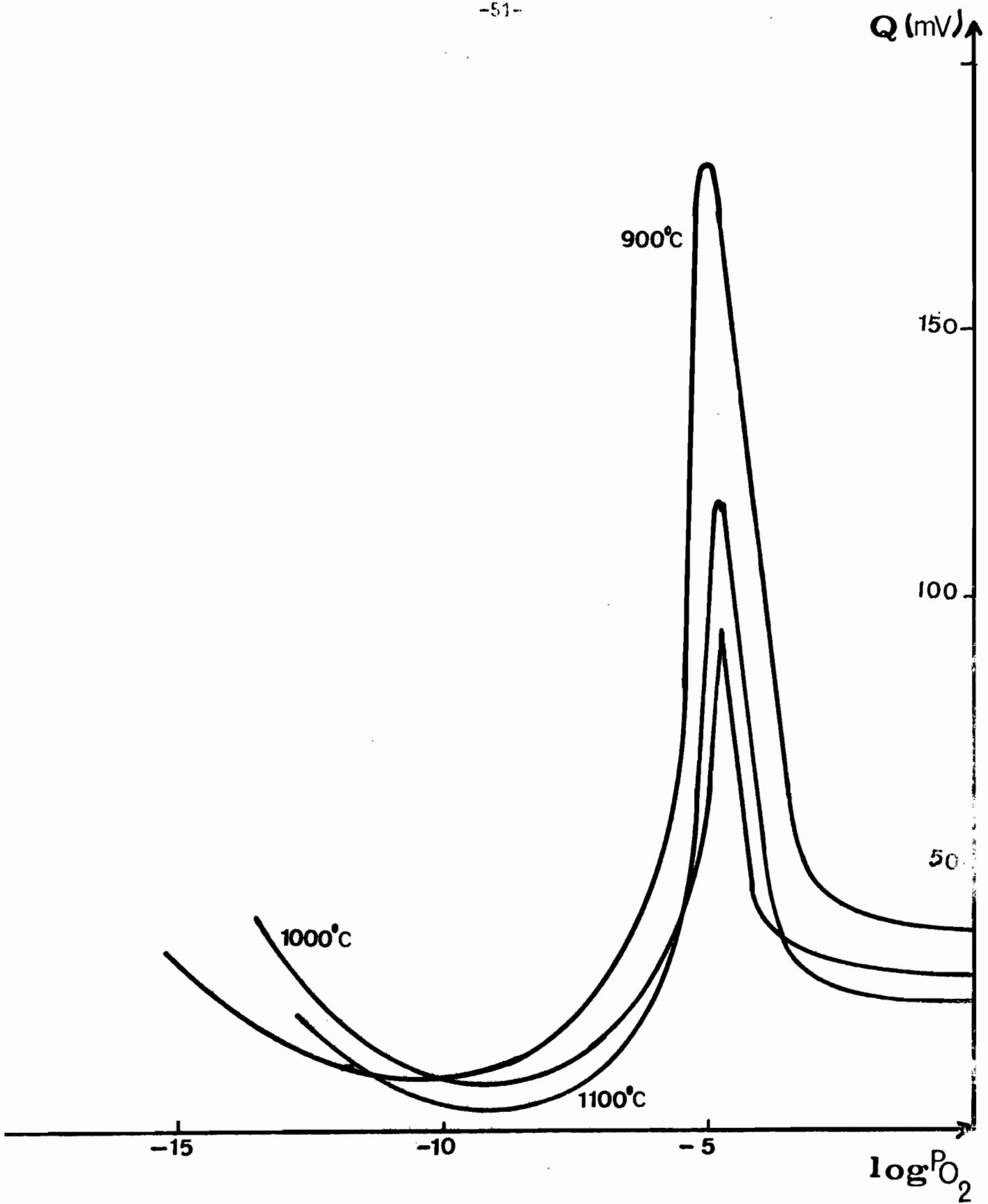


Figure 14 -Variations de la f.e.m. thermoélectrique Q de La_2O_3 à 900, 1000 et 1100°C en fonction de \log de P_{O_2} (contacts de platine).

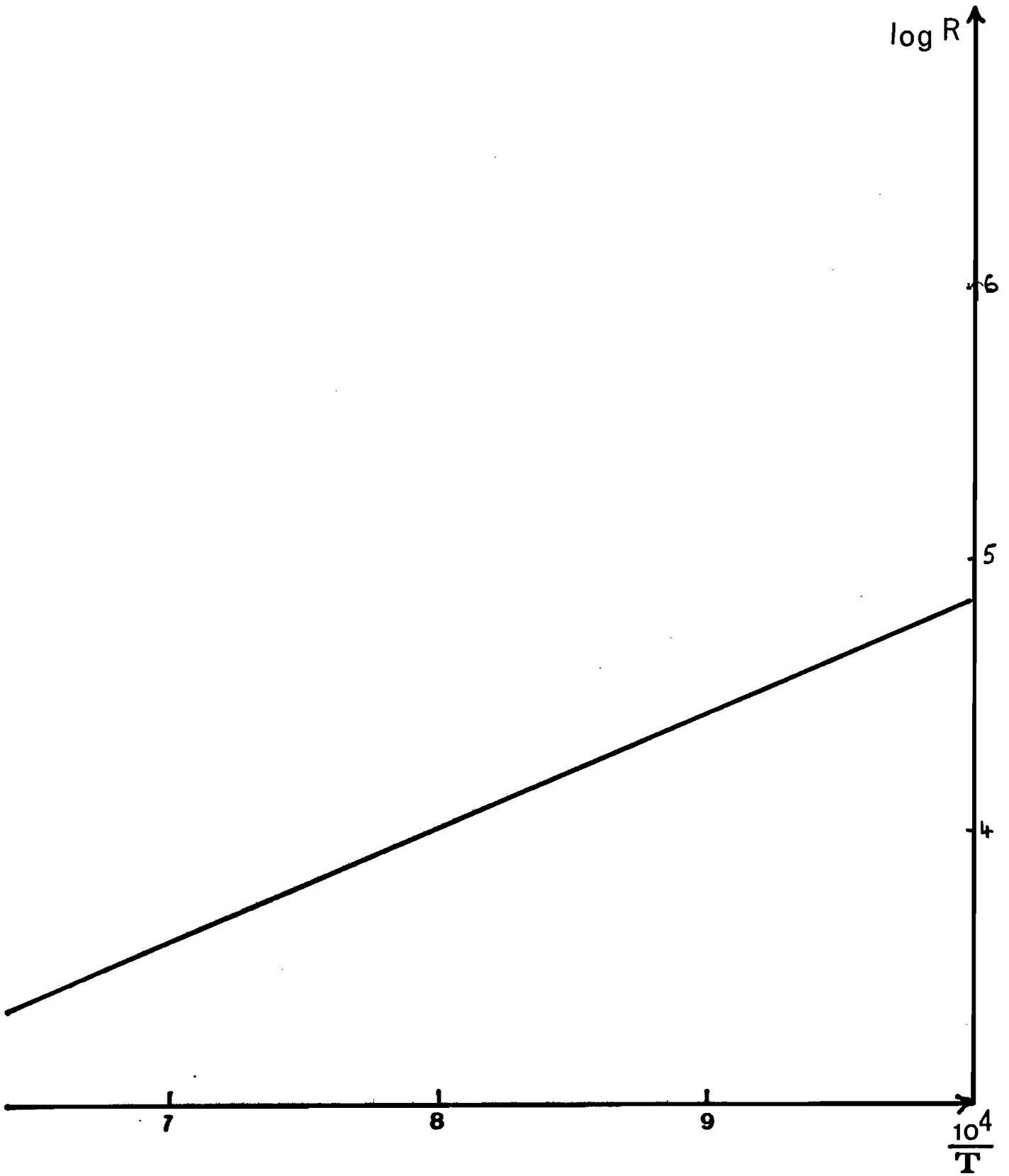


Figure 15 - Variations isobares ($P_{CO_2} = 10^{-2,80}$ Atm) de la résistance électrique de La_2O_3 en fonction de la température.

la poudre trempée présente une coloration gris-verte alors que La_2O_3 est blanc. Le cliché réalisé à partir du composé ainsi obtenu est en tout point identique à celui de A .

Nous avons ensuite voulu en savoir plus sur le composé $\text{La}_2\text{O}_3 - \text{Pt}$; pour ce faire il nous fallait l'obtenir quasiment pur. Nous avons entrepris de réaliser des mélanges La_2O_3 - noir de platine avec des pourcentages variables. Après un séjour de plusieurs heures sous O_2 , chacun des mélanges est analysé aux RX. Les résultats obtenus sont consignés dans le tableau figure (16)

Nous observons que $\text{La}_2\text{O}_3 - \text{Pt}$ est quasiment pur pour 32,86 % en Pt en poids dans le mélange soit une formule $\text{Pt}_4\text{La}_{10}\text{O}_{19}$.

La mise en évidence de la solubilité du Pt dans La_2O_3 nous a conduit à utiliser des contacts en or jusqu'à 1050°C en évitant de noyer les couples Pt - PtRh dans les échantillons.

III_C - MESURES ELECTRIQUES SUR DES CELLULES MUNIES DE CONTACTS EN OR

III_C_I PROPRIETES ELECTRIQUES DU COMPOSE A

Les courbes log R et Q en fonction de log P_{O_2} (figure 17) montrent :

- une discontinuité vers $P_{\text{O}_2} = 10^{-2}$ atm en conductivité électrique
- un pic en fem comparable à celui déjà mis en évidence

Ceci semble correspondre aux résultats obtenus par N. DHERBOMEZ sur des cellules

Pourcentage de Pt en masse dans le mélange	Observations sur le cliché du mélange après séjour dans O ₂ et trempé
50	excès de Pt + A
44,44	excès de Pt + A
40	excès de Pt + A
36,36	excès de Pt + A
34,48	excès de Pt + A
30,30	excès de La ₂ O ₃ + A
31,25	excès de La ₂ O ₃ + A
32,25	excès de La ₂ O ₃ + A
33,33	très fines raies de Pt (très léger excès de Pt) + A
32,86	cliché ne présentant ni Pt ni La ₂ O ₃ - composé A

FIGURE 16

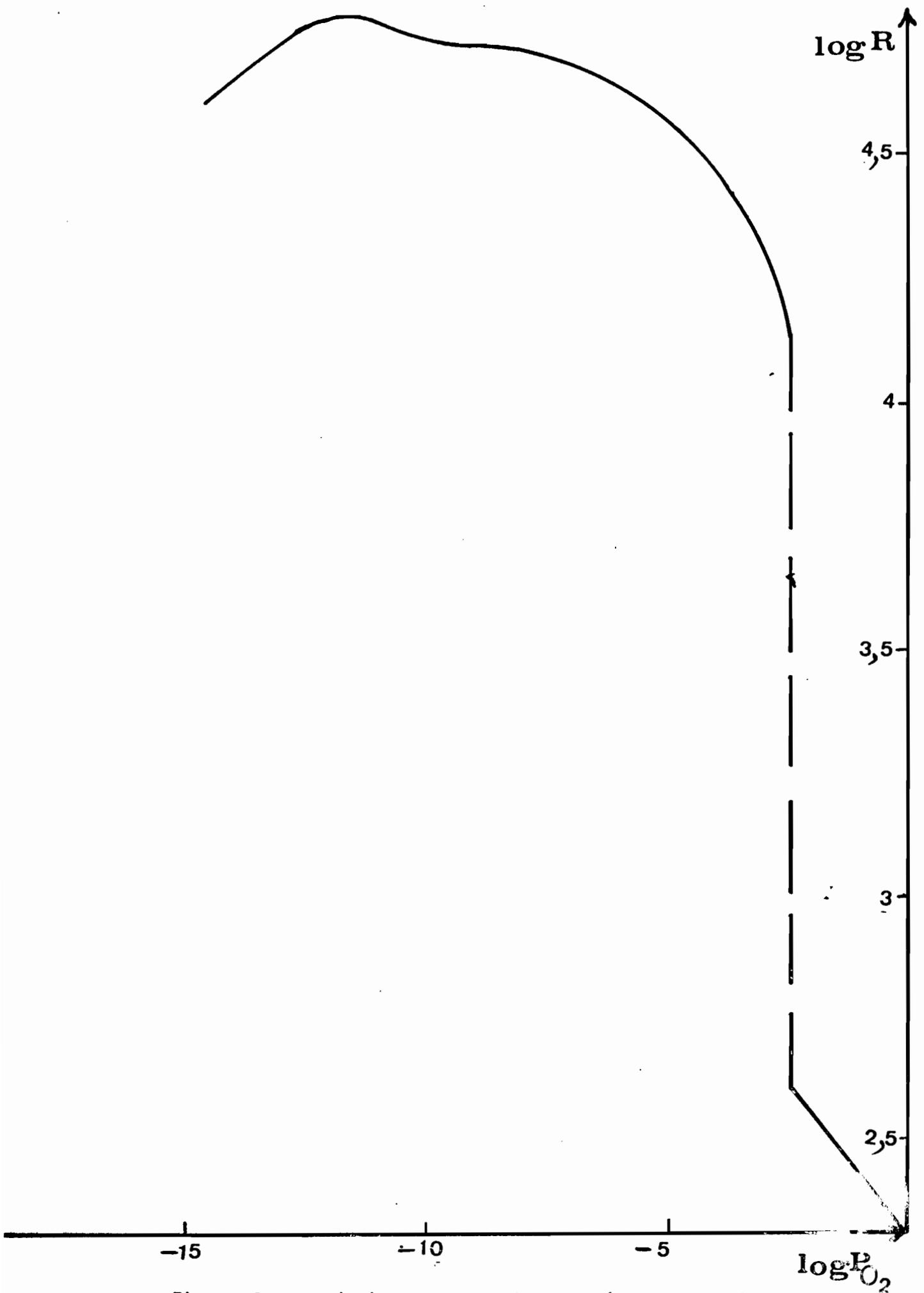


Figure 17a - Variations du $\log R$ du composé $La_2O_3 - Pt (Pt_4La_{10}^{2,19})$ à $1000^\circ C$ en fonction de $\log P_{O_2}$ (contacts Ag).

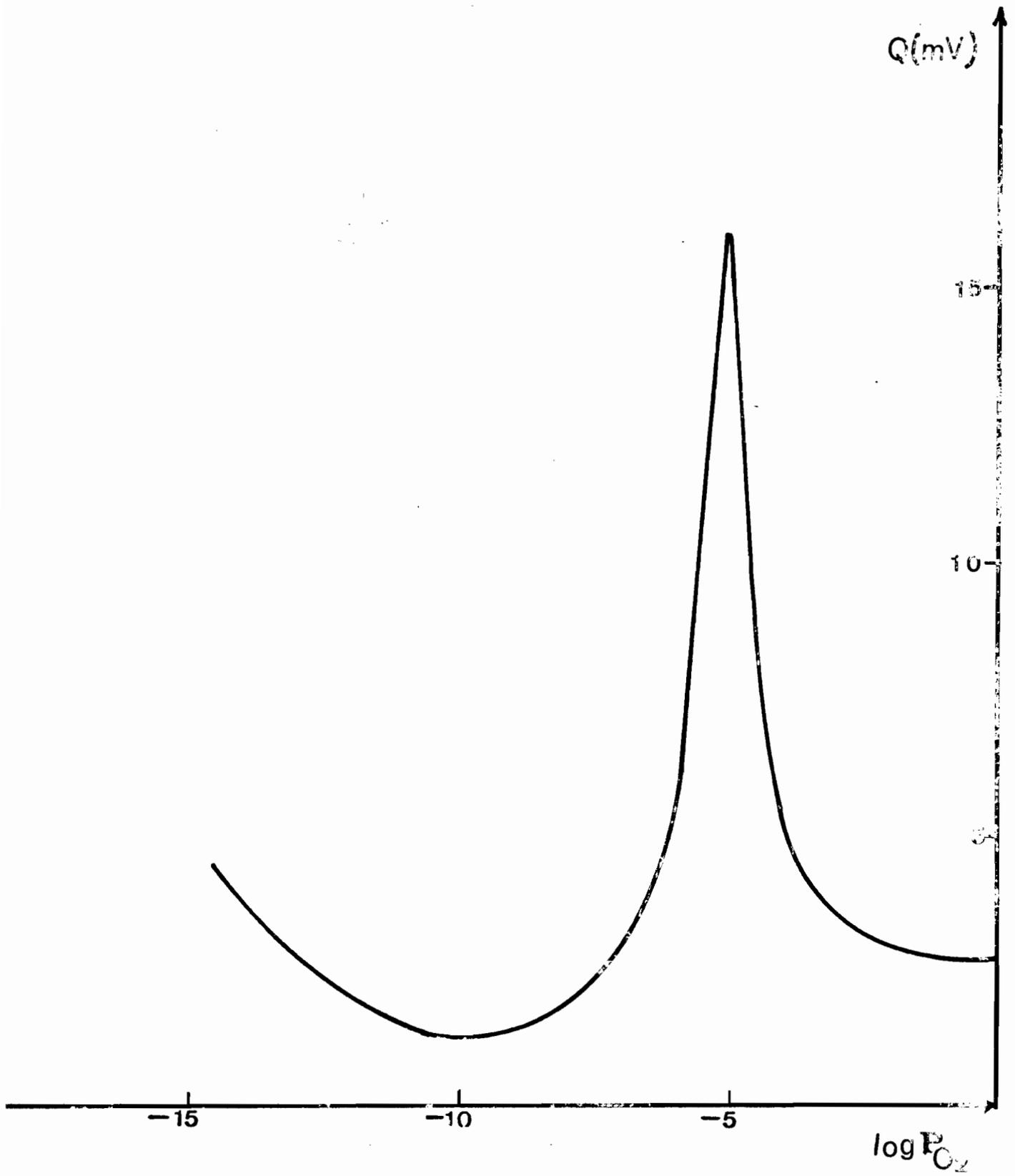


Figure 17b - Variations de la f.e.m. thermoélectrique Q de $P_4La_{13}O_{19}$ à 1000°C en fonction de $\log P_{O_2}$ (contacts Au).

qui favoriseraient la formation du composé $\text{La}_2\text{O}_3 - \text{Pt}$ (peinture sur plaquette réfractaire et contacts assurés par un bobinage en platine).

On peut aussi remarquer la confirmation du domaine de stabilité de $\text{Pt}_4\text{La}_{10}\text{O}_{19}$ (légèrement non-stoechiométrique) qui est supérieur à $P_{\text{O}_2} = 10^{-4}$ atm pour 1000°C .

Nous avons ensuite repris l'étude de La_2O_3 .

III_{C2} - PROPRIETES ELECTRIQUES DE La_2O_3 (CONTACTS Au).

Les courbes LogR et Q en fonction de $\log P_{\text{O}_2}$ fig. 18 sont identiques à celles obtenues avec des contacts en platine.

La différence essentielle avec les résultats de N. DHERBOMEZ est relative aux courbes de conductivité électrique qui ne présentent plus de variations brusques. La technique " dite du bifilaire " (18) utilisée avec des contacts en or a donné des résultats identiques.

Au terme de ces résultats seules les discontinuités des courbes $\log R - \log P_{\text{O}_2}$ peuvent être liées à la formation du composé $\text{La}_2\text{O}_3 - \text{Pt}$ mais non la présence des pics de fem.

C'est pourquoi nous avons poursuivi notre travail sur ce dernier phénomène en examinant d'autres hypothèses.

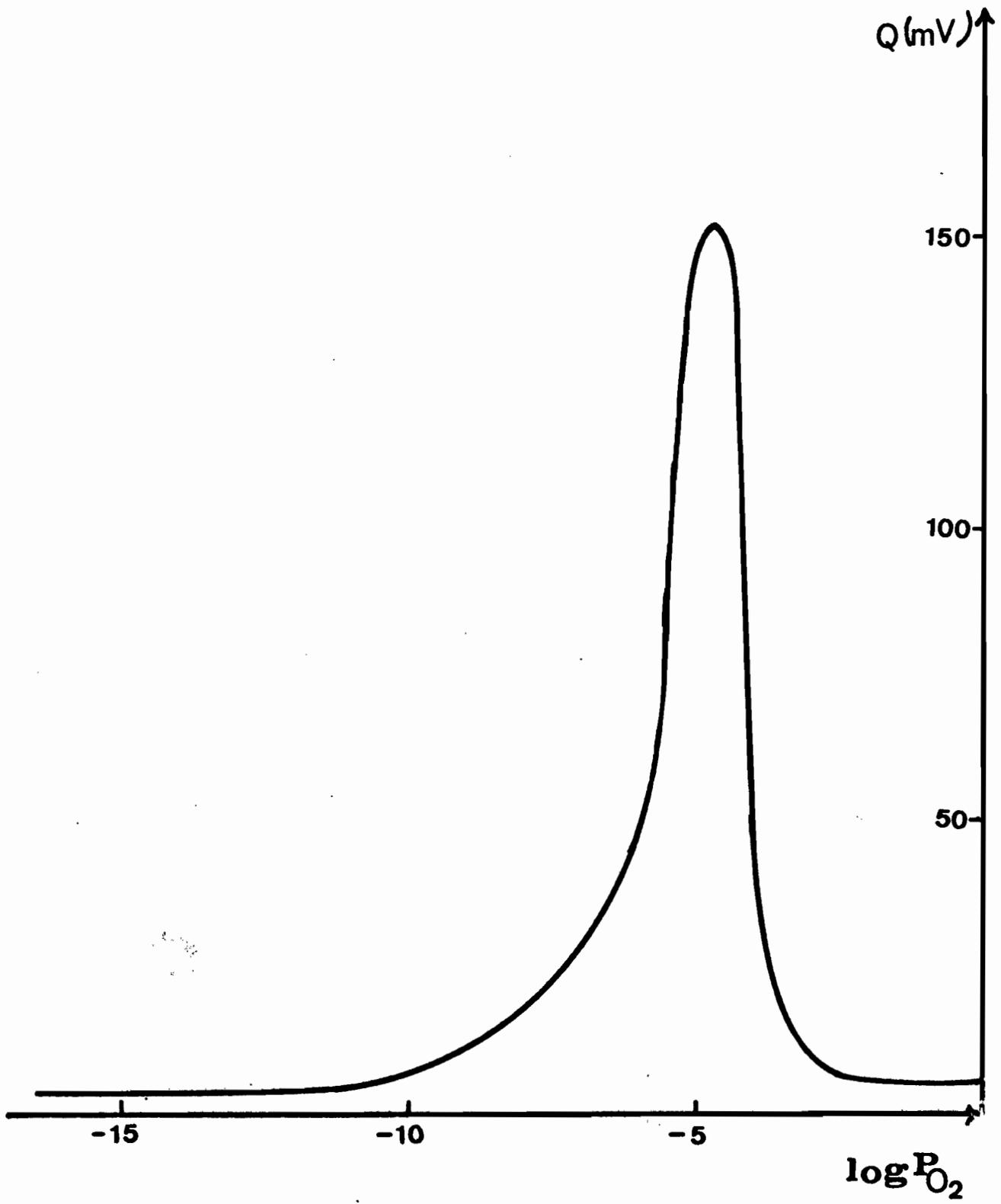


Figure 18b - Variations de la f.e.m. thermoélectrique Q de La_2O_3 à $1000^\circ C$ en fonction du $\log P_{O_2}$ (contacts Au).

III_D - POSSIBILITES D'EXISTENCE DE TRACES DE CARBONATE.

La formation de carbonate de lanthane $\text{La}_2 (\text{CO}_3)_3$ est particulièrement aisée même à température ambiante (*) ; de plus il est signalé comme ayant une grande stabilité. (* *).

Notre générateur de P_{0_2} utilise le gaz carbonique comme gaz vecteur et nous avons pensé que les phénomènes observés pouvaient être en rapport avec la présence du carbonate de lanthane. Nous avons donc remplacé le gaz carbonique par de l'azote.

Les résultats obtenus sont représentés dans les fig 19 et 20 qui donnent log R et Q en fonction de log P_{0_2} de 900-1100°C. On peut constater que l'allure générale des courbes est la même que précédemment, seul le " pic " en fem semble moins prononcé.

Dans le même temps nous avons retrouvé sur une cellule bifilaire (13) les données bibliographiques sur le carbonate de lanthane, la résistance électrique est quasi infinie dans le CO_2 et devient comparable à celle de La_2O_3 dès 1028°K (figure 20).

Il apparait ici encore que la présence de $\text{La}_2 (\text{CO}_3)_3$ ne soit pas en cause.

Nous signalerons également que nous avons vérifié que l'hydrogène électrolytique ne modifiait pas les propriétés électriques de La_2O_3 en utilisant des mélanges $\text{CO} - \text{CO}_2$.

Au terme des manipulations précédentes si nous confirmons l'existence d'un pic dans les variations isothermes de la force électromotrice thermoélectrique de La_2O_3 en fonction des pressions partielles d'oxygène, il n'en est pas de même des variations de la conductivité.

Sur ce dernier point nous possédons des résultats suffisamment précis pour que l'on puisse tenter leur analyse théorique.

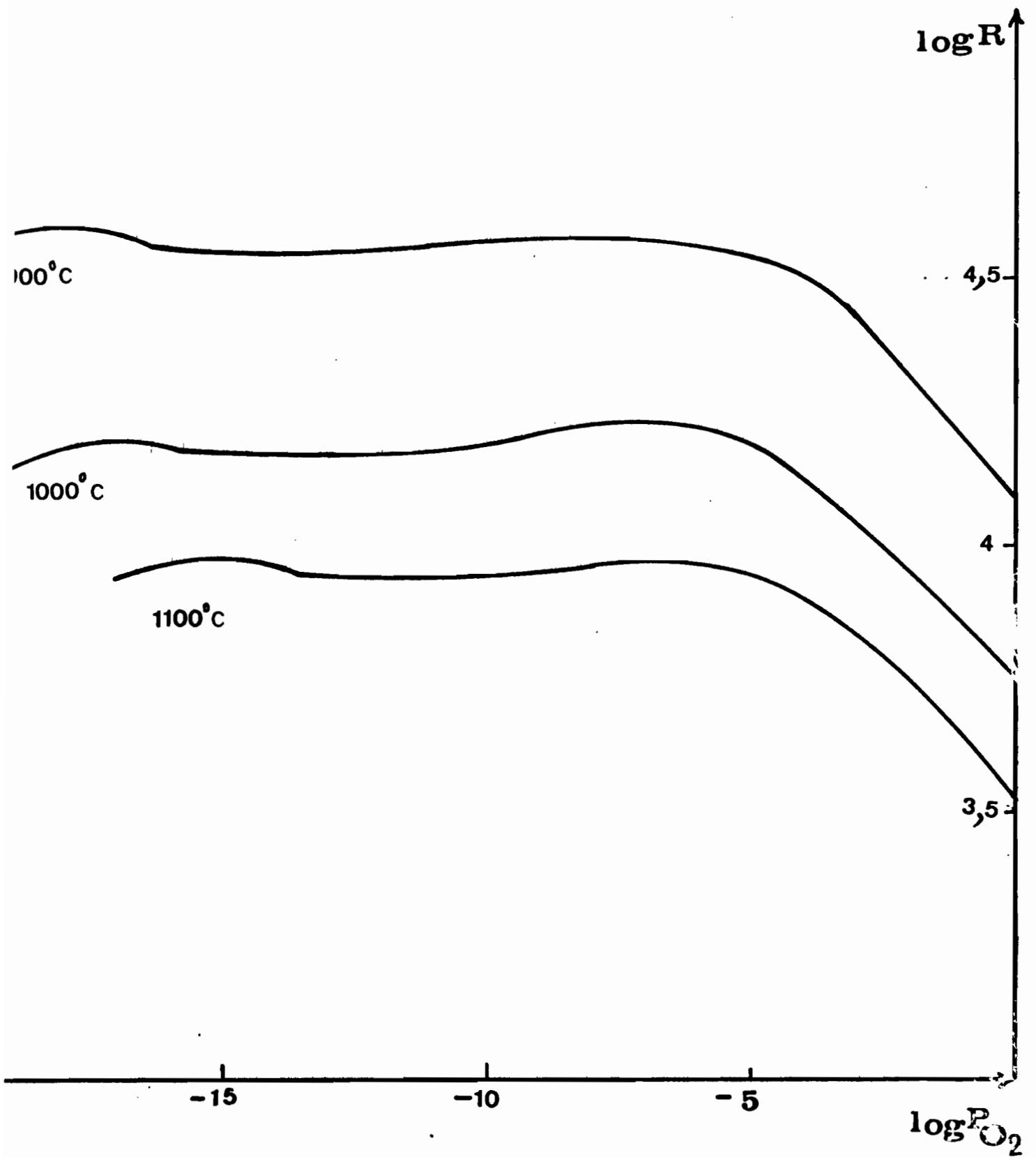


Figure 19 - Variations du log R de La₂O₃ à 900, 1000 et 1100°C en fonction de log P_{O₂} (contacts platine, N₂ comme gaz vecteur).

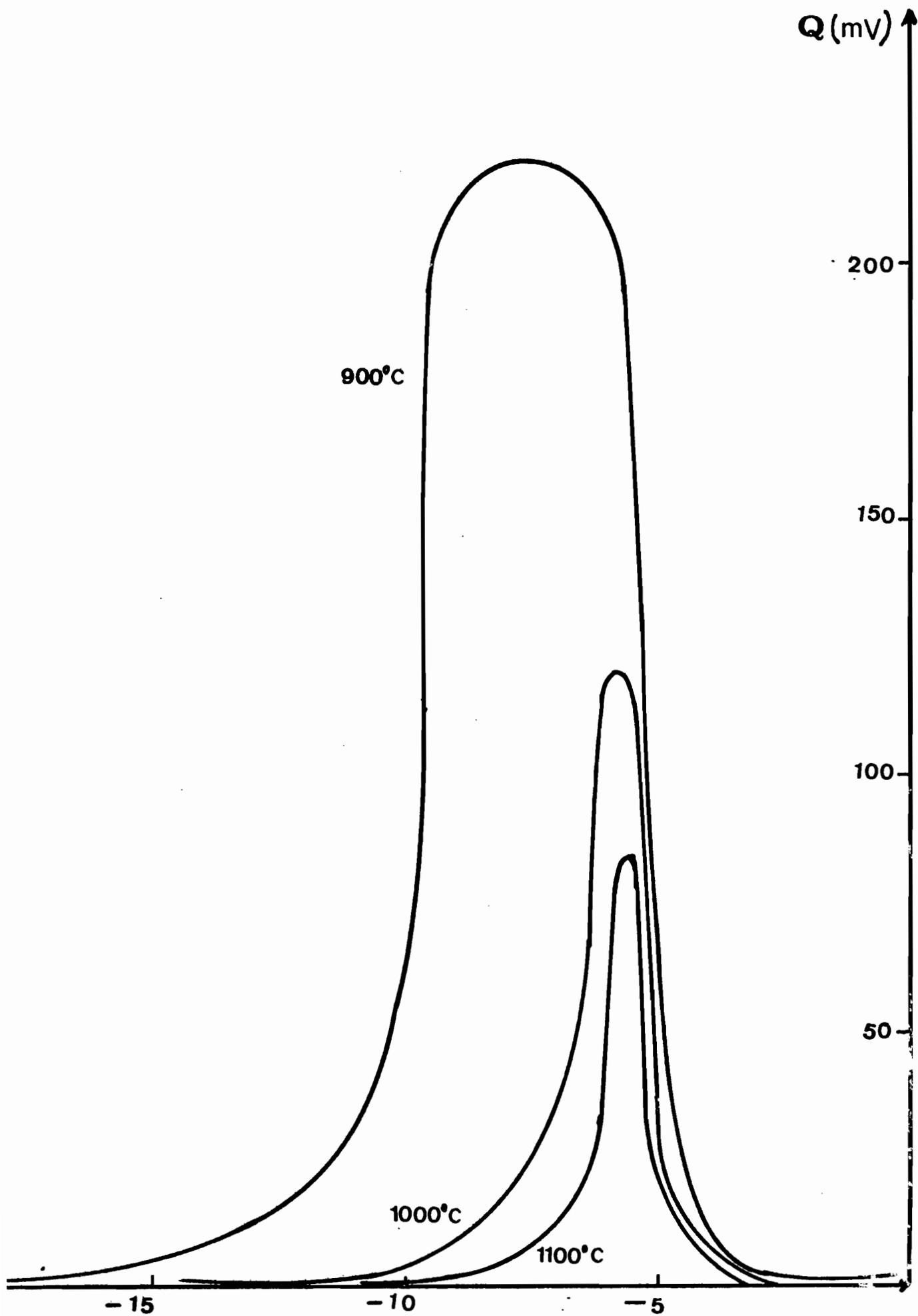


Figure 20 - Variations de Q de La_2O_3 à 900, 1000 et 1100°C en fonction de $\log P_{\text{O}_2}$ (contacts pt, N_2 comme gaz vecteur).

$\log P_{\text{O}_2}$

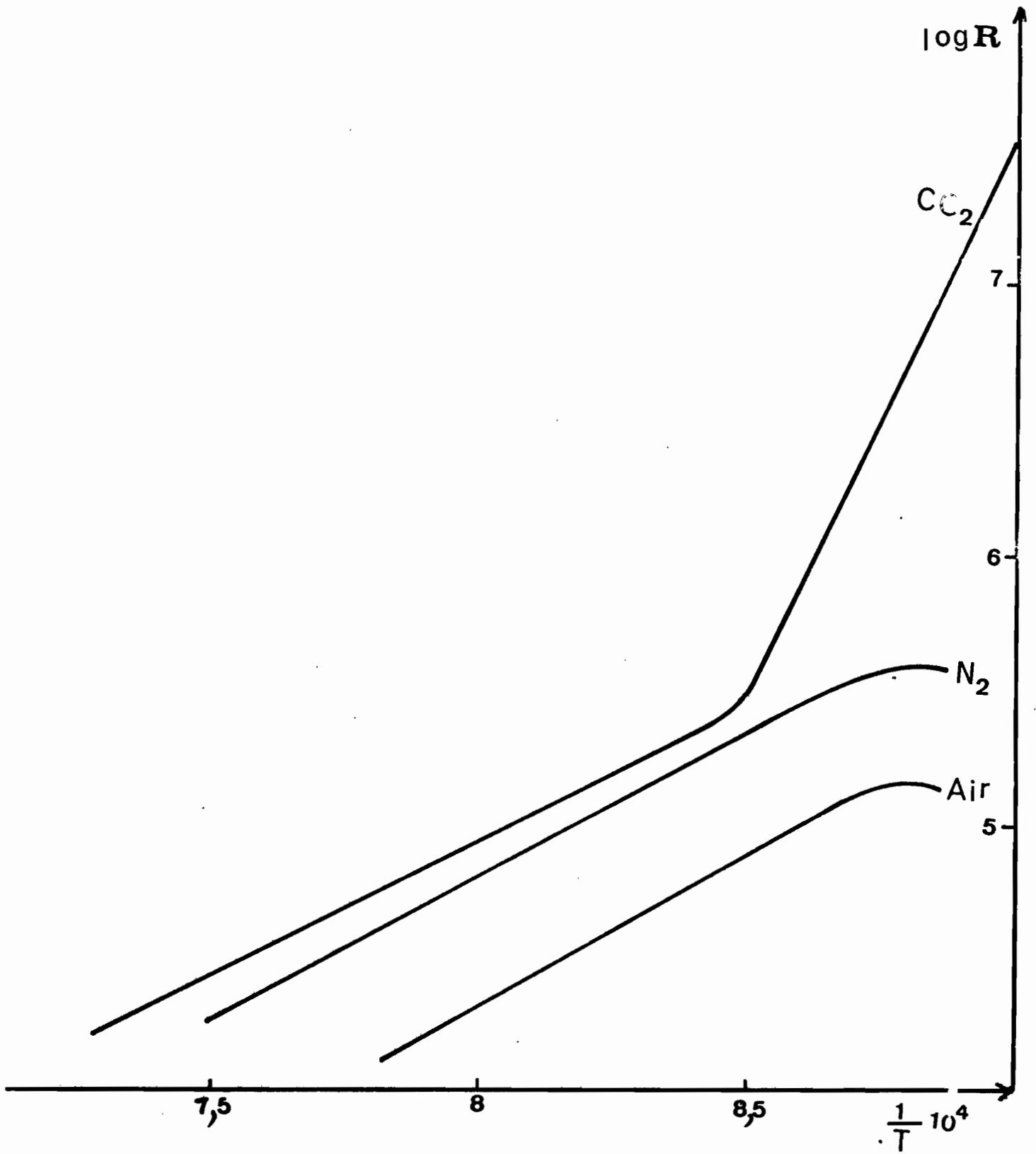


Figure 21 - Variations isobares de la résistance électrique de La_2O_3 en fonction de la température (mise en évidence de carbonate de La

CHAPITRE IV

ETUDE APPROFONDIE DE LA CONDUCTIVITE ELECTRIQUE

DE La_2O_3

- 0 -

Le caractère mixte de la conductivité électrique de l'oxyde de lanthane à haute température a été signalée par de nombreux auteurs (17) et (19) à (21). Nos résultats jusqu'à présent ne parviennent pas à séparer expérimentalement les diverses composantes intervenant dans les phénomènes de transport.

D'autres chercheurs du laboratoire ont mis au point une technique spécifique résolvant ce problème (22) à (24) ; avec eux nous avons repris une

étude plus approfondie de la conductivité électrique de La_2O_3 .

IV_A - MESURES EXPERIMENTALES DES IMPEDANCES.

IV_A₁ - GENERALITES

Les diagrammes d'impédances sont maintenant couramment utilisés en électrochimie des solides (25). Ils représentent les variations de la partie imaginaire Z'' de l'impédance complexe Z en fonction de la partie réelle Z' :

$$Z = Z' + j Z''.$$

Ils permettent essentiellement :

- de distinguer les différents paramètres caractéristiques des mécanismes de conduction.

- d'associer à l'échantillon un circuit électrique équivalent indépendant de la fréquence de mesure.

Il s'agit d'un circuit R, L, C série ou parallèle dans lequel :

- l'effet ohmique R est relatif à la migration des porteurs de charge soumis à un champ électrique.

- l'effet selfique L exprime l'inertie des porteurs de charge.

- l'effet capacitif C rend compte des interactions électrostatiques

à l'intérieur de la cellule. De plus une impédance W , dite de WARBURG traduit l'apparition lors du passage du courant électrique de gradients de concentrations responsables des mécanismes de diffusion. Son comportement est analogue à celui d'une ligne de transmission et W est en quelque sorte le frein cinétique soumis au flux des porteurs de charge.

IV_{A2} TECHNIQUE EXPERIMENTALE.

Elle associe

- la méthode d'obtention des échantillons décrite précédemment,
- la maîtrise et le contrôle des pressions partielles d'oxygène originale au laboratoire et
- les mesures d'impédances électriques complexes.

Pour ce dernier point deux appareils sont utilisés selon la gamme de fréquences; il s'agit :

- de 11 Hz à 100 KHz d'un pont d'impédance de type SAUTY parallèle figure 21.

- de 22 KHz à 50 MHz d'un acimètre HEWLETT PACKARD modèle 4342 A.

Il utilise la propriété fondamentale des circuits résonnants quand se crée aux bornes des éléments réactifs soit une surintensité (circuit en série) soit une surtension (circuit parallèle dans notre cas). Cette dernière permet d'assimiler

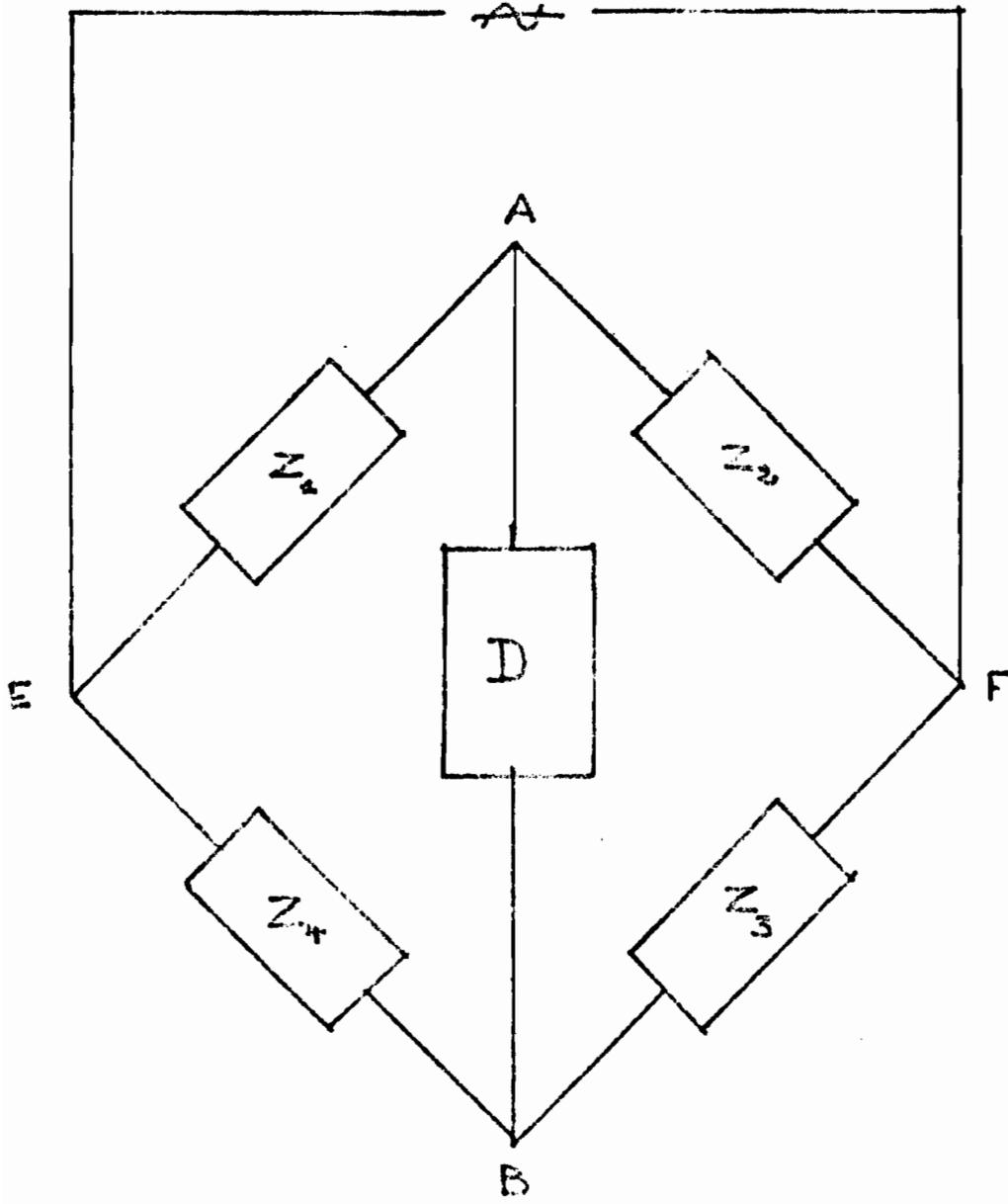


FIGURE 11

l'échantillon à un circuit R_p, C_p (p comme parallèle) dont les valeurs sont mesurées en fonction de la pulsation pour chaque P_{O_2} .

Quel que soit l'appareillage on a à T et P_{O_2} constantes :

$$Z = Z' + jZ'' = \frac{1}{\frac{1}{R_p} + j C_p \omega}$$

IV_B - RESULTATS EXPERIMENTAUX.

Un exemple est donné à 1000° C et pour trois états d'équilibre de La_2O_3 définis par $P_{O_2} = 1 \text{ Atm}, 10^{-6,20} \text{ Atm}$ et $10^{-11,15} \text{ Atm}$, ils sont représentés dans les diagrammes d'impédance de la figure 22a et 22b.

D'une façon générale il est possible de les classer en deux catégories :

Pour $P_{O_2} > 10^{-3} \text{ Atm}$ et $P_{O_2} < 10^{-9} \text{ Atm}$ (fig 22a) le diagramme d'impédance ne présente qu'un seul demi cercle centré sur l'axe des réels. Il est significatif d'un circuit (R,C) parallèle dont les éléments sont :

- une partie ohmique R_e (résistance électronique pure), fonction de la pression d'oxygène et calculée par :

$$R_e = \lim_{f \rightarrow 0} Z' \quad \text{sur le diagramme d'impédance}$$

- une partie capacitive C_o , indépendante de la P_{O_2} et obtenue par :

$$C_o = \lim_{f \rightarrow \infty} (-2 \pi f Z'')^{-1}$$

Pour 10^{-9} Atm $< P_{O_2} < 10^{-3}$ Atm figure (20b).

Le diagramme d'impédance présente un arc supplémentaire qui est représentatif d'une troisième impédance en parallèle sur Re et Co.

- . R_{ne} : résistance non électronique
- . C : Capacité d'adsorption
- . Z_w : impédance de diffusion du type Warburg.

Le schéma général équivalent de la cellule La_2O_3 est donné dans la fig 23.

Il est ensuite possible de déduire pour chaque P_{O_2} la valeur R_{ne} à partir de la résistance totale R_T et des diagrammes du type de la figure 22.

L'ensemble des résultats conduit au tracé des variations isothermes de R_T , R_{ne} et Re dans le plan ($\log R$, $\log P_{O_2}$)(fig 24).

IV_C - INTERPRETATION.

IV_{C1} - RESISTANCE ELECTRONIQUE Re.

Ses variations mettent en évidence un changement de type de semi-conduction.

Dans le domaine p. (fortes P_{O_2}), il est possible de proposer des hypothèses sur l'apparition de défauts de réseaux en solution idéale car les courbes ($\log Re$, $\log P_{O_2}$) sont linéaires.

La pente m voisine de 0,17 laisse le choix entre 2 types de défauts.

- . O_i^{\bullet} m = 1/6 = 0,166
- . V_{La}''' m = 3/16 = 0,177.

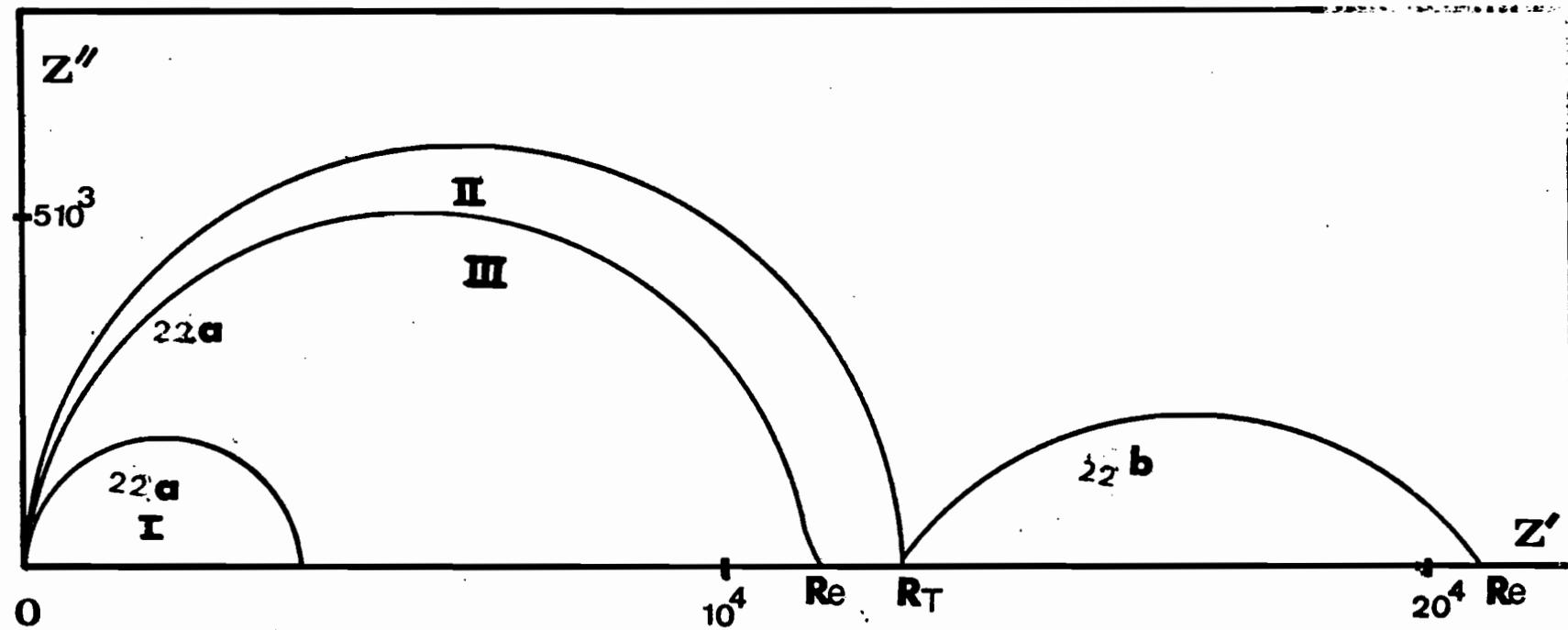


Figure 22 - Diagrammes d'impédance de la cellule Pt-La₂O₃-Pt pour différentes P_{O₂} à 1000°C.

22a: I: P_{O₂} = 1 Atm; II: P_{O₂} = 10^{-6,2} Atm.

22b: P_{O₂} = 10^{-11,1} Atm.

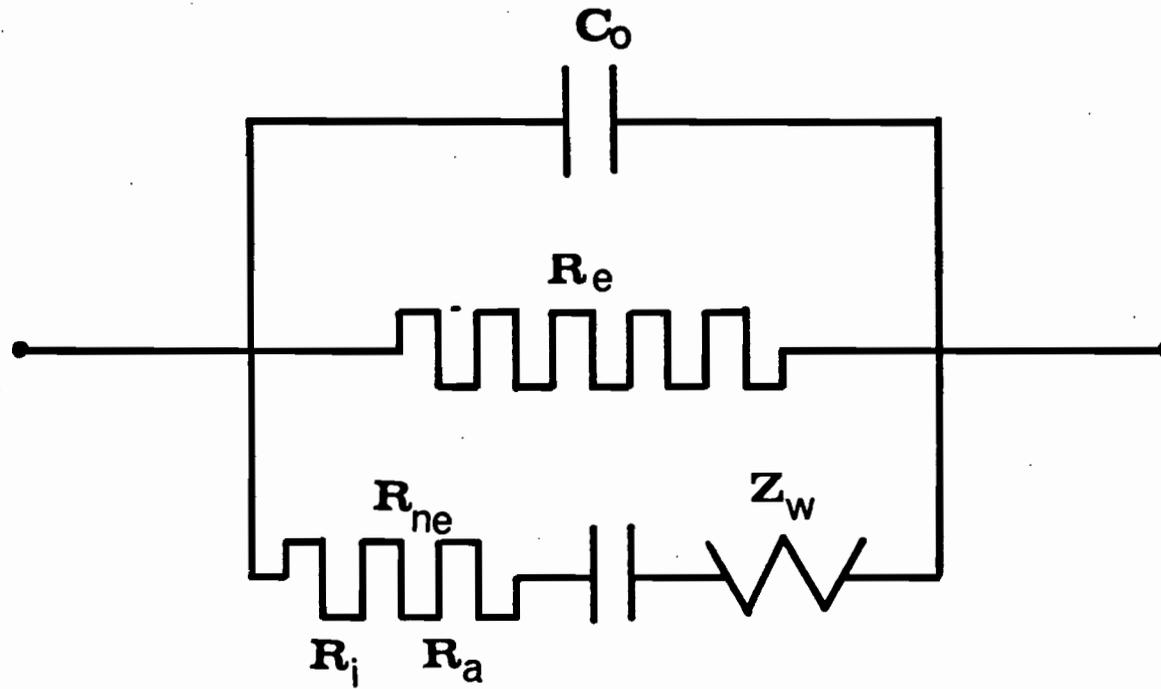
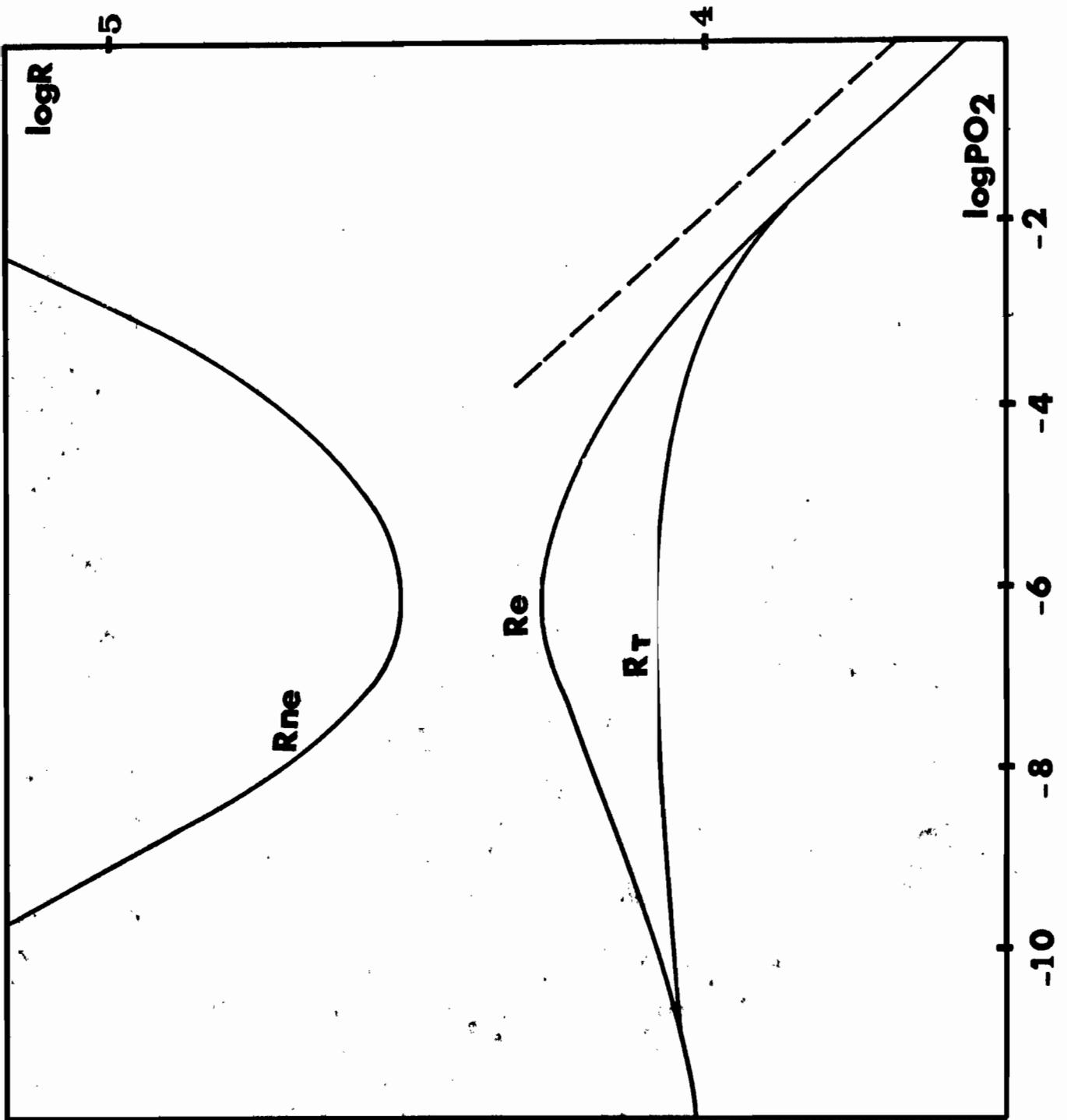


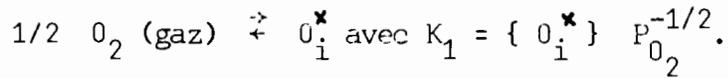
Figure 23 - Circuit électrique équivalent à la cellule de mesure Pt-La₂O₃-Pt dans le domaine 10-10⁷ Hz.



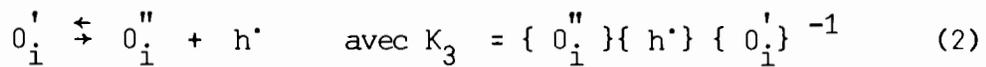
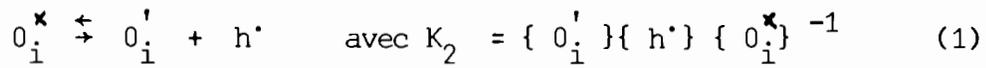


IV_C_{F1} - CAS DE L'OXYGENE EN POSITION INTERSTITIELLE

La naissance d'un tel défaut s'écrit :



L'ionisation du défaut donne



La condition de neutralité électrique s'écrit :

$$\{ h^{\bullet} \} = \{ O_i^{\prime} \} + 2 \{ O_i^{\prime\prime} \} \quad (3)$$

De (1) et (2) on tire :

$$\begin{aligned} \{ O_i^{\prime} \} &= K_1 K_2 \{ h^{\bullet} \}^{-1} P_{O_2}^{1/2} \\ \{ O_i^{\prime\prime} \} &= K_1 K_2 K_3 \{ h^{\bullet} \}^{-2} P_{O_2}^{1/2} \end{aligned}$$

(3) devient :

$$\{ h^{\bullet} \}^3 (K_1 K_2)^{-1} P_{O_2}^{1/2} - \{ h^{\bullet} \}^{-2} K_3 = 0 \quad (4)$$

Les cas limites donnant les solutions satisfaisantes à

(4) sont :

- $\{ O_i^{\bullet} \} \gg \{ O_i^{\prime} \} \gg \{ O_i^{\prime\prime} \}$ on a une conductivité purement ionique

- $\{ O_i^{\prime} \} \gg \{ O_i^{\bullet} \}$ et $\{ O_i^{\prime} \} \gg \{ O_i^{\prime\prime} \}$

La neutralité électrique devient :

$$\{ h^{\bullet} \} = \{ O_i^{\prime} \} = K_1 K_2 \{ h^{\bullet} \}^{-1} P_{O_2}^{1/2} \text{ soit } \{ h^{\bullet} \} \propto P_{O_2}^{1/4}$$

$$- \{0_i''\} \gg \{0_i'\} \quad \text{et} \quad \{0_i''\} \gg \{0_i'\}$$



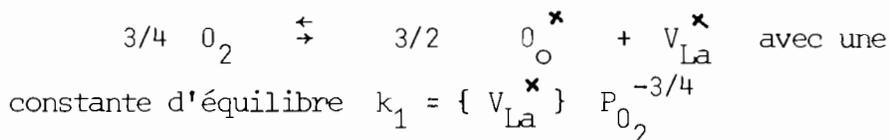
$$\{h^\cdot\} = 2 \{0_i''\} = 2 k_1 k_2 k_3 \{h^\cdot\}^{-2} P_{\text{O}_2}^{1/2}$$

$$\{h^\cdot\}^3 = 2 k_1 k_2 k_3 P_{\text{O}_2}^{1/2} \quad \text{ce qui donne}$$

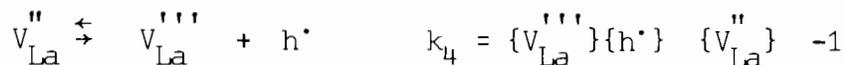
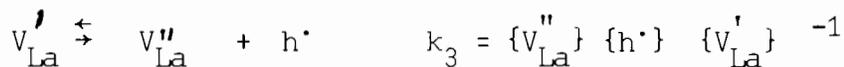
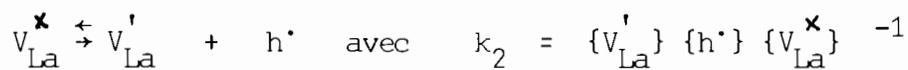
$$\{h^\cdot\} = (2k_1 k_2 k_3)^{1/3} P_{\text{O}_2}^{1/6} \quad \text{soit} \quad \{h^\cdot\} \propto P_{\text{O}_2}^{1/6}$$

IV_{C I₂} - CAS DE LA FORMATION DE LACUNE EN LANTHANE V_{La}.

Equation de formation .



L'ionisation du défaut donne



La neutralité électrique impose

$$\{h^\cdot\} = \{V_{\text{La}}'\} + 2 \{V_{\text{La}}''\} + 3 \{V_{\text{La}}'''\} \quad (5)$$

Une démarche analogue au cas précédent aboutit à :

$$\{V_{\text{La}}'\} = k_1 k_2 P_{\text{O}_2}^{3/4} \{h^\cdot\}^{-1}$$

$$\{V_{La}''\} = k_1 k_2 k_3 P_{O_2}^{3/4} \{h^\cdot\}^{-2}$$

$$\{V_{La}'''\} = k_1 k_2 k_3 k_4 P_{O_2}^{3/4} \{h^\cdot\}^{-3}$$

L'équation (5) s'écrit alors :

$$\{h^\cdot\}^4 (k_1 k_2)^{-1} P_{O_2}^{-3/4} - \{h^\cdot\}^2 - 2 k_3 \{h^\cdot\} - 3 k_3 k_4 = 0$$

Cette équation admet des solutions satisfaisantes dans les cas limites qui suivent :

- $\{V_{La}^x\}$ prédomine : il n'y a pas apparition de trou électronique ni d'électrons libres pouvant donner une conduction électronique. La conduction est essentiellement ionique.

$$- \{V_{La}'\} \gg \{V_{La}^x\}, \quad \{V_{La}'\} \gg \{V_{La}''\} \quad \text{et} \quad \{V_{La}'\} \gg \{V_{La}'''\}$$

$$3/4 O_2 \rightleftharpoons 3/2 O_o + V_{La}' + h^\cdot$$

$$\{h^\cdot\} = \{V_{La}'\} = (k_1 k_2)^{1/2} P_{O_2}^{3/8}$$

$$\{h^\cdot\} \propto P_{O_2}^{3/8}$$

$$- \{V_{La}''\} \text{ est prédominant : } 3/4 O_2 \rightleftharpoons O_o + V_{La}'' + 2 h^\cdot$$

$$\{h^\cdot\} = (2 k_1 k_2 k_3)^{1/3} P_{O_2}^{3/12}$$

$$\{h^\cdot\} \propto P_{O_2}^{3/12} \quad \text{ou} \quad P_{O_2}^{1/4}$$

$$- \{V_{La}'''\} \text{ prédominant et } 3/4 O_2 \rightleftharpoons 3/2 O_o + V_{La}''' + 3 h^\cdot$$

$$\{h^\cdot\} = (3 k_1 k_2 k_3 k_4)^{1/4} P_{O_2}^{3/16}$$

$$\{h^\cdot\} \propto P_{O_2}^{3/16}$$

Si l'on a pu proposer deux hypothèses sur la nature des défauts électroniques de l'oxyde de lanthane dans son domaine de semi conduction p, il n'en est pas de même pour le type n par suite du manque de précision des mesures.

Il n'en reste pas moins que La_2O_3 suit le comportement classique des composés non stoechiométriques présentant une transition p - n.

IV_{CII} - RESISTANCE NON ELECTRIQUE R_{ne} .

La partie non électronique de la résistance totale ne peut être en rapport qu'avec un phénomène de transport ionique. De ce point de vue les variations de $\log R_{ne}$ en fonction de $\log P_{O_2}$ devaient présenter un maximum de façon similaire à celles de $\log R_e$ en fonction de $\log P_{O_2}$.

Cette remarque nous a conduit dans le schéma électrique équivalent à envisager R_{ne} comme la somme de :

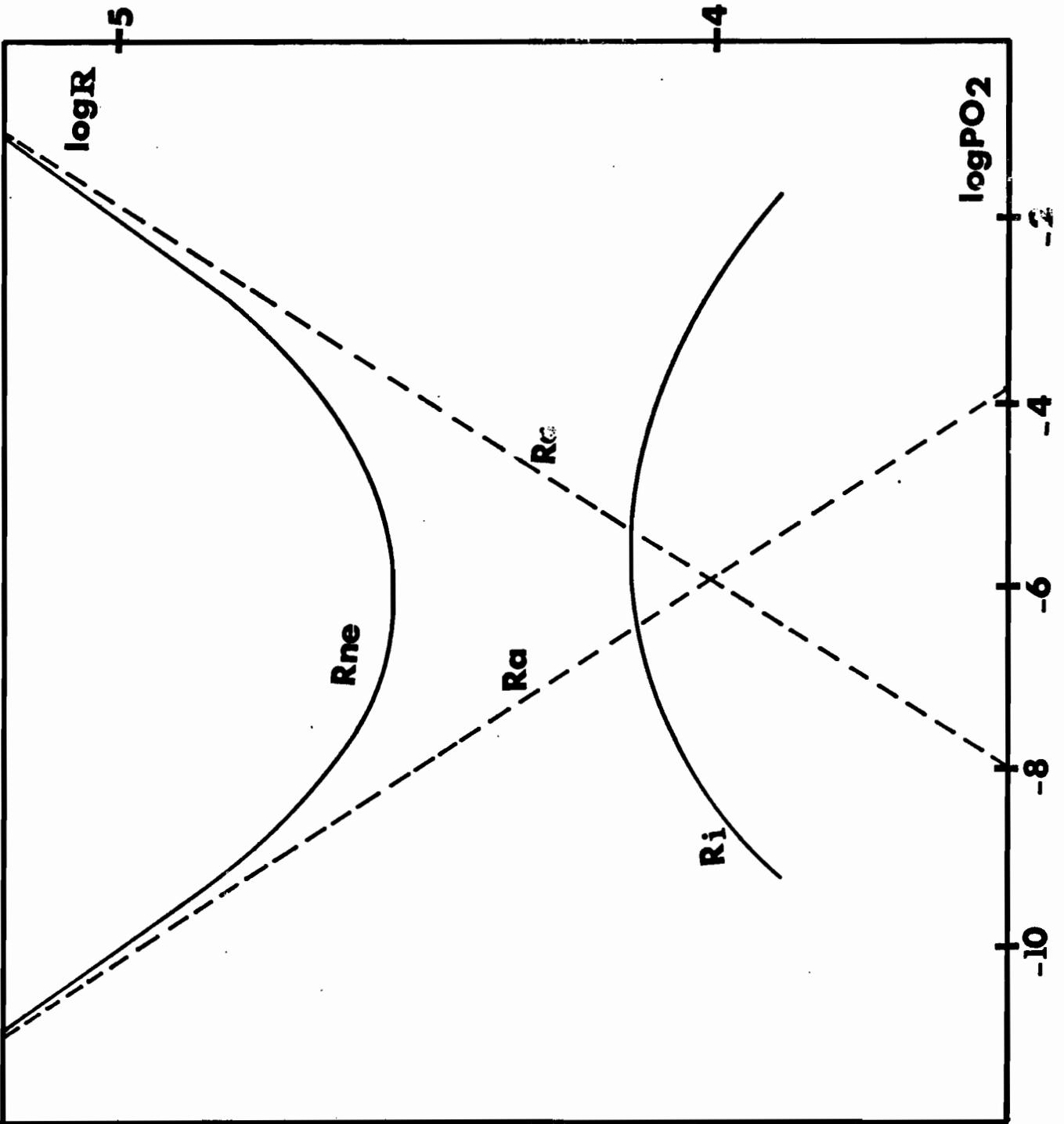
- une résistance ionique R_i

- une résistance d'adsorption R_a qui rend compte d'un processus d'accumulation aux électrodes d'autant plus marqué que R_e est faible.

On peut tenter de séparer graphiquement les deux composantes de R_{ne} à partir du raisonnement suivant :

Dans les régions de plus fortes non stoechiométries ($P_{O_2} > 10^{-3}$ Atm et $P_{O_2} < 10^{-9}$ Atm) fig. 20 a, il est plausible de supposer $R_a \gg R_i$ de sorte que les tangentes à la courbe ($\log R_{ne} - \log P_{O_2}$) peuvent être assimilées aux variations de $\log R_a$. On en déduit ensuite celles de $\log R_i$.

v2



Les courbes de la fig 25 ont été établies sur ce modèle pour lequel R_i varie de façon attendue avec les pp d' O_2 .

Nous avons résumé ci-après l'ensemble de nos conclusions.

C O N C L U S I O N S

Au terme de ce travail sur les propriétés électriques de La_2O_3 à l'équilibre thermodynamique à haute température, nous pouvons résumer notre contribution en trois points principaux.

Du point de vue des techniques expérimentales nous pensons :

- avoir amélioré la préparation des cellules de mesure en obtenant un frittage homogène après compression isostatique à froid,
- avoir rendu plus performante la méthode de régulation des pressions partielles d'oxygène à haute température par l'introduction de nouveaux circuits électroniques,
- avoir adapté de façon satisfaisante le dispositif précédent aux études radio-cristallographiques X à haute température.

Au niveau des résultats expérimentaux sur La_2O_3 , nous avons tenté d'analyser les causes d'erreurs susceptibles d'expliquer le comportement anormal, tant en conductivité électrique qu'en pouvoir thermoélectrique constaté par d'autres auteurs.

Pour cela nous avons examiné la possibilité de la coexistence d'une phase étrangère à La_2O_3 et successivement envisagé l'influence de l'hydroxyde de La, $(\text{La}(\text{OH})_3)$, de composés sulfurés, de carbonates, de la solubilité du platine et de l'hydrogène électrolytique.

Incidentement ceci nous a permis de préciser :

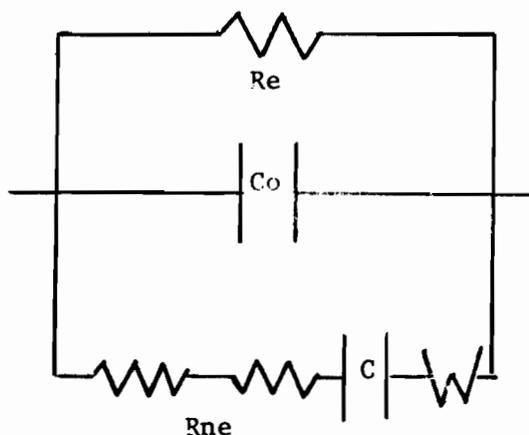
- les domaines de stabilité en milieu légèrement sulfurique de $\text{La}(\text{OH})_3$, La_2O_3 , $\text{La}_2(\text{SO}_4)_3$, $\text{La}_2\text{O}_2\text{SO}_4$, $\text{La}_2\text{O}_2\text{S}$.
- les conditions de formation d'une solution solide Pt - La que nous avons identifiée comme correspondant à la formule $\text{Pt}_4\text{La}_{10}\text{O}_{19}$.

Toutes précautions étant prises sur les points précédents nos résultats relatifs aux variations de la conductivité électrique isotherme de La_2O_3 en fonction de la pression partielle d'oxygène ne montrent plus de discontinuités. Cependant, les courbes donnant les variations du pouvoir thermoélectrique restent semblables à celles des travaux précédents.

Au cours de ces manipulations nous avons remarqué l'incidence de la fréquence de mesure sur la valeur des résistances électriques. Avec d'autres chercheurs du laboratoire nous avons entrepris alors une étude plus précise. Elle utilise un pont de type de Sauty parallèle et un acuiètre selon le domaine des fréquences compris entre 11 Hz et 50 MHz.

Les résultats ont conduit au tracé des variations de la partie imaginaire Z'' en fonction de la partie réelle Z' de l'impédance complexe Z , à température constante, pour diverses pressions d'oxygène, dans toute la gamme des fréquences.

Après traitement de ces diagrammes d'impédance on obtient un schéma électrique équivalent indépendant de la fréquence de mesure :



où

- R_e représente la contribution chimique de la semi-conduction électronique
- C_o , la capacité de cellule indépendante des conditions d'équilibre

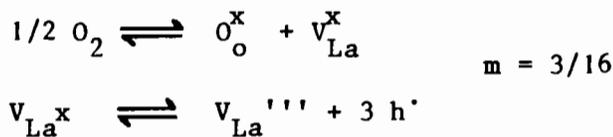
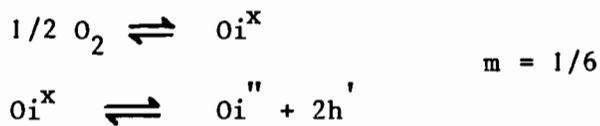
- R_{ne}, une partie ohmique correspondant aux phénomènes de transport non électroniques

- C, une capacité d'adsorption

- W, une impédance de type Warburg.

Nous avons pu ensuite à partir de nos résultats expérimentaux donnant les variations de la résistance électrique globale (R_t) de La₂O₃ en fonction de la pression d'oxygène :

- avancer deux hypothèses également plausibles sur la nature des défauts p de réseau, dont l'apparition correspond aux équilibres



- définir les variations isothermes de R_{ne} en fonction de la pO₂ ;
l'interprétation des courbes obtenues nous a amené à considérer R_{ne} comme la somme de deux résistances série :

- . R_i, partie ionique des phénomènes de transport
- . R_a, résistance d'adsorption traduisant un phénomène d'accumulation aux électrodes.

Sur l'hypothèse R_i ≫ R_a dans le domaine des fortes nonstoichiométries de La₂O₃ nous avons tracé les variations isothermes des contributions ionique et d'adsorption en fonction des pressions partielles d'oxygène.

Tout ceci nous paraît un ensemble cohérent qui rend compte valablement des mesures conductimétriques. Sans donner de solution théorique ou expérimentale précise aux phénomènes thermoélectriques de La₂O₃, on peut

penser qu'ils sont dus :

- soit à l'intervention de la charge d'espace traduisant l'accumulation ionique aux électrodes

- soit à la présence d'une phase étrangère, en faible quantité que nous n'avons pu déceler, répartie de façon hétérogène dans l'échantillon par suite des gradients de températures, voire des gradients de pressions partielles d'oxygène que nous impose la technique de mesure.

Notre étude est actuellement complétée par la reprise de travaux antérieurs sur Nd, Sm, Eu, Gd, Ho, Er, Tm, Yb qui présentent des anomalies comparables à celles de l'oxyde de lanthane La_2O_3 .

B I B L I O G R A P H I E

= = = = =

- (1) A. DUQUESNOY et F. MARION, *C.R. Acad. Sc.*, 256, 1963, p. 2862-2865
A. DUQUESNOY, *C.R. Acad. Sc.* 253, 1961, p. 463-464.
J.J. OEHLIG, A. JAMET et A. DUQUESNOY, *C.R. Acad. Sc. PARIS*, t. 274, p. 1021-1024 (13 mars 1972).
- (2) J. COUZIN, *Thèse 3 è cycle*, 1975, Amiens
- (3) F.A. KROGER et H.V. VINK, *Solid State Physics* par F. SEITZ et D. TURN, *Bull. Academic Press*, New York, 3, p. 307, 1956.
- (4) IUPAC, *normes d'écritures et nomenclature de Chimie inorganique*, *Bull. Soc. Chim. de FRANCE* numéro spécial Février 1975.
- (5) J. FRENKEL, *Z. Physik* 35, 1926, p. 652.
G. WAGNER et W. SCHOTTKY, *Z. Physik Chem. Bull.*, 1931, p. 163.
- (6) J.J. OEHLIG, *Thèse d'Etat*, 26 juin 1974, Amiens
- (7) A. DUQUESNOY, J.J. OEHLIG, J.L. CARPENTIER, *C.R. Acad. Sci. PARIS*, t. 280, 16 juin 1975.
- (8) J.L. CARPENTIER, *Thèse 3 è cycle*, mars 1975, Amiens
- (9) C.A. HOGARTH, *Phill. Mag.*, 39, p. 260, 1948.
- (10) P. LAFOLLET et A. DUQUESNOY, *C.R. Acad. Sc. PARIS*, t. 284, 28 février 1977.
- * PREISS et RAINER, *Z. anorg. Chem.* 131-275, 287 - 1923
PREISS et DUSSIK. *Z. anorg.* 131, 275-286. 1923.

- (11) A. DUQUESNOY, J.J. OEHLIG et P. GODE, *Analisis*, 1979, v. 7, n° 1, p. 5 à 12.
- (12) J.P. PELEGRIN, *Thèse 3 è cycle*, mars 1976, Amiens.
- (13) P. LAFOLLET, *Thèse 3 è cycle*, Amiens.
- (14) Y. WILBERT, *Thèse d'Etat*, 1971, Amiens.
- (15) N. DHERBOMEZ, *thèse d'Etat*, mai 1974, Amiens
et C.R. Acad. Sc., PARIS, t. 278, 1er avril 1974.
- (16) FOEX, C.R., 220, 1945, p. 359.
- (17) T.H. ETSSELL et S.N. FLENGAS, *J. electrochem. Soc.*
vol. 116, n° 6, 1969, p. 771.
- (18) F. EBA et P. GODE, C.R. Acad. Sc. PARIS, t. 291,
15 septembre 1980.
- (19) J. RUDOLPH, *Z. Naturforsch* 14, 1959, p. 727.
- (20) V.N. CHEBOTIN, Z.S. VOLCHENKOVA et S.F. PAL'GUEV
in "electrochemistry of Molten and Solid Electrolytes"
vol. 4, p. 123, A.N. BARABOSHKIN and S.F. PAL'GUEV
Editors, Consultants Bureau New York (1967).
- (21) A.D. NEVIMIN et S.F. PAL'GUEV *chem. Abstr.* 59, 1963
p. 9417.
- (22) J.J. OEHLIG, A. JAMET et A. DUQUESNOY, *Comptes rendus*,
274, série C, 1972, p. 1021.
- (23) A. LEBRUN, *Thèse 3 è cycle*, 1977, Amiens.
- (24) J.L. CARPENTIER, A. LEBRUN, F. PERDU et P. TELLIER,
C.R. Acad. Sci. PARIS, t. 290, 9 juin 1980.
- (25) J.E. BAUERLE, *J. Phys. Chem. Solids*, 30, 1969,
p. 2657, 6, 1901, p. 125.
- * HUTTIG et KANTOR, *Z. anorg. Chem.*
202, p. 421-428, 1931.