

Défauts de structure et transport de charges dans β -Ta₂O₅ en équilibre thermodynamique à haute température

J. L. Dellis, J. L. Carpentier, J. C. Picot, P. Tellier et M. Filal

Laboratoire des Matériaux Semi-conducteurs, Université de Picardie, U.F.R. Sciences Fondamentales et Appliquées, 33 rue Saint-Leu, 80039 Amiens Cedex (France)

(Reçu le 15 septembre 1991; accepté sous forme définitive le 24 avril 1992)

Abstract

In the temperature range 1123–1393 K and P_{O_2} range 10^{-18} –1 atm, the parameters of the electrical equivalent circuit of the chain O_2 , Pt/ β -Ta₂O₅/Pt, O_2 were found in the form $X_j(T, P_{O_2}) = X_j^0 \exp(E_j/kT) P_{O_2}^n$. The activation energies E_j were interpreted in terms of point defects (Frenkel pairs $\{V_{O_i}^2, O_i^2\}$) and residual impurities M_{Ta}^3 . For ionic conduction, a transition between two regimes was observed at 1133 K. For $T < T_c$, the concentration $[M_{Ta}^3]$ is constant whereas for $T > T_c$, this concentration depends on temperature owing to the equilibrium of precipitation–dissolution of impurities at grain boundaries. Defect equilibrium constants and charge carrier mobilities were calculated.

Résumé

Dans les domaines de températures (1123–1393 K) et des P_{O_2} (10^{-18} –1 atm), les paramètres du circuit électrique modélisant le transport de charges dans la chaîne O_2 , Pt/ β -Ta₂O₅/Pt, O_2 vérifient l'expression $X_j(T, P_{O_2}) = X_j^0 \exp(E_j/kT) P_{O_2}^n$. Les énergies d'activation E_j observées ont été interprétées en termes de défauts ponctuels (paires de Frenkel $\{V_{O_i}^2, O_i^2\}$ et impuretés résiduelles M_{Ta}^3). On observe à $T_c = 1133$ K une transition pour la conduction ionique entre un régime où la concentration $[M_{Ta}^3]$ est constante ($T < T_c$) et un régime où elle dépend de la température du fait de l'existence d'un équilibre de précipitation–dissolution des impuretés aux joints de grains ($T > T_c$). Les constantes d'équilibre de création de défauts ainsi que les mobilités des porteurs de charge ont pu être évaluées.

1. Introduction

Depuis la première étude de Kofstad [1], plusieurs investigations [2–4] utilisant des mesures thermogravimétriques, d'effet Seebeck, du nombre de transport par la méthode de la f.e.m. ou de la conductivité électrique ont tenté de caractériser la phase β du pentaoxyde de tantale en termes de défauts, de propriétés de transport ou de structure cristallographique infiniment adaptative [5–7].

Les différents modèles de défauts ponctuels proposés ont évolué depuis celui où le matériau est supposé idéalement pur [1] jusqu'à celui où le taux d'impuretés résiduelles effectivement en solution solide dépend de la température par le biais d'un équilibre de précipitation–dissolution de phases étrangères ségréguées aux joints de grains [4].

Dans toutes ces études, les mesures de conductivité ont été effectuées à fréquence fixe sur des échantillons polycristallins. Or, il a été bien établi [8], que même

aux hautes fréquences, en plus de la conductivité intra-granulaire, la conductivité mesurée comporte les contributions de processus de relaxation aux joints de grains et/ou aux électrodes.

Afin d'accéder aux grandeurs thermodynamiques caractéristiques du β -Ta₂O₅, il est donc nécessaire d'estimer la contribution relative de chacun de ces processus à la conductivité totale. Ce problème a été résolu par l'utilisation de la technique de mesure de l'impédance électrique de la cellule O_2 , Pt/ β -Ta₂O₅/Pt, O_2 dans un large domaine de fréquences.

2. Dispositif expérimental

Un échantillon polycristallin cylindrique de dimension $\phi = 4$ mm, $l = 16$ mm a été préparé à partir d'une poudre Aldrich Chemical Company de pureté 99,99%. L'analyse spectrographique de la poudre de départ ne relève que des traces d'impuretés résiduelles inférieures au ppm

sauf pour les éléments suivants: Si (3–7 ppm), Al (1–3 ppm) et Zr (0,5–2 ppm). Cette poudre a ensuite été compactée à la presse isostatique sous 2000 bars puis frittée sous air à 1673 K pendant 48 h. Une jonction de thermocouple Pt–PtRh à 10% insérée dans la poudre avant pressage à chaque extrémité de l'échantillon est utilisée d'une part classiquement comme capteur de température, et d'autre part comme électrode de mesure par le biais du fil de platine.

La densité de l'échantillon fritté est de l'ordre de 80% de la densité théorique. Sa microstructure a été caractérisée au microscope électronique à balayage par des grains n'ayant pas d'orientation préférentielle. Le diamètre moyen des grains est égal à $(1 \pm 0,2) \mu\text{m}$. La porosité résiduelle se présente sous forme de pores piégés aux joints de grains. Une analyse par diffraction X a permis d'identifier la phase β de Ta_2O_5 caractérisée par une maille orthorhombique de paramètres $a = 6,198 \text{ \AA}$, $b = 40,291 \text{ \AA}$, $c = 3,888 \text{ \AA}$.

Une analyse chimique à la microsonde électronique a permis de déterminer les fractions molaires moyennes d'impuretés présentes dans l'échantillon après expériences: Ca (200 ppm), Zn (200 ppm), Fe (200 ppm) et Na (200 ppm). Ces moyennes sont les résultats obtenus pour cent microanalyses ponctuelles dont la moitié ont été réalisées dans le coeur de l'échantillon et l'autre moitié à proximité des électrodes de platine. Ces dernières n'ont pas mis en évidence l'élément platine susceptible de diffuser à partir des électrodes.

Les spectres d'impédance électrique ont été réalisés dans la bande de fréquences 10^{-2} – 10^7 Hz. Ils ont été obtenus à l'équilibre thermodynamique pour cinq températures (1123, 1213, 1273, 1353 et 1393 K) et des pressions partielles d'oxygène s'échelonnant entre 1 et 10^{-18} atm. Les P_{O_2} ont été réalisés grâce à des mélanges gazeux ($\text{CO} + \text{CO}_2$, $\text{H}_2 + \text{H}_2\text{O}$) délivrés par un générateur mis au point au laboratoire [9]. De l'oxygène ou de l'hydrogène produit par voie électrolytique est ajouté à un gaz commercial non purifié (CO_2 , N_2 ...) en quantité contrôlée.

Une régulation à action proportionnelle du courant d'électrolyse permet l'obtention continue de P_{O_2} stables dans le domaine précité. Les P_{O_2} sont mesurées *in situ* au voisinage immédiat de l'échantillon à l'aide d'un capteur étalonné en rutile pur dont la résistance isotherme ne dépend que de la P_{O_2} .

3. Résultats expérimentaux

Les spectres d'impédance électrique obtenus à l'équilibre thermodynamique pour les différentes températures et pressions partielles d'oxygène ont été présentés dans une précédente publication [10]. Leur analyse a permis de modéliser la cellule de mesure

par le circuit électrique représenté sur la Fig. 1. Dans ce circuit, C représente la capacité géométrique de la cellule indépendante de la température T et de la P_{O_2} , $R_1 = R_n(T)P_{\text{O}_2}^{1/4}$ et $R_2 = R_p(T)P_{\text{O}_2}^{-1/4}$ représentent respectivement les résistances électroniques de type n et de type p, $R_i(T)$ la résistance de migration des espèces ioniques et enfin $R_c(T)$ et $Z_w = \sigma_w(T)\omega^{-1/2}(1-j)$ les impédances associées aux processus de polarisation [11], où ω représente la pulsation du signal exciteur.

Les variations en fonction de l'inverse de la température des logarithmes de $R_n(T)$, $R_p(T)$, $R_i(T)$, $R_c(T)$ et $\sigma_w(T)$ sont représentées respectivement sur les Figs. 2 and 3. On constate qu'elles obéissent à des lois du type $X_j(T) = X_j^0 \exp(E_j/kT)$ représentatives de processus thermiquement activés. Les valeurs expérimentales des énergies d'activation E_j sont les suivantes:

$$E_n = 2.6 \text{ eV} \quad E_p = 2.3 \text{ eV}$$

$$E_i = 1.6 \text{ eV} \quad (T > 860 \text{ }^\circ\text{C})$$

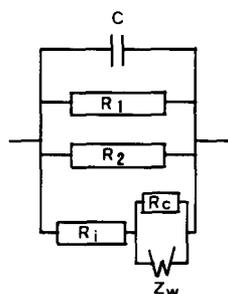


Fig. 1. Circuit électrique représentatif de la chaîne conductrice $\text{O}_2, \text{Pt}/\beta\text{-Ta}_2\text{O}_5/\text{Pt}, \text{O}_2$.

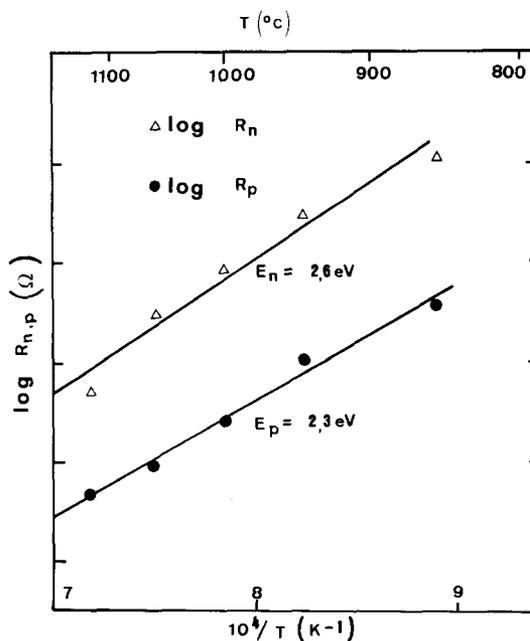


Fig. 2. Variations des résistances électroniques de type n (R_n) et de type p (R_p) en fonction de l'inverse de la température.

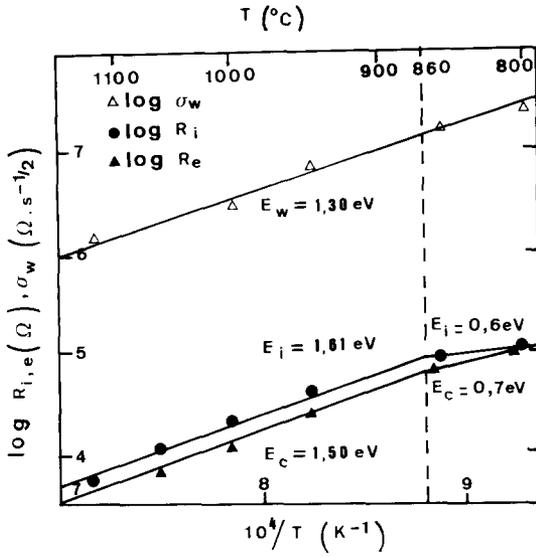


Fig. 3. Variations des paramètres de la branche ionique R_i , R_c et σ_w en fonction de l'inverse de la température.

- $E_i = 0.6 \text{ eV } (T < 860 \text{ }^\circ\text{C})$
- $E_c = 1.5 \text{ eV } (T > 860 \text{ }^\circ\text{C})$
- $E_c = 0.7 \text{ eV } (T < 860 \text{ }^\circ\text{C})$
- $E_w = 1.3 \text{ eV}$

4. Interprétation des résultats

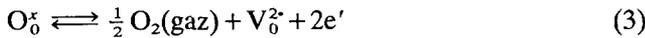
Dans le cadre de la théorie des défauts ponctuels de C. Wagner [12], les équilibres et les constantes associées régissant la création des défauts majoritaires dans le pentaoxyde de tantale peuvent s'écrire



$$K_f = [\text{O}_i^{2'}][\text{V}_0^{2\bullet}] = K_f^0 \exp(-\Delta H_{K_f}/kT)$$



$$K_i = np = K_i^0 \exp(-E_g/kT)$$



$$K_1 = P_{\text{O}_2}^{1/2} [\text{V}_0^{2\bullet}] n^2 = K_1^0 \exp(-\Delta H_{K_1}/kT)$$

E_g et ΔH_{K_1} sont estimées à partir d'études antérieures ou par comparaison avec celles obtenues pour d'autres oxydes. Ainsi, Stroud *et al.* [2] ont trouvé pour l'enthalpie de formation d'une lacune (eqn. (3)) $\Delta H_{K_1} = 5,7 \text{ eV}$ et ont estimé d'autre part la mobilité électronique à $1100 \text{ }^\circ\text{C}$: $\mu_e = 5 \times 10^{-6} \text{ m}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Birnie [13] a déterminé une largeur de bande interdite $E_g = 3.6 \text{ eV}$.

L'utilisation de ces estimations dans un modèle de défauts considérant l'oxyde $\beta\text{-Ta}_2\text{O}_5$ idéalement pur n'a pas permis de retrouver de façon satisfaisante les

valeurs expérimentales. Il paraît donc judicieux de modifier le modèle précédent en tenant compte de l'effet des impuretés résiduelles détectées à la microsonde électronique.

Bien que celle-ci ait révélé la présence de cations étrangers de valence variable, on peut ici considérer l'effet de l'ensemble des impuretés comme étant celui d'un cation divalent M^{2+} en substitution sur des sites tantale.

L'équation d'électronneutralité du matériau s'écrit alors

$$n + 2[\text{O}_i^{2'}] + 3[\text{M}_{\text{Ta}}^{3'}] = p + 2[\text{V}_0^{2\bullet}]$$

Deux cas sont à envisager selon que le taux d'impureté en substitution sur des sites tantale dépend ou non de la température.

4.1. Concentration des impuretés en substitution sur des sites tantale indépendante de la température

Dans cette hypothèse, l'approximation de Brouwer [14] conduit au diagramme de concentration et de conductivité représenté sur la Fig. 4. Seul le domaine II correspond aux P_{O_2} intermédiaires faibles, est susceptible de rassembler les conditions d'une conduction ionique ou mixte.

Dans ce domaine de P_{O_2} , la concentration en lacunes y est fixée par le taux d'impuretés: $2[\text{V}_0^{2\bullet}] = 3[\text{M}_{\text{Ta}}^{3'}]$. Les résistances et les énergies d'activation correspondantes sont alors données par les expressions suivantes dans lesquelles g désigne le facteur géométrique de l'échantillon, q la charge protonique, μ_e et μ_i les mobilités des défauts électroniques et ioniques:

$$R_n = gq^{-1} \mu_e^{-1} K_1^{-1/2} [\text{M}_{\text{Ta}}^{3'}]^{1/2} (3/2)^{1/2} \quad (4)$$

$$R_p = gq^{-1} \mu_e^{-1} K_1^{-1} K_1^{-1/2} [\text{M}_{\text{Ta}}^{3'}]^{-1/2} (3/2)^{-1/2} \quad (5)$$

$$R_i = g(3q)^{-1} \mu_i^{-1} [\text{M}_{\text{Ta}}^{3'}]^{-1} \quad (6)$$

dont on déduit les énergies

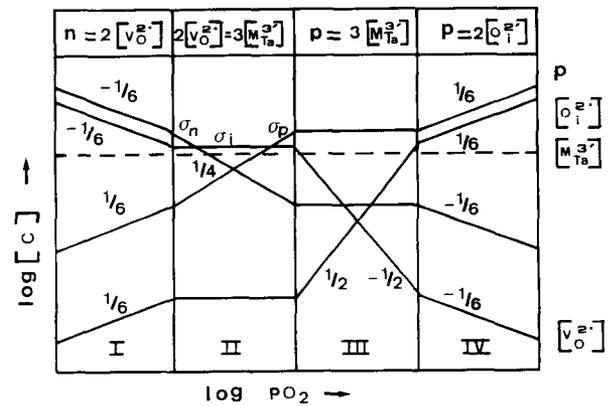


Fig. 4. Diagramme de concentration de défauts et de conductivité dans le cas d'un désordre de Frenkel et une concentration d'impuretés indépendante de la température.

$$E_n = E_{\mu_e} + \frac{1}{2} \Delta H_{K_1} \quad (7)$$

$$E_p = E_{\mu_e} + E_g - \frac{1}{2} \Delta H_{K_1} \quad (8)$$

$$E_i = E_{\mu_i} \quad (9)$$

Dans l'hypothèse où la mobilité est thermiquement activée selon une loi du type $\mu_j = \mu_j^0 \exp(-E_{\mu_j}/kT)$, l'énergie d'activation de la mobilité ionique est d'après l'éqn. (9)

$$E_{\mu_i} = 1,6 \text{ eV} \quad (T > 860 \text{ }^\circ\text{C})$$

D'autre part, en prenant pour E_g la valeur de Birnie, on obtient à l'aide des eqns. (7) et (8)

$$E_{\mu_e} = 0,7 \text{ eV} \quad \Delta H_{K_1} = 4 \text{ eV}$$

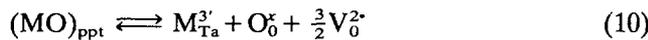
C'est ce modèle qu'a envisagé Kofstad [15], pour interpréter les variations de conductivité électrique du $\beta\text{-Ta}_2\text{O}_5$. Il faut pourtant remarquer que la valeur ($\Delta H_{K_1} = 4 \text{ eV}$) est faible par rapport à celle estimée par Stroud (5,7 eV); de plus, dans ce modèle, la conductivité ionique $\sigma_i = 3q\mu_i[M_{\text{Ta}}^{3+}]$ dépend directement du taux d'impuretés. Or une étude récente de Johannesen et Kofstad [3] a montré que l'addition de cations étrangers de valence inférieure à celle du tantale n'a pas d'effet dopant sur $\beta\text{-Ta}_2\text{O}_5$ mais, au contraire, provoque une diminution de sa conductivité. Leurs expériences les ont amené à formuler l'hypothèse suivante: les cations étrangers présents dans l'oxyde forment une ou plusieurs phases de tantalates de conductivités faibles et dispersées dans la phase $\beta\text{-Ta}_2\text{O}_5$. Ainsi peut être interprétée la diminution de conductivité avec l'augmentation du taux d'impuretés.

4.2. Concentration des impuretés en substitution sur des sites tantale fonction de la température

Il est alors nécessaire de considérer le taux d'impuretés effectivement dissous dans la phase de Ta_2O_5 . A la différence du cas précédent, celui-ci dépend alors de la température [4].

L'effet sur la conductivité de $\beta\text{-Ta}_2\text{O}_5$ des phases étrangères précipitées dans la matrice pourra être négligé puisque la poudre de départ servant à la confection de nos échantillons était nominalement pure et que, par conséquent, ces phases restent en concentration très faible (d'autant plus que la température est élevée).

L'équilibre précipitation-dissolution peut s'écrire



de constante associée $K_d = [\text{V}_0^{2+}]^{3/2} [\text{M}_{\text{Ta}}^{3+}]$

Les expressions des résistances expérimentales s'écrivent dans ces conditions

$$R_n = gq^{-1} \mu_e^{-1} K_1^{-1/2} K_d^{1/5} (3/2)^{1/5} \quad (11)$$

$$R_p = gq^{-1} \mu_e^{-1} K_1^{-1} K_1^{1/2} K_d^{-1/5} (3/2)^{-1/5} \quad (12)$$

$$R_i = g(3q)^{-1} \mu_i^{-1} K_d^{-2/5} (3/2)^{3/5} \quad (13)$$

avec les énergies correspondantes

$$E_n = E_{\mu_e} + \frac{1}{2} \Delta H_{K_1} - \frac{1}{5} \Delta H_{K_d} \quad (14)$$

$$E_p = E_{\mu_e} + E_g - \frac{1}{2} \Delta H_{K_1} + \frac{1}{5} \Delta H_{K_d} \quad (15)$$

$$E_i = E_{\mu_i} + \frac{2}{5} \Delta H_{K_d} \quad (16)$$

Le changement d'énergie d'activation de conduction observé à $T_c = 860 \text{ }^\circ\text{C}$ (Fig. 3) peut alors être interprété de la façon suivante. Pour $T > T_c$ le matériau est dans le régime précipitation-dissolution décrit ci-dessus, tandis que pour $T < T_c$, le régime de dissolution cesse du fait de la saturation des phases ségréguées aux joints de grains et le taux d'impuretés devient fixe et indépendant de la température comme dans le cas décrit au paragraphe 4.1.

Nous ne sommes pas parvenus à détecter de différences significatives sur les énergies d'activation des résistances R_n et R_p entre les deux régimes; en effet, pour des températures inférieures à $1000 \text{ }^\circ\text{C}$, le pentaoxyde de tantale est essentiellement ionique dans le domaine expérimental de P_{O_2} et il devient alors difficile d'estimer les conceptions électroniques avec précision. Par contre, à partir des valeurs expérimentales et en considérant que E_{μ_i} garde la même valeur dans les deux régimes, on trouve

$$E_{\mu_i} = 0,6 \text{ eV} \quad (0,85 \text{ eV})$$

$$\Delta H_{K_d} = 2,5 \text{ eV} \quad (1,54 \text{ eV})$$

$$E_{\mu_e} = 0,7 \text{ eV} \quad (0,10 \text{ eV})$$

$$\Delta H_{K_1} = 5,0 \text{ eV} \quad (5,70 \text{ eV})$$

où les énergies indiquées entre parenthèses sont celles déterminées par McHale et Tuller [4] pour le même modèle.

En combinant les eqns. (11) et (12), on obtient:

$$K_i = g^2 q^{-2} \mu_e^{-2} R_n^{-1} R_p^{-1}$$

De plus, la conductivité électronique σ_e et la conductivité ionique σ_i s'écrivent respectivement dans ce régime de précipitation-dissolution

$$\sigma_e = g(R_n^{-1} P_{\text{O}_2}^{-1/4} + R_p^{-1} P_{\text{O}_2}^{1/4})$$

$$\sigma_i = gR_i^{-1} = 3q\mu_i(3/2)^{-3/5} K_d^{2/5}$$

Les données expérimentales de conductivités, le taux moyen d'impuretés détecté à la microsonde électronique ($[\text{Ma}_{\text{Ta}}^{3+}] \approx 10^{25} \text{ atomes m}^{-3}$), ainsi que les données de la littérature ($\mu_e = 5 \times 10^{-6} \text{ m}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ à $T = 1100 \text{ }^\circ\text{C}$ [2], $E_g = 3,6 \text{ eV}$ [13]) nous ont permis de calculer les constantes d'équilibre et les mobilités suivantes intervenant dans ce modèle:

$$\mu_e \approx 1 \times 10^{-3} \exp(-0,7 \text{ eV}/kT) \quad (\text{m}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1})$$

$$K_i \approx 5 \times 10^{56} \exp(-3,6 \text{ eV}/kT) \text{ (m}^{-6}\text{)}$$

$$K_d \approx 7 \times 10^{73} \exp(-2,5 \text{ eV}/kT) \text{ (m}^{-6}\text{)}$$

$$\mu_i \approx 3 \times 10^{-6} \exp(-0,6 \text{ eV}/kT) \text{ (m}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}\text{)}$$

$$K_1 \approx 7 \times 10^{85} \exp(-5,0 \text{ eV}/kT) \text{ (m}^{-9} \text{ Pa}^{1/2}\text{)}$$

5. Conclusion

La conductivité électrique du pentaoxyde de tantale a été mesurée pour différentes températures dans un large domaine de pressions partielles d'oxygène.

L'utilisation de la spectroscopie d'impédance permettant d'accéder à la conductivité intragranulaire du matériau explique les différences existant entre les résultats présentés ici et ceux obtenus par McHale. En effet, celui-ci a utilisé les résultats de Stroud, lequel a effectué ses mesures de conductivité à fréquence fixe (10^4 Hz); or, des effets d'électrode ou de microstructure peuvent plus ou moins intervenir dans cette gamme de fréquences et ce, en fonction de la température, l'ensemble pouvant fausser les calculs d'énergies d'activation. Par ailleurs, McHale a fait l'approximation d'une mobilité électronique indépendante de la température ce qui pourrait expliquer qu'il trouve un résultat plus faible (0,1 eV au lieu de 0,7 eV) pour E_{μ_e} .

Les résultats obtenus ont été interprétés par un modèle de défauts ponctuels intégrant un désordre de Frenkel anionique ($\text{V}_0^{2-}, \text{O}_i^{2-}$) et un équilibre de préci-

pitiation-dissolution des impuretés dont la constante d'équilibre K_d a été calculée. Celles correspondant aux équilibres de défauts intrinsèques électroniques K_i , extrinsèques ioniques K_1 ainsi que les mobilités des porteurs de charge μ_i et μ_e ont aussi été déterminées.

Références

- 1 P. Kofstad, *J. Electrochem. Soc.*, 109 (1962) 776.
- 2 J. E. Stroud, W. C. Tripp et J. M. Wimmer, *J. Am. Ceram. Soc.*, 57 (1974) 172.
- 3 Ó. Johannesen et P. Kofstad, *J. Less-Common Met.*, 99 (1984) 187.
- 4 A. E. McHale et M. L. Tuller, *J. Am. Ceram. Soc.*, 68 (1985) 646.
- 5 R. S. Roth et J. L. Waring, *Natl. Bur. Stand. (US)*, 74A (4) (1970) 485.
- 6 J. S. Anderson, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1973) 1107.
- 7 R. Bredesen et P. Kofstad, *J. Phys. Chem. Solids*, 49 (10) (1988) 1205.
- 8 E. Schouler, *Thèse*, Grenoble, 1979.
- 9 A. Duquesnoy et F. Marion, *C.R. Acad. Sci. Paris, C* 266 (1963) 2862.
- 10 J. L. Carpentier et J. L. Dellis, *J. Less-Common Met.*, 168 (1991) 295.
- 11 J. L. Dellis, *Thèse*, Amiens, 1989.
- 12 C. Wagner, *Thermodynamics and Kinetics, Proc. 7th Meet. Int. Comm. on Electrochem., Lindau, 1955*, Butterworths, London, 1957, p. 361.
- 13 D. P. Birnie, Evaluations of optical and other parameters of semi conducting BaTiO_2 and Ta_2O_5 liquid interfaces, *Thèse*, M.I.T., 1980.
- 14 G. Brouwer, *Philips Res. Rep.*, 9 (1954) 366.
- 15 P. Kofstad, *Nonstoichiometry, Diffusion and Electrical Conductivity in Binary Metal Oxides*, Wiley, New York, 1972.