

## Propriétés électriques du trioxyde de tungstène a proximité de sa composition stoechiométrique. Influence des conditions thermodynamiques de préparation et phénomènes de trempe

J. P. BONNET, J. F. MARUCCO,\* M. ONILLON, ET  
P. HAGENMULLER

*Laboratoire de Chimie du Solide du CNRS, Université de Bordeaux I, 351, cours de la Libération, 33405, Talence Cedex, et \*Laboratoire des composés non-stoechiométriques, bâtiment 415, Université de Paris-Sud, 91405 Orsay Cedex, France*

Received February 29, 1980; in revised form July 22, 1981

The experimental study of variations in electrical conductivity of  $WO_{3-x}$  vs oxygen partial pressure and temperature shows evidence of interstitial  $W^{6+}$  as being the major defect. Under certain conditions, point defects can order themselves in extended defects. The behavior of electrical conductivity can be interpreted in terms of thermodynamic equilibrium between point defects and extended defects, the latter leading to structural modifications beyond a certain departure from stoichiometry. Moreover,  $WO_{3-x}$  shows evidence of quenching phenomena allowing it to keep electrical features characteristic of high temperatures down to room temperature. These properties may explain discrepancies between previous data.

Le trioxyde de tungstène est un matériau très étudié en raison de ses applications catalytiques (1) et de sa structure présentant, pour un taux de non-stoechiométrie suffisant, des plans de cisaillement (2). Mais ses propriétés électriques font encore l'objet de controverses.

$WO_{3-x}$  présente une structure dérivée de celle de  $ReO_3$ ; monoclinique à l'ambiante, elle devient orthorhombique entre 330 et 740°C puis quadratique au delà (3).

Les données disponibles sur l'énergie d'activation diffèrent sensiblement les unes des autres selon la nature du matériau et ses conditions d'étude.

Ainsi, à l'air, la valeur déterminée par mesure de la conductivité électrique d'échantillons frittés serait supérieure à 1 eV de 400 à 800°C et voisine de 0,4 eV entre l'ambiante et 400°C (4, 5). Sur monocris-

taux, en revanche, l'énergie d'activation au voisinage de l'ambiante serait quasi nulle selon certains auteurs (6-9), très élevée ( $\sim 1,8$  eV) pour d'autres (3).

De tels écarts peuvent paraître surprenants. Il convient de remarquer que les mesures effectuées sur des échantillons polycristallins ont toujours donné lieu à des phénomènes d'hystérésis, ce qui a conduit certains auteurs à conclure que des mécanismes interfaciaux, donc la microstructure, gouvernaient les propriétés électriques (5, 10).

Ces phénomènes pourraient être en fait considérés tout aussi bien comme les manifestations du non équilibre de la phase solide elle-même avec les variables thermodynamiques intensives que sont la température et la pression partielle d'oxygène.

Il faut en effet remarquer que toutes les mesures citées ont été faites à l'air, mais sans que des précautions particulières semblent avoir été prises pour vérifier que les chauffages ou refroidissements étaient suffisamment lents pour que l'oxyde puisse prendre un taux de non stoechiométrie correspondant à son équilibre avec la phase gazeuse.

Cette remarque, et le comportement monotone que certains d'entre nous avaient observé pour la conductivité électrique de  $WO_{3-x}$  à 750°C aux pressions partielles d'oxygène supérieures à  $10^{-3,4}$  atm (11), nous ont conduits à entreprendre l'étude systématique des propriétés électriques d'échantillons frittés de trioxyde de tungstène faiblement réduit en fonction des variables thermodynamiques température et pression partielle d'oxygène.

### Conditions expérimentales

Les mesures ont été effectuées entre la température ambiante et 850°C pour des pressions partielles d'oxygène comprises entre 1 atm et  $10^{-3,65}$  atm, domaine où l'écart  $x$  à la stoechiométrie de  $WO_{3-x}$  ne dépasse pas  $10^{-4}$  (12), comme nous l'ont prouvé des mesures gravimétriques réalisées à l'équilibre.

La conductivité électrique d'échantillons frittés de trioxyde de tungstène a été déterminée par la méthode des quatre pointes alignées suivant une technique déjà décrite (11). L'oxyde utilisé, de granulométrie voisine de 100  $\mu$ , présentait une pureté de 99,93%. Matériau de départ pour la confection des échantillons frittés, il était préalablement chauffé à 750°C sous oxygène pur puis refroidi lentement afin que soit obtenue une composition homogène et proche de la stoechiométrie. Après pastillage, le frittage avait lieu sous oxygène à 800°C, pendant 60 h. Les atmosphères gazeuses utilisées étaient constituées d'air sec ou de mélanges oxygène-argon.

Les valeurs retenues comme correspondant à un équilibre sont les ordonnées des asymptotes horizontales des courbes  $\log_{10} \sigma (\text{ohm}^{-1} \text{cm}^{-1}) = f(\text{temps})$ . Les temps requis varient de 12 h à 1 semaine selon la température.

### Variation isotherme de la conductivité électrique de $WO_{3-x}$ avec la pression partielle d'oxygène

Les isothermes à 550, 650, 750, et 850°C représentant la variation expérimentale de la conductivité électrique avec la pression partielle d'oxygène entre 1 atm et  $10^{-3,65}$  atm sont données au Tableau I et illustrées par la Fig. 1.

L'accroissement de la conductivité électrique à pression partielle d'oxygène décroissante montre que  $WO_{3-x}$  est un semi-conducteur de type  $n$ . Les courbes  $\log_{10} \sigma = f(\log_{10} p_{O_2})$  sont pratiquement linéaires. Les pentes sont égales respectivement à  $-0,211$ ,  $-0,215$ ,  $-0,216$  et  $-0,222$  à 850, 750, 650 et 550°C. Le caractère linéaire sug-

TABLEAU I  
INFLUENCE DE LA TEMPÉRATURE ET DE LA PRESSION PARTIELLE D'OXYGÈNE SUR LE LOGARITHME DE LA CONDUCTIVITÉ ÉLECTRIQUE DE  $WO_{3-x}$  (EXPRIMÉE EN  $\text{ohm}^{-1} \text{cm}^{-1}$ )

$\log_{10} p_{O_2}$ (atm)	Température			
	550°C	650°C	750°C	850°C
0	-2,54	-1,72	-1,09	-0,55
-0,7	-2,38	-1,58	-0,93	
-1,1	-2,30	-1,48		-0,33
-1,3				-0,28
-1,55			-0,77	-0,23
-1,8				-0,17
-2,0	-2,06	-1,31		-0,20
-2,1			-0,69	
-2,4	-1,96	-1,20		-0,13
-2,6				-0,02
-2,8				+0,04
-3,4				+0,16
				+0,13
-3,65				+0,21

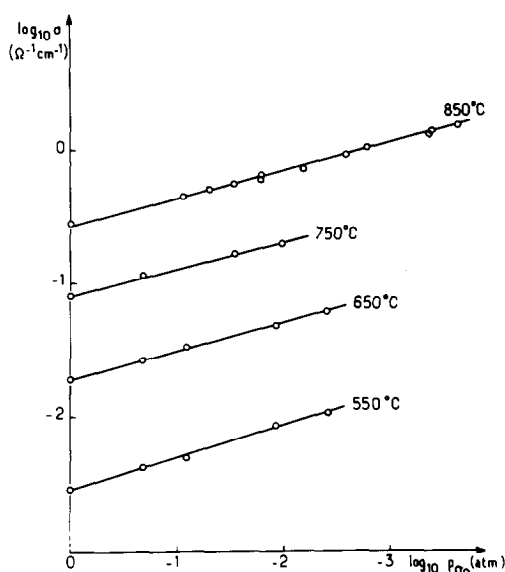
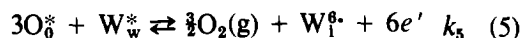
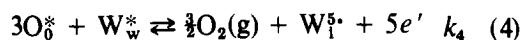
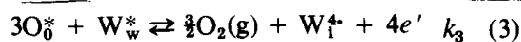
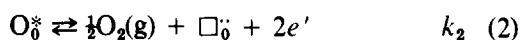
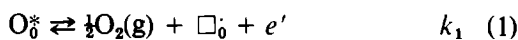


FIG. 1. Variations isothermes de la conductivité électrique de  $\text{WO}_{3-x}$  en fonction de la pression partielle d'oxygène.

gère la prédominance de défauts ponctuels dans le domaine de pressions partielles d'oxygène étudié.

La formation des divers défauts ponctuels isolés qui pourraient être à l'origine de la sous-stoechiométrie peut être décrite à l'aide du formalisme de Kröger et Vink (13)<sup>1</sup> par les réactions suivantes, qui possèdent chacune une constante d'équilibre propre  $k_1$  à température donnée:



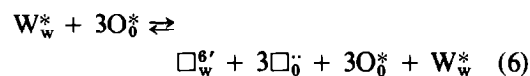
<sup>1</sup> Notations de Kröger et Vink: —les "exposants" \*, ' et ' désignent respectivement une charge effective neutre, positive et négative par rapport au sous-réseau considéré; — $\text{O}_0$  et  $\square_0$  représentent un atome et une lacune d'oxygène dans le sous-réseau oxygéné; — $\text{W}_w$  et  $\text{W}_1$  désignent des atomes de tungstène dans le sous-réseau "normal" du tungstène et en position interstitielle.

Si l'on néglige la conductivité ionique devant la conductivité électronique de type  $n$ , et si l'on considère que cette dernière est proportionnelle à la concentration en électrons  $e'$ , ce qui revient à admettre pour ces derniers une mobilité constante à température donnée, on peut calculer, pour chaque type de défaut, la pente théorique des droites  $\log_{10} \sigma = f(\log_{10} p_{\text{O}_2})$ . Ce calcul suppose évidemment que les concentrations des divers défauts demeurent suffisamment faibles pour qu'il n'y ait pas interaction entre eux. Il doit par ailleurs prendre en compte l'origine, intrinsèque ou extrinsèque, de ces défauts.

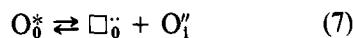
#### Désordre intrinsèque et défauts extrinsèques

Les électrons  $e'$ , les lacunes  $\square_0$  et  $\square_0'$  ainsi que les interstitiels  $\text{W}_1^{4+}$ ,  $\text{W}_1^{5+}$  et  $\text{W}_1^{6+}$  cités précédemment peuvent apparaître grâce aux mécanismes (1) à (5), c'est-à-dire comme réponse à la contrainte extrinsèque que crée une atmosphère capable d'extraire de l'oxygène du trioxyde de tungstène.

Par ailleurs, les mêmes lacunes ou interstitiels peuvent être d'origine intrinsèque, c'est-à-dire résulter du désordre propre à l'oxyde (mécanismes de type Schottky ou Frenkel). Ainsi, par exemple, les lacunes  $\square_0$  peuvent-elles se former selon:



ou:



où (6) se réfère à un désordre de Schottky, (7) à un désordre de Frenkel.

Des réactions analogues pourraient être écrites à propos des autres lacunes ou ions interstitiels.

Lorsque le désordre intrinsèque est prédominant, les variations relatives des concentrations en lacunes  $\square_0$ ,  $\square_0'$  et en interstitiels  $\text{W}_1^{4+}$ ,  $\text{W}_1^{5+}$  et  $\text{W}_1^{6+}$  résultant des

fluctuations de la pression partielle d'oxygène sont faibles. Ces concentrations peuvent donc être considérées comme constantes pour l'établissement de la relation  $[e'] = f(p_{O_2})$ , donc de  $\sigma = f(p_{O_2})$ .

En revanche, lorsque c'est le désordre extrinsèque qui prédomine, les concentrations ci-dessus ne peuvent plus être considérées comme constantes. Les électrons et les défauts apparaissant simultanément, il existe alors, pour chacun des mécanismes (1) à (5), une relation simple qui lie leurs concentrations. Par exemple, pour le mécanisme (4):

$$[W_1^\ddagger] = [e']/5. \quad (8)$$

Cette relation et ses homologues permettent, dans chaque hypothèse, d'accéder à  $\sigma = f(p_{O_2})$  au cas où le désordre extrinsèque prédomine.

Les valeurs ainsi calculées des pentes des droites  $\log_{10} \sigma = f(\log_{10} p_{O_2})$  sont portées au Tableau II. Comparées aux valeurs expérimentales reportées précédemment, qui sont toutes voisines de  $-3/14$ , elles suggèrent, dans le domaine de pressions partielles d'oxygène exploré, la prédominance de tungstènes interstitiels six fois ionisés d'origine essentiellement extrinsèque. Ces ions pourraient être localisés au centre des cubes d'oxygène vacants de la maille type  $ReO_3$  (coordination 8) ou plus probablement au milieu de l'une de leurs faces (coordination 4).

TABLEAU II

PENTES DES DROITES  $\log_{10} \sigma = f(\log_{10} p_{O_2})$  CALCULÉES POUR LES DIVERS TYPES DE DÉFAUTS PONCTUELS ENVISAGEABLES POUR  $WO_{3-x}$  DANS L'HYPOTHÈSE DE DÉSORDRE INTRINSÈQUE OU EXTRINSÈQUE

Types de défauts ponctuels majoritaires	$\square_0$	$\square_1^\ddagger$	$W_1^\ddagger$	$W_2^\ddagger$	$W_3^\ddagger$
Pentes des droites $\log_{10} \sigma = f(\log_{10} p_{O_2})$ (désordre intrinsèque)	$-\frac{1}{2}$	$-\frac{1}{4}$	$-\frac{3}{14}$	$-\frac{3}{7}$	$-\frac{1}{2}$
Pentes des droites $\log_{10} \sigma = f(\log_{10} p_{O_2})$ (désordre extrinsèque)	$-\frac{1}{4}$	$-\frac{1}{4}$	$-\frac{3}{7}$	$-\frac{1}{2}$	$-\frac{3}{7}$

En ce qui concerne les pressions partielles d'oxygène plus faibles, nous avons montré, dans des travaux antérieurs (11, 14), que la variation  $\sigma = f(p_{O_2})$  n'était plus interprétable en termes de défauts ponctuels prédominants.

#### Variations à pression partielle d'oxygène constante de la conductivité électrique de $WO_{3-x}$ avec la température

Les variations expérimentales du logarithme de la conductivité électrique d'échantillons frittés de  $WO_{3-x}$  en fonction de l'inverse de la température absolue, pour diverses pressions partielles d'oxygène, sont représentées aux Tableaux III et IV et aux Figs. 2 et 3. Les valeurs reportées sont celles mesurées une fois l'équilibre atteint.

Pour chaque pression partielle d'oxygène étudiée on observe une température de transition  $T_{tr}$  qui se traduit par un changement de la pente des droites  $\log_{10} \sigma = f(1/T)$ , donc de l'énergie d'activation. Les diverses températures de transition et les énergies d'activation relatives aux domaines de température qui les encadrent sont portées au Tableau V.

Les énergies d'activation correspondant aux températures supérieures et inférieures à celle de la transition sont indépendantes de la pression partielle d'oxygène. Elles ont respectivement les valeurs:

$$E_{h.t.} = 1,185 \pm 0,06 \text{ eV}$$

et

$$E_{b.t.} = 0,60 \pm 0,05 \text{ eV.}$$

En revanche la température de transition  $T_{tr}$  s'élève quand la pression partielle d'oxygène diminue, donc quand l'écart à la stoechiométrie croît. Elle obéit approximativement à une loi du type:

$$\frac{1000}{T_{tr}} \propto 0,061 \log_{10} p_{O_2} \text{ (atm)}. \quad (9)$$

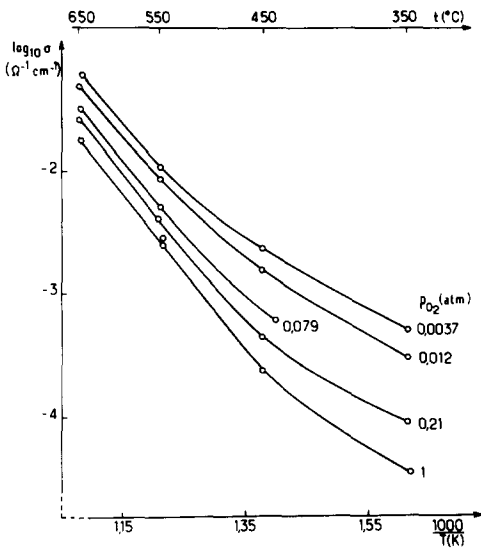


FIG. 2. Influence à l'équilibre de la température sur la conductivité électrique d'échantillons frittés de  $WO_{3-x}$  pour diverses pressions partielles d'oxygène.

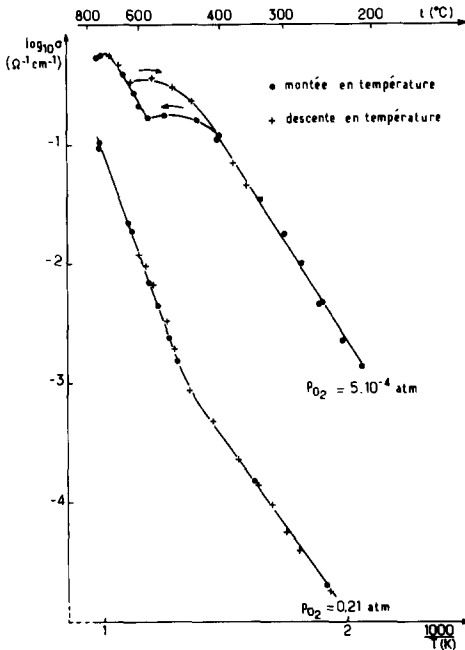


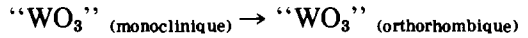
FIG. 3. Influence à l'équilibre de la température sur la conductivité électrique d'échantillons frittés de  $WO_{3-x}$ .

TABLEAU III

INFLUENCE DE LA PRESSION PARTIELLE D'OXYGÈNE ET DE LA TEMPÉRATURE SUR LA CONDUCTIVITÉ ÉLECTRIQUE DE  $WO_{3-x}$  EXPRIMÉE SOUS LA FORME  $\log_{10}\sigma$  ( $ohm^{-1} cm^{-1}$ ) (RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX)

Température (°C)	$p_{O_2}$ (atm)				
	1	0,21	0,079	0,012	0,0037
350	-4,46	-4,04		-3,52	-3,30
440			-3,21		
450	-3,62	-3,36		-2,81	-2,62
550	-2,58	-2,38	-2,30	-2,06	-1,95
650	-1,72	-1,58	-1,48	-1,30	-1,20

A la transition observée peut éventuellement être associée la transformation:



généralement annoncée à 330°C (3), observée toutefois à 467°C par Salje et Wiswanathan (9). En tout état de cause, cette transition révèle un changement de nature du défaut dominant; en effet la pente de la droite:

$$\log_{10} \sigma = f(p_{O_2})$$

observée à 350°C n'est plus de -0,22 comme à haute température mais voisine de -0,49.

Sous une pression partielle d'oxygène de  $5 \times 10^{-4}$  atm la transition s'accompagne d'un phénomène d'hystérésis qui rend moins précise la mesure de la température de transition (Fig. 3). L'hystérésis pourrait résulter d'une inhomogénéité de répartition de défauts d'autant plus sensible que l'écart à la stoechiométrie serait plus important.

**Influence de la vitesse de refroidissement sur les propriétés électriques de  $WO_{3-x}$ : Etude hors équilibre**

Au cours des mesures destinées à obtenir un état d'équilibre nous avons constaté que, pour des vitesses de refroidissement rapides, pouvaient apparaître des phénomènes de trempe: la conductivité électrique

TABLEAU IV  
INFLUENCE DE LA PRESSION PARTIELLE D'OXYGÈNE  
ET DE LA TEMPÉRATURE SUR LE LOGARITHME DE LA  
CONDUCTIVITÉ ÉLECTRIQUE DE  $WO_{3-x}$  (EXPRIMÉE  
EN  $\text{ohm}^{-1} \text{cm}^{-1}$ )

$p_{O_2} = 0,21 \text{ atm}$		$p_{O_2} = 5 \times 10^{-4} \text{ atm}$	
Temp. (°C)	$-\log_{10}\sigma$ ( $\text{ohm}^{-1} \text{cm}^{-1}$ )	Temp. (°C)	$-\log_{10}\sigma$ ( $\text{ohm}^{-1} \text{cm}^{-1}$ )
253	4,69	212	2,87
345	3,82	230	2,65
495	2,82	254	2,33
514	2,63	260	2,34
547	2,34	275	2,00
565	2,16	300	1,75
628	1,66	333	1,46
745	0,97	404	0,93
603	1,92	405	0,98
577	2,01	448	0,80
562	2,16	527	0,76
519	2,48	570	0,78
498	2,72	600	0,67
465	3,07	619	0,58
417	3,32	709	0,26
372	3,64	754	0,28
341	3,86	672	0,35
319	4,02	624	0,48
296	4,25	563	0,44
244	4,75	510	0,52
		465	0,63
		380	1,16
		356	1,34

à l'ambiante dépend alors de l'histoire du matériau.

Nous avons donc entrepris une étude systématique de l'influence de la vitesse de refroidissement sur la conductivité électrique finale pour des échantillons préalablement portés à l'équilibre à 750°C sous diverses pressions partielles d'oxygène.

Dans une première série de mesures nous avons étudié l'influence de la vitesse de refroidissement sous faible pression partielle d'oxygène ( $5 \times 10^{-4} \text{ atm}$ ).

Les résultats sont portés au Tableau VI et illustrés par la Fig. 4. Au début du refroidissement, la conductivité électrique diminue avec la température comme lors de l'étude à l'équilibre. Au-dessous d'une certaine température  $T_{qu}$  le phénomène de trempe apparaît: la conductivité électrique demeure pratiquement constante. Comme on pouvait s'y attendre, cette température  $T_{qu}$  diminue avec la vitesse de refroidissement.

Une autre série de mesures avait pour objet d'étudier l'influence sur le phénomène de la pression partielle d'oxygène. Des échantillons amenés à l'équilibre à 750°C sous diverses pressions partielles d'oxygène ont été refroidis à une vitesse identique de 200°C/h au sein même de l'atmosphère qui avait servi à les préparer.

TABLEAU V  
VARIATION DES ÉNERGIES D'ACTIVATION ( $\sigma = \sigma_0 \exp(-E/kT)$ ) ET DES TEMPÉRATURES DE TRANSITION  $T_{tr}$   
AVEC LA PRESSION PARTIELLE D'OXYGÈNE D'ÉTUDE

$p_{O_2}$ (atm)	$\log_{10} p_{O_2}$ (atm)	$E_{h.t.}$ (eV)		$10^3/T_{tr}$ (K <sup>-1</sup> )	Température de transition $T_{tr}$ (°C)
		haute température	basse température		
1	0	1,24		1,41 <sup>a</sup>	435 <sup>a</sup>
0,21	-0,68	1,22	0,56	1,36	460
0,21	-0,68	1,13	0,58	1,35	465
0,079	-1,10	1,23		1,32 <sup>a</sup>	485 <sup>a</sup>
0,012	-1,92	1,17	0,58	1,29	500
0,0037	-2,43	1,20	0,64	1,26	520
0,0005	-3,30		0,64	$1,10 \leq 1000/T_{tr} \leq 1,45$	$635 \geq T_{tr} \geq 415$

<sup>a</sup> Valeurs extrapolées.

TABLEAU VI  
 INFLUENCE DE LA VITESSE DE REFOUILLISSEMENT SUR LA CONDUCTIVITÉ ÉLECTRIQUE D'ÉCHANTILLONS  
 FRITTES DE  $WO_{3-x}$  APRÈS ÉTABLISSEMENT DE L'ÉQUILIBRE À 750°C SOUS UNE PRESSION PARTIELLE  
 D'OXYGÈNE DE  $5 \times 10^{-4}$  atm

5°C/h		10°C/h		200°C/h		300°C/h	
Temp. (°C)	$-\log_{10}\sigma$ ( $\text{ohm}^{-1} \text{cm}^{-1}$ )	Temp. (°C)	$-\log_{10}\sigma$ ( $\text{ohm}^{-1} \text{cm}^{-1}$ )	Temp. (°C)	$-\log_{10}\sigma$ ( $\text{ohm}^{-1} \text{cm}^{-1}$ )	Temp. (°C)	$-\log_{10}\sigma$ ( $\text{ohm}^{-1} \text{cm}^{-1}$ )
750	0,28	754	0,28	752	0,28	750	0,28
600	0,67	624	0,48	672	0,35	652	0,14
405	0,98	510	0,52	636	0,26	627	0,04
333	1,46	380	1,16	612	0,24	589	-0,08
250	2,33	356	1,34	567	0,24	553	-0,15
212	2,87	312	1,52	490	0,24	520	-0,16
177	3,24	245	1,78	451	0,23	484	-0,18
171	3,22			417	0,22	441	-0,20
165	3,19			355	0,02		
151	3,17			315	-0,01		
133	3,16			279	-0,01		
110	3,16			248	0,00		
				222	0,04		
				199	0,08		
				171	0,14		
				147	0,16		
				125	0,20		
				97	0,23		
				71	0,24		
				36	0,28		
				22	0,28		

Les résultats obtenus sont portés au Tableau VII et illustrés par la Fig. 5:

—la conductivité électrique mesurée à basse température dépend bien de

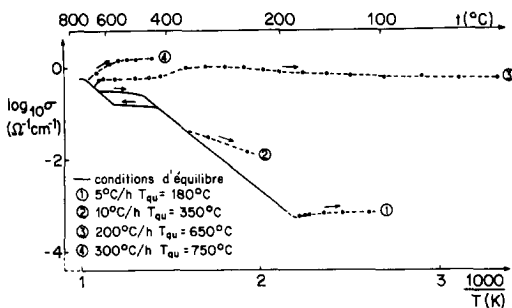


FIG. 4. Variation avec la température de la conductivité électrique de  $WO_{3-x}$  à  $p_{O_2} = 5 \times 10^{-4}$  atm à l'équilibre et "hors équilibre". Les vitesses de refroidissement et les températures de tremp  $T_{qu}$  sont précisées dans chaque cas.

l'atmosphère de traitement; elle est d'autant plus élevée que la pression partielle d'oxygène est plus faible.

—les vitesses de traitement permettant la tremp doivent être d'autant plus grandes que la pression partielle d'oxygène est plus

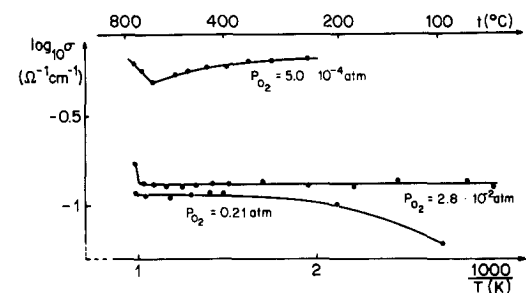


FIG. 5. Variation de la conductivité électrique de  $WO_{3-x}$  avec la température. Cas d'échantillons refroidis à 200°C/h sous diverses  $p_{O_2}$ .

TABLEAU VII

INFLUENCE DE LA TEMPÉRATURE SUR LA CONDUCTIVITÉ ÉLECTRIQUE DE  $WO_{3-x}$  REFROIDI À 200°C/h SOUS DIVERSES PRESSIONS PARTIELLES D'OXYGÈNE

0,21 × atm		2,8 × 10 <sup>-2</sup> atm		5,0 × 10 <sup>-4</sup> atm	
Temp. (°C)	-log σ (ohm <sup>-1</sup> cm <sup>-1</sup> )	Temp. (°C)	-log σ (ohm <sup>-1</sup> cm <sup>-1</sup> )	Temp. (°C)	-log σ (ohm <sup>-1</sup> cm <sup>-1</sup> )
747	0,93	745	0,77	745	0,22
688	0,95	697	0,87	702	0,25
574	0,96	644	0,88	652	0,31
496	0,94	589	0,89	553	0,27
441	0,92	527	0,90	508	0,25
407	0,93	479	0,89	446	0,23
201	1,00	431	0,88	394	0,23
97	1,22	389	0,88	344	0,20
		315	0,87	298	0,20
		237	0,89	239	0,18
		179	0,90		
		135	0,87		
		79	0,87		
		62	0,90		

élevée. Ainsi, sous 0,21 atm, une vitesse de refroidissement de 200°C/h ne permet plus de conserver à l'ambiante la conductivité électrique obtenue à 750°C. Sous 1 atm d'oxygène une vitesse de refroidissement de 500°C/h est nécessaire pour réaliser la trempe.

En bref, l'efficacité de la trempe en vue d'obtenir une conductivité électrique élevée est favorisée:

—par une vitesse de refroidissement rapide, ce qui paraît logique

—par une diminution de la pression partielle d'oxygène de traitement, donc par l'accroissement de la concentration en défauts ponctuels dans les conditions d'équilibre à haute température.

### Discussion

A 750°C, dans le domaine de pressions partielles d'oxygène étudié, le défaut prédominant est le tungstène interstitiel sous forme  $W_i^{\delta}$ . A sa formation est évidemment associée l'apparition de  $6e'$  qui peuvent se localiser sur des tungstènes du réseau et

conduire à la création d'ions  $W^{5+}$ , suivant la réaction:



Ceux-ci ont d'ailleurs déjà été mis en évidence dans le cas de poudres (15) et de monocristaux (16, 17) réduits. Les propriétés électriques à l'ambiante obtenues par trempe résultent vraisemblablement du figement du taux et de la nature des défauts ponctuels dans leur état à haute température. L'influence, devenue négligeable, de cette dernière variable sur la conductivité électrique indique que les porteurs associés à la formation des défauts  $W_i^{\delta}$  ont une mobilité élevée et pratiquement indépendante de la température. Ce résultat est cohérent avec le modèle de polarons  $W^{5+}$  pratiquement libres proposé par Shirmer et Salje (17) pour expliquer les mécanismes de conduction observés sur les cristaux à basse température.

La différence considérable de comportement électrique observée entre les échantillons trempés et ceux refroidis dans des conditions d'équilibre est probablement due à



l'apparition progressive d'un ordre qui aurait des conséquences sur la concentration en porteurs mobiles. Un échantillon de  $WO_{3-x}$  traité à l'air comporte à  $100^\circ\text{C}$  une conductivité électrique de  $6 \times 10^{-2} \text{ ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$  s'il est trempé et de  $10^{-7} \text{ ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$  s'il est refroidi dans les conditions d'équilibre, soit  $10^6$  fois moins environ. Compte tenu de l'influence négligeable de la température sur la mobilité des porteurs associés à la formation de  $W_i^6$ , on peut penser que cet écart correspond à une diminution de concentration dans un rapport équivalent, diminution que l'oxydation résultant du refroidissement à l'équilibre, à pression partielle d'oxygène constante, ne permet malheureusement pas de justifier.

On peut en revanche imaginer un équilibre entre défauts ponctuels et défauts ordonnés, possédant une constante liée à la température. L'établissement de l'ordre serait alors bien entendu favorisé par l'abaissement de température. Une telle hypothèse trouve sa confirmation dans la diminution avec la température du domaine de pression partielle d'oxygène où prédominent les défauts ponctuels: compris entre 1 atm et  $10^{-4}$  atm à  $850^\circ\text{C}$ , celui-ci se restreint de 1 atm à  $10^{-3,4}$  atm à  $750^\circ\text{C}$  (14).

Le phénomène observé par refroidissement lent résulterait de la formation progressive de défauts ordonnés et de la diminution rapide de la concentration en défauts ponctuels isolés qui en serait la conséquence. En effet si l'on admet la possibilité pour ces défauts ordonnés de piéger des électrons, il apparaît que leur apparition entraîne une diminution de la concentration en  $W^{5+}$  c'est-à-dire en porteurs mobiles.

Par rapport aux modèles précédents, essentiellement structuraux (18-20), cette interprétation introduit la notion d'équilibre thermodynamique entre défauts ponctuels et défauts ordonnés. Elle permet de rendre compte des rôles respectifs de l'accroissement du nombre total des défauts (donc du taux de non-stoechiométrie)

et de la répartition de ceux-ci, à taux constant de non-stoechiométrie.

### Résumé et conclusions

La mesure des variations de conductivité électrique de  $WO_{3-x}$  avec la pression partielle d'oxygène et la température a révélé l'existence d'un domaine où le tungstène interstitiel six fois ionisé constitue le défaut majoritaire.

Sous pression partielle d'oxygène constante, l'énergie d'activation subit un changement à une température  $T_{tr}$  qui dépend de la valeur de cette pression partielle.

L'étude d'échantillons refroidis plus ou moins rapidement a mis en évidence, d'autre part, des phénomènes de trempé qui permettent de conserver à l'ambiante des conductivités électriques proches de celles observées à l'équilibre à plus haute température. Au cours des refroidissements lents, les défauts ponctuels prédominant à haute température ont tendance à s'ordonner progressivement. On peut rendre compte de cette tendance en introduisant la notion d'équilibre thermodynamique entre les défauts ponctuels et les défauts ordonnés répartis dans la maille.

L'hypothèse du piégeage des électrons dans les défauts ordonnés rendrait compte des divers comportements observés pour la conductivité électrique.

L'ensemble des résultats montre qu'en dehors de précautions très particulières d'élaboration, l'oxyde  $WO_{3-x}$  obtenu à l'ambiante à l'état pulvérulent est un matériau hors équilibre dont les propriétés de conductivité électrique dépendent largement de l'histoire de l'échantillon.

L'étude qui vient d'être présentée montre qu'au-dessus de  $400^\circ\text{C}$ , le comportement électrique d'échantillons polycristallins de  $WO_{3-x}$  refroidis rapidement est très voisin de celui observé pour les monocristaux. Ce résultat pourrait indiquer que ces

derniers seraient en fait hors équilibre, ce qui ne saurait surprendre étant donné leur faible surface spécifique, qui conditionne les échanges avec la phase gazeuse. Une autre interprétation serait de considérer que la nature poly ou monocristalline du matériau influence les divers équilibres physico-chimiques y intervenant, notamment ceux entre les défauts en surface et au sein des cristaux.

### Références

1. M. SCHIAVELLO, F. PEPE, M. CANNIZZARO, S. DE ROSSI, ET R. J. D. TILLEY, *Z. Phys. Chem. N.F.* **106**, 45 (1977).
2. S. IJIMA, *J. Solid State Chem.* **14**, 52 (1975).
3. R. LE BIHAN ET C. VACHERAND, *Croissance Composés, Minér. Monocrist.*, **2**, 147-157 (1969).
4. Z. HANAFI ET M. A. KHILLA, *Z. Phys. Chem. N.F.* **82**, 209 (1972).
5. J. DEREN ET E. POLACZKOWA, *Bull. Acad. Pol. Sci.* **12**(3) 189 (1964).
6. G. HOPPMANN ET E. SALJE, *Phy. Status Solidi A* **37**, 187 (1976).
7. S. K. DEB, *Phys. Rev. B* **16**(3), 1020 (1977).
8. J. M. BERAK ET M. J. SIENKO, *J. Solid State Chem.* **2**, 109 (1970).
9. E. SALJE ET K. VISWANATHAN, *Acta Crystallogr. Sect. A* **31**, 356 (1975).
10. S. SAWADA ET G. C. DANIELSON, *Phys. Rev.* **113**(3), 803 (1959).
11. J. P. BONNET, E. MARQUESTAUT, ET M. ONILLON, *Mater. Res. Bull.* **12**, 361 (1977).
12. J. F. MARUCCO, Communication personnelle.
13. F. A. KRÖGER ET H. J. VINK, "Solid State Physics," p. 307. Academic Press, New York, (1966).
14. J. P. BONNET, J. C. GRENIER, M. ONILLON, ET M. POUCHARD, *Ann. Chim. Sci. Mater.* **4**(6/7), 493 (1979).
15. B. A. DE ANGELIS ET M. SCHIAVELLO, *J. Solid State Chem.* **21**, 67 (1977).
16. E. SALJE, A. F. CARLEY, ET M. W. ROBETS, *J. Solid State Chem.* **29**, 237 (1979).
17. O. F. SCHIRMER ET E. SALJE, *Solid State Commun.* **33**, 333 (1980).
18. S. ANDERSSON ET A. D. WADSLEY, *Nature* **211**, 581 (1966).
19. J. S. ANDERSON ET B. G. HYDE, *J. Phys. Chem. Solids* **28**, 1393 (1967).
20. J. VAN LANDUYT ET S. AMELINCKX, *J. Solid State Chem.* **6**, 222 (1973).