

Nombre de transport et conductivité cationique dans l'oxyde de nickel: NiO

M. DUCLOT ET C. DEPORTES

*Laboratoire d'Energétique Electrochimique, Associé CNRS (L.A. 265),
ENSEEG, B.P. 44, 38401 Saint Martin d'Hères, France*

Received October 16, 1978

Des mesures du nombre de transport cationique de monocristaux d'oxyde de nickel ont été réalisées pour des températures comprises entre 900 et 1300°C et des pressions partielles d'oxygène de 10^{-8} à 1 atm. A 1000°C sous air $t_{Ni} \sim 2 \times 10^{-7}$. Les variations de la conductivité cationique en fonction de la pression partielle d'oxygène semblent montrer que:

- V'_{Ni} est le défaut prédominant à haute température et basse pression d'oxygène;
- V''_{Ni} est le défaut prédominant à basse température et haute pression d'oxygène.

Ionic transport number measurements have been made on single crystals of NiO over the temperature range 900–1300°C and for oxygen partial pressures varying from 10^{-8} to 1 atm. At 1000°C and in air, $t_{Ni} \sim 2 \times 10^{-7}$. The variation in cationic conductivity as a function of oxygen partial pressure suggests that V'_{Ni} is the dominant defect at high temperature and low oxygen pressure and that V''_{Ni} is the dominant defect at low temperature and high oxygen pressure.

De nombreux auteurs ont montré par des mesures de pouvoir thermoélectrique et de conductivité électrique que l'oxyde de nickel NiO est un semi-conducteur intrinsèque de type *p* contenant des lacunes de nickel (1-4, 11-20, 44, 53).

Il nous est apparu intéressant d'utiliser la méthode "dilato-coulométrique," mise au point dans notre laboratoire (56-58), afin de déterminer le nombre de transport cationique du nickel dans l'oxyde de nickel.

Nos mesures ont été effectuées sur des monocristaux de deux provenances différentes, désignées par *A* et *B* dans ce qui suit.

Les monocristaux *A* proviennent de Cristal Tec. Les monocristaux *B*, aimablement cédés par R. A. Rapp ont été fabriqués par Marubeni-Iida. Les analyses spectrographiques de ces échantillons sont données dans le Tableau I.

N'ayant pu obtenir d'analyse complète de l'échantillon *A*, nous avons fait une analyse comparative avec l'échantillon *B*. Il apparaît que *A* contient les impuretés Zn, Pb, Sn, Au, alors que *B* n'en contient pas. Par contre *B* semble contenir plus de Mg et Co. Les deux contiennent du fer.

1. Mesure de la conductivité électrique totale

Nous avons effectué les mesures de conductivité électrique totale seulement sur les monocristaux *A*.

Ces mesures ont été obtenues par la méthode dite des "deux points" en courant alternatif, à la fréquence de 10^4 Hz; nous n'avons d'ailleurs noté aucune influence de la fréquence du champ électrique imposé, ce qui est en accord avec une part de

TABLEAU I
ANALYSE SPECTROGRAPHIQUE DES MONOCRIS-
TAUX D'OXYDE DE NICKEL^a

NiO	A ^b	NiO (ppm)	B ^c	B ^b
Zn	<i>m</i>	Co	10 ^T	<i>m</i>
Au	<i>f</i>	Cu	10 ^T	<i>f</i>
Mg	<i>f</i>	Fe	50	<i>ff</i>
Si	<i>ff</i>	Si	10 ^N	<i>f</i>
Pb	<i>fff</i>	Mg	50	<i>m</i> ⁺
Sn	<i>ff</i>	Mn	10 ^T	<i>fff</i>
Cr	<i>fff</i>	Al	30 ^N	<i>f</i>
Fe	<i>fff</i>	Ca	100	<i>ff</i>
		Li	10 ^N	
		Na	30 ^N	
		Cr	10 ^N	
		V	10 ^N	
		Zr	30 ^N	
		Ti	10 ^N	
		Mo	10 ^N	
		K	100 ^N	
		Nb	30 ^N	

^a Les concentrations marquées N et T indiquent respectivement "non détecté" et "traces." Les valeurs données pour ces concentrations donnent la sensibilité de l'analyse.

^b Analyse qualitative effectuée par le Larec, 38 Grenoble, France.

^c Battelle Memorial Institute, Columbus, Ohio.

conductivité électronique prépondérante dans l'oxyde de nickel.

La conductivité électrique de ces échantillons étant très grande, nous avons dû corriger nos mesures de la valeur de la résistance des amenées de courant.

Sur la Fig. 1 sont reportés les résultats de nos mesures de la conductivité électrique totale sous air des monocristaux d'oxyde de nickel A en fonction de la température. Sur la même figure sont représentés des résultats dans les mêmes conditions publiés par Meier et Rapp (1) pour les monocristaux B. Ces résultats sont en assez bon accord avec les nombreux résultats de la littérature (1-8, 11). On remarque l'existence d'une cassure sur chacune des deux courbes aux environs de 950°C ($8,25 \times 10^{-4} \text{ }^\circ\text{K}^{-1}$) et l'on peut en

déduire deux énergie d'activation:

$$\text{pour } T > 950^\circ\text{C}, \quad E_A = 0,95 \text{ eV},$$

$$E_B = 1,01 \text{ eV};$$

$$\text{pour } T < 950^\circ\text{C}, \quad E_A = 0,75 \text{ eV},$$

$$E_B = 0,81 \text{ eV}.$$

La Fig. 2 montre les variations de la conductivité électrique totale des monocristaux B avec la pression partielle d'oxygène pour des températures comprises entre 700 et 1200°C. Ces mesures ont été effectuées par Meier et Rapp (1).

Nos résultats relatifs à l'échantillon A sont reportés sur la Fig. 3. Les différentes pressions d'oxygène ont été obtenues grâce à l'installation génératrice d'atmosphère contrôlée de notre laboratoire (9). La vitesse de balayage était de 4 l/hr.

Dans le domaine de température exploré (850-1250°C) nous avons noté une faible évolution de la conductivité en fonction du temps. Une valeur stable était obtenue au bout de deux heures, ce qui est en accord avec les observations d'autres auteurs (1, 2, 5, 11, 28-31); pour des températures inférieures à 750°C il faut attendre pendant plusieurs heures, voire plusieurs jours.

On remarque que chacune de ces courbes (Fig. 3) a une pente comprise entre 1/4 à basse température (900°C) et 1/5,4 à haute température (1250°C) alors que pour l'échantillon B (Fig. 2) les pentes sont comprises entre 1/2,6 (700°C) et 1/4,5 (1200°C).

A titre de comparaison nous avons reporté sur le Tableau II les résultats d'autres auteurs (2, 5, 7, 8, 11, 17, 54).

2. Mesure du nombre de transport cationique

Les mesures du nombre de transport cationique ont été effectuées sur les échantillons A et B avec des densités de courant comprises entre 0,3 A/cm² et 9 A/cm², des

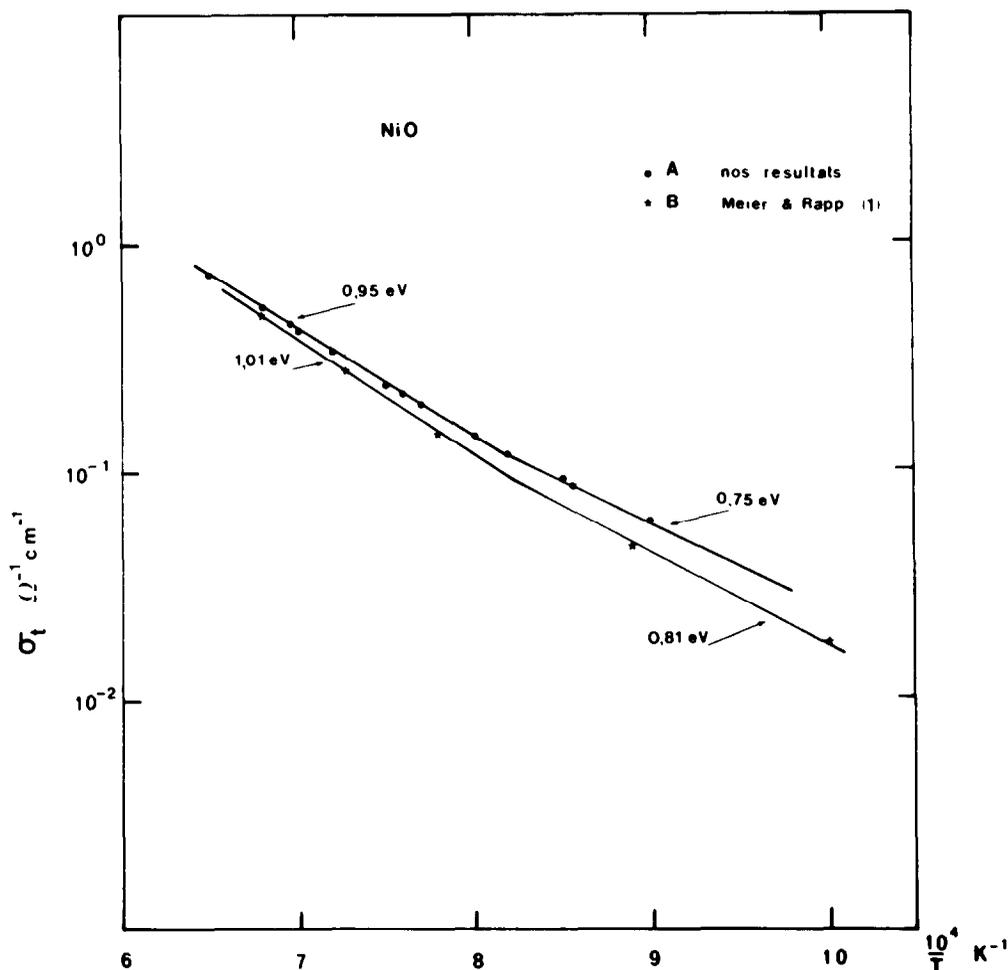


FIG. 1. Variation de la conductivité électrique totale de NiO en fonction de la température (sous air).

tensions comprises entre 2 et 6 V. La durée des expériences variait de 1 à 5 hr suivant la valeur du courant imposé. Des expériences consécutives faites à la même température et à la même pression partielle d'oxygène mais avec des courants d'électrolyse différents ont montré une bonne reproductibilité des résultats.

Toutefois, lorsque la densité de courant d'électrolyte est supérieure à 5 A/cm^2 l'effet Joule qui se produit à travers l'échantillon devient important, ce qui perturbe les mesures dilatométriques au début et à la fin de l'électrolyse pendant plusieurs minutes. Les risques d'erreurs qui en découlent nous

ont conduit à limiter l'intensité du courant à 100 mA maximum (3 A/cm^2).

Sur la Fig. 4 sont portées les variations du nombre de transport cationique sous air, en fonction de la température pour les échantillons A et B. Le grand nombre de points expérimentaux montre la bonne reproductibilité des expériences. L'écart entre les deux courbes obtenues est faible et de l'ordre de grandeur de la précision de la méthode.

Les Figs. 5 et 6 donnent les variations du nombre de transport cationique en fonction de la pression partielle d'oxygène pour des températures comprises entre 850 et

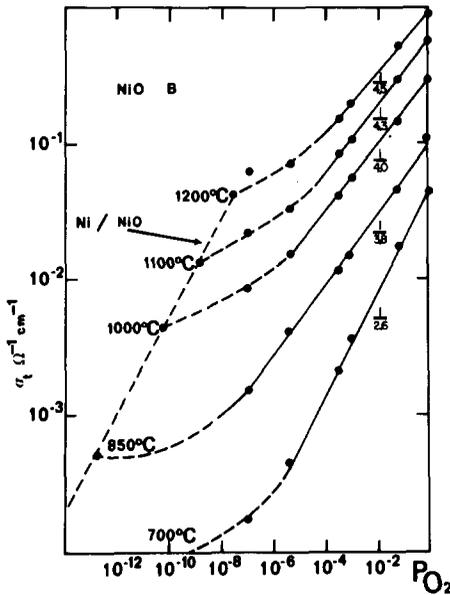


FIG. 2. Variation de la conductivité électrique totale de NiO (échantillon B) en fonction de la pression partielle d'oxygène (d'après Meier et Rapp).

1250°C. Les différentes pressions partielles d'oxygène ont été obtenues de la même manière que pour l'étude de la conductivité électrique totale.

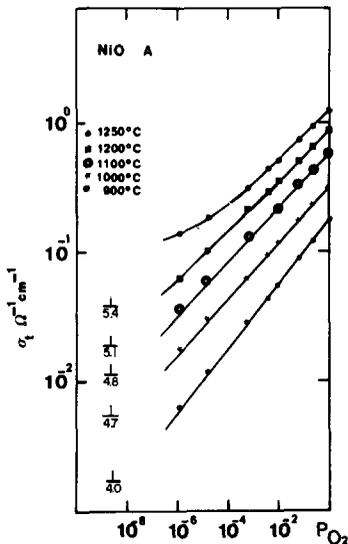


FIG. 3. Variation de la conductivité électrique totale de NiO (échantillon A) en fonction de la pression partielle d'oxygène.

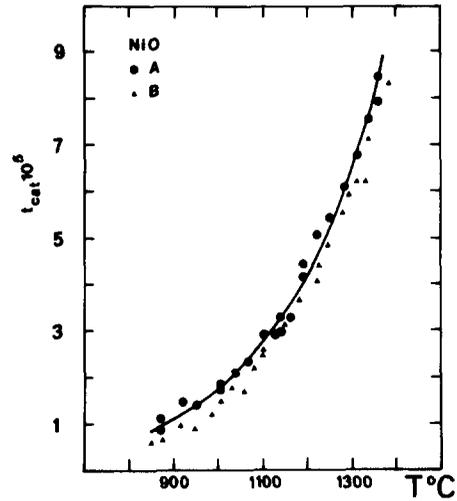


FIG. 4. Variation du nombre de transport cationique dans NiO en fonction de la température (sous air).

3. Conductivité cationique

En utilisant la relation

$$\sigma_{Ni} = t_{Ni} \cdot \sigma_t \quad (1)$$

reliant la conductivité électrique particulière σ_{Ni} à la conductivité électrique totale σ_t par le nombre de transport des ions nickel t_{Ni} , nous avons tracé sur les Figs. 7 et 8 la

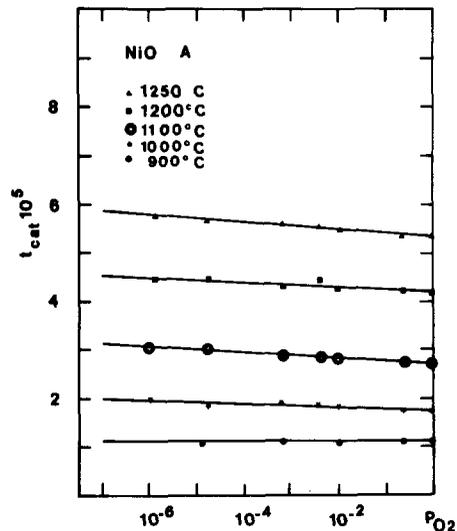


FIG. 5. Variation du nombre de transport dans NiO (échantillon A) en fonction de la pression partielle d'oxygène.

TABLEAU II
LES RÉSULTATS D'AUTRES AUTEURS

Auteurs	Domaine P_{O_2} (atm)	Température (°C)	Pente de la courbe $\log \sigma_{total} = f(1/T)$
Osburn-Vest (5)	$1-10^{-4}$	1100	1/5,57
		1200	1/5,74
		1300	1/5,76
		1400	1/5,65
Erer-Wagner (11)	$1-10^{-4}$	950	1/3,97
		1000	1/4,08
		1050	1/4,17
		1100	1/4,26
		1150	1/4,27
		1200	1/4,44
Deren <i>et al.</i> (7)	$1-10^{-2}$	950	1/4,8
		1000	1/5
		1050	1/4,8
		1100	1/4,8
		1150	1/5,1
		1200	1/4,9
Volpe-Reddy (8)	$1-10^{-5}$	1050	1/4,6
		1205	1/4,8
		1245	1/5
		1377	1/5,3
Mitoff (2)	$1-10^{-6}$	1300	1/6
Bransky-Tallan (17)	$1-10^{-6}$	1500	1/4,6
		1400	1/4,2
		1300	1/4,1
		1200	1/4,2
		1100	1/4,05
		1000	1/4
Ikeda <i>et al.</i> (54)	$1-10^{-3}$	1050	1/4,6
		1000	1/4,5
Nos échantillons	Echantillon A $1-10^{-6}$	900	1/4
		1000	1/4,7
		1100	1/4,8
		1200	1/5,1
		1250	1/5,4
	Echantillon B (1) $1-10^{-7}$	700	1/2,6
		850	1/3,8
		1000	1/4
		1100	1/4,3
		1200	1/4,5

conductivité cationique de l'oxyde de nickel en fonction de la pression partielle d'oxygène pour des températures comprises entre 850 et 1250°C pour les monocristaux A et B.

Comme dans le cas de la conductivité électrique totale, on remarque que la pente de chacune des courbes dépend de la température et de l'échantillon considéré.

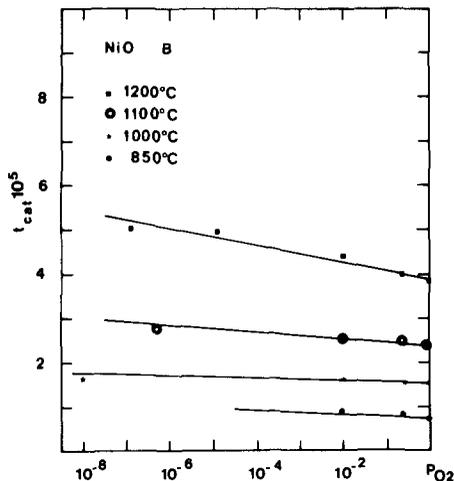


FIG. 6. Variation du nombre de transport cationique dans NiO (échantillon B) en fonction de la pression partielle d'oxygène.

La Fig. 9 donne la variation de la conductivité cationique en fonction de la température sous air. L'énergie d'activation est de 1,66 eV.

4. Interprétation des résultats

Le nombre de transport électronique sous NiO est voisin de 1 ($t_e \sim 1$). Alors que l'on

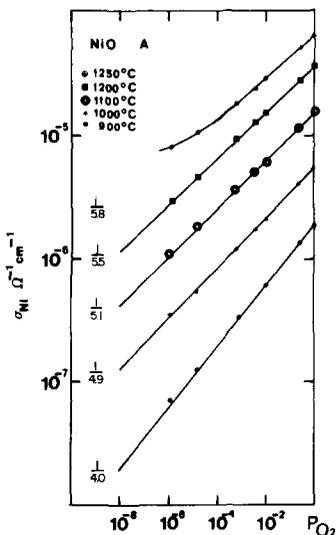


FIG. 7. Variation de la conductivité cationique de NiO (échantillon A) en fonction de la pression partielle d'oxygène.

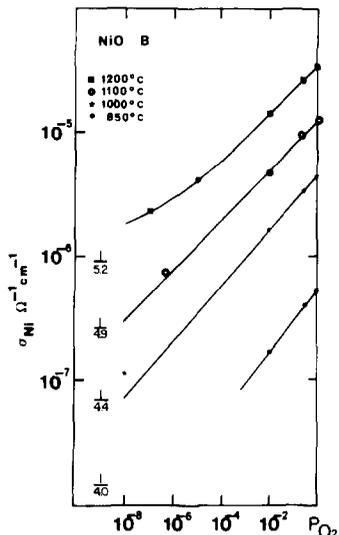


FIG. 8. Variation de la conductivité cationique de NiO (échantillon B) en fonction de la pression partielle d'oxygène.

pourrait s'attendre à une condition électronique type métallique (modèle de bande) puisque les orbitales 3d ne sont pas remplies dans Ni^{2+} , il semble que le modèle de saut d'électron soit plus adapté (4, 27, 42, 43).

Dans l'oxyde de nickel les variations de la conductivité électrique en fonction de la pression partielle d'oxygène ont donné lieu à de nombreuses controverses (1-8, 11, 16, 17, 20).

Plusieurs mécanismes ont été proposés pour interpréter ce phénomène:

—soit par défauts ponctuels intrinsèques: lacunes de nickel et trous d'électron, avec deux possibilités d'ionisation pour les lacunes de nickel: -1 ou -2;

—soit par défauts ponctuels extrinsèques dus à la présence d'impuretés.

4.1. Etude théorique

Défauts ponctuels intrinsèques

Nous supposons, dans ce cas, que les défauts prédominants sont les lacunes de nickel et les trous d'électrons. Cette hypothèse se justifie par le fait que de nombreux auteurs ont montré que l'oxyde de nickel est

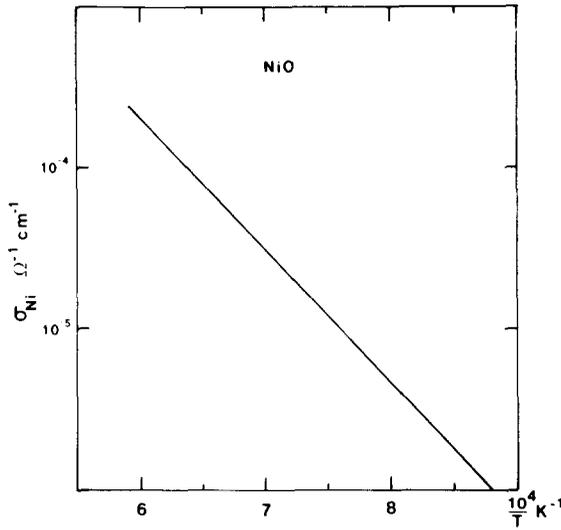
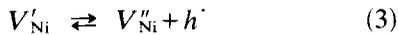
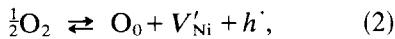


FIG. 9. Variation de la conductivité cationique de NiO en fonction de la température (sous air).

un composé non stoechiométrique par défaut de métal (2, 4, 21-26). L'équilibre de NiO avec l'oxygène gazeux peut s'écrire:



en supposant que les lacunes de nickel puissent être ionisées une ou deux fois. Le cas des lacunes non chargées n'est pas envisagé car elles ne participeraient pas à la conduction. En supposant que l'on puisse appliquer la loi d'action de masse à ces solutions diluées de défauts et en prenant l'activité de O_0 constante, il vient:

$$K_1 = |V'_{Ni}| \cdot p \cdot P_{O_2}^{-1/2}, \quad (4)$$

$$K_2 = |V''_{Ni}| |V'_{Ni}|^{-1} \cdot p. \quad (5)$$

L'électroneutralité s'écrit (en négligeant la concentration en électron libre):

$$p = |V'_{Ni}| + 2|V''_{Ni}|. \quad (6)$$

A une température donnée, on peut distinguer trois cas suivant l'importance relative de V'_{Ni} et V''_{Ni} .

(a) $|V'_{Ni}| \gg |V''_{Ni}|$

l'équation d'électroneutralité (6) devient:

$$p \sim |V'_{Ni}| \quad (7)$$

d'où

$$p = |V'_{Ni}| = K_1^{1/2} \cdot P_{O_2}^{1/4} \quad (8)$$

et

$$|V''_{Ni}| = K_2. \quad (9)$$

(b) $|V''_{Ni}| \gg |V'_{Ni}|$

l'équation d'électroneutralité (6) devient:

$$p \sim 2|V''_{Ni}| \quad (10)$$

d'où

$$|V''_{Ni}| = \frac{p}{2} = \left(\frac{K_1 K_2}{4}\right)^{1/3} P_{O_2}^{1/6} \quad (11)$$

et

$$|V'_{Ni}| = 2\left(\frac{K_1 K_2}{4}\right)^{2/3} K_2^{-1} P_{O_2}^{1/3}. \quad (12)$$

(c) Si V''_{Ni} et V'_{Ni} sont du même ordre de grandeur: $|V''_{Ni}| \sim |V'_{Ni}|$.

Dans ce cas l'équation d'électroneutralité ne peut pas se simplifier. On doit résoudre le système de 3 équations à 3 inconnues.

Les concentrations de V'_{Ni} , V''_{Ni} et p en fonction de la pression d'oxygène sont

données respectivement par les équations suivantes:

$$2K_2K_1^{-1}|V'_{Ni}|^2P_{O_2}^{-1/2} + |V'_{Ni}| - K_1|V'_{Ni}|^{-1}P_{O_2}^{1/2} = 0, \quad (13)$$

$$2|V''_{Ni}| + K_1^{1/2}K_2^{-1/2}|V''_{Ni}|^{1/2}P_{O_2}^{1/4} - (K_1K_2)^{1/2}|V''_{Ni}|^{-1/2}P_{O_2}^{1/4} = 0, \quad (14)$$

et

$$2K_1K_2p^{-2}P_{O_2}^{1/2} + K_1p^{-1}P_{O_2}^{1/2} - p = 0. \quad (15)$$

Dans ce cas, la pente de la courbe $p = f(P_{O_2})$ varie entre 1/4 et 1/6.

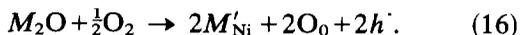
En conclusion, si l'on suppose que les conductivités sont proportionnelles aux concentrations en défauts mobiles chargés correspondants, la pente des courbes $\sigma_t = f(P_{O_2})$ et $\sigma_{cat} = f(P_{O_2})$ est indiquée dans le tableau ci-dessous suivant la nature du défaut prédominant:

		Défaut prédominant	
		V'_{Ni}	V''_{Ni}
σ_t	1/4	$V'_{Ni} \sim V''_{Ni}$	1/6
σ_{Ni}	1/4	1/4 à 1/6	1/6

Défauts ponctuels extrinsèques

Cette étude concerne le rôle des impuretés dans le cristal. Le comportement du matériau va dépendre de la nature de l'impureté et de sa valence.

(a) *Cas des métaux monovalents: (M_2O).* L'introduction de M_2O dans NiO s'écrit en supposant que l'oxygène occupe un site oxygène et que M^+ occupe un site Ni^{2+} :



Les équilibres du matériau avec la pression partielle seront toujours donnés par les réactions (2) et (3).

Dans ce cas on voit que p augmente avec la concentration en ajout monovalent. Le matériau se comporte alors comme un semi

conducteur extrinsèque (3, 10, 18, 19, 25, 32, 33, 50, 51) et il n'y a plus de variation de la conductivité électrique en fonction de la pression partielle d'oxygène (10) puisque p est très grand et n'est plus fixé par les concentrations $|V'_{Ni}|$ ou $|V''_{Ni}|$. Ceci n'est donc pas en accord avec nos résultats expérimentaux. De plus, l'analyse de nos échantillons montre l'absence de métaux alcalins.

(b) *Cas des métaux divalents: MO .* Ce cas n'offre qu'un intérêt limité. En effet, dans la mesure où M^{2+} se substitue à Ni^{2+} il n'y a pas de variations de concentration en défauts natifs. La conductivité électrique totale sera peu modifiée. C'est d'ailleurs ce qu'ont montré Schwab et Schmid (34) en dopant un échantillon d'oxyde de nickel avec ZnO ou MgO.

(c) *Cas des métaux trivalents M_2O_3 .* Nous supposons le cas de la substitution de Ni^{2+} par M^{3+} . Lorsque des cations trivalents M^{3+} sont dissous dans un cristal d'oxyde de nickel NiO, la sitoneutralité et l'électroneutralité peuvent se réaliser par la formation de lacunes de nickel simplement ou doublement ionisées suivant le défaut intrinsèque majoritaire.

L'équilibre du cristal avec l'atmosphère environnante peut encore s'écrire à l'aide des relations (2), (3) et des constantes d'équilibres correspondantes (4) et (5). De plus la dissolution de M_2O_3 dans NiO peut s'écrire:



L'équation d'électroneutralité devient alors:

$$p + |M'_{Ni}| = 2|V''_{Ni}| + |V'_{Ni}| \quad (18)$$

1er cas: les lacunes simplement ionisées sont majoritaires

L'équation d'électroneutralité (18) devient:

$$p|M'_{Ni}| = |V'_{Ni}| \quad (19)$$

Si le taux d'impuretés est suffisant, p peut être négligé devant $|M'_{Ni}|$ d'où:

$$|M'_{Ni}| = |V'_{Ni}| \quad (20)$$

il en résulte que:

$$p = K_1 |M'_{Ni}|^{-1} P_{O_2}^{1/2} \quad (21)$$

et

$$|V''_{Ni}| = K_1 K_2 P_{O_2}^{-1/2}. \quad (22)$$

Dans ce cas, on constate donc que la conductivité cationique est indépendante de la pression d'oxygène et que la conductivité due aux trous d'électrons h' (donc pratiquement la conductivité cationique) est proportionnelle à $P_{O_2}^{1/2}$.

2ème cas: les lacunes doublement ionisées sont majoritaires

L'équation d'électroneutralité (18) s'écrit alors:

$$p + |M'_{Ni}| = 2 |V''_{Ni}| \quad (23)$$

en négligeant p devant $|M'_{Ni}|$ il vient:

$$|M'_{Ni}| = 2 |V''_{Ni}| \quad (24)$$

d'où il résulte:

$$p = (K_1 K_2)^{1/2} |M'_{Ni}|^{-1/2} P_{O_2}^{1/4} \quad (25)$$

et

$$|V'_{Ni}| = |M'_{Ni}|^{1/2} K_1^{1/2} K_2^{-1/2} P_{O_2}^{1/4}. \quad (26)$$

La conductivité cationique est donc indépendante de la pression d'oxygène; la conductivité totale est proportionnelle à $P_{O_2}^{1/4}$.

Les Figs. 10 et 11 donnent les concentrations des défauts en équilibre avec la pression d'oxygène dans NiO contenant des impuretés M^{3+} suivant que l'on suppose $|V'_{Ni}|$ ou $|V''_{Ni}|$ majoritaire.

La Fig. 12 donne la concentration des défauts en équilibre avec la pression d'oxygène en supposant que les concentrations en V'_{Ni} et V''_{Ni} sont du même ordre de grandeur.

4.2. Interprétation des résultats expérimentaux

La comparaison des Figs. 10, 11 et 12 avec les Figs. 1, 3, 7 et 8, dans la mesure où l'on considère les mobilités des espèces respon-

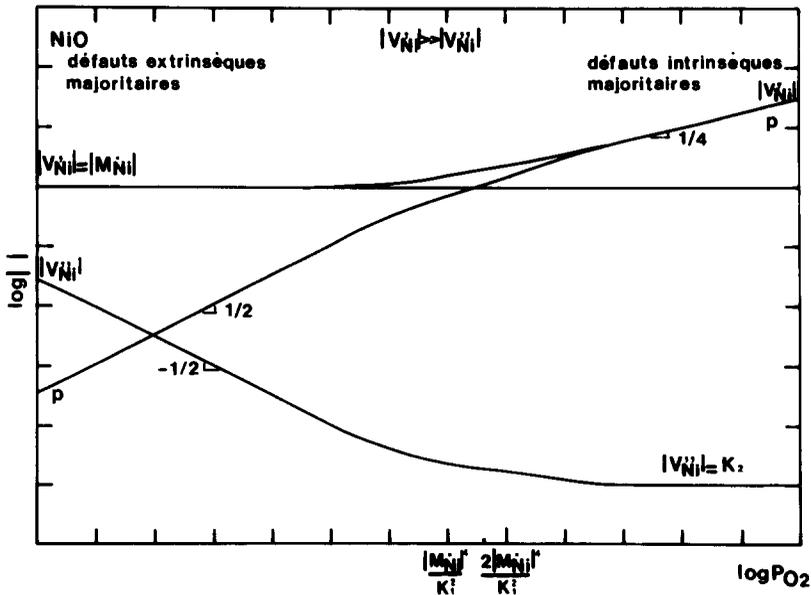


FIG. 10. Variation de la concentration en défauts en fonction de la pression partielle d'oxygène dans le cas $|V'_{Ni}| \gg |V''_{Ni}|$.

sables de la conduction indépendante de la pression d'oxygène, montre que le comportement de nos matériaux est intermédiaire entre le domaine de prédominance des défauts intrinsèques et extrinsèques. D'autre part, il semble que le défaut intrinsèque prédominant change avec la température ($V_{Ni}'' + h' \rightleftharpoons V_{Ni}'$). En effet:

—Pour des températures inférieures à 950°C il semble que le défaut prédominant soit V_{Ni}' . En effet, la conductivité cationique varie avec la pression d'oxygène proportionnellement à $P_{O_2}^{1/4}$ (Figs. 7 et 8), la variation de la conductivité p est comprise entre $P_{O_2}^{1/2,6}$ et $P_{O_2}^{1/4}$ (Figs. 2 et 3).

Le diagramme de la Fig. 10 montre que $|V_{Ni}'|$ ne varie pas avec la pression d'oxygène dans le domaine extrinsèque, proportionnellement à $P_{O_2}^{1/4}$ dans le domaine intrinsèque.

La variation de p est respectivement proportionnelle à $P_{O_2}^{1/2}$ et $P_{O_2}^{1/4}$ dans chacun de ces domaines.

Pour des températures supérieures à 950°C par contre il semble que V_{Ni}'' devienne le défaut prédominant. En effet, à 1250°C

par exemple, la conductivité cationique varie proportionnellement à $P_{O_2}^{1/5,8}$ (Fig. 7), la conductivité p proportionnellement à $P_{O_2}^{1/5,4}$ (Fig. 3). Le diagramme de la Fig. 11 met en évidence que $|V_{Ni}''|$ et p varie proportionnellement à $P_{O_2}^{1/6}$ dans le domaine intrinsèque.

Mobilité des lacunes de nickel

De nombreux auteurs (2, 4, 21, 22, 24, 25) ont déterminé l'écart à la stoechiométrie de NiO par des mesures thermogravimétriques, coulométriques ou conductimétriques. Les résultats sont reportés sur la Fig. 13 qui représente la variation de la concentration en lacunes de nickel en fonction de la température à $P_{O_2} = 0,21$ atm.

Les résultats de Sockel et Ilschner (4) semblent les meilleurs, car leur méthode (mesure de conductivité électrique après dopage de NiO par Cr_2O_3) ne nécessite pas d'état de référence comme les mesures thermogravimétriques ou coulométriques. A l'aide des valeurs de ces auteurs nous avons calculé la valeur de la mobilité μ_{Ni} du nickel en fonction de la température (Fig. 14) par la

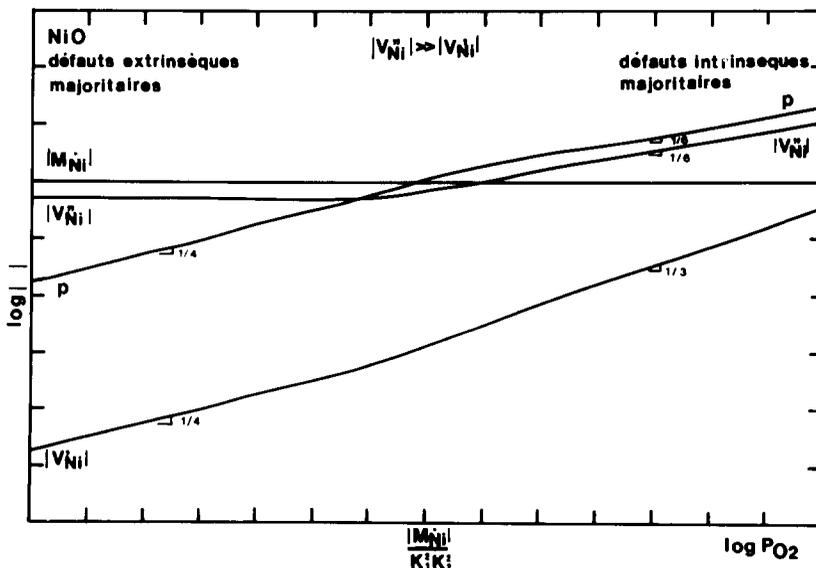


FIG. 11. Variation de la concentration en défauts en fonction de la pression partielle d'oxygène dans le cas $|V_{Ni}''| \gg |V_{Ni}'|$.

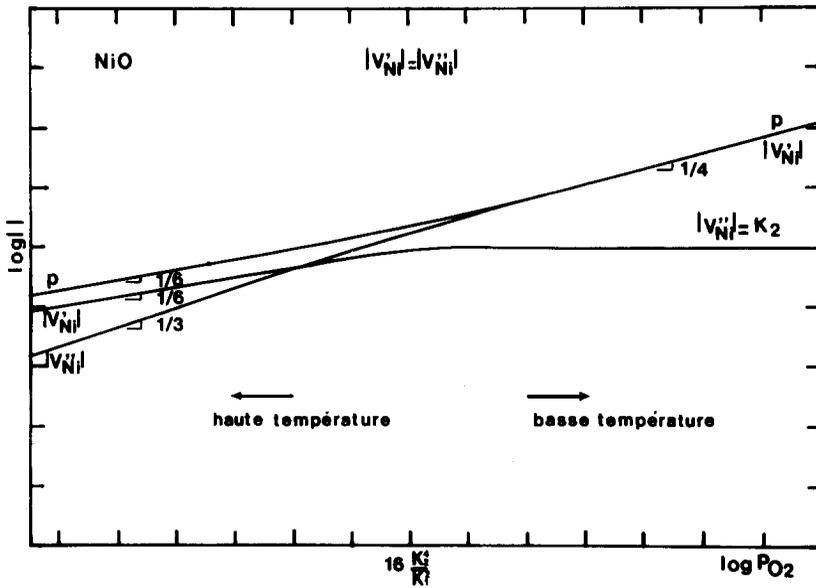


FIG. 12. Variation de la concentration en défauts en fonction de la pression partielle d'oxygène dans le cas $|V_{Ni}| \sim |V_{Ni}|$.

relation:

$$\sigma_{Ni} = C_{V_{Ni}} \cdot \mu_{Ni} \cdot z \cdot \xi \quad (27)$$

avec $z = 2$.

On voit qu'à 1000°C la mobilité des lacunes est d'environ $\mu_{Ni} \sim 4 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ sec}^{-1}$, valeur qui est à rapprocher de la mobilité électronique μ_e calculée par Bosman et Crèvecoeur (25) qui ont trouvé à la même température: $\mu_e \sim 5 \times 10^{-1} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ sec}^{-1}$.

L'énergie d'activation ne changeant pas dans le domaine de température étudié permet de conclure que la mobilité des lacunes simplement ou doublement ionisées est la même.

Ce résultat a déjà été observé par Crow (46) et Morin (52) dans l'oxyde de cobalt CoO.

5. Conductivité cationique et coefficient d'autodiffusion de Ni dans NiO

A partir de la valeur de la conductivité cationique (Fig. 9) nous avons calculé le coefficient d'autodiffusion des ions Ni^{2+} dans

NiO à l'aide de la relation de Nernst-Einstein (48, 49):

$$\sigma_{Ni} = \frac{D_{Ni} C_{Ni} Z^2 \xi^2}{fRT} \quad (28)$$

avec $f = 0,78$ (facteur de corrélation pour le réseau cubique face centrée).

Nous avons reporté nos résultats en fonction de la température sur la Fig. 15. A titre de comparaison nous avons reporté sur la même figure les valeurs des coefficients d'autodiffusion de Ni dans NiO de différents auteurs (résultats obtenus avec des radio-traceurs) (35-38, 40, 49) On remarque que les valeurs, suivant les auteurs, varient de presque une puissance de 10; en outre, les énergies d'activation mesurées sont comprises entre 0,95 et 2,5 eV! Nous trouvons 1,66 eV. La dispersion des résultats de diffusion ne permet pas d'en déduire la valeur exacte du facteur de corrélation expérimental f_{exp} .

Les valeurs du coefficient d'autodiffusion de l'oxygène dans NiO, D^O mesurées par O'Keefe et Moore (41) ont été reportées sur

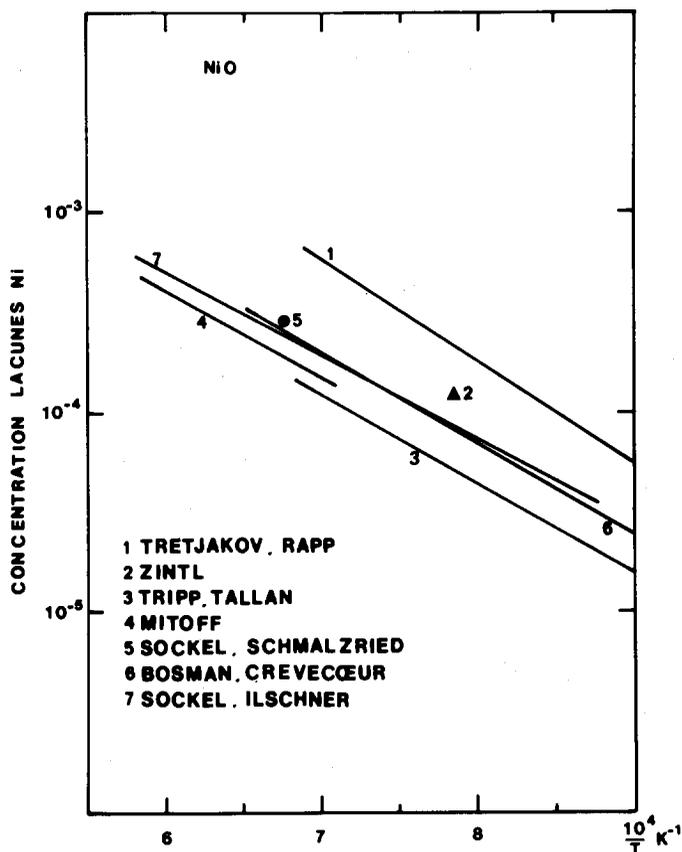


FIG. 13. Variations de la concentration en lacunes de nickel en fonction de la température, d'après différents auteurs (4, 21-25).

la même figure (15). On voit que:

$$\frac{D^{\text{Ni}}}{D^{\text{O}}} \sim 2 \cdot 10^3.$$

La valeur élevée de ce rapport montre que le transport d'oxygène par diffusion en volume à travers l'oxyde joue un rôle négligeable dans l'interdiffusion de l'oxygène et du nickel.

Les Figs. 16 et 17 donnent les coefficients d'autodiffusion calculés du nickel dans NiO en fonction de la pression partielle d'oxygène, pour les échantillons A et B.

On retrouve évidemment les mêmes variations en fonction de la pression d'oxygène que dans le cas de la conductivité cationique. Ces résultats sont différents de ceux de Fueki et Wagner (37) (Tableau III). Par ailleurs, ces auteurs ont conclu, au vu de ces valeurs

que les lacunes de nickel étaient toujours une seule fois ionisées. Ce qui est en partie désaccord avec nos résultats.

Nos résultats sont, par contre, en meilleur accord avec ceux de Volpe et Reddy (40) (Tableau III) et de Crow (46). Ces auteurs concluent comme nous la présence simultanée de lacunes de nickel simplement ionisées et doublement ionisées. Ils n'ont pas envisagé le rôle des impuretés alors que l'analyse de leurs échantillons montraient l'existence d'impuretés (en particulier fer 5 ppm, chrome 0,2 ppm et Al 10 ppm).

Il est à noter que Perkins et Rapp (45) Seltzer (47) ont noté une variation du coefficient de diffusion du Cr dans NiO en fonction de la pression d'oxygène. Par contre, Crow (46) a montré que les

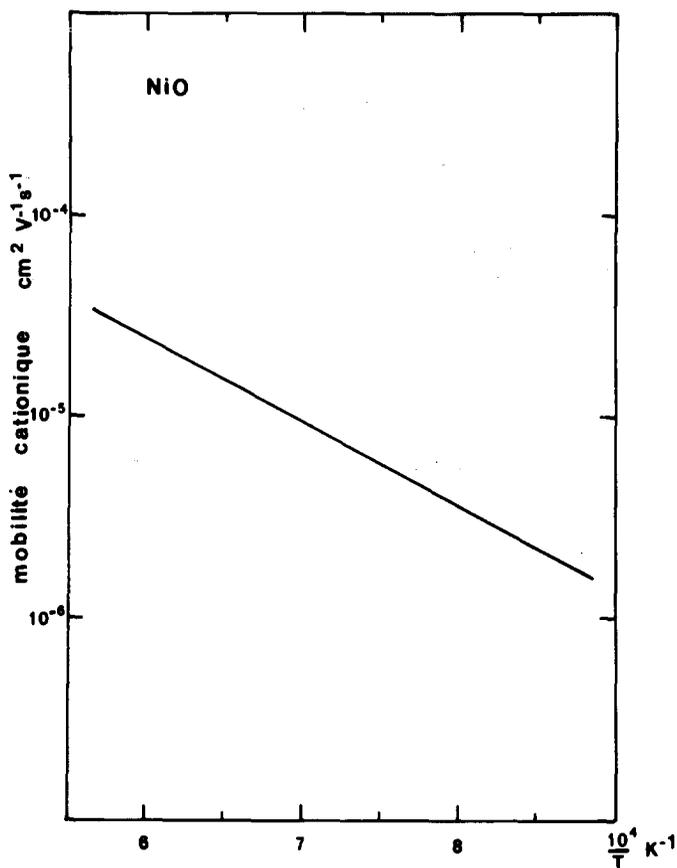


FIG. 14. Variation de la mobilité cationique dans NiO en fonction de la température.

TABLEAU III
COMPARAISON DE LA PENTE DES COURBES $D_{NiO}^{Ni} = f(P_{O_2})$ OBTENUES PAR DIFFERENTS AUTEURS

Auteurs	Domaine P_{O_2} (atm)	Température (°C)	Pente de la courbe $D_{NiO}^{Ni} = f(P_{O_2})$
Fueki-Wagner (37)	$1-10^{-10}$	1000	1/5,6
		1100	1/6
		1190	1/5,1
		1300	1/4,0
		1400	1/3,5
Volpe-Reddy (40)	$1-10^{-7}$	1245	1/5,9
		1380	1/5,1
Nos résultats	Echantillon A $1-10^{-6}$	900	1/4
		1000	1/4,9
		1100	1/5,4
		1200	1/5,5
		1250	1/5,8
	Echantillon B $1-10^{-7}$	900	1/4
		1000	1/4,4
		1110	1/4,9
		1200	1/5,2

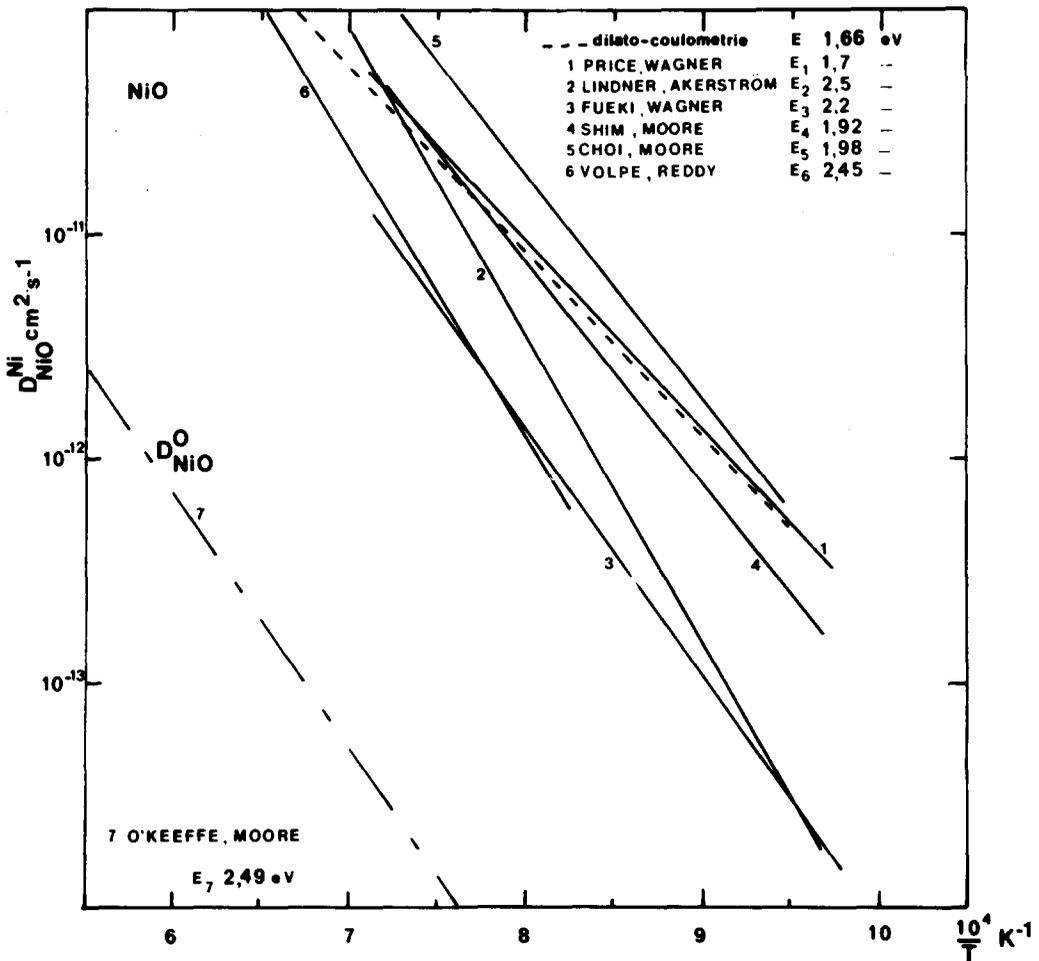


FIG. 15. Comparaison des résultats du coefficient d'autodiffusion du nickel dans NiO.

coefficients de diffusion du fer et du cobalt dans NiO sont à peu près indépendants de la pression partielle d'oxygène (domaine de pression $1,5 \times 10^{-5}$ atm; domaine de température 1100–1400°C).

6. Conclusion

Les mesures de conductivité électrique totale et du nombre de transport cationique de NiO en fonction de la température et de la pression partielle d'oxygène nous ont permis de montrer qu'à basse tempé-

ture (inférieure à 950°C) les défauts prédominants sont les lacunes de nickel simplement ionisées. Par contre, à haute température (supérieure à 950°C), ce sont les lacunes de nickel doublement ionisées qui semblent prédominer.

Remerciements

Les auteurs remercient R. A. Rapp, Professeur à l'Ohio State University (USA) et M. Gauthier, Directeur de Recherche à l'Hydro Québec (Canada) pour leur aimable collaboration et leurs fructueuses discussions.

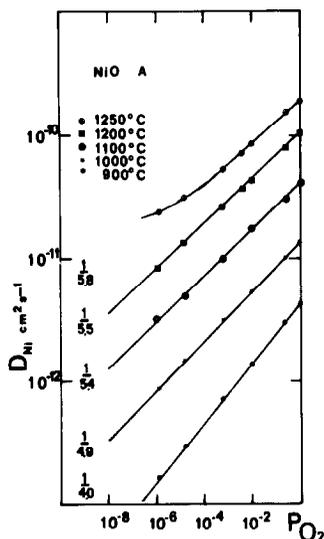


FIG. 16. Variation du coefficient d'auto-diffusion du nickel dans NiO (échantillon A) calculé à partir des résultats de conductivité cationique en fonction de la pression partielle d'oxygène.

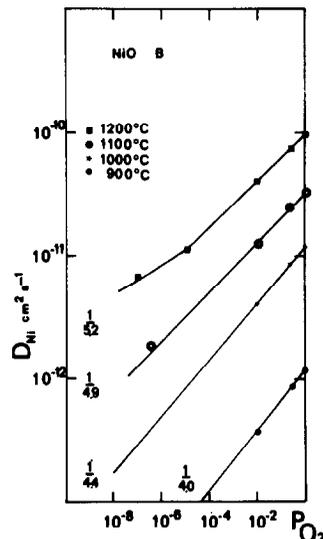


FIG. 17. Variation du coefficient d'auto-diffusion du nickel dans NiO (échantillon B) calculé à partir des résultats de conductivité cationique, en fonction de la pression partielle d'oxygène.

Bibliographie

- G. H. MEIER ET R. A. RAPP, *Z. Phys. Chem. Neue Folge* **74**, 168 (1971).
- S. P. MITOFF, *J. Chem. Phys.* **35**, 882 (1961).
- S. PIZZINI ET R. MORLOTTI, *J. Electrochem. Soc.* **114**, n° 11, 1179 (1967).
- H. G. SOCKEL ET B. ILSCHNER, *Z. Phys. Chem. Neue Folge* **74**, 284 (1971).
- C. M. OSBURN ET R. W. VEST, *J. Phys. Chem. Solids* **32**, 1331 (1971).
- C. M. OSBURN ET R. W. VEST, *J. Phys. Chem. Solids* **32**, 1343 (1971).
- J. DEREN, Z. M. JARZEBSKI, S. MROWEC, ET T. WALEC, *Bull. Acad. Polon. Sci.* **19**, n°2, 147 (1971).
- M. L. VOLPE ET J. REDDY, *J. Chem. Phys.* **53**, n° 3, 1117 (1970).
- A. HAMMOU, S. DESAGHER, ET C. DEPORTES, *Mesures régulation, automatisme* **36**, n° 10, 85 (1971).
- K. HAUFFE ET J. BLOCK, *Z. Phys. Chem.* **196**, 438 (1951).
- N. G. EROR ET J. B. WAGNER, *Phys. Status Solidi* **35**, 641 (1969).
- F. J. MORIN, *Phys. Rev.* **93**, 1199 (1954).
- C. A. HOGARTH, *Proc. Phys. Soc. Sect. B* **64**, 691 (1951).
- H. H. VON BAUMBACH ET C. WAGNER, *Z. Phys. Chem. Abt. B* **24**, 59 (1934).
- G. PARRAVANO, *J. Chem. Phys.* **23**, 5 (1955).
- R. UNO, *J. Phys. Soc. Japan* **22**, 52 (1967).
- I. BRANSKY ET N. M. TALLAN, *J. Chem. Phys.* **49**, 1243 (1968).
- M. VERWEY, M. HAAIJMAN, H. ROMELIJN, ET M. VAN OUSTERKONT, *Philips Res. Rep.* **5**, 173 (1950).
- R. R. HEIKES ET W. D. JOHNSTON, *J. Chem. Phys.* **26**, 582 (1957).
- J. T. COX ET C. M. QUINN, *J. Mater. Sci.* **4**, 33 (1968).
- TRETIJKOV ET R. A. RAPP, *Trans. Met. Soc. AIME* **245**, 1235 (1969).
- G. ZINTIL, *Z. Phys. Chem. Neue Folge* **48**, 340 (1966).
- W. C. TRIPP ET N. M. TALLAN, *J. Amer. Ceram. Soc.* **53**, 531 (1970).
- H. G. SOCKEL ET H. SCHMALZRIED, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **72**, 745 (1968).
- A. J. BOSMAN ET C. CREVECOEUR, *Phys. Rev.* **144**, 763 (1966).
- S. J. BHATT ET H. D. MERCHANT, *J. Amer. Ceram. Soc.* **52**, 452 (1969).
- F. HUND, *Phys. Z.* **36**, 725 (1935).
- C. M. OSBURN ET R. W. VEST, *J. Phys. Chem. Solids* **32**, 1343 (1971).
- R. J. HERBST, Univ. Microfilms (Ann Arbor, Mich.), n° 64-6077.
- H. R. THORTON, Univ. Microfilms (Ann Arbor, Mich.), n° 64-2979.

31. D. P. SNOWDEN, E. SALTSBURG, ET J. PEREUE, *J. Phys. Chem. Solids* **25**, 1099 (1964).
32. E. J. W. VERWEY, P. W. HAAYMAN, ET F. C. ROMEYN, *Chem. Weekbl.* **44**, 705 (1968).
33. E. G. SCHLOSSER, *Z. Electrochem. Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **65**, 453 (1961).
34. G. M. SCHWAB ET H. SCHMID, *J. Appl. Phys.* **33**, n° 1, 426 (1962).
35. J. B. PRICE ET J. B. WAGNER, *Z. Phys. Chem. Neue Folge* **49**, 257 (1966).
36. R. LINDNER ET A. AKERSTROM, *Disc. Faraday Soc.* **23**, 133 (1957).
37. K. FUEKI ET J. B. WAGNER, *J. Electrochem. Soc.* **112**, 384 (1965).
38. M. T. SHIM ET W. J. MOORE, *J. Phys. Chem.* **26**, 802 (1957).
39. J. S. CHOI ET W. J. MOORE, *J. Phys. Chem.* **66**, 1302 (1962).
40. M. L. VOLPE ET J. REDDY, *J. Chem. Phys.* **53**, n° 3, 1117 (1970).
41. M. O'KEEFFE ET W. J. MOORE, *J. Phys. Chem.* **65**, 1438 (1961).
42. S. VAN HOUTEN, *J. Phys. Chem. Solids* **17**, 7 (1960).
43. J. YAMASHITA ET T. KUROSAWA, *J. Phys. Chem. Solids* **5**, 34 (1958).
44. A. DUQUESNOY ET F. MARION, *C.R. Acad. Sci.* **256**, 2862 (1963).
45. R. A. PERKINS ET R. A. RAPP, *Met. Trans.* **4**, 193 (1973).
46. W. B. CROW, Ph.D. Thesis, The Ohio State University (1969).
47. M. S. SELTZER, *J. Electrochem. Soc.* **118**, 802 (1971).
48. W. NERNST, *Z. Phys. Chem.* **2**, 613 (1888).
49. A. EINSTEIN, *Ann. Phys. (Leipzig)* (4) **17**, 549 (1905).
50. H. DEGRAIX, P. C. GRAVELLE, S. J. TEICHNER, ET P. TURLIER, *J. Solid State Chem.* **18**, 69 (1976).
51. H. DEGRAIX, P. C. GRAVELLE, ET S. J. TEICHNER, *J. Solid State Chem.* **18**, 79 (1976).
52. F. MORIN, *Canad. Met. Quart.* **14**(2), 105 (1975).
53. R. V. RAO ET K. S. RAO, *Phil. Mag.* **23**, 182 (1971).
54. Y. IKEDA, K. NII, G. BERANGER, ET P. LACOMBE, *Trans. Japan Inst. Metals* **15**(6), 441 (1974).
55. Y. IKEDA ET K. NII, *Trans. Japan Inst. Metals* **17**, 419 (1976).
56. C. DEPORTES ET M. GAUTHIER, *C.R. Acad. Sci.* **273**, 1605 (1671).
57. M. GAUTHIER, M. DUCLOT, A. HAMMOU, ET C. DEPORTES, *J. Solid State Chem.* **9**, 15 (1974).
58. M. DUCLOT, Thèse, Grenoble, CNRS, AO 12698 (1977).