

Films minces de Co_3O_4 et NiCo_2O_4 obtenus par nébulisation réactive (spray) pour l'électrocatalyse.

I. Préparation et analyses physiques

M. HAMDANI, J. F. KOENIG, P. CHARTIER*

Laboratoire d'Electrochimie et de Chimie-Physique du Corps Solide, U.A. au C.N.R.S. N° 405, Université Louis Pasteur, 4, rue Blaise Pascal, 67000 Strasbourg, France

Received 9 September 1987; revised 19 January 1988

On prépare des films minces ($< 0,5 \mu\text{m}$) par nébulisation réactive (spray) de Co_3O_4 et NiCo_2O_4 sur verre isolant et sur sous-couche d'oxyde de cadmium conducteur. On étudie l'influence du gaz vecteur sur la morphologie, la conductivité et la composition cationique des films.

Thin Co_3O_4 and NiCo_2O_4 films ($< 0.5 \mu\text{m}$) were prepared by reactive spraying on non-conductive glass and on a conductive cadmium oxide substrate. The influence of the vector gas on the morphology, the conductivity and the cationic composition of the films was investigated.

1. Introduction

Nous avons, dans des travaux précédents, préparé des couches minces homogènes d'oxydes simples de cadmium [1], CdO, et de zinc [2] ZnO, par pulvérisation réactive. Cette technique est étendue ici à la préparation des oxydes à valences mixtes Co_3O_4 et NiCo_2O_4 . Ces oxydes sont des électrocatalyseurs de la réduction électrochimique de l'oxygène [3-9] de l'oxydation alcaline de l'eau [4, 7], ou encore du dégagement du chlore [7].

Leur mise en oeuvre sous forme de couches minces permet de réaliser une économie de matière et d'atteindre ainsi une meilleure rentabilité. Elle permet également de mieux contrôler les paramètres texturaux des matériaux, contrairement aux produits obtenus sous forme pulvérulente, et par conséquent elle procure une meilleure reproductibilité des résultats.

L'utilisation d'une sous-couche conductrice (métallique ou autre), permet d'améliorer la conductivité d'électrode pour l'exploitation de leurs propriétés électrochimiques et électrocatalytiques. La même étude avec des produits utilisés sous forme de poudre nécessite de les incorporer dans des matrices conductrices (pâtes de carbone) qui sont elles mêmes actives vis-à-vis des réactions étudiées.

Garavaglia *et al.* [8] ont montré l'influence des conditions opératoires sur la composition et la morphologie des couches de $2 \mu\text{m}$ d'épaisseurs de Co_3O_4 . Ces couches sont obtenues sur supports en quartz ou en titane, soit par pulvérisation réactive d'une solution aqueuse de nitrate de cobalt, soit par passage d'un pinceau (brushing) enduit d'une solution de nitrate de cobalt dans l'isopropanol, suivi d'un traitement thermique. Les films de Co_3O_4 préparés sur Ti par spray à partir d'une solution aqueuse de nitrate de cobalt sont faiblement adhérents et plus ou moins

craquelés, en fonction de la température de préparation. Ce dernier point a été également observé par Iwakura *et al.* [9]. A notre connaissance, NiCo_2O_4 n'a pas fait l'objet d'une étude similaire.

Dans cet article, nous décrivons le mode de préparation des films minces de Co_3O_4 et NiCo_2O_4 en mettant l'accent sur les propriétés physiques induites par la substitution d'un cobalt par un nickel dans Co_3O_4 , pour obtenir la cobaltite de nickel NiCo_2O_4 . Le comportement en voltampérométrie cyclique fera l'objet de l'articles suivants.

2. Préparation des films Co_3O_4 et NiCo_2O_4 par nébulisation réactive (spray)

La nébulisation réactive [10] consiste à former un brouillard d'une solution de réactifs, et à le projeter sur un substrat porté à une température permettant d'obtenir les réactions chimiques désirées. Le processus est en fait complexe. Les dépôts pourraient se faire suivant les séquences suivantes [11]: (i) le solvant s'évapore sur le substrat et le composé se forme à partir du produit déshydraté; (ii) le solvant s'évapore avant de toucher le substrat et le produit se forme après contact avec le substrat; (iii) le solvant s'évapore en même temps que le réactif se sublime; (iv) la réaction chimique se fait en phase vapeur autrement dit avant l'élimination du solvant.

Les solutions réactives sont des solutions aqueuses de nitrates de nickel ($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$, $6\text{H}_2\text{O}$ Merck 6721) et de cobalt ($\text{Co}(\text{NO}_3)_2$, H_2O Merck 2536) ou leurs mélanges; les substrats sont en verre. Les sous produits de la réaction de décomposition des nitrates (O_2 , oxydes de l'azote) ont l'avantage de s'éliminer facilement sous forme de gaz. Le montage de nébulisation réactive utilisé a été décrit ailleurs [1, 2]. Il comporte un banc chauffant dont on régule la

* A qui la correspondance doit être adressée.

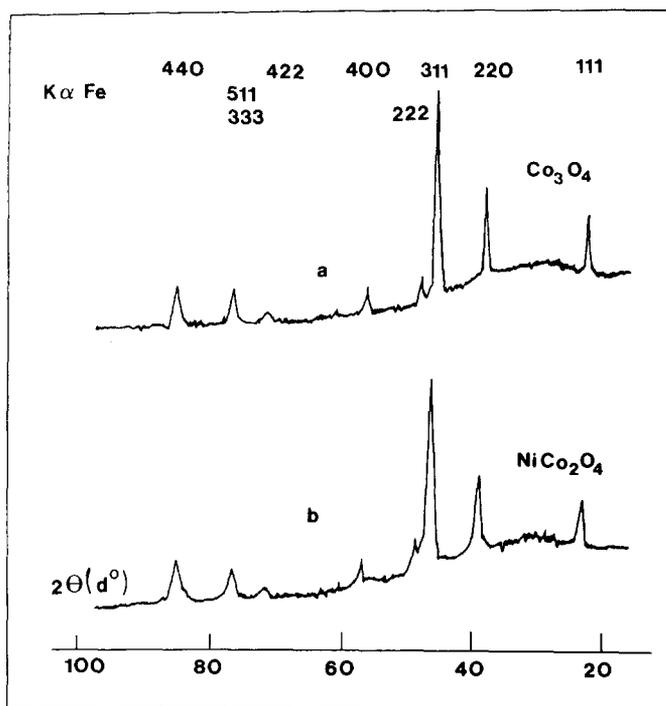


Fig. 1. Diffractogrammes X de couches minces Co_3O_4 et NiCo_2O_4 obtenues par nébulisation réactive sur substrats en verre à 400°C (rayonnement K de Fe).

température et un générateur d'aérosol type Varian. La température du blanc est réglée grâce à un thermocouple Pt, Pt/Rh sous gaine métallique placé à 3 mm sous la surface de la platine en son centre.

Le nébulisateur produit une cône de brouillard à travers l'orifice d'une cloche en verre, posée autour du four. Cette cloche permet de préserver l'atmosphère du gaz vecteur autour de l'échantillon. Elle permet également d'éviter les perturbations de la trajectoire du brouillard par la hotte, sous laquelle le banc est placé. Le nébulisateur est placé à une hauteur de 20 cm au dessus du four avec une inclinaison de $50\text{--}60^\circ$ par rapport à la verticale. Cette conformation du nébulisateur permet l'échantillonnage des gouttelettes arrivant sur le substrat suivant leur taille et leur énergie cinétique. Elle évite également la chute sur le substrat de grosses gouttes dues à la condensation sur les bords de la buse.

Les concentrations des solutions de nitrates sont: 0.17 mol l^{-1} pour la préparation de Co_3O_4 , 0.1 mol l^{-1} en cobalt et 0.05 mol l^{-1} en nickel pour la préparation de NiCo_2O_4 . Pour éviter la précipitation des hydroxydes les solutions sont acidifiées en leur ajoutant 1 ml d'acide nitrique concentré par litre de solution de nitrate.

Les substrats sont en verre de dimension $1\text{ cm} \times 2,6\text{ cm}$ sur $0,1\text{ cm}$ d'épaisseur, découpés dans des lames porte objets pour microscope. Les supports en verre sont dégraissés avec de l'alcool éthylique, par ultrason et séchés avec du papier Joseph. La masse des dépôts est déduite par différence entre la masse du substrat à vide et la masse après les dépôts. Les gaz vecteurs utilisés sont Ar, O_2 , air. La pression du gaz vecteur est réglée à 2 atm, ce qui correspond à un débit de $4\text{ cm}^3\text{ min}^{-1}$. Le four est réglé à 480°C , la température du substrat est environ 400°C , au cours de la nébulisation, selon

les conditions opératoires établies dans le précédent travail cité [1].

Le protocole suivant est utilisé pour obtenir des conditions de reproductibilité satisfaisante: (i) le substrat est placé au centre de la platine pendant environ 5 mn, sous pulvérisation d'eau distillée de façon à stabiliser sa température, puis on remplace l'eau distillée par la solution réactive; (ii) lorsque 30 ml de réactif ont été pulvérisés, on pulvérise à nouveau de l'eau distillée pendant 15 min; (iii) on retire et on laisse refroidir à l'air. Cette procédure permet d'obtenir des films homogènes, qui adhèrent parfaitement aux substrats. Les épaisseurs des dépôts oxydes obtenus dans ces conditions sont comprises entre 2 et $4\text{ }\mu\text{m}$. On peut préparer sans difficultés particulières des multicouches.

3. Propriétés physiques des films Co_3O_4 et NiCo_2O_4

3.1. Analyses radiocristallographiques

La mesure des paramètres cristallins a été faite à l'aide d'un diffractomètre enregistreur Philips P.W. 1011, avec une anticathode de Fe ou de Co. Les diffractogrammes de Co_3O_4 et NiCo_2O_4 préparés avec l'argon comme gaz vecteur sont présentés Fig. 1a et b. Toutes les raies s'indexent dans le système cubique faces centrées de type spinelle. La raie 311 a la plus grande intensité pour les deux oxydes. Les oxydes préparés sont cristallographiquement purs, aucune phase parasite n'étant décelable. Les paramètres de mailles sont donnés dans le Tableau 1 en fonction de l'atmosphère de préparation.

Le paramètre de maille augmente dans l'ordre: air, O_2 puis Ar pour NiCo_2O_4 et, dans une moindre mesure, pour Co_3O_4 . Ceci s'explique par la grande stabilité de Co_3O_4 par rapport à NiCo_2O_4 , dans ces

Tableau 1.

Gaz vecteur	Co_3O_4	NiCo_2O_4
Air	8.080 Å	8.112 Å
O_2	8.081 Å	8.116 Å
Ar	8.082 Å	8.122 Å

conditions de préparation. La table ASTM 9-418 pour Co_3O_4 donne $a = 8,084 \text{ \AA}$ et la table ASTM 2-1074 pour NiCo_2O_4 donne $a = 8,128 \text{ \AA}$.

3.2. Conductivité électrique

Nous avons mesuré la conductivité électrique des films par différentes techniques: méthode directe [12], qui consiste en la mesure de la résistance du dépôt avec un ohmmètre après réalisation de deux contacts, méthode des quatre pointes [13, 14], et méthode de van der Pauw [15-17].

Les contacts électriques entre les films d'oxydes et les collecteurs en cuivre ont été réalisés à l'aide d'une laque d'argent (Démétron 200) et enrobés de colle époxyde (Araldite). Pour les mesures de conductivités en fonction de la température, on a utilisé la laque Démétron 100 et recuit à 500°C . Pour la méthode de van der Pauw, quatre contacts formant un quadrilatère ABCD doivent être réalisés sur le produit. Pour améliorer ces contacts, nous avons déposé une fine couche de cuivre en 4 points, sur lesquels une goutte de laque d'argent fera les contacts avec des fils en cuivre. La tenue mécanique est également assurée avec de l'Araldite.

La mesure de résistance par la méthode directe a été réalisée à température ambiante avec un ohmmètre Keithley 177. En fonction de la température, cette mesure est faite en mode galvanostatique d'une façon continue, grâce à un enregistreur doubles entrées qui permet également la lecture de la température, à l'aide

Tableau 2. Conductivités expérimentales de Co_3O_4 et NiCo_2O_4

Produits	σ (ce travail) ($\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$)	σ (littérature) ($\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$)
Co_3O_4	1.5 ± 1	$(0.01-2) \times 10^{-2}$ [18, 19]
NiCo_2O_4	$(2 \pm 1) \times 10^2$	$(0.1-6) \times 10^{-1}$ [18, 20]

d'un thermocouple Pt, Pt/Rh placé à 2 mm de l'échantillon. Le film d'oxyde est placé au centre d'un four dont la température est programmée en montée par paliers de 25 min. Les mesures sont faites sous air. La conductivité de ces échantillons est déduite de la résistance connaissant les dimensions du film. La mesure de conductivité par la méthode des quatre pointes a été réalisée avec un dispositif Jandel, une source de courant (Keithley 227), un voltmètre et un milliampèremètre.

La méthode de van der Pauw [15, 17] permet de mesurer la conductivité d'un échantillon de forme quelconque. La source de courant (Keithley 227) a été utilisée pour imposer un courant entre deux points de l'oxyde, on mesure la tension entre les deux autres. Ensuite la même opération est répétée, en intervertissant suivant une diagonale du quadrilatère le courant et la tension.

Les conductivités électriques mesurées par les trois techniques sont identiques aux erreurs expérimentales près. L'erreur de mesure sur une électrode donnée est de l'ordre de quelques pourcents. La dispersion des résultats obtenus sur diverses électrodes est indiquée au Tableau 2, ainsi que les valeurs de la littérature. La conductivité n'est pas influencée par la nature du gaz vecteur.

On voit que Co_3O_4 et NiCo_2O_4 obtenus sous forme de films minces par nébulisation réactive sur substrats de verre sont de 1-4 ordres de grandeurs plus conducteurs, en comparaison des valeurs de la littérature relatives aux poudres et céramiques de ces matériaux.

Shub *et al.* [21] ont trouvé $\sigma = 0,01 \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ pour

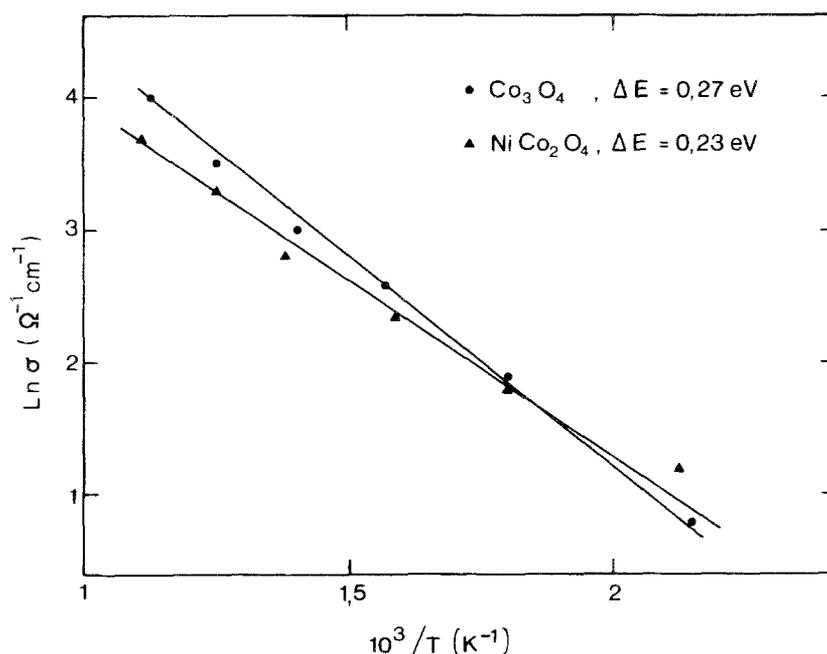


Fig. 2. Conductivité en fonction de l'inverse de la température.

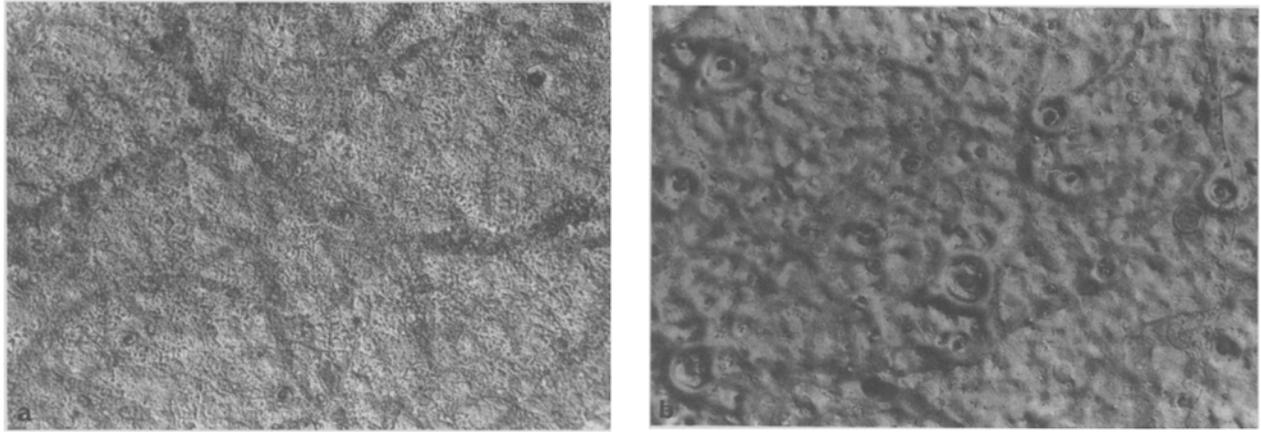


Fig. 3. Photographies au microscope optique de la surface de la couche mince Co_3O_4 . (a) Argon gaz vecteur; (b) air gaz vecteur.

les films de Co_3O_4 de 5–6 μm d'épaisseur préparés par décomposition thermique d'une solution aqueuse de nitrate de cobalt sur un support en titane à 350°C. Voloshin et Kramarenko [22], quant à eux, ont trouvé $\sigma > 1 \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ pour Co_3O_4 dont 10% du cobalt est substitué par Li, mais ni la méthode de préparation ni la forme de l'oxyde n'ont été précisées.

Par ailleurs, les conductivités $\sigma = f(T)$ pour Co_3O_4 et NiCo_2O_4 , augmentent avec la température (Fig. 2). Les conductivités de ces oxydes sont caractéristiques de semiconducteurs. Les énergies d'activation mesurées sont 0.27 et 0.23 eV, respectivement, pour Co_3O_4 et NiCo_2O_4 , en accord avec les données de la littérature [18].

3.3. Morphologie

3.3.1. Films Co_3O_4 et NiCo_2O_4 sur verre isolant. Les films d'oxydes ont été contrôlés par microscopie optique et par microscopie électronique à balayage (MEB). Les films étant conducteurs l'analyse par MEB n'a pas nécessité de métallisation.

La Fig. 3 présente des photographies optiques pour Co_3O_4 préparé, respectivement, avec l'argon et l'air comme gaz vecteur. Les dépôts préparés avec l'argon, sont plus homogènes que ceux préparés avec l'air, mais ces derniers présentent un nombre important d'amas noirs en reliefs. Pour Co_3O_4 préparé sous Ar,

ces amas sont présents mais moins nombreux. Pour NiCo_2O_4 , il en est de même, en fonction du gaz vecteur mais dans une moindre mesure. Nous avons analysé ces amas à la microsonde. Ils correspondent à une densité locale plus importante de cobalt. L'échantillon préparé sous argon est plus homogène que celui préparé sous air. La même observation est vraie pour NiCo_2O_4 , Fig. 4.

L'analyse par MEB des films Co_3O_4 et NiCo_2O_4 préparés sous argon, est présentée Fig. 5. Outre les inhomogénéités observables par microscopie optique, on voit que la texture du dépôt ne dépend pas de la nature du gaz vecteur. Co_3O_4 et NiCo_2O_4 présentent des textures différentes, Co_3O_4 montre une texture ondulatoire, avec micropores, NiCo_2O_4 une texture plane en strates discontinues. Le recuit à 500°C pendant 70 h à l'air n'affecte pas la morphologie.

3.3.2. Films Co_3O_4 et NiCo_2O_4 sur sous-couche d'oxyde de cadmium. Nous avons trouvé que l'oxyde de cadmium, CdO, préparé par pulvérisation réactive [1, 12], de conductivité $\sigma \simeq (4 \pm 1) \times 10^2 \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ (littérature: $\sigma \simeq (1 - 5) \times 10^2 \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$, Réf. [23]) constituait une bonne sous-couche collectrice de charges pour réaliser des électrodes à l'aide des films Co_3O_4 et NiCo_2O_4 .

La Fig. 6a montre la morphologie typique d'une couche CdO préparée par nébulisation réactive. On voit qu'elle est bien cristallisée. Les couches très

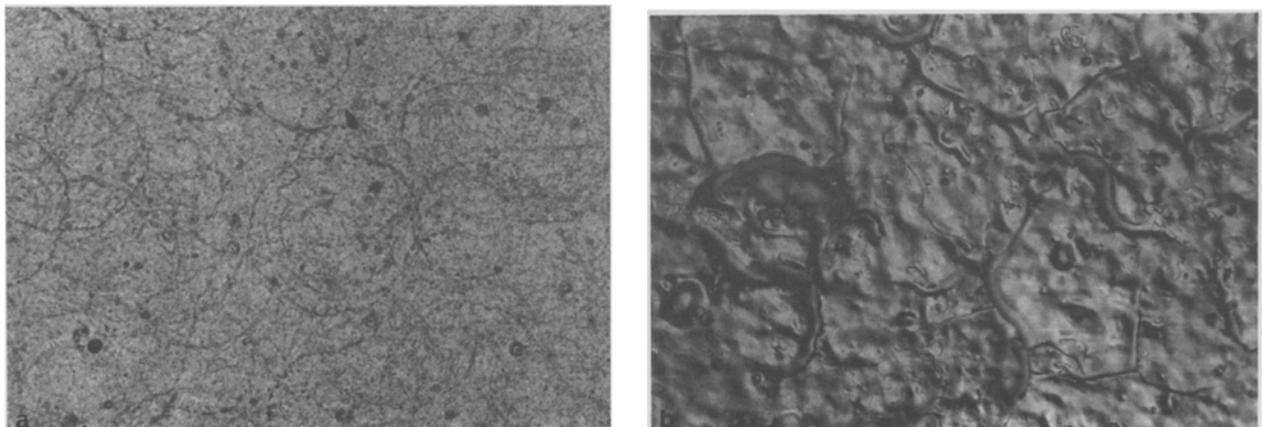


Fig. 4. Photographies au microscope optique de la surface de la couche mince NiCo_2O_4 . (a) Argon gaz vecteur; (b) air gaz vecteur.

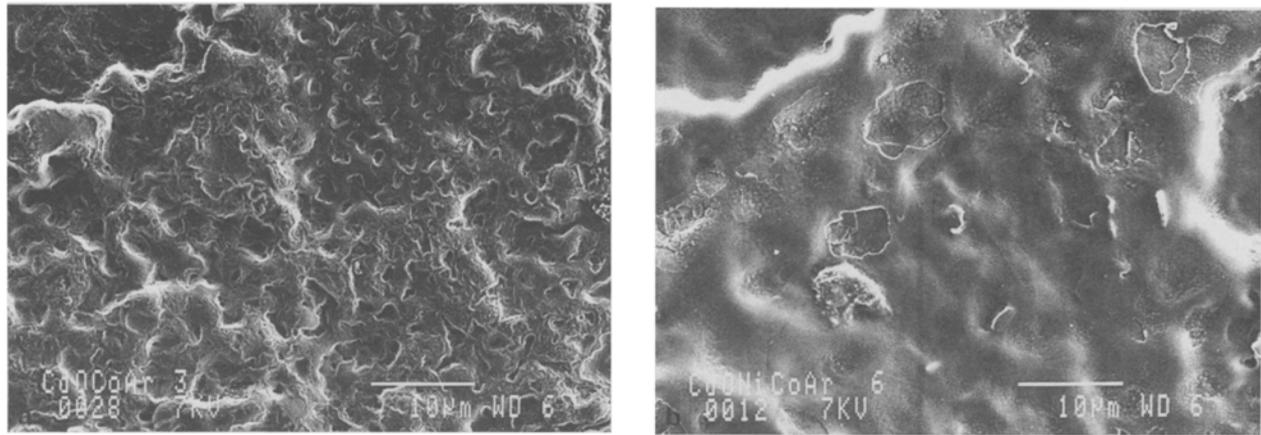


Fig. 5. Photographie au microscope électronique à balayage de la surface des couches minces (argon gaz vecteur): (a) Co_3O_4 ; (b) NiCo_2O_4 .

minces Co_3O_4 et NiCo_2O_4 (de l'ordre du μm) déposés sur une couche CdO présentent une morphologie analogue.

La Fig. 6b représente une photographie d'une multicouche $\text{CdO}/\text{Co}_3\text{O}_4$ préparée sous argon, Co_3O_4 ayant une épaisseur de $0,5 \mu\text{m}$ environ. On vérifie que l'influence de la morphologie de la sous-couche s'estompe avec l'épaisseur de Co_3O_4 ou de NiCo_2O_4 .

3.4. Répartitions cationiques

Il est communément admis dans la littérature [24–26] que la répartition cationique dans Co_3O_4 est $\text{Co}^{2+}(\text{Co}^{\text{III}}, \text{Co}^{\text{III}})\text{O}_4$. Cette formulation représente $1/8$ de la maille élémentaire de la structure spinelle. Les cations occupant des sites octaédriques sont placés entre crochets, et on indique l'état de valence des métaux en chiffres romains quand leurs ions sont dans un état de spin bas. Les quatres atomes d'oxygènes associés sont, sauf indications contraires, bivalents. Par contre plusieurs configurations ont été données pour NiCo_2O_4 . La configuration la plus citée est $\text{Co}^{2+}(\text{Ni}^{\text{III}}, \text{Co}^{\text{III}})\text{O}_4$ [27, 28]. Knop *et al.* [26], King et Tseung [29] ont proposé respectivement les distributions suivantes: $\text{Co}^{3+}(\text{Ni}^{2+}, \text{Co}^{3+})\text{O}_4$ et $\text{Co}^{2+}(\text{Ni}^{2+}, \text{Co}^{3+})\text{O}_3\text{O}^-$ pour NiCo_2O_4 . Les R.X., les mesures magnétiques, et la diffraction de neutrons

sont les techniques utilisées pour déterminer la répartition cationique pour ces oxydes.

Pour déterminer la répartition cationique dans Co_3O_4 et NiCo_2O_4 , la trop faible quantité de matière nous a empêché de réaliser les mesures magnétiques sur les films supportés et l'adhérence des films au support de verre ne nous a pas permis non plus de détacher et d'accumuler le matériau. Nous avons eu recours à la formule de Poix [30], qui est basée sur les analyses radiocristallographiques et qui relie les distances métal–oxygène en coordination tétraédrique et en coordination octaédrique au paramètre de la maille cristallographique, tenant compte de l'état de spin et des degrés d'oxydation des différents métaux. Seules les répartitions $\text{Co}^{2+}(\text{Co}^{\text{III}}, \text{Co}^{\text{III}})\text{O}_4$ pour Co_3O_4 et $\text{Co}^{2+}(\text{Ni}^{\text{III}}, \text{Co}^{\text{III}})\text{O}_4$ pour NiCo_2O_4 , conduisent à des paramètres de maille qui soient voisins de ceux obtenus expérimentalement par R.X.: $8,07$ et $8,11 \text{ \AA}$, respectivement.

Pour parfaire l'accord entre les paramètres des mailles calculés, et les paramètres des mailles donnés par R.X. pour Co_3O_4 , on établit plus précisément la formule: $\text{Co}_{0,8}^{2+}\text{Co}_{0,2}^{3+}(\text{Co}_{1,8}^{\text{III}}, \text{Co}_{0,2}^{2+})\text{O}_4$ qui conduit à $a = 8,081 \text{ \AA}$. La conductivité que nous avons mesurée et qui est plus élevée que celle qui est donnée dans la littérature pourrait être imputée aux 20% de taux d'inversion qu'indique la formule (le taux d'inversion

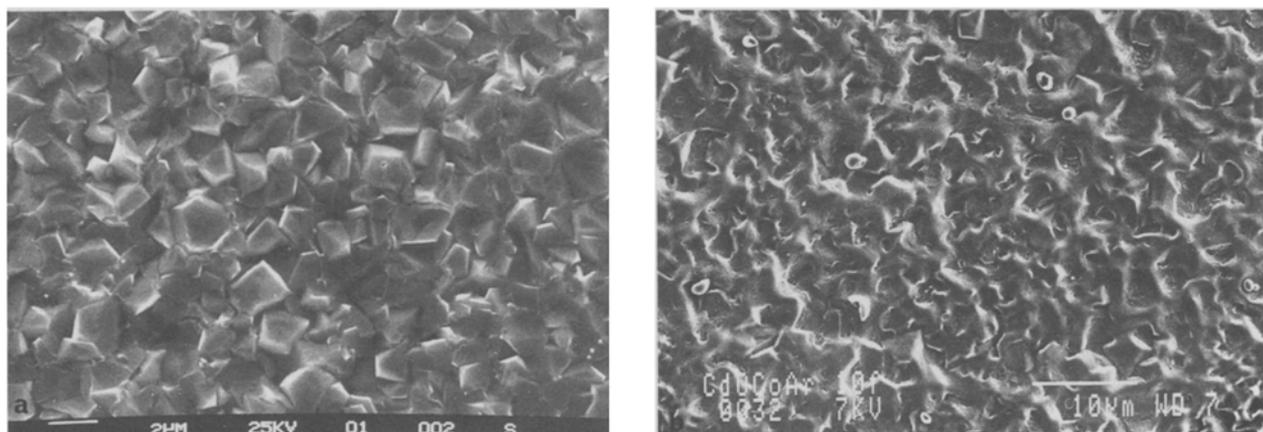


Fig. 6. Photographie au microscope électronique à balayage. (a) Sous-couche CdO ; (b) multicouche $\text{CdO}/\text{Co}_3\text{O}_4$ ($0,5 \mu\text{m}$).

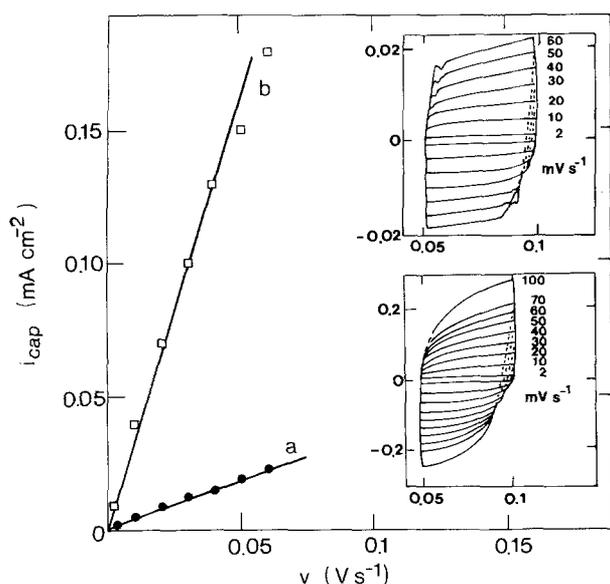


Fig. 7. Courants capacitifs relevés à 0.1 V (Hg/HgO) pour deux couches de même épaisseur sur sous-couche d'oxyde de cadmium: (a) Co_3O_4 ; (b) NiCo_2O_4 .

est défini comme le pourcentage de cations en site tétraédrique remplacés par des cations normalement en site octaédrique).

En ce qui concerne NiCo_2O_4 l'étude électrochimique révèle la présence de cations Ni^{2+} dans NiCo_2O_4 . Pour tenir compte de ce fait nous proposons plus précisément la formule: $\text{Co}_{0,9}^{2+}\text{Ni}_{0,1}^{2+}(\text{Ni}_{0,9}^{\text{III}}\text{Co}_{1,1}^{\text{III}})\text{O}_4$ qui ne modifie d'ailleurs pas le paramètre de maille. (En faisant croître le rapport $\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}^{\text{III}}$ le volume de la maille diminuerait.)

3.5. Surfaces réelles relatives des films Co_3O_4 et NiCo_2O_4

Pour comparer les activités électrocatalytiques de deux matériaux d'électrodes, les densités de courant doivent être rapportées aux surfaces réelles, et on doit, pour le moins, connaître le rapport de leurs surfaces réelles entre elles. Nous avons estimé ce rapport dans le cas des films Co_3O_4 et NiCo_2O_4 sur sous-couche d'oxyde de cadmium conducteur en comparant les courants capacitifs, à une vitesse de balayage donnée, à 0,1 V (Hg/HgO) dans un domaine étroit de potentiel (50 mV). A ce potentiel on se trouve dans la région de double couche et on suppose que la capacité interfaciale est identique pour les deux types d'oxydes. La densité de courant capacitif, i , est reliée à la vitesse de balayage, v , pour la relation $i = Cv$, où C est la capacité apparente d'interface.

La Fig. 7 montre la linéarité entre le courant capacitif mesuré et la vitesse de balayage. On déduit du rapport des pentes que la surface réelle d'une électrode film de NiCo_2O_4 est environ 10 fois celle de Co_3O_4 , toutes choses égales par ailleurs.

Toutefois cette évaluation et surtout le recours à une capacité spécifique pour déterminer la surface réelle n'est pas sans ambiguïté. Ce point a été récemment

discuté à propos des oxydes métalliques [31, 32]. En particulier il est nécessaire de prendre en considération le caractère semiconducteur éventuel des oxydes (nous avons effectué des mesures préliminaires de capacité sur les électrodes Co_3O_4 et trouvé un comportement semiconducteur de type p, en bon accord avec la littérature, et un potentiel de bande plate dans KOH 1 M $E_{bp} \approx 0.5-0.7$ V (Hg/HgO)).

4. Conclusion

La technique de nébulisation réactive (spray) permet d'obtenir des films de Co_3O_4 et NiCo_2O_4 cristallo-graphiquement purs et de morphologie bien définie. Sur le verre isolant nu ou recouvert d'une sous-couche conductrice d'oxyde de cadmium, les films ont une adhérence satisfaisante et sont dépourvus de craquelures. Leur conductivité est 10^2-10^4 fois supérieure à celle qui est rapportée dans la littérature pour les mêmes oxydes (mesurée généralement sur des poudres ou des céramiques), et cela quel que soit le gaz vecteur.

Le paramètre de maille, par contre, croît selon la séquence air, O_2 , Ar. La meilleure homogénéité est obtenue avec l'argon; avec l'air, on observe une ségrégation du cobalt. La surface de NiCo_2O_4 est 10 fois celle de Co_3O_4 .

Le résultat le plus important semble être la conductivité élevée des films, qui est sans doute reliée à la répartition ionique telle que nous l'avons déduite de l'application de la formule de Poix [30].

La substitution d'un Ni à un Co dans Co_3O_4 accroît le volume de la maille cristallographique ainsi que la conductivité électrique.

Remerciements

Les auteurs remercient M. J.-P. Petit (ce laboratoire) pour la contribution qu'il a apporté pour les mesures préliminaires d'impédance des électrodes, et le Prof. J. C. Bernier pour la mise à disposition d'un appareillage de microscopie électronique.

References

- [1] J. F. Koenig, A. Sehili, M. Hamdani et P. Chartier, *J. Appl. Electrochem.* **14** (1984) 241.
- [2] L. Bahadur, M. Hamdani, J. F. Koenig et P. Chartier, *Solar Energy Materials* **14** (1986) 107
- [3] M. Hamdani, J. F. Koenig et P. Chartier, 'Journées d'Electrochimie 1985', 28-31 mai 1985, Florence, Italie (1985) pp. 4-55.
- [4] M. Hamdani, P. Chartier et J. F. Koenig, Journées d'Etudes, Sociétés des Electriciens et des Electroniciens, 20 Juin 1986, Gif-Sur-Yvette.
- [5] P. Rasiyah et A. C. C. Tseung, *J. Electrochem. Soc.* **130** (1983) 365.
- [6] P. Rasiyah et A. C. C. Tseung, *J. Electrochem. Soc.* **130** (1983) 2384.
- [7] S. Trasatti, *Electrochim. Acta* **29** (1984) 1503.
- [8] R. Garavaglia, C. M. Mari, S. Trasatti et C. de Asmundis, *Surface Technology* **19** (1983) 197.
- [9] C. Iwakura, A. Honji et H. Tamura, *Electrochim. Acta* **26** (1981) 1319.
- [10] R. R. Chamberlin et J. N. Skarman, *J. Electrochem. Soc.* **113** (1966) 86.
- [11] J. C. Viguie et J. Spitz, *J. Electrochem. Soc.* **122** (1975) 585.

- [12] M. Hamdani, J. F. Koenig et P. Chartier, *J. Appl. Electrochem.* **14** (1984) 247.
- [13] L. B. Valdes, *Proc. I.R.E.* 420 (1959).
- [14] F. M. Smits, *Bell. Sys. Tech. Jour.* **37** (1958) 711.
- [15] van der Pauw, *Revue Technique Philips* **20** (1958-59) 234.
- [16] van der Pauw, *Philips Res. Rept.* **13** (1958) 1.
- [17] K. L. Chopra, dans 'Thin Film Phenomena', McGraw-Hill, Chichester (1969) p. 86.
- [18] M. R. Tarasevich et B. N. Efremov, dans 'Electrodes of Conductive Metallic Oxides' (édité par S. Trasatti), Elsevier, Amsterdam (1980) Part A, Chap. 5.
- [19] M. B. Konovalov, V. I. Bystrov et V. L. Kubasov, *Soviet Electrochem.* **12** (1976) 1160.
- [20] A. M. Trunov, A. A. Domnikov, G. L. Reznikov et F. R. Yuppets, *Soviet Electrochem.* **15** (1979) 674.
- [21] D. M. Shub, A. N. Chemodanov et V. Y. Shalaginov, *Soviet Electrochem.* **14** (1978) 507.
- [22] A. G. Voloshin et N. I. Kramarenko, *Soviet Electrochem.* **11** (1975) 1775.
- [23] A. R. Huston, dans 'Semiconducteurs' (édité par N. B. Hannay), Reinhold, New York (1959) Chap. 13.
- [24] W. L. Roth, *J. Phys. Chem. Solids* **25** (1964) 1.
- [25] A. Paul et S. Basu, *Trans. J. Br. Ceram. Soc.* **73** (1974) 167.
- [26] O. Knop, K. I. Reid, Sutarno et Y. Nakagawa, *Can. J. Chem.* **46** (1968) 3463.
- [27] F. K. Lotgering, *Philips Res. Rep.* **11** (1956) 337.
- [28] G. Blasse, *Philips Res. Rep.* **18** (1963) 383.
- [29] W. J. King et A. C. C. Tseung, *Electrochim. Acta* **19** (1974) 493.
- [30] P. Poix, *Bull. Soc. Chim.* (1965) 1085.
- [31] J. O'M. Bockris et T. Otagawa, *J. Electrochem. Soc.* **131** (1984) 290.
- [32] R. Boggio, A. Carugati et S. Trasatti, *J. Appl. Electrochem.* **17** (1987) 828.