

Etude de l'équilibre Entre l'oxyde de Nickel et l'oxygene. Essai d'Interpretation des Lois de Variation de la Conductivite Electrique en Fonction de la Temperature

R. L. LALAUZE ET J. H. MEUNIER

Laboratoire de Chimie Physique du Solide: Département de Chimie, Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne, Saint-Etienne, France

Received January 30, 1978; in revised form May 26, 1978

Dans un récent travail nous avons pu montrer qu'à 740°C et sous des pressions d'oxygène inférieures à 1.3 torr la conductance électrique G de l'oxyde de nickel atteignait rapidement un palier G_i et reprenait au bout d'un temps suffisamment long une valeur d'équilibre G_0 indépendante de P_{O_2} . A partir de ces observations nous avons étudié l'influence de la température sur la conductance électrique en se plaçant successivement sur les paliers G_i fonction de P_i et sur G_0 . On constate que l'allure des deux courbes est très différente et que la loi d'Arrhenius est seulement vérifiée par la courbe $G_0 = f(T)$. G_0 apparaît alors comme la valeur représentative de l'équilibre entre le solide et le gaz.

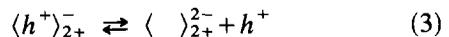
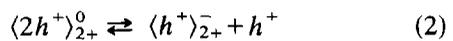
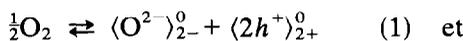
In a previous paper we have shown that at 740°C and under an oxygen pressure less than 1,3 torr the electrical conductance G of a NiO powder reaches rapidly an apparently stabilized signal G_i which sharply decreases after a sufficiently long time to a G_0 value independent of P_{O_2} .

From this observation we have studied the influence of the temperature successively on the electrical conductance G_i and G_0 . The Arrhenius law is only verified for the $G_0 = f(T)$ curve. G_0 appears as the representative value of the gas-solid equilibrium.

Introduction

Pour expliquer les propriétés semi-conductrices de l'oxyde de nickel en fonction de la pression ambiante d'oxygène P_{O_2} et de la température, on admet qu'il existe des défauts ponctuels dans le réseau cristallin du solide et que ces défauts sont représentés par des lacunes de nickel. Ces lacunes peuvent s'ioniser une ou deux fois pour libérer des porteurs de charge h^+ .

L'équilibre entre le solide et l'oxygène gazeux ambiant peut s'écrire suivant les notations de Besson (1):



avec la condition d'électronneutralité $|h^+| = |\langle h^+ \rangle_{2+}^-| + 2|\langle \rangle_{2+}^{2-}|$.

Dans deux cas limites la concentration $p = |h^+|$ en porteurs de charges majoritaires peut s'exprimer simplement:

$$|\langle h^+ \rangle_{2+}^-| \gg |\langle \rangle_{2+}^{2-}|$$

$$p = (K_1 K_2)^{1/2} P_{O_2}^{1/4}$$

$$|\langle h^+ \rangle_{2+}^-| \ll |\langle \rangle_{2+}^{2-}|$$

$$p = (2K_1 K_2 K_3)^{1/3} P_{O_2}^{1/6}$$

K_1 , K_2 et K_3 désignent les constantes d'équilibre relatives aux étapes (1), (2) et (3).

De façon générale et si l'on tient compte que K_1 , K_2 et K_3 sont des fonctions exponentielles de la température on peut admettre une expression de la forme:

$$p = K_0 \exp\left(\frac{E_a}{RT}\right) P_{O_2}^{1/n} \text{ avec } 4 \leq n \leq 6.$$

Dans cette hypothèse la conductivité électrique σ de l'oxyde de nickel peut s'exprimer par:

$$\sigma = \mu K_0 \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) P_{O_2}^{1/n}$$

μ représente la mobilité des porteurs majoritaires.

Expérimentalement les lois en $P_{O_2}^{1/n}$ sont bien vérifiées dans le domaine des hautes températures ($T > 900^\circ\text{C}$) mais il y a souvent désaccord entre les auteurs sur la valeur de n et le modèle précédemment décrit n'est pas toujours suffisant pour expliquer certains écarts à la loi (2). En ce qui concerne l'influence de la température on trouve là encore une abondante littérature [(3)–(8)]. Dans la plupart des cas la loi d'Arrhenius n'est pas suivie d'une façon satisfaisante. Dans de larges domaines de températures les

lois $\text{Log } \sigma$ en fonction de $1/T$ sont représentées par plusieurs segments de droite, et pour interpréter ces divers changements de régime certains auteurs [(7), (8), (9)] introduisent la notion de mobilité activée $\mu = \mu_0 \exp(-\Delta H/RT)$, d'autres auteurs l'expliquent par des transitions magnétiques [(10), (11)].

En ce qui nous concerne, nous avons récemment publié (12) un travail relatif à l'étude de la conductance électrique d'une poudre d'oxyde de nickel à 740°C . Cette étude nous a permis de mettre en évidence certains phénomènes cinétiques liés à la mise en équilibre entre l'oxygène et l'oxyde de nickel.

Aux très basses pressions d'oxygène (10^{-3} – 10^{-1} torr) nos résultats sont comparables à ceux obtenus par J. Deren et J. Nowotny (13) qui mesurent le potentiel de surface de ce même oxyde à 400°C . Après chaque introduction d'oxygène, la conductance G de notre échantillon croît rapidement, passe par un maximum puis décroît jusqu'à sa valeur initiale G_0 (Fig. 1). R. Kokes et R. Glemza signalent aussi de tels phénomènes sur l'oxyde de zinc (14).

Dans ces conditions, la quantité d'oxygène fixée par NiO étant de l'ordre de grandeur

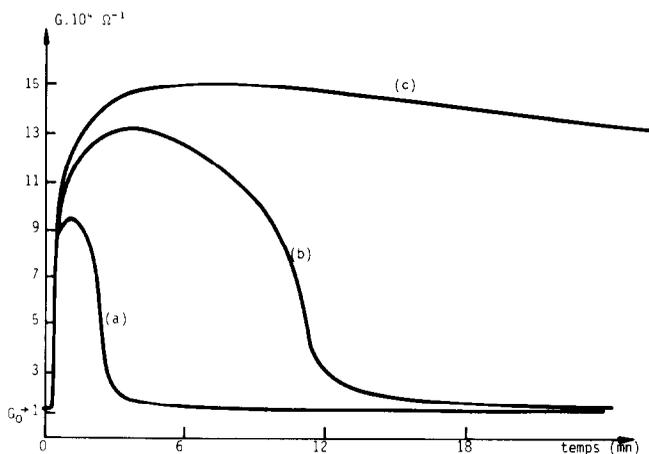


FIG. 1. Variation de la conductance électrique de NiO en fonction du temps à 740°C sous différentes pressions d'oxygène. (a) $P_{O_2} = 0.06$ torr, (b) $P_{O_2} = 0.08$ torr, (c) $P_{O_2} = 0.1$ torr.

des doses d'oxygène introduites dans le réacteur, le phénomène électrique s'accompagne nécessairement d'une diminution de la pression d'oxygène.

Pour palier cet inconvénient et pour exclure certaines interprétations liées à cette variation de pression, nous avons travaillé entre 10^{-1} et 1.3 torr d'oxygène.

Les expériences sont alors de longue durée et elles nécessitent des mesures en continu; c'est pourquoi nous avons choisi de mesurer de façon automatique la conductance et non la conductivité de nos échantillons.

La Fig. 2 montre la réponse électrique d'un échantillon de NiO soumis à une pression de 0.3 torr: sous une pression de 0.1 torr, la conductance de l'oxyde s'étant stabilisée à sa valeur G_0 , on introduit une quantité d'oxygène équivalente à une pression de 0.3 torr. On constate que G évolue rapidement vers une valeur G_i égale à $1.5 \cdot 10^{-3} \Omega^{-1}$ où elle semble se stabiliser. Cependant, au bout de 45 hrs, on constate que G décroît brusquement et tend vers sa valeur initiale G_0 . Dans ces conditions, aucune baisse notable de la pression n'est enregistrée. Une nouvelle introduction d'oxygène sous une pression de 1.3 torr permet de reproduire le même phénomène mais il faut alors attendre 200 hrs pour retrouver la valeur G_0 .

On conçoit qu'en l'absence d'expériences de longue durée, il soit naturel de considérer G_i comme une valeur représentative de l'état

d'équilibre O_2 -NiO. L'allure des courbes des Figs 1 et 2 suggère maintenant de considérer G_0 comme une valeur représentative de l'état d'équilibre et G_i comme une valeur représentative d'un phénomène transitoire.

Cette interprétation qui ne remet pas en cause les équilibres quasi chimiques précédents, pose le problème de la signification physique de G .

Ces résultats nous ont conduit à étudier les lois de variation de G_0 en fonction de la température pour différentes pressions d'oxygène.

Conditions Experimentales

L'oxyde de nickel que nous avons utilisé est fabriqué par la société Merck (N° 6723). Préalablement comprimé à froid sous une pression de 8 tonnes/cm² l'oxyde est fritté sous air à 800°C durant 8 hrs.

L'échantillon de 1 gramme se présente sous la forme d'une pastille de 12 mm de diamètre et d'environ 2 mm d'épaisseur sur laquelle sont fixées au moyen d'une pâte d'or deux électrodes en platine. La conductance électrique G (Ω^{-1}) de l'échantillon est enregistrée de façon continue à l'aide d'un pont automatique Wayne-Kerr, qui utilise une méthode en courant alternatif à une fréquence de 1592 Hertz. Le réacteur en quartz est relié à un système de vide comprenant une pompe turbomoléculaire qui permet d'atteindre un vide propre de

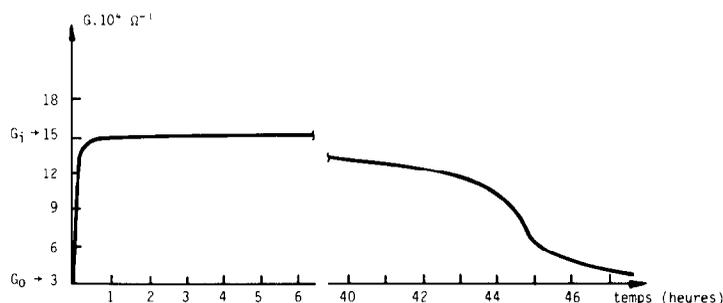


FIG. 2. Variation de la conductance électrique de NiO en fonction du temps à 740°C sous 0.3 torr d'oxygène.

10^{-6} torr. Une jauge à ionisation (10^{-6} à 10^{-2} torr) une jauge Pirani (10^{-3} à 10 torr) et un manomètre à membrane (4 à 250 torr) contrôlent la pression totale dans l'enceinte. Un four vertical équipé d'un régulateur programmeur de température PRT 3000 (SETARAM) permet des programmations jusqu'à 800°C et avec des vitesses comprises entre $2^{\circ}/\text{mn}$ et $20^{\circ}/\text{mn}$. Un tel programmeur nous a permis d'obtenir directement des courbes $G = f(\text{température})$. Pour nous assurer que ces courbes sont bien représentatives de l'état d'équilibre thermique de notre échantillon, nous avons vérifié que les valeurs de G mesurées à différentes

températures étaient stables. De plus, pour une vitesse de programmation de $20^{\circ}/\text{mn}$ on constate qu'il y a superposition des courbes de montée et de descente en température.

Resultats Experimentaux

A 720°C l'échantillon est placé sous une pression résiduelle de $2 \cdot 10^{-6}$ torr pendant 48 heures et l'on attend une parfaite stabilisation du signal. La conductance G_0 est alors de $2.25 \cdot 10^{-4} \Omega^{-1}$. On réalise une programmation de température à $20^{\circ}/\text{mn}$ entre 720°C et 300°C et à l'aide d'un enregistreur XY on relève la courbe $G_0 = f(T)$ [Fig. 3].

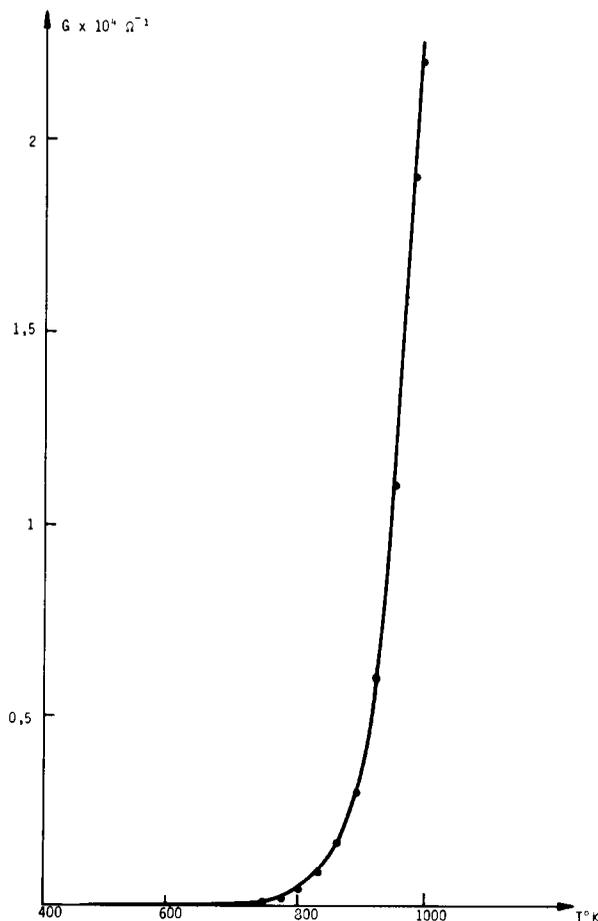


FIG. 3. Variation de la conductance électrique G_0 de NiO avec la température pour $P_{\text{O}_2} = 2 \cdot 10^{-6}$ torr et $P_{\text{O}_2} = 0.2$ torr.

Une transformée $\log G_0 = f(1/T)$ (Fig. 4) permet de constater que la loi d'Arrhenius est suivie d'une façon très satisfaisante. Après avoir ramené l'échantillon à 720°C on retrouve une conductance de $2.25 \cdot 10^{-4} \Omega^{-1}$. On introduit alors dans le réacteur de l'oxygène pur sous une pression de 0.2 torr, et on constate sur la Fig. 5 que G passe rapidement de $2.25 \cdot 10^{-4} \Omega^{-1}$ à une valeur stable de $5.4 \cdot 10^{-3} \Omega^{-1}$ (repère *a*).

Sous une telle pression d'oxygène nous avons étudié à nouveau l'influence de la température. Les résultats obtenus sont reportés sur la Fig. 6 (courbe 1). La vitesse de programmation est toujours de 20°/.mn. On constate alors que la courbe $\log G_i = f(1/T)$ ne suit plus la loi d'Arrhenius dans tous le domaine de température (courbe *b*, Fig. 7). Cette courbe peut s'interpréter par deux régimes différents et donc par deux énergies

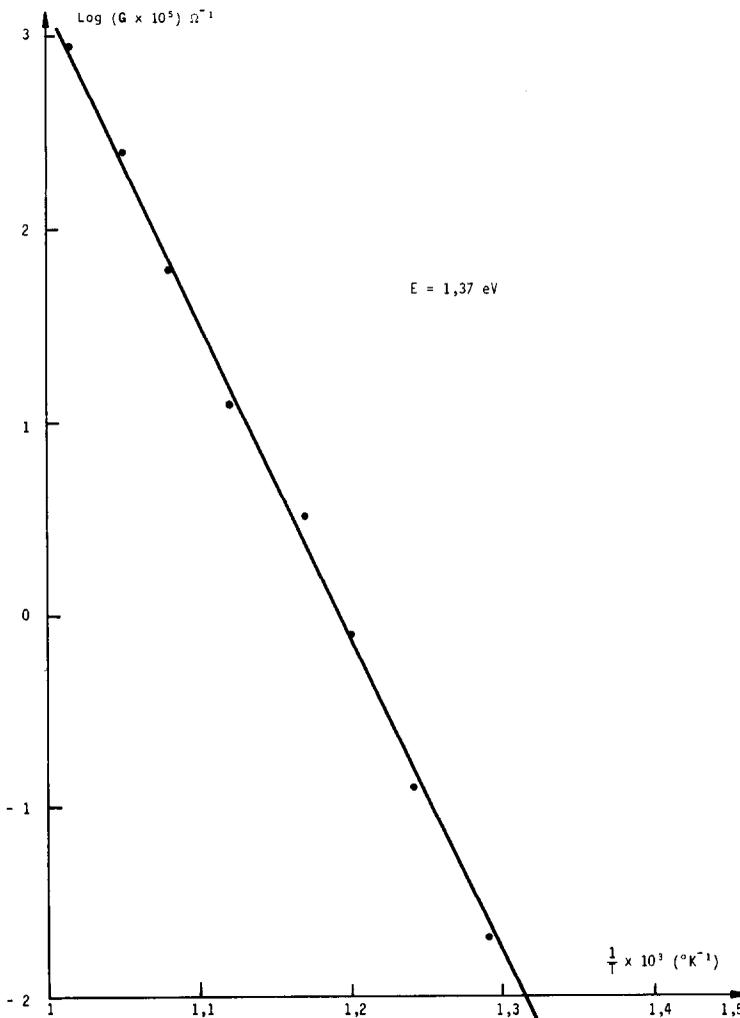


FIG. 4. Logarithme de la conductance électrique G_0 en fonction de $1/T$ pour $P_{O_2} = 2 \times 10^{-6}$ torr et $P_{O_2} = 0.2$ torr.

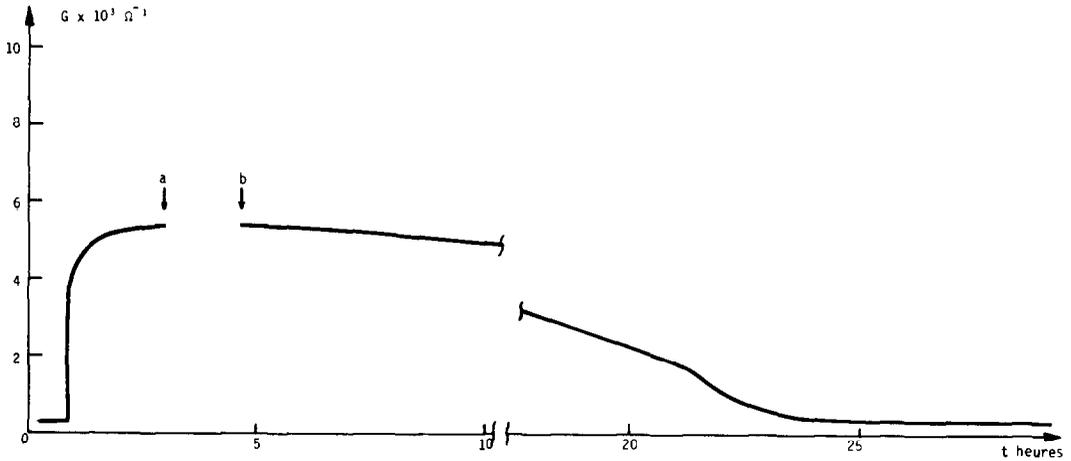


FIG. 5. Variation de la conductance électrique de NiO en fonction du temps à 720°C pour une pression d'oxygène de 0.2 torr.

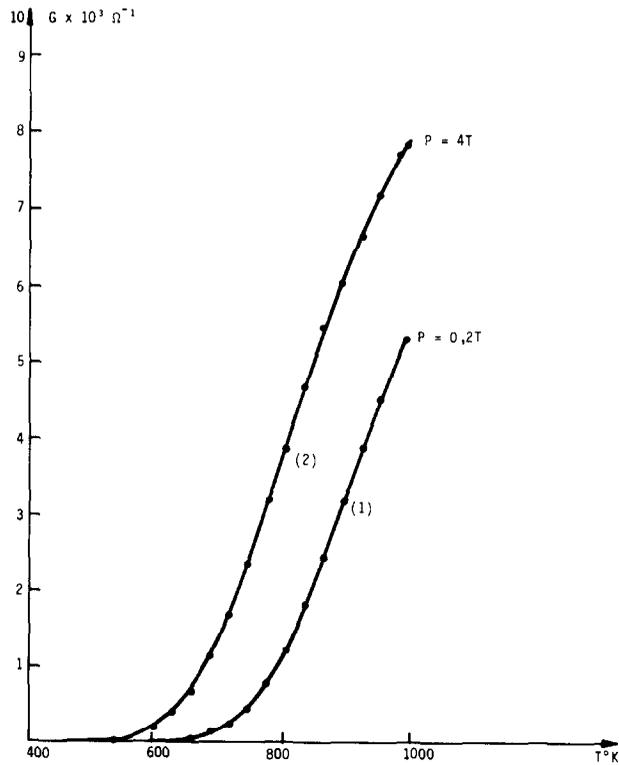


FIG. 6. Variation de la conductance électrique G_i de NiO avec la température pour $P_{O_2} = 0.2 T$ et $P_{O_2} = 4 T$.

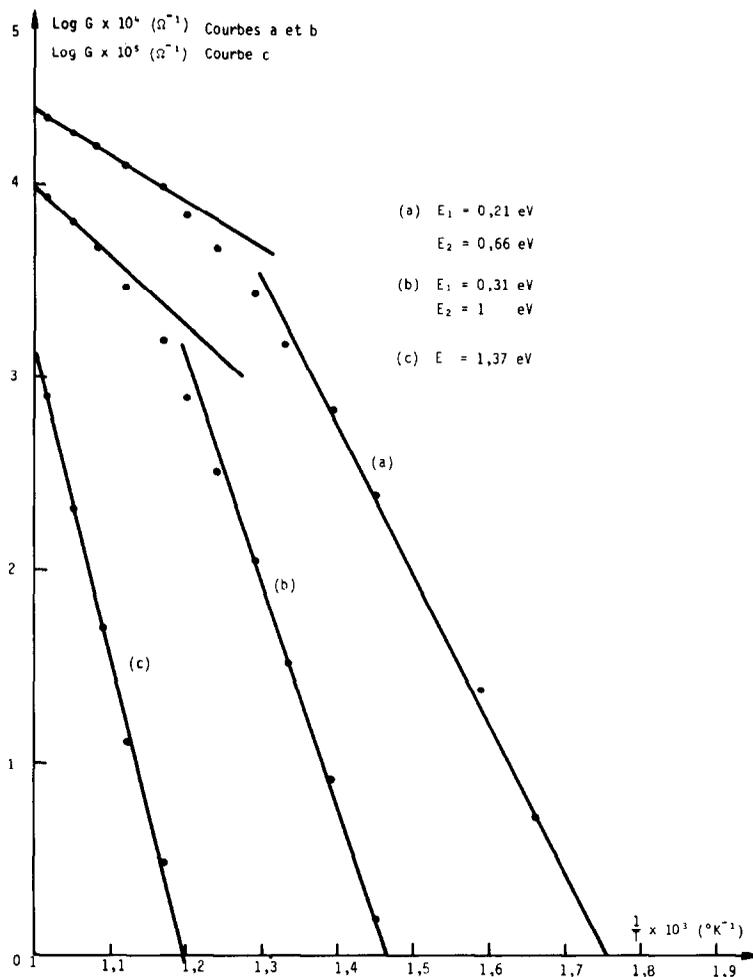


FIG. 7. Variation de la conductance électrique de NiO avec la température à différentes pressions d'oxygène:

- (a) $\log G_i = f\left(\frac{1}{T}\right)$ pour $P_{O_2} = 4$ torr
- (b) $\log G_i = f\left(\frac{1}{T}\right)$ $P_{O_2} = 0.2$ torr
- (c) $\log G_0 = f\left(\frac{1}{T}\right)$ $P_{O_2} = 2.10^{-6}$ torr et $P_{O_2} = 0.2$ torr

d'activation différentes:

$$E_1 = 0.31 \text{ eV} \quad E_2 = 1 \text{ eV.}$$

Il est à noter que la pression d'oxygène n'a pas varié de façon significative au cours de cette expérience.

Ce résultat est en bon accord avec les travaux de J. G. Austin et de ses collaborateurs (6).

Dans le but de pouvoir retrouver l'allure cinétique $G = f(\text{temps})$ de la Fig. 2, nous nous sommes replacés à 720°C (Fig. 5, repère b). La conductance n'a pratiquement pas varié par rapport au repère a. Au bout de 25 hrs G décroît comme prévu jusqu'à sa valeur G_0 .

On se retrouve alors avec un échantillon sous 0.2 torr d'oxygène qui présente la même

conductance G_0 que sous 10^{-6} torr d'oxygène.

Dans ces conditions nous avons étudié une nouvelle fois l'influence de la température. La courbe $G_0 = f(T)$ sous 0.2 torr d'oxygène se superpose exactement avec la courbe $G_0 = f(T)$ de la Fig. 3 et obtenue sous 10^{-6} torr.

Une nouvelle injection d'oxygène sous une pression de 4 torrs provoque à nouveau une augmentation de G jusqu'à $7.8 \cdot 10^{-3} \Omega^{-1}$. La courbe 2 de la Fig. 6 donne la variation de G en fonction de T pour ces nouvelles conditions expérimentales. L'allure de cette courbe n'est pas exponentielle et la loi $\log G$ en fonction de $1/T$ (courbe a de la Fig. 7) est à nouveau représentée par deux segments de droite avec

$$E_1 = 0.21 \text{ eV} \quad \text{et} \quad E_2 = 0.66 \text{ eV.}$$

En fin d'expérience la pression totale est toujours de 4 torrs. Etant donné la valeur relativement élevée de cette pression il n'était pas pensable de pouvoir observer un retour de G à sa valeur G_0 initiale dans un délai raisonnable.

De ces différentes expériences, nous retiendrons les résultats suivants:

La conductance de NiO est sensible à une variation de la pression d'oxygène. Un enregistrement continu sur de longues durées nous a permis de mettre en évidence deux étapes dans l'évolution de la conductance avec le temps: une première période pour laquelle G semble se stabiliser à une valeur G_i dépendant de la pression d'oxygène et une deuxième période pour laquelle G décroît jusqu'à sa valeur G_0 indépendante de la pression d'oxygène. Enfin, les courbes $G_0 = f(T)$ obéissent à la loi d'Arrhenius, les lois $G_i = f(T)$ n'y obéissent pas.

Conclusion

Nous avons vu que pour des temps suffisamment longs et que pour des pressions d'oxygène comprises entre 10^{-3} et 1.3 torr,

la conductance électrique de notre échantillon avait la même valeur G_0 quelle que soit la pression.

Pour expliquer un tel phénomène et l'allure des courbes $G = f(\text{temps})$, nous avons proposé une interprétation cinétique de la conductance électrique. La valeur G_i atteinte rapidement correspondrait à un phénomène transitoire lié à la mise en équilibre entre le solide et le gaz.

Cette interprétation ne remet pas en cause l'équilibre thermodynamique qui lie la concentration en défauts dans le solide à la pression d'oxygène, mais la représentativité de G quant à ces défauts. De plus, elle permet d'expliquer le fait que la loi d'Arrhenius soit suivie pour $G_0 = f(T)$ et non pour $G_i = f(T)$.

Une récente étude microcalorimétrique (15) nous a permis de mettre en évidence l'aspect cinétique de la mise en équilibre du système O_2 -NiO.

Annexe

Kröger	Besson
$(V_{Ni})^x$	$(2h^+)_{2+}^0$
$(V_{Ni})'$	$(h^+)_{2+}^-$
$(V_{Ni})''$	$(\)_{2+}^{2-}$

Formulation des Défauts Ponctuels Ponctuels

Bibliographie

1. J. BESSON, *J. Chim. Phys.* **62**, 937 (1965).
2. P. KOFSTAD, "Nonstoichiometry Diffusion and Electrical conductivity in binary metal oxides," New York, Wiley-Interscience, p. 251 (1972).
3. N. G. EROR ET J. B. WAGNER, JR., *Phys. Status Solidi* **35**, 641 (1969).
4. C. M. OSBURN ET R. W. WEST, *J. Phys. Chem. Solids* **32**(6), 1331-54 (1971).
5. A. J. BOSMAN ET C. CREVECOEUR, *Phys. Rev.* **144**, 763 (1966).

6. I. G. AUSTIN, A. J. SPRINGTHORPF, B. A. SMITH, AND C. F. TURNER, *Proc. Phys. Soc.* **90**, 157 (1967).
7. G. H. MEIER ET R. A. RAPP, *Zeit. Für Phys. Chemie Neue Folge* **74**, 168-189 (1971).
8. M. STEVANOVIC ET R. STIGLIC, *Rev. int. Htes Temp. et Refract.* **12**, 93-96 (1975).
9. J. NOWOTNY ET J. B. WAGNER, JR., *Bull. Acad. Pol. Sci. Ser. Sci. Chim.* **21**(12), 931-6 (1973).
10. Z. M. JARZEBSKI, "Oxide Semiconductors," Vol. 4, pp. 158-159, Pergamon Press, Oxford (1973).
11. A. J. BOSMAN, H. J. VANDAAL, ET G. F. KNUVERS, *Phys. Lett.* **19**(5) (1965).
12. R. LALAUZE ET J. MEUNIER, *Oxid. of Metals* **12**(12), 183 (1978).
13. J. DEREN ET J. NOWOTNY, *Oxid. of Metals* **1**(1), 73 (1969).
14. R. GLEMZA ET R. J. KOKES, *J. Phys. Chem.* **69**, 3254 (1957).
15. R. LALAUZE, J. MEUNIER, ET M. SOUSTELLE, "Journées de Calorimétrie et d'Analyse thermique," A.F.C.A.T.-I.C.T.A., Turin, 1978.