



République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur
et de la Recherche Scientifique



UNIVERSITE MOHAMED KHIDER - BISKRA

Faculté des Sciences et des Sciences de l'Ingénieur
Département de Chimie

N° d'Ordre:

Série:

Mémoire

Présenté Pour obtenir

Le Titre de Magister en Chimie

Option

Science des Matériaux

Par

MEBARKA OUASSAF

NON STœCHIOMÉTRIE ET PROPRIÉTÉS PHYSIQUES
DANS LE SYSTÈME $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{CrO}_3$

Soutenu le : 25 Juin 2005

Devant la commission d'examen

- DIBI Amar
- BOUTERFAIA Ahmed
- BELAIDI Salah
- OMARI Mahmoud
- BARKAT Djamel

Professeur, Université de Batna
Professeur, Université de Biskra
Maître de conférence, Université d'Orangla
Maître de conférence, Université de Biskra
Maître de conférence, Université de Biskra

Président.
Examinateur.
Examinateur.
Rapporteur.
Examinateur.



République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur
et de la Recherche Scientifique



UNIVERSITE MOHAMED KHIDER - BISKRA

Faculté des Sciences et des Sciences de l'Ingénieur
Département de Chimie

N° d'Ordre:

Série:

Mémoire

Présenté Pour obtenir

Le Titre de Magister en Chimie

Option

Science des Matériaux

Par

MEBARKA OUASSAF

NON STœCHIOMÉTRIE ET PROPRIÉTÉS PHYSIQUES
DANS LE SYSTÈME $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{CrO}_3$

Soutenu le : 25 Juin 2005

Devant la commission d'examen

- | | | |
|--------------------|--|--------------|
| • DIBI Amar | Professeur, Université de Batna | Président. |
| • BOUTERFAIA Ahmed | Professeur, Université de Biskra | Examinateur. |
| • BELAIDI Salah | Maître de conférence, Université d'ouargla | Examinateur. |
| • OMARI Mahmoud | Maître de conférence, Université de Biskra | Rapporteur. |
| • BARKAT Djamel | Maître de conférence, Université de Biskra | Examinateur. |

Sommaire

Sommaire

Introduction générale	1
<i>Bibliographie</i>	4

Chapitre I

Concepts fondamentaux sur les défauts ponctuels

Introduction	5
1- Les défauts ponctuels	6
1.1 - Description des défauts	6
1.2 - Types des défauts ponctuels	8
2- Dislocations	9
3 - Joint de grains	10
4 - Concentration des défauts	11
5 - Notation des défauts	13
5.1 - Notation de Kröger-Vink	13
5.2 - Charge des défauts ponctuels	14
5.3 - Les équilibres des désordres intrinsèques	14
5.4 - Désordre atomique extrinsèque (Impureté, Dopage)	15
6 - Structure Pérovskite et ses caractéristiques	15
<i>Bibliographie</i>	17

Chapitre II

Etude de la non stoechiométrie dans la solution solide $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{CrO}_{3-\delta}$

1- Les piles à combustible d'oxydes solides (SOFC)	18
2 - Modèle des défauts	21
2.1 - Bilan de formation de l'oxygène déficitaire	22
2.2 - La réaction redox de chrome	22
2.3 - La condition de neutralité électrique	22
2.4 - Condition de conservation de masse	23
3 - Méthode de calcul	23
4 - Détermination des différentes concentrations	24
5 - Résultats et discussions	24
5.1 - Calcul des concentrations des différentes espèces présentes	25
5.2 - Etude de la non stœchiométrie	30
<i>Bibliographie</i>	38

Chapitre III**Etude électrique de la solution solide $\text{La}_{1-x} \text{Ca}_x \text{CrO}_{3-\delta}$**

1 – Rappels	39
1.1 - <i>Théorie des bandes</i>	39
1.2 - <i>Les Semi-conducteurs</i>	41
1.3 - <i>Les conducteurs</i>	42
1.4 - <i>Conductivité électrique</i>	43
2 - Etude électrique du système $\text{La}_{1-x} \text{Ca}_x \text{CrO}_{3-\delta}$	44
2.1 - <i>Etude de la conductivité isotherme en fonction de la composition</i>	44
2.2 - <i>Etude de la conductivité en fonction de la température</i>	49
2.3 - <i>Variation isotherme de la concentration du porteur de charges</i>	51
2.4 - <i>Evolution de la concentration de porteur de charge en fonction de la température</i>	53
Conclusion	56
Bibliographie	57

Chapitre IV**Etude des propriétés thermodynamiques
de la solution solide $\text{La}_{1-x} \text{Ca}_x \text{CrO}_{3-\delta}$**

1- Rappels de quelques notions thermodynamiques	58
1-1 Approche thermodynamiques	58
1-2 Energie libre de Gibbs	59
1-3 Variation du nombre de particules et la composition	60
2- Enthalpie et entropie molaires partielles de l'oxygène	60
3- L'enthalpie et l'entropie standard de la réaction de formation des défauts	63
Conclusion	66
Bibliographie	67
 Conclusion générale	 68

Introduction générale

Introduction générale

Les oxydes mixtes type pérovskite (A, B) de formule ABO_3 , constituent une importante classe de composés solides possédant des propriétés physiques importantes telles qu'un haut point de fusion, une grande conductivité électrique et une excellente stabilité contre l'atmosphère réductrice etc... Beaucoup de recherches ont été réalisées depuis déjà de nombreuses années, pour utiliser ces matériaux comme électrodes magnétohydrodynamiques, des connecteurs haute température, des piles à combustible, des éléments chauffants de chaudières électriques et autres.

Les applications pratiques de ces matériaux sont dans beaucoup de cas en rapport avec la non stoechiométrie de l'oxyde, l'état d'oxydation variable du métal qui a une conséquence directe sur l'activité catalytique et la conduction ionique et électronique de ces matériaux [1].

Vu leurs efficacités et faibles pollutions, ces oxydes ont été largement développés en vue de leur utilisation dans un large spectre d'applications telle que la conversion d'énergie, les piles à combustibles.

L'oxyde $LaCrO_3$ n'est pas réduit ou oxydé facilement. Cependant, quand une fraction du La^{3+} dans $LaCrO_3$ est remplacée avec un cation divalent, la baisse dans la charge positive est dédommée par oxydation de Cr^{3+} à Cr^{4+} (ou la formation d'oxygène gazeux) [2].

La conductivité électrique dans LaCrO_3 est essentiellement due aux bandes (3d) des ions chrome. Alors que la conductivité électrique peut être intensifiée par substitution d'un ion de valence plus faible sur les sites La ou Cr, avec la formation de Cr^{4+} . Cependant, si de telle substitution est compensée par la formation de lacunes d'oxygène, aucune contribution additionnelle à la compensation ne sera anticipée et celle-ci favorisera aussi bien la compensation électronique ou ionique.

En vue d'expliquer quelques propriétés physiques et thermodynamiques des matériaux, plusieurs approches mathématiques ont été proposées telle que celle suggérée par Spinolo [3,4] pour calculer les concentrations de défauts dans un large domaine de pressions d'oxygène mais sans applications aux oxydes actuels.

Dans le même contexte, Poulsen a proposé un modèle de défauts pour le système $\text{La}_{0.9} \text{Sr}_{0.1} \text{MnO}_{3-\delta}$ [5].

Yasuda [6] a proposé un modèle de défauts basé sur des mesures électriques pour le système $\text{La}_{1-x} \text{Ca}_x \text{CrO}_{3-\delta}$ dans le domaine de composition $0.10 \leq x \leq 0.30$. Notre présent travail est d'établir un modèle d'équilibre de défauts de ce système mais en utilisant les données non stœchiométriques reportées dans la littérature [7-8], la relation entre la structure de défauts et la conductivité électrique, avec les différents paramètres telle que la température, la pression partielle d'oxygène et le pourcentage d'addition en calcium.

Le travail réalisé, outre l'introduction, et la conclusion générale se divise en quatre chapitres dont le premier est consacré aux concepts fondamentaux sur les défauts ponctuels.

Le second chapitre traite la non stœchiométrie dans la solution solide $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{CrO}_3$. On a proposé un modèle de défaut en variant différents paramètres et établi les diagrammes de Brouwer, en fin on compare les résultats obtenus avec les résultats expérimentaux.

Le troisième chapitre est réservé à l'étude des propriétés électriques de ce système. Le chapitre quatre rassemble l'étude d'un certain nombre de propriétés thermodynamique de la solution solide $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{CrO}_3$.

Bibliographie

- [1] K. Hilpert, W. Quadackers and L. Singheiser, interconnects, volume 4, pp 1073-1054.
- [2] J. Mizusaki, **Solid State Ionics** **52** (1992) 79-91.
- [3] G. Spinolo and U. Anselmi-Tamburini, **Ber. Bunsenges. Phys. Chem**, **99** , (1995), 87.
- [4] G. Spinolo, U. Anselmi-Tamburini and P. Ghigna, **Z. Fur Naturforschung**, **A52**, (1997)
- [5] F.W. Poulsen, **Solid State Ionics** **129**, (2000) 145-162 (1997), 629.
- [6] I. Yasuda, T. Hikita, **J. Electrochem. Soc.**, 140 (1993) 1695.
- [7] F. Boroomand, E. Wessel, H. Bausinger, K. Hilpert, **Solid State Ionics** 129 (2000) 251-258.
- [8] S. Onuma, S. Miyoshi, K. Yashiro, A. Kaimai, K. Kawamura, Y. Nigara, T. Kawada, J. Mizusaki, N. Sakai, and H. Yokokawa, **Solid State Chemistry** **170** (2003) 68-74.

Chapitre - I -

**Concepts fondamentaux sur les défauts
ponctuels**

Introduction

La non stœchiométrie le terme est apparu au début du XIX^{ème} siècle dans l'affrontement entre deux hommes, J.L Proust et C.L Berthollet.

Durant ce siècle les travaux dans ce domaine sont développés par beaucoup de savants: Dalton avait établi la non stœchiométrie, Kurnakove était le révélateur du phénomène de non stœchiométrie, Schottky et Wagner établirent un travail fondamental sur la thermodynamique statistique des défaut de réseau dans les cristaux réels [1].

L'étude des cristaux commença au début du siècle dernier, après la découverte de la diffraction des rayons X et la publication d'une série de calculs et de prédictions simples mais exactes sur les propriétés cristallines [2].

Un cristal est un arrangement périodique tridimensionnel d'atomes. Cette structure conduit à des propriétés physiques particulières qui n'existent pas au niveau de l'atome ; la conductivité électrique ou thermique d'un métal en est un exemple.

Tout écart à la périodicité du réseau ou de la structure dans un cristal est un défaut [3].

Hormis les vibrations thermiques, la présence des défauts est essentielle et liée à la technologie de fabrication du cristal. L'objectif est de maîtriser, autant que possible, la nature et la quantité de défauts, il faut se garder en tout cas de donner à la notion d'impuretés une connotation péjorative. Ainsi, l'introduction dans un semi-conducteur d'impuretés convenablement choisies, améliore les propriétés conductrices.

Les défauts ont une influence sur les propriétés mécaniques ; leur présence se traduit en générale par une certaine fragilité. Du point de vue électrique, ce qui nous intéresse davantage ici, est qu'ils perturbent la répartition du potentiel crée par la structure et donc le mouvement des particules mobiles dans le cristal [4].

Les défauts sont associés à la présence d'atomes étrangers au cristal parfait, les deux cas simples sont l'impureté en position de substitution et l'impureté en position d'interstitiel. Il est nécessaire de faire deux grandes catégories parmi les atomes :

Les atomes dont le cœur ne sont pas modifiés dans les composés chimiques et dans les cristaux. Il s'agit d'atome possédant un cœur en couches complètes (cœur stable) et une couche externe incomplètes d'électrons de valence.

Les atomes dont le cœur sont plus ou moins modifiés dans les composés chimique ou dans les cristaux. Ces atomes ont une couche de valence certes incomplète, mais aussi une couche de cœur incomplète, ils entrent dans les catégories des éléments de transition et des terres rares [5].

La qualification des défauts est différente selon qu'il sont de dimension zéro (défauts ponctuels), de dimension un (dislocation) ou de dimensions deux (joints de grains).

1 - Les défauts ponctuels

Les défauts ponctuels concernent un atome. Ce dernier occupe un volume fini, mais ce volume est très faible devant le volume total du cristal, il peut donc être considéré comme un point de dimension zéro.

Les défauts ponctuels sont les impuretés chimiques, les sites vacants du réseau (lacune) et les atomes en excès placés en dehors des positions normales du réseau (atome interstitiel).

1.1 - Description des défauts

1.1.1 - Lacunes

Le défaut ponctuel le plus répandu est la lacune, qui correspond au déficit d'un atome sur un site du réseau idéal.

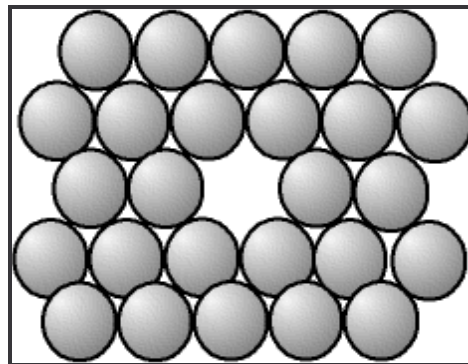


Figure 1 : Schéma d'une lacune dans un cristal

Dans le cristal parfait, les charges s'équilibrent, il y a autant de charges positives (+) que de charges négatives (-), il y a une neutralité électrique. S'il manque un cation (charge plus), il y a localement plus d'anions (charge moins), on a donc localement une charge négative ; une lacune cationique a donc une charge négative, et de même, une lacune anionique a une charge positive.

Il peut sembler curieux de parler de la charge d'un "trou", mais ce n'est qu'une manière pratique de décrire la répartition des charges dans l'espace moins et qui plus; cette manière de voir permet d'expliquer bien et simplement de nombreux phénomènes [6].

1.1.2 - Atomes étrangers

Un atome ne faisant pas partie de la composition chimique du cristal parfait peut s'y insérer ; il s'agit d'impuretés ou bien d'éléments d'alliages. Il peut prendre la place d'un atome "normal", on dit alors qu'il est en "substitution". Mais, les atomes étant des boules, il reste de la place entre elles (au minimum 36 % de vide) un petit atome peut donc se glisser dans les interstices ; l'atome est alors dit "en insertion" ou en "position interstitielle" [7].

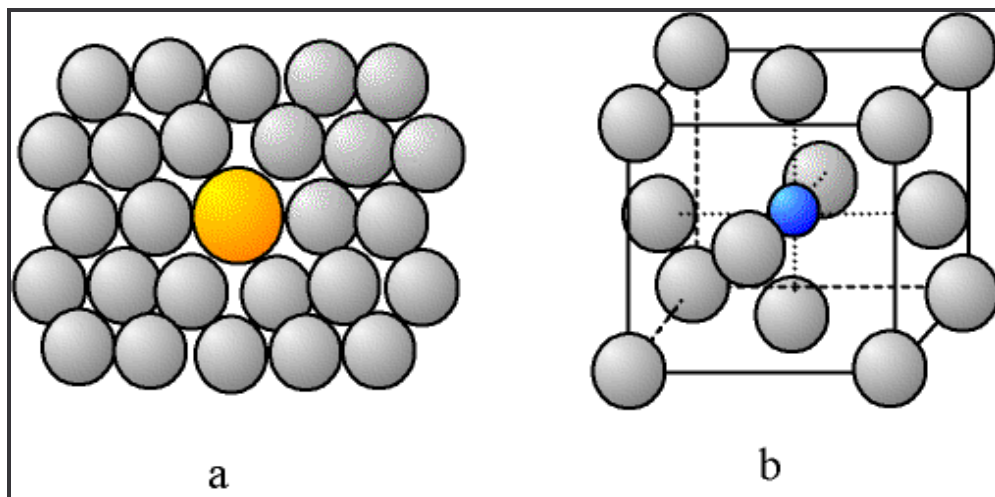


Figure 2 : *Schéma de cristal avec d'atomes étrangers*
a - Atome en substitution ; b - Atome en insertion

1.2 - Types des défauts ponctuels

Il se classent en deux catégories : les défauts intrinsèques et les défauts extrinsèques.

1.2.1- Les défauts intrinsèques

Les défauts intrinsèques résultent du fait que certains atomes du réseau n'occupent pas la position attendue.

On peut avoir deux types de défauts intrinsèques associés, soit que la création d'un défaut entraîne l'autre, par exemple, un atome se met en auto substitution et laisse une lacune, soit que les défauts s'attirent et s'associent car ils sont plus stables, par exemple lorsqu'ils créent chacun une charge opposée de l'autre [8].

- **Défauts de Schottky**

C'est quand un atome quitte sa position normale pour se placer en position superficielle où s'élimine du solide ; il résulte dans les deux cas une lacune.

Dans les solides ioniques la présence de lacunes cationiques implique la présence de lacunes anioniques ; afin d'assurer la neutralité électrique locale du cristal, ces lacunes étant en générale assez proches dans l'espace.

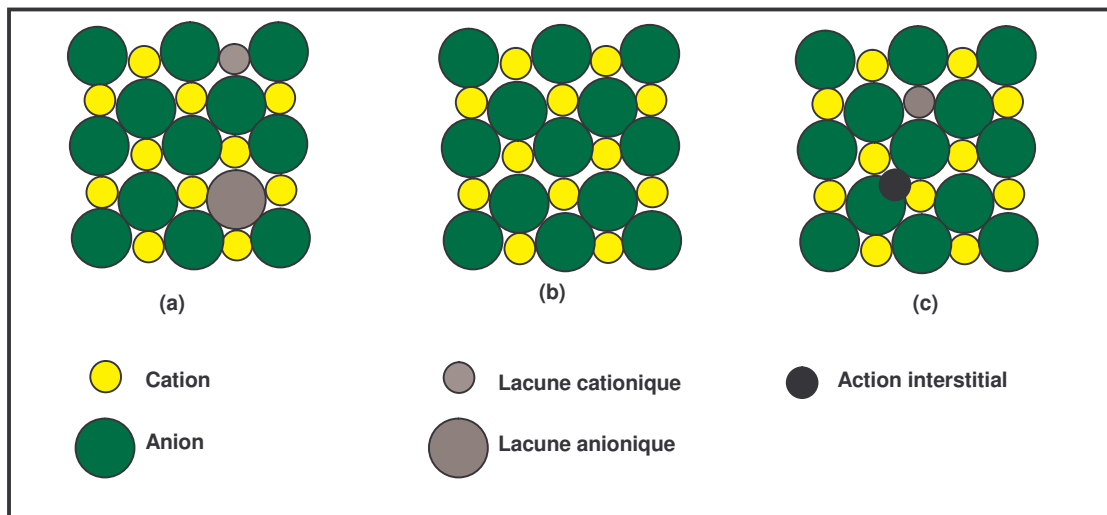


Figure 3 : Illustration schématique des défauts ponctuels intrinsèques dans un cristal de composition MX: (a) paire de Schottky; (b) cristal parfait; (c) paire de Frenkel.

- *Défauts de Frenkel*

Un atome quitte sa position normale et se met en position interstitielle. Dans le cas d'un cristal ionique, seuls les cations peuvent le faire, car ils sont plus petits que les anions [9]. Ce dernier peut être créé spontanément par excitation thermique ou par bombardement nucléaire.

1.2.2 - Les défauts extrinsèques

Les défauts extrinsèques correspondent à des impuretés (atomes étrangers) placés dans le cristal soit en substitution d'un cristal soit en substitution d'un atome du réseau (c'est le cas de dopage des semi-conducteurs), soit en position interstitielle[8].

2 - Dislocations

Les dislocations sont des défauts unidimensionnels qui jouent un grand rôle dans le problème de la résistance des matériaux [8].

Les dislocations résultent d'une déformation mécanique du solide dans une direction donnée ; elles résultent d'une interruption ou de l'insertion d'un plan réticulaire et s'étendent sur quelques mailles, sur une distance de l'ordre du nanomètre.

Les dislocations peuvent adopter deux formes idéalisées montrées en figure 4, à gauche: Les dislocations coin et les dislocations vis. Les premières peuvent être représentées par un plan cristallographique qui se termine à l'intérieur du réseau cristallin (figure 4 à gauche en haut). Les secondes peuvent être comprises comme la ligne de séparation entre le réseau cristallin non perturbé et une zone de décalage partiel du réseau cristallin par rapport à la région avoisinante du réseau (figure 4 à gauche en bas).

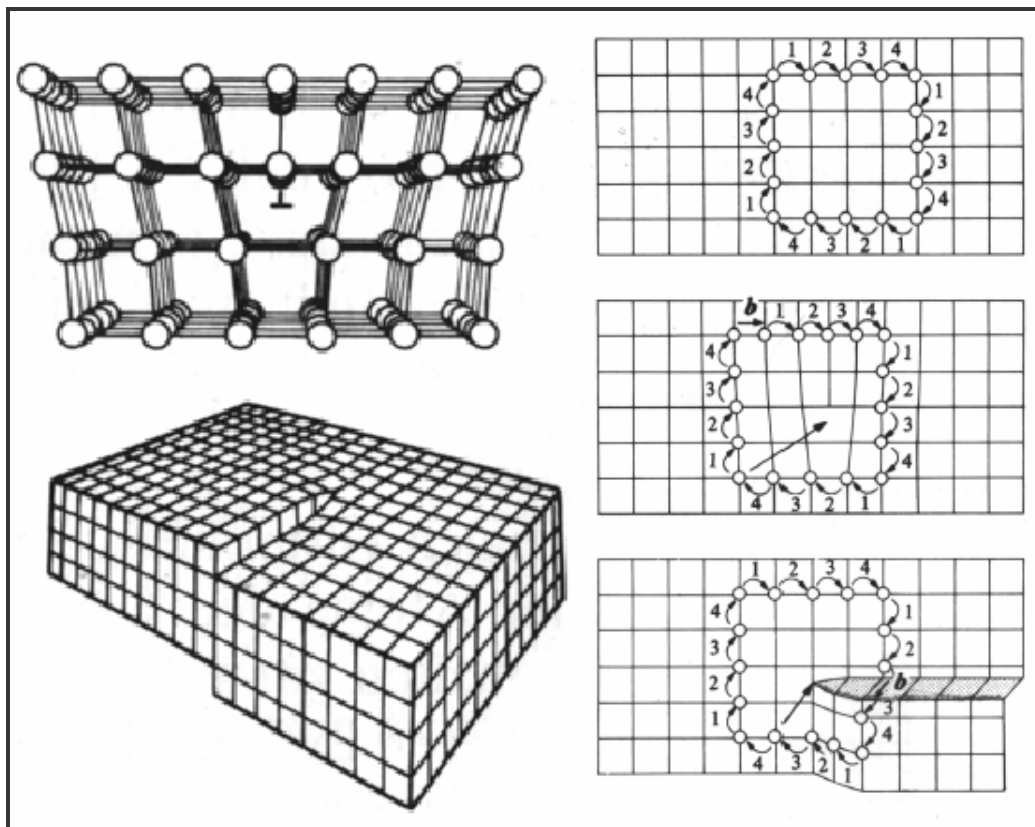


Figure 4 : Types de dislocation : Les dislocations coin à gauche en haut, les dislocations vis à gauche en bas.

3 - Joint de grains

En général, les métaux ne sont pas constitués d'un seul cristal de taille macroscopique, mais plutôt d'un grand nombre de cristaux intimement liés les uns aux autres. On appelle ces cristaux des grains et leurs couches de séparation des joints de grain, (figure 5 à gauche).

Un arrangement particulier de dislocations de type coin est leur empilement comme le montre la figure 5 à droite. Énergétiquement, un tel arrangement est favorable, car les champs de contrainte de signe opposé s'annihilent. Une série de dislocations coin empilées de cette manière mène à une rotation du réseau à gauche de l'empilement par rapport à la partie de droite. On pourrait donc le considérer comme si la partie droite était séparée de la partie gauche. Un tel plan de séparation est appelé un sous joint de grain. On considère comme sous joints les joints pour lesquels l'angle de désorientation est moins de 5-10°.

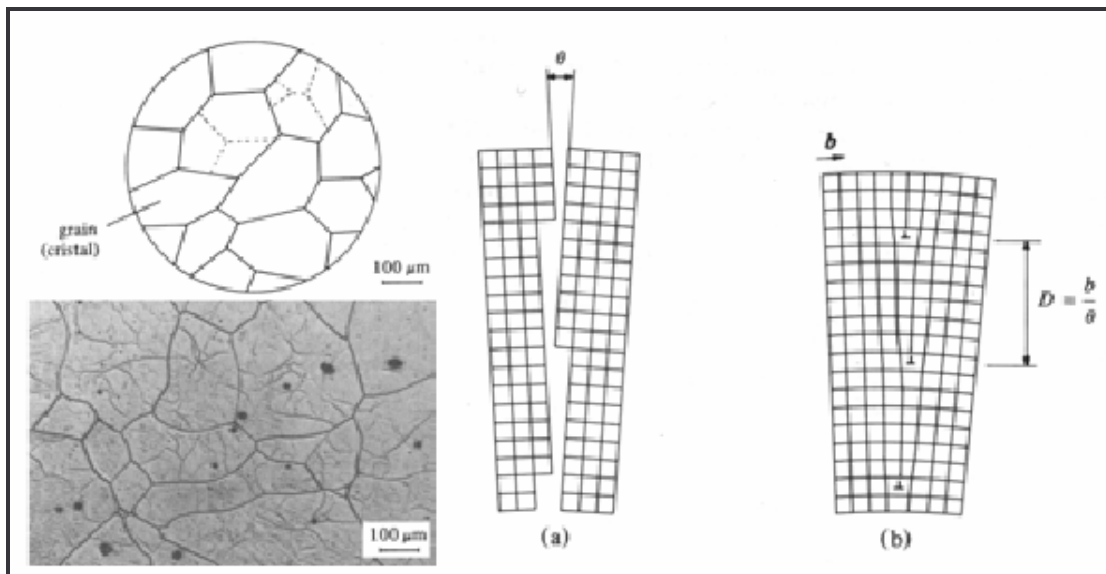


Figure 5 : Les défauts plans du réseau cristallin: Les joint de grains (à gauche): schématisé (en haut) et leur manifestation réelle (en bas) à l'exemple de fer pur. Les sous joints de grain sont schématisés à droite et visibles

4 - Concentration des défauts

La formation d'un défaut, qui nécessite de l'énergie, est toujours un processus endothermique. Il peut donc sembler surprenant que des défauts existent dans les cristaux, même à basse température, mais leur concentration est très faible. La raison en est que la formation d'un défaut entraîne un gain proportionnel en entropie.

L'enthalpie de formation des défauts est ainsi compensée par un gain d'entropie tel qu'à l'équilibre, le changement d'entropie libre du cristal dû à la formation du défaut est nul, en accord avec l'équation

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S$$

La probabilité pour qu'un site cristallin soit vacant en équilibre thermique à la température T est donnée par le facteur de Boltzmann :

$$P = \exp(-E_V/k_B.T)$$

Où : E_V : l'énergie requise pour porter un atome d'un site intérieur à un site de la surface du cristal.

L'énergie de liaison entre plus proche voisin dans un solide est typiquement de l'ordre de 1eV. S'il y a N atomes, la concentration des lacunes n, à l'équilibre est donné par :

$$n/(N-n) = \exp(-E_V/k_B T)$$

Comme $N \gg n$, on peut approximer $(N - n)$ par N , ce qui donne finalement

$$n/N = \exp(-E_V/K_B T).$$

$$E_v \sim 1\text{eV}, T \sim 1000\text{K. alors } n/N \sim e^{-12} \sim 10^{-5}$$

Pour les défauts de Schottky dans les cristaux ioniques, ils sont en générale en nombres à peu près égaux, les lacunes des ions positives et celles des ions négatives. La formation de telle paire de lacune maintient le cristal électrostatiquement neutre à échelle locale.

Alors la concentration des lacunes n à l'équilibre pour les défauts de Schottky est donné par :

$$n_S = N \exp(-E_P/2k_B T)$$

Où E_P : est l'énergie de formation d'une paire.

Pour les défauts de Frenkel : si le nombre de n défaut est inférieur au nombre de sites du réseau N , et au nombre de position d'insertion N' , la concentration des lacunes n à l'équilibre est donné par :

$$n_F = NN' \exp(-E_i/2k_B T)$$

Où E_i : est l'énergie nécessaire pour faire passé un atome d'une position normale à un position interstitielle [7].

5 - Notation des défauts

Pour expliquer certaines propriétés extrinsèque des cristaux réels, on est amené à exprimer la formation des défauts comme un équilibre chimique ; il est nécessaire d'introduire un système de notation appelé notation de F.A. Kröger et H.J. Vink. Elle est recommandée par l' I.U.P.A.C; elle est beaucoup plus complète que d'autres notations parce qu'elle prend en compte les éléments en position interstitielle.

5.1 - Notation de Kröger-Vink

La notation décrit :

- La nature chimique de l'espèce (lacune, atome, ion).
- La position de l'espèce (en insertion ou en interstitiel).
- La charge relative du défaut.

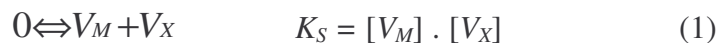
Un défaut ponctuel se note donc X_Y^c avec :

- X la nature chimique, «V» pour une lacune, «e» pour un électron libre ;
- Y la position, soit le nom de l'atome ou de l'ion qu'il remplace, soit «i» pour interstitiel ;

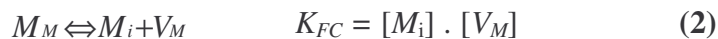
c la charge relative, une apostrophe «'» pour une charge relative négative, un point «•» pour une charge relative positive, rien ou une croix «x» pour une charge neutre.

Dans le cas d'un composé binaire ionocovalent de type MX_n , le rapport des rayons et les charges partielles de M X, prédomine l'un des trois désordres intrinsèque suivant :

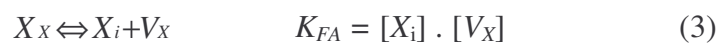
- Désordre de schottky :



- Désordre de Frenkel cationique



- Désordre de Frenkel anionique



Dans le cas d'un cristal ionocovalent plus complexe qu'un composé binaire (ou d'un cristal binaire comportant des impuretés), mais portant des charges partielles de

même signe (par exemple un métal L ou un non métal Y), il conduit à l'existence de défauts de substitution tels que :

- L_M (L placé sur un site M) ;
- Y_X (Y placé sur un site X).

5.2 - Charge des défauts ponctuels

La charge des éléments de structure du cristal est habituellement exprimée sous la forme d'une charge effective (q_{ef}). Celle-ci est définie par la différence entre la charge réelle attribuée à l'élément de structure (q_r) et la charge normale attribuée à l'atome normalement présent sur le site cristallographique considéré dans le cristal parfait (q_n) :

$$q_{ef} = q_r - q_n$$

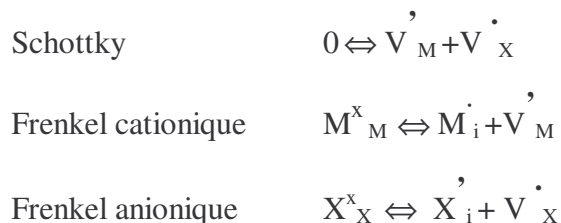
Les charges effectives ne doivent pas être confondues avec les charges réelles. C'est pourquoi on utilise généralement une notation différente. Dans celle de F.A.Kröger et H.J.Vink :

- La charge négative est symbolisée par une apostrophe : X'_i, V'_M .
- La charge positive est symbolisée par un point en exposant : V^*_X, M^*_i .
- La charge effective nulle est symbolisée par une croix en exposant : M^x_M, X^x_X .

5.3 - Les équilibres des désordres intrinsèques

L'écriture des équilibres des désordres intrinsèques doit évidemment être modifiée pour tenir compte des charges effectives des éléments de structure.

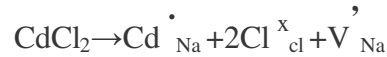
Alors les équilibres précédents (1.2.3) d'un composé MX de type 1/1 ; s'écrivent comme suite :



5.4 - Désordre atomique extrinsèque (Impureté, Dopage)

La dissolution dans un cristal pur d'un composé étranger génère des éléments de structure nouveaux, certains peuvent être à l'origine de nouveaux types de porteurs ioniques. Un cas intéressant est celui où les porteurs ioniques formés sont très mobiles. On parle alors de dopage ionique.

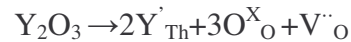
A titre d'exemple, la dissolution du cadmium dans le chlorure de sodium s'écrit :



Elle correspond à l'apparition du nouvel élément de structure Cd'_{Na} et à la formation d'un nombre de lacunes d'ions cadmium dissous. L'équilibre intrinsèque de Schottky provoque une diminution de la concentration en lacunes d'ions chlorure qui devient négligeable par rapport à celle des lacunes d'ions sodium :

$$K_S = [\text{V}'_{\text{Na}}] [\text{V}'_{\text{Cl}}] \quad \text{avec } [\text{V}'_{\text{Cl}}] \ll [\text{V}'_{\text{Na}}] \text{ et } [\text{V}'_{\text{Na}}] \sim [\text{Cd}'_{\text{Na}}]$$

Une application importante du dopage anionique est celle de l'élaboration de solutions solides d'oxydes lacunaires en ions oxyde obtenues par dissolution dans l'oxyde métallique d'un autre oxyde d'yttrium Y_2O_3 dans l'oxyde de thorium (par exemple) :



Un tel dopage entraîne une prédominance des lacunes d'ions oxydes V''_{O} et des défauts extrinsèque Y'_{Th} vis-à-vis de tous les autres défauts fonctionnels [8].

6 - Structure Pérovskite et ses caractéristiques

Le nom de structure pérovskite est celui du minéral CaTiO_3 . Beaucoup d'oxyde de formule générale ABO_3 , par exemple LiNbO_3 , BaTiO_3 , $\text{Pb}(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$ adoptent cette structure, de même que des fluorures ABF_3 , et des sulfures ABS_3 ; on peut décrire la maille pérovskite de deux façon différentes; celle de type A où les atomes A sont au centre de la maille et sont coordonnés à huit atomes de titane placés aux sommets du cube et à douze atomes d'oxygène aux milieux des arêtes (figure 6.a). Elle peut aussi bien être représentée en déplaçant l'origine de la maille au centre du cube; elle est dite de type B. Celà a pour effet de placer les atomes A à chaque sommet, les atomes B au centre et un atome O au centre de chaque face (figure 6.b). Ceci est équivalent à un

arrangement CFC d'atomes A et O (les ions les plus grands), les atomes B occupant les sites octaédriques. La structure pérovskite a aussi le même réseau octaédrique que celui de la structure BeO_3 formée par des octaèdres $[\text{BO}_6]$.

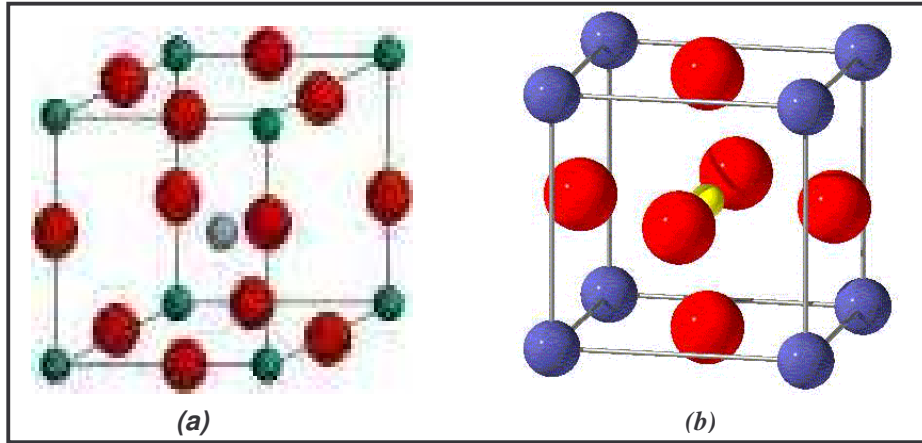


Figure 6 : Structure pérovskite (a): type A, (b): type B

Elle exige théoriquement, en assimilant tous les ions à des sphères tangentes simultanées A-O, B-O, ceci entraîne la condition pour une pérovskite ABO_3 .

Supposons que tous les ions sont des sphères rigides (figure 6), le paramètre du réseau a de la structure pérovskite idéale (sans aucune distorsion) est donné par les relation suivante:

$$a = 2(R_A + R_O) / \sqrt{2} \quad (4)$$

Où
$$a = 2(\bar{R}_B + R_O) \quad (5)$$

La stabilité de la structure pérovskite peut être décrite géométriquement comme le rapport d'équations (4)/(5) et est défini par la facteur de tolérance t .

$$t = \frac{\bar{R}_A + R_O}{\sqrt{2}(\bar{R}_B + R_O)}$$

Où
$$\bar{R}_A = \sum_{i=1}^n X_{A_i} \times R_{A_i} \quad \text{Moyenne des rayons des ions A}$$

$$\bar{R}_B = \sum_{i=1}^n X_{B_i} \times R_{B_i} \quad \text{Moyenne des rayons des ions B}$$

Il est avantageux que les cations A et B soient en contact avec les anions O^{2-} pour former une structure stable. Donc, la structure est d'autant plus stable que le facteur t se rapproche de l'unité. En plus, lorsque $t > 1$ la phase ferroélectrique (FR) sera stable, et si $t < 1$ la phase antiferroélectrique (AFE) devient la plus stable.

Bibliographie

- [1] **Symétrie et structure cristallographie du solide**, Jacques Angenault, édition Vuibert, 2001, Paris, p 213-214
- [2] **Physique de l'état solide**, Charles Kittel, 7^e édition Dunod, 1998, Paris, p 3.
- [3] **Introduction à la physique des semi conducteurs**, Christain et Hélène Ngô, édition Dunod, 1998, Paris, p 65.
- [4] **Introduction à la physique des matériaux conducteurs et semi conducteurs**, J.L. Teyssier, H Brunet, édition Dunod, 1992 Paris, p 45.
- [5] **Physique du solide propriétés électroniques**, M.Brousseau, Masson, 1992, Paris, p 81.
- [6] **Physique des matériaux**, Y Quéré, édition Marketing, 1988, Paris, p 145.
- [7] **Introduction à la chimie du solide**, L. Smart, E Moore, Edition Masson, 1997, Paris, p 147-148.
- [8] **Introduction à la physique de l'état solide**, C. Kittel. Édition Dunod, 1972, Paris, p 642.
- [9] **Solid State Physics**, F.A.Kröger, et H.J.Vink, Ed.F.Seitz et D.Turnbull, Academic Press 1966, New-York, vol.3, P.307.

Chapitre - II -

**Etude de la non stoechiométrie dans la solution
solide $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{CrO}_{3-\delta}$**

1- Les piles à combustible d'oxydes solides (SOFC)

Une pile à combustible est un dispositif électrochimique qui convertit l'énergie chimique en fuel en énergie électrique en exploitant la tendance normale de l'oxygène et de l'hydrogène de réagir. Ce sont des dispositifs simples, ne contenant aucune pièce mobile et seulement quatre composants fonctionnels: cathode, électrolyte, anode et interconnexion [1].

La Figure 1 montre schématiquement le principe de fonctionnement d'une pile (SOFC). Elle est composée de deux électrodes poreuses qui serrent un électrolyte. l'air circule le long de la cathode qui s'appelle également "électrode d'air". Quand une molécule d'oxygène est en contact avec l'interface cathode/électrolyte, elle acquiert catalytiquement quatre électrons de la cathode et perd deux ions d'oxygène. Les ions d'oxygène diffusent dans l'électrolyte et migrent vers l'autre côté de la pile où ils rencontrent l'anode appelée également "électrode de combustible". Les ions d'oxygène rencontrent ce dernier à l'interface anode/électrolyte et réagissent catalytiquement, dégageant l'eau, l'anhydride carbonique, la chaleur, et les électrons. Le transport d'électrons à travers l'anode au circuit externe et de nouveau à la cathode, fournit une source d'énergie électrique utile au circuit extérieur.

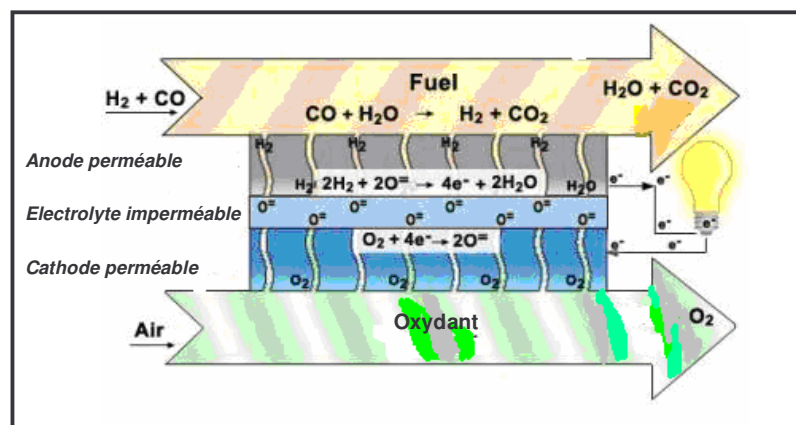


Figure 1: Concept de fonctionnement d'une pile (SOFC)

Deux configurations possibles de conception pour ces piles ont émergé: une conception tubulaire (Figure 2) et une conception planaire (Figure 3).

Dans la conception tubulaire, des composants sont assemblés sous forme de tube creux, avec la pile construite avec des couches autour d'une cathode tubulaire; l'air traverse l'intérieur du tube et le combustible autour de l'extérieur. Dans la conception planaire, les composants sont assemblés dans des piles plates, avec l'air et le combustible traversant des canaux établis dans la cathode et l'anode.

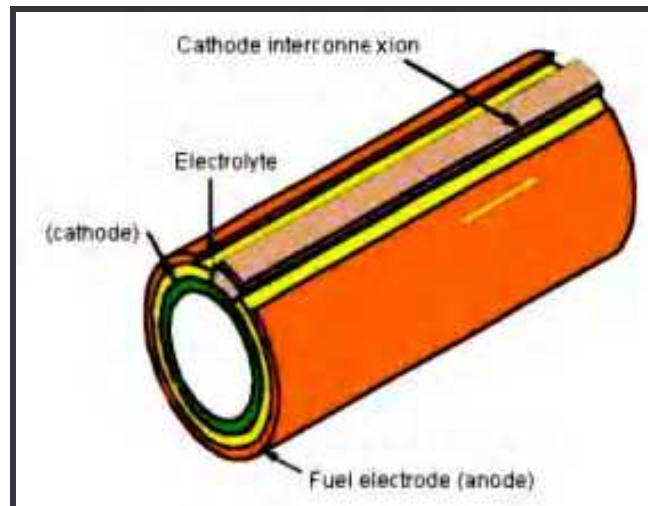


Figure 2 : Conception tubulaire d'un SOFC

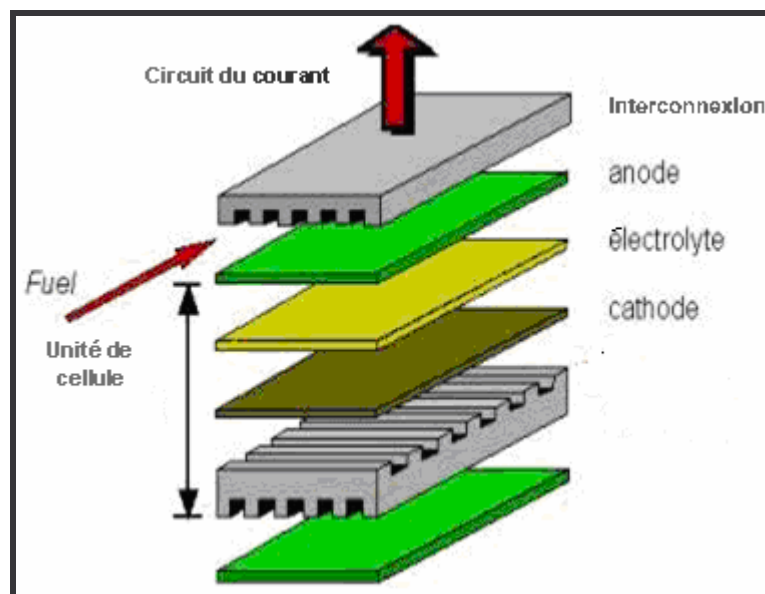


Figure 3 : Conception planaire d'un SOFC

Bien que le concept de fonctionnement d'un SOFC soit plutôt simple, le choix des matériaux pour les différents composants présente d'énormes défis. Chaque matériel doit avoir les propriétés électriques exigées pour exécuter sa fonction dans la pile. Il doit y avoir assez de stabilité chimique et structurale pour supporter la fabrication et les processus à températures élevées.

- ***Interconnexion***

L'interconnexion relie le côté anode d'une pile au côté cathode de la pile adjacente. Pour un YSZ (zircon stabilisée à l'yttrium) SOFC par exemple fonctionnant à environ 1000 °C, le matériel du choix est $LaCrO_3$ dopé par un élément d'alcalins terreux (Ca, Mg, Sr, etc...) pour améliorer sa conductivité.

Le point de fusion de $LaCrO_3$ est 2783 ± 20 K, et le matériau est stable dans les conditions d'oxydation et réductrices sur les côtés de la cathode et l'anode du SOFC. En raison de ces propriétés et de sa conductivité électrique, ces oxydes où le lanthane est substitué avec Sr, Ca ou Mg comme dopant principal sont employés comme matériaux pour l'interconnexion en céramique dans les SOFC.

Notre présent travail présente une contribution pour déterminer, le type de défauts, les mécanismes des réactions de formation de défauts ayant lieu, la stabilité chimique à haute température, les propriétés physiques qui en découlent dans un large domaine de pression partielle d'oxygène, par l'établissement d'un modèle de défauts au système $La_{1-x}Ca_xCrO_{3-\delta}$ dans l'intervalle de composition $0.1 \leq x \leq 0.3$.

2 - Modèle des défauts

Le modèle proposé ici est un modèle de défauts ponctuels, basé sur la présence de deux états d'oxydation pour le chrome (Cr^{4+}) et (Cr^{3+}) qui sont peuplés dans diverses proportions selon la température, la pression partielle d'oxygène et la concentration de Ca^{2+} ajoutée. Il ne tient pas compte des coefficients d'activité de toutes espèces présentes. La non stoechiométrie de l'oxygène assume des valeurs négatives, qui sont expliquées par la présence de lacunes dans le réseau anionique.

Les réactions de défauts peuvent être écrites dans un format semblable aux réactions chimiques normales, en utilisant la notation Kröger –Vink pour décrire les défauts [2].

Tableau 1 : Notation des différentes espèces dans notre modèle.

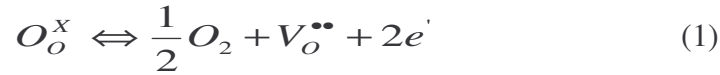
Site cationique	Notation	Site anionique	Notation
Cr^{4+}	Cr_{Cr}^{\bullet}	O^{2-}	O_o^x
Cr^{3+}	Cr_{Cr}^x	Lacune d'oxygène	$V_o^{\bullet\bullet}$
Ca^{2+}	Ca_{La}		

Le modèle de défaut est basé sur les éléments suivants:

- La formation d'oxygène déficitaire;
- La présence de deux états d'oxydation du chrome;
- La conservation de masse est assurée;
- La neutralité de charge est vérifiée;

2.1 - Bilan de formation de l'oxygène déficitaire

Le transfert d'un ion O^{2-} en position normale vers l'extérieur du cristal à l'état gazeux (O_2), revient à envisager des lacunes en oxygène. Les lacunes en oxygène piègent chacune deux électrons provenant des anion O^{2-} , ce qui conduit à des lacunes de charge effective nulle :

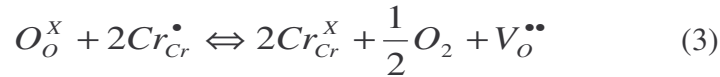


2.2 - La réaction redox de chrome

L'ion Cr^{4+} pourrait se combiner à un électron pour donner Cr^{3+}



En combinant ces deux équilibres (1) et (2), on obtient l'équilibre traduisant la création des défauts :



La constante de l'équilibre rédox (3) est donnée par :

$$K_{OX} = \frac{[Cr_{Cr}^x]^2 \cdot [V_O^{\bullet\bullet}] \cdot P_{O_2}^{0.5}}{[Cr_{Cr}^{\bullet}]^2 \cdot [O_O^x]} \quad (4)$$

2.3 - La condition de neutralité électrique

La neutralité électrique du système se maintient par la formation de lacunes d'oxygènes et par l'oxydation de l'ion $[Cr^{3+}]$ en $[Cr^{4+}]$; alors :

$$[Ca_{La}] = [Cr_{Cr}^{\bullet}] + [V_O^{\bullet\bullet}] \quad (5)$$

2.4 - Condition de conservation de masse

La somme des concentration des ions chrome tels que (Cr^{4+}) , (Cr^{3+}) doit être égale à l'unité, c'est à dire le principe de conservation de masse va ici s'exprimer sous la forme :

$$[Cr_{Cr}^x] + [Cr_{Cr}^{\bullet}] = 1 \quad (6)$$

3 - Méthode de calcul

On propose dans ce travail un programme pour calculer les concentrations des différentes espèces de notre modèle et la pression partielle d'oxygène à l'équilibre. Pour cela en utilisant l'Excel, on a créé plusieurs longues colonnes contenant chacune un peu plus de 450 cellules. Pour chaque composition ($x = 0.1, 0.2, 0.3$) en partant d'une constante d'équilibre qu'est obtenue à partir des données thermogravimétriques expérimentales reportées par Yasuda, Boroomand et Shigenori respectivement [3, 4,5]. On calcule l'écart à la stoechiométrie δ selon une suite géométrique. Pour le calcul des concentrations on applique les équations mathématiques qui sont décrites précédemment.

Les résultats obtenus sont considérés valables quand les concentrations sont positives, et enfin on calcule la pression partielle d'oxygène à l'équilibre.

Les valeurs des constantes d'équilibre sont regroupées dans le Tableau 2 suivant :

Tableau 2 : Valeurs de K_{ox} pour les compositions LCC10, LCC20, et LCC30 à différentes températures (900°C-1100°C).

T (°C)	K_{ox}		
	LCC10	LCC20	LCC30
900	10^{-9}		$6 \cdot 10^{-9}$
1000	$1.7 \cdot 10^{-8}$	$2.76 \cdot 10^{-8}$	$2 \cdot 10^{-7}$
1100	$1.37 \cdot 10^{-7}$		10^{-6}

4 - Détermination des différentes concentrations

On peut exprimer les diverses concentrations de défaut par l'utilisation des conditions de neutralité de charge et de conservation de masse.

En prenant toujours :

$$[Cr_x^{\cdot}] = X, X \text{ la quantité de Ca ajoutée.} \quad (7)$$

$$[V_O^{\circ}] = \delta, \text{ la déficience en oxygène.} \quad (8)$$

$$[O_O^x] = 3 - \delta \quad (9)$$

En reportant dans les équations (5), (6). L'équation (5) devient :

$$X = [Cr_{Cr}^{\bullet}] + 2\delta \quad \text{alors} \quad [Cr_{Cr}^{\bullet}] = X - 2\delta \quad (10)$$

On peut ainsi réécrire (6) sous la forme :

$$[Cr_{Cr}^X] = 1 - X + 2\delta \quad (11)$$

La combinaison de ces équations avec l'équation (4) permet d'écrire la constante d'équilibre et la pression partielle d'oxygène respectivement sous la forme:

$$K_{ox} = \frac{(1-x+2\delta)^2(\delta)}{(x-2\delta)^2(3-\delta)} (pO_2)^{1/2} \quad (12)$$

$$pO_2 = \frac{(x-2\delta)^4(3-\delta)^2}{(1-x+2\delta)^4\delta^2} \cdot K_{ox}^2 \quad (13)$$

5 - Résultats et discussions

Dans le cadre de notre étude, il est essentiel d'étudier l'effet de pression sur les concentrations des différentes espèces présentes et l'effet de température sur la non stoechiométrie; nous avons pu établir les diagrammes de Brouwer, qui sont présentés ci-dessous. Chaque figure est suivie par un tableau de valeurs précisant la variation des différentes concentrations en fonction de la pression partielle d'oxygène pO_2 .

Pour une meilleure comparaison, on a présenté les concentrations de toutes les espèces dans le même diagramme de Brouwer, de même pour la non stoechiométrie des trois compositions à température constante.

5.1 - Calcul des concentrations des différentes espèces présentes

On appliqué les équations 9, 10,11 et 13 pour calculer les concentration des différentes espèces et le pression partielle d'oxygène, puis on a présenté ces variations en coordonnées logarithmique sur les Figures 1 à 7, pour les trois compositions étudiées LCC10, LCC20, LCC30, à différentes températures.

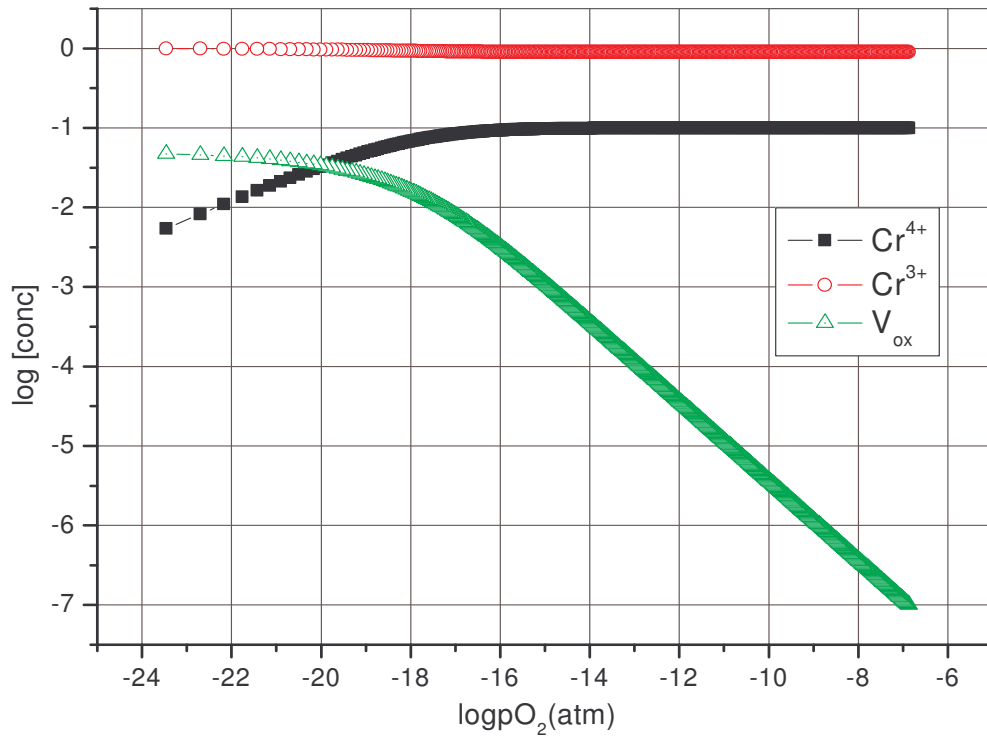
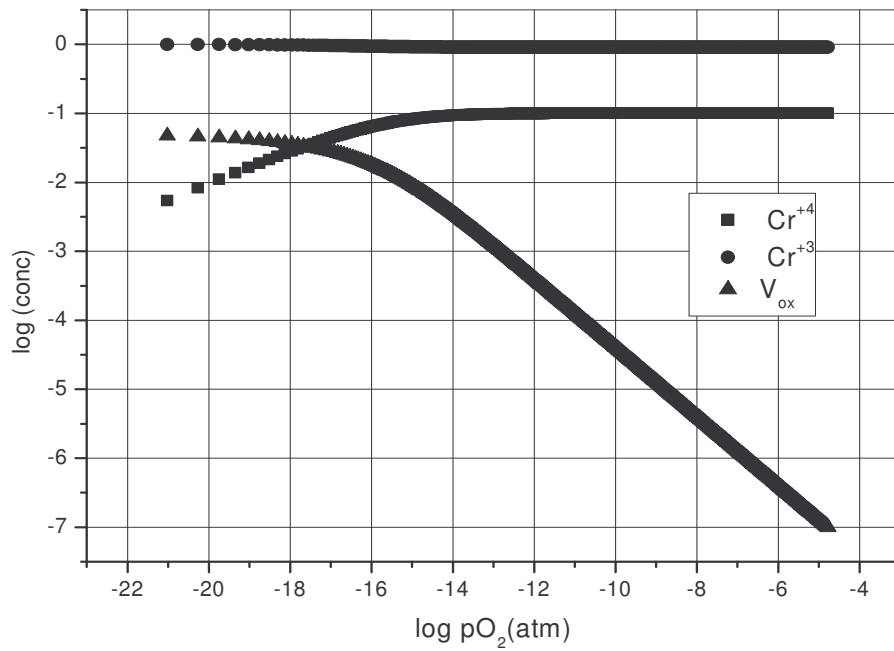


Figure 4: Diagramme de Brouwer à T=900°C en fonction de pO₂, pour LCC10.



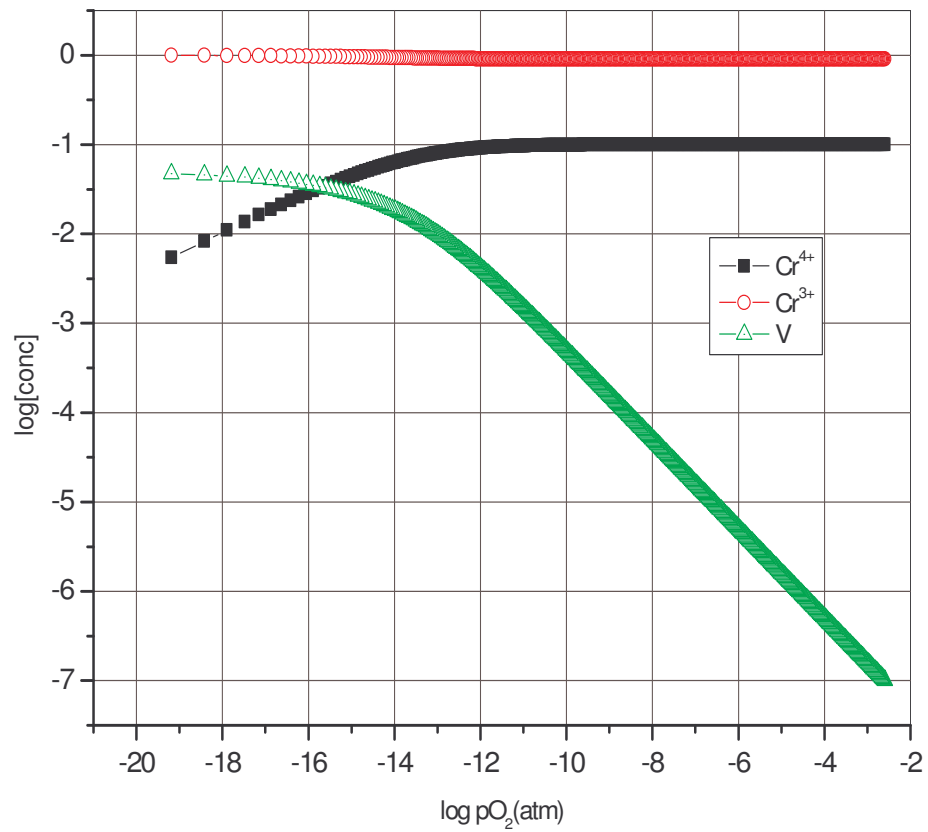


Figure 6: Diagramme de Brouwer à $T=1100^{\circ}\text{C}$ en fonction de pO_2 , pour LCC10.

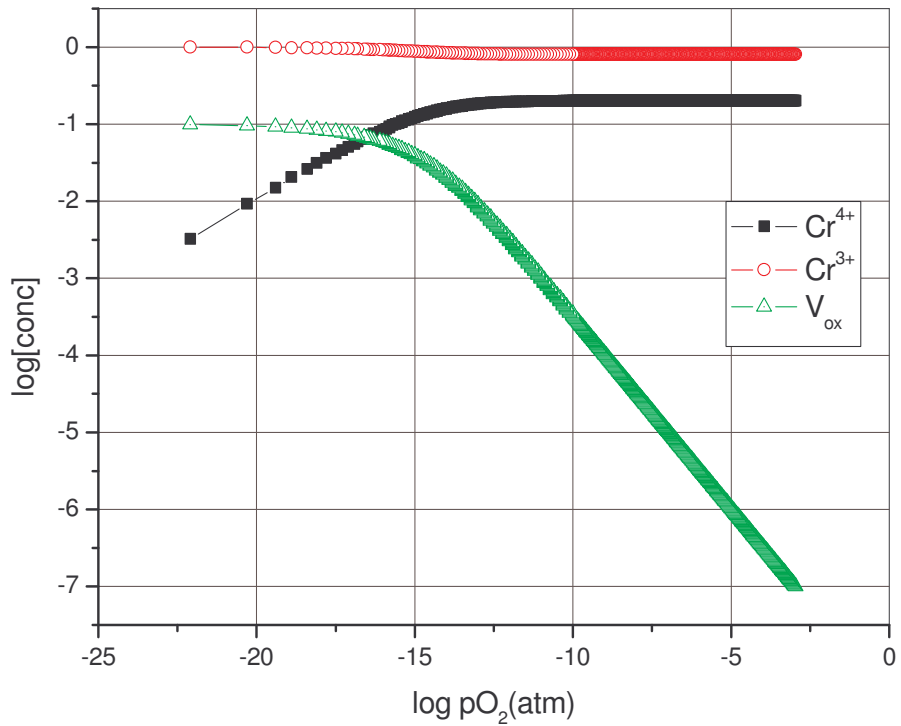


Figure 7: Diagramme de Brouwer à 1000°C en fonction de pO_2 pour LCC20.

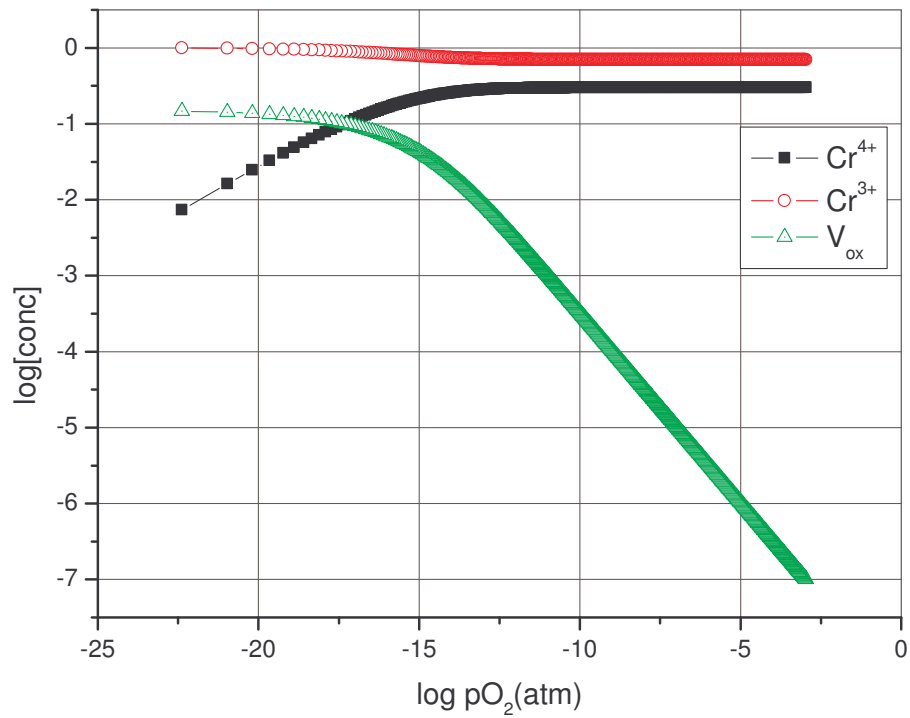


Figure 08: Diagramme de Brouwer à T=900 °C en fonction de pO₂, pour LCC30.

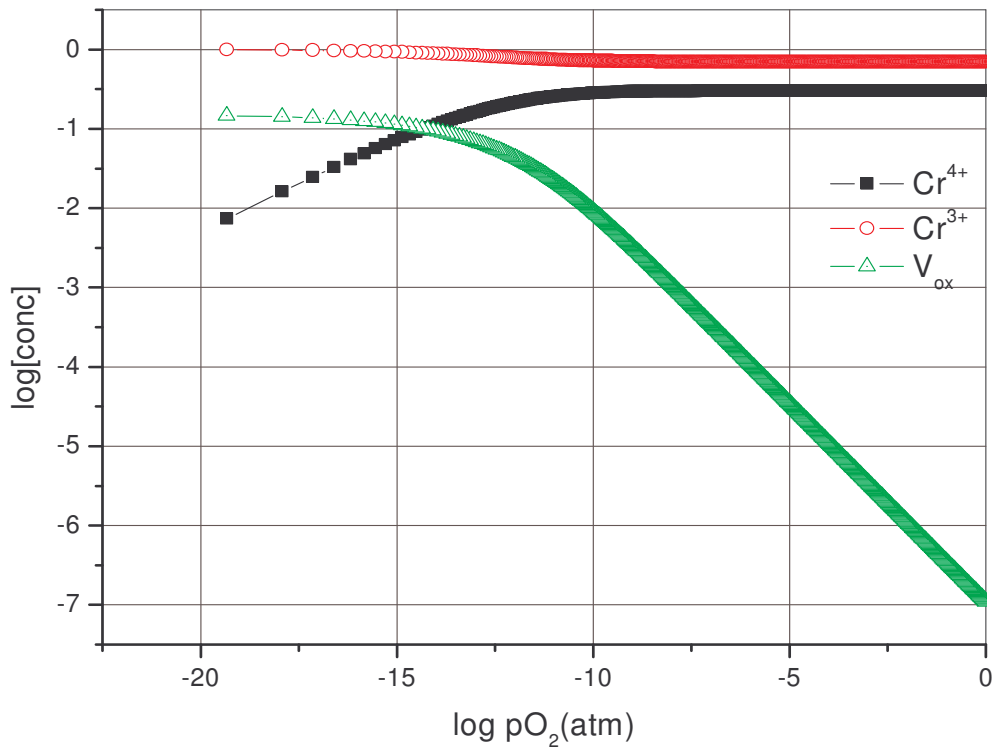


Figure 9: Diagramme de Brouwer à T=1000°C en fonction de pO₂, pour LCC30.

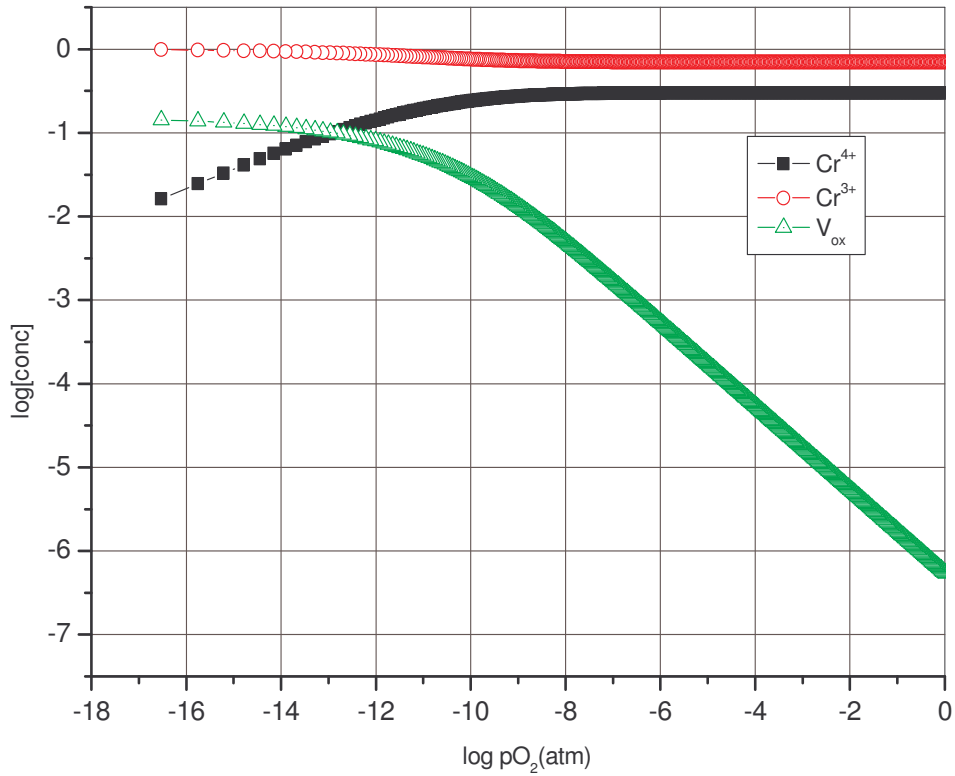


Figure10: Diagramme de brouwer à $T=1100^{\circ}\text{C}$ en fonction de pO_2 , pour LCC30.

Tableau 3 : Concentrations de Cr^{4+} , Cr^{3+} , V_{ox} et pO_2 critique pour LCC10

LCC10	$[Cr^{4+}]$		$[Cr^{3+}]$		$[V_{ox}]$	
	pO_2 (atm)	Conc	pO_2 (atm)	Conc	pO_2 (atm)	Conc
900 °C	$\geq 10^{-16}$	0.09	$\geq 10^{-14}$	0.9	$\leq 10^{-21}$	0.04
	$< 10^{-16}$	< 0.09	$< 10^{-14}$	> 0.9	$> 10^{-21}$	< 0.04
1000 °C	$\geq 10^{-14}$	0.09	$\geq 10^{-12.5}$	0.9	$\leq 10^{-19}$	0.04
	$< 10^{-14}$	< 0.09	$< 10^{-12.5}$	> 0.9	$> 10^{-19}$	< 0.04
1100 °C	$\geq 10^{-12}$	0.09	$\geq 10^{-10.8}$	0.9	$\leq 10^{-17}$	0.04
	$< 10^{-12}$	< 0.09	$< 10^{-10.8}$	> 0.9	$> 10^{-17}$	< 0.04

Tableau 4 : Concentrations de Cr^{4+} , Cr^{3+} , V_{ox} et pO_2 critique pour LCC20.

LCC20	$[Cr^{4+}]$		$[Cr^{3+}]$		(V_{ox})	
	pO_2 (atm)	Conc	pO_2 (atm)	Conc	pO_2 (atm)	Conc
1000 °C	$\geq 10^{-13}$	0.183	$\geq 10^{-10.3}$	0.801	$\leq 10^{-19.4}$	0.092
	$< 10^{-13}$	< 0.183	$< 10^{-10.3}$	< 0.801	$> 10^{-19.4}$	> 0.092

Tableau 5 : Concentrations de Cr^{4+} , Cr^{3+} , V_{ox} et pO_2 critique pour LCC30.

LCC30	$[Cr^{4+}]$		$[Cr^{3+}]$		(V_{ox})	
	pO_2 (atm)	(conc)	pO_2 (atm)	(conc)	pO_2 (atm)	(conc)
900 °C	$\geq 10^{-12}$	0.3	$\geq 10^{-11}$	0,7	$\leq 10^{-19}$	0.12
	$< 10^{-12}$	< 0.3	$< 10^{-11}$	< 0.7	$> 10^{-19}$	< 0.12
1000 °C	$\geq 10^{-9}$	0.3	$\geq 10^{-9}$	0.7	$\leq 10^{-15}$	0.12
	$< 10^{-9}$	< 0.3	$< 10^{-9}$	< 0.7	$> 10^{-15}$	< 0.12
1100 °C	$\geq 10^{-8}$	0.3	$\geq 10^{-7.5}$	0.7	$\leq 10^{-14}$	0.12
	$< 10^{-8}$	< 0.3	$< 10^{-7.5}$	< 0.7	$> 10^{-14}$	< 0.12

- De ces tableaux on peut distinguer deux domaines de pression pour chaque espèce :

Pour $[Cr^{4+}]$, $[Cr^{3+}]$:

- $pO_2 \geq pO_2$ (crit) correspond à des concentrations constantes de l'espèce.
- $pO_2 < pO_2$ (crit), correspond une diminution de la concentration de l'espèce.

Pour $[V_{ox}]$:

- $pO_2 \leq pO_2$ (crit) correspond à des concentrations constantes de $[V_{ox}]$.
- $pO_2 > pO_2$ (crit) correspond à une chute brutale de la concentration $[V_{ox}]$.

- À partir de ces graphes On peut déduire que la concentration des ions Cr^{4+} augmente proportionnellement avec pO_2 jusqu'à l'entrée dans l'intervalle $pO_2 > pO_2$ (crit) où la croissance de $[Cr^{4+}]$ est moins importante, et devient pratiquement constante.
- En augmentant la pression pO_2 il se produit une légère diminution de la concentration des ions Cr^{3+} .
- Dans la gamme de pression $pO_2 < pO_2$ (crit), les ions Cr^{3+} sont prédominants, cela veut dire que les ions Cr^{3+} ne sont pas encore oxydés.
- On observe aussi la décroissance de la concentration de lacunes $[V_{ox}]$ avec l'augmentation de la pression et ceci pour $pO_2 > pO_2$ (crit).

- La pression partielle critique d'oxygène à laquelle la compensation électrique a lieu, se déplace aux pO_2 élevées en augmentant la température ou la concentration de calcium.
- Les valeurs des concentrations de $[Cr^{4+}]$ pour LCC10, LCC20 et LCC30 sont respectivement: 0.09, 0.18 et 0.3 donc lorsque on augmente la quantité de calcium ajoutée, la concentration $[Cr^{4+}]$ devient de plus en plus grande ; Alors que pour $[Cr^{3+}]$, l'effet est inversé et la concentration de celle-ci est diminuée en augmentant la quantité de Ca^{2+} ajoutée: 0.9, 0.8 et 0.7 pour LCC10, LCC20 et LCC30 respectivement.
- La pression pO_2 critique correspondant à la réduction et à l'oxydation du chrome est déplacée vers des valeurs élevées quand la température augmente où l'intervalle de déplacement pour $[Cr^{4+}]$ de 10^{-16} à 10^{-12} pour LCC10 et 10^{-12} à 10^{-8} pour LCC30.
- La dépendance de la concentration des différentes espèces avec pO_2 dans tout le domaine de la pression partielle d'oxygène est semblable à celles obtenues pour LSM[7].
- Les figures indiquent également que la transition de la compensation ionique à la compensation électronique se produit à pO_2 relativement plus élevée en augmentant la quantité de calcium.

5.2 - Etude de la non stoechiométrie

A l'aide des équations 13 et 9 on calcule les valeurs de pression partielle et la non stoechiométrie d'oxygène ; L'évolution de la non stoechiométrie en fonction de pO_2 des compositions LCC10, LCC30 sont successivement représentées sur les courbes 8 et 9.

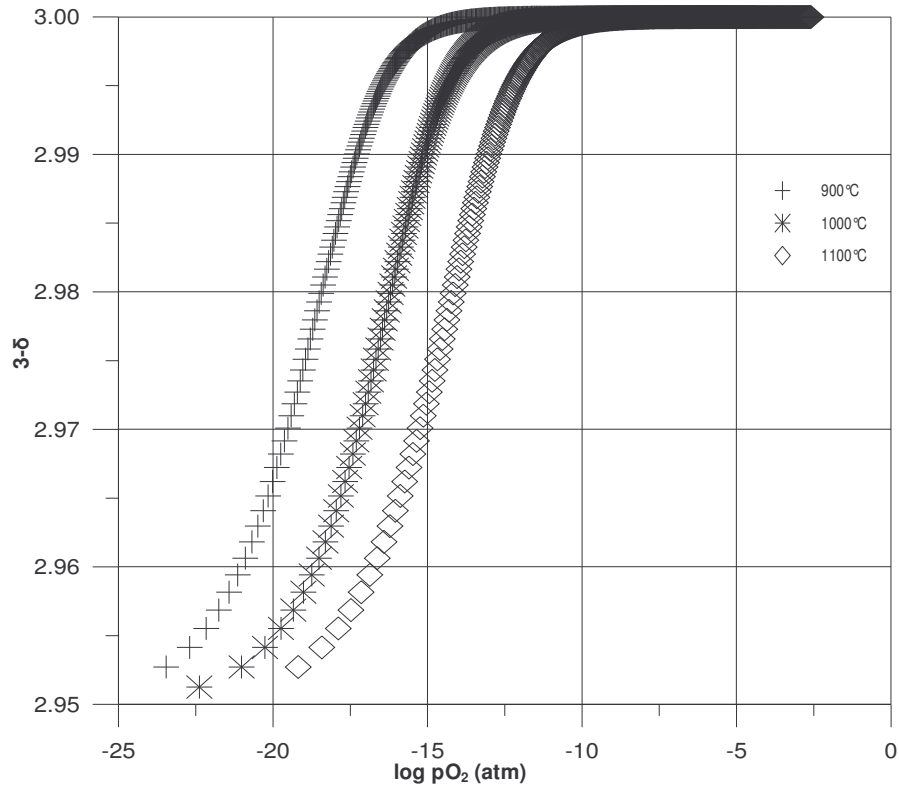


Figure 8 : Non stœchiométrie d'oxygène, simulée en fonction de pO_2 à trois différentes températures, pour LCC10.

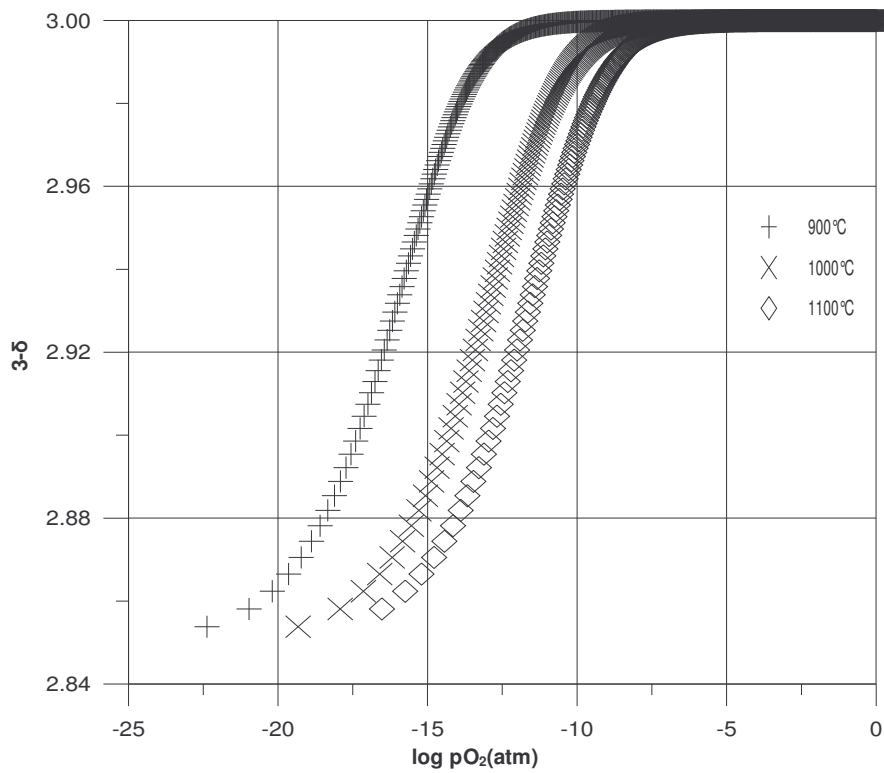


Figure 9 : Non stœchiométrie d'oxygène, simulée en fonction de pO_2 à trois différentes température, pour LCC30

Les pressions pO_2 critique et l'écart aux non stœchiométries $3-\delta$ déduites de ces figures sont rassemblés dans les Tableaux 6 et 7.

Tableau 6 : Non stœchiométrie d'oxygène et pO_2 (crit) , pour LCC10 à trois différentes température (900-1100°C).

T(°C)	pO_2 (atm)	$3-\delta$	$\delta=x/2$
900	$\geq 3.54 \cdot 10^{-17}$	3	0
	$\leq 2.04 \cdot 10^{-23}$	2.95	≥ 0.05
1000	$\geq 4.81 \cdot 10^{-15}$	3	0
	$\leq 5.49 \cdot 10^{-21}$	2.95	≥ 0.05
1100	$\geq 6.66 \cdot 10^{-13}$	3	0
	$\leq 3.80 \cdot 10^{-19}$	2.95	≥ 0.05

Tableau 7 : Non stœchiométrie d'oxygène et pO_2 (crit), pour LCC30 à trois différentes température (900,1000, 1100°C).

T(°C)	pO_2 (atm)	$3-\delta$	$\delta=x/2$
900	$\geq 3.69 \cdot 10^{-13}$	3	0
	$\leq 4.26 \cdot 10^{-13}$	2.85	≥ 0.15
1000	$\geq 4.11 \cdot 10^{-11}$	3	0
	$\leq 4.67 \cdot 10^{-11}$	2.85	≥ 0.15
1100	$\geq 1.03 \cdot 10^{-8}$	3	0
	$\leq 1.38 \cdot 10^{-8}$	2.85	≥ 0.15

Ces résultats nous permettent de tirer les conclusions suivantes :

- Dans l'intervalle $pO_2 < pO_2$ (crit), la quantité ($3-\delta$) prend des valeurs supérieures à 2.85, avec un nouveau état stœchiométrique correspondant à ($3-\delta$) maximale.
- A $pO_2 \geq pO_2$ (crit), la quantité ($3-\delta$) reste constante et forme un plateau correspondant au premier état stœchiométrique où δ est pratiquement nulle ; la largeur de ce plateau dépend de la température et de la fraction molaire x de calcium.
- La non stœchiométrie augmente avec l'abaissement de pO_2 , il prend une valeur de saturation où $\delta = x/2$.

- A haute température la pression critique pO_2 (crit) correspondante au début de formation des lacunes (V_{ox}), se déplace vers pO_2 élevée où l'intervalle de ce déplacement change de $3.54 \cdot 10^{-17}$ à $6.66 \cdot 10^{-13}$ pour LCC10 et $3.69 \cdot 10^{-13}$ à $1.03 \cdot 10^{-8}$ pour LCC30.
- L'augmentation de la quantité Ca ajoutée résulte un déplacement des valeurs de pO_2 critiques à des valeurs plus élevées. Ce résultat suggère que les lacunes d'oxygène peuvent être formés facilement quand la concentration Ca^{2+} augmente.
- Ce comportement est similaire à celui observé dans $La_{1-x}Sr_xCrO_{3-\delta}$ [8], LSM [7].

Pour comparer le comportement non stœchiométrique des trois compositions à température constante, on présente les trois courbes sur le même graphe.

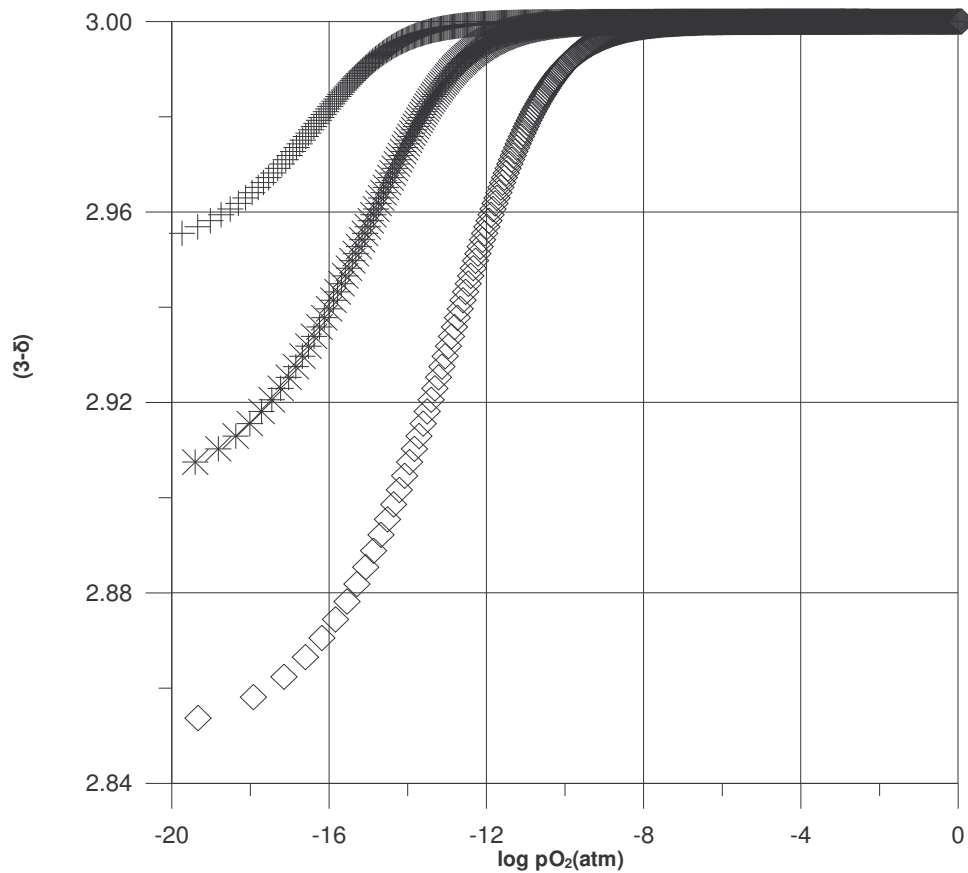


Figure 9 : Non stœchiométrie d'oxygène, simulée en fonction de pO_2 en fonction de la composition à 1000°C .

Les résultats obtenus sont enregistrés dans le Tableau 8.

Tableau 8 : Non stœchiométrie d'oxygène et pO_2 (crit) pour les trois compositions, LCC10, LCC20, et LCC30 à 1000°C.

Composition	pO_2 (atm)	$3-\delta$	$\delta =x/2$
LCC10	$\geq 5.33 \cdot 10^{-22}$	3	0
	$\leq 8.89 \cdot 10^{-27}$	2.95	≥ 0.05
LCC20	$\geq 4.47 \cdot 10^{-15}$	3	0
	$\leq 4.11 \cdot 10^{-23}$	2.90	≥ 0.1
LCC30	$\geq 3.84 \cdot 10^{-10}$	3	0
	$\leq 4.46 \cdot 10^{-20}$	2.85	≥ 0.12

- La courbe prouve que le composé LCC30 a la plus haute gamme de pO_2 (crit) correspondant à l'état stœchiométrie $[O_x]=3-x/2$.
- Comme on peut le voir dans le Tableau 8, le domaine de pO_2 correspond à la limite supérieure de la non stœchiométrie de l'oxygène (où $\delta=x/2$) variant de $8.89 \cdot 10^{-27}$ à $4.46 \cdot 10^{-20}$ atm, en augmentant la quantité x de 0.1 à 0.3.

A fin de comparer nos résultats calculés avec les résultats thermogravimétriques expérimentaux, et aussi avec le système $La_{1-x}Sr_xCrO_{3-\delta}$ (LSC), on a représenté les courbes de la non stœchiométrie simulée et la non stœchiométrie expérimentale en fonction de pO_2 dans le même graphe.

Les mesures thermogravimétriques sont prises à partir des travaux de Boroomand, Mizusaki [4,6]

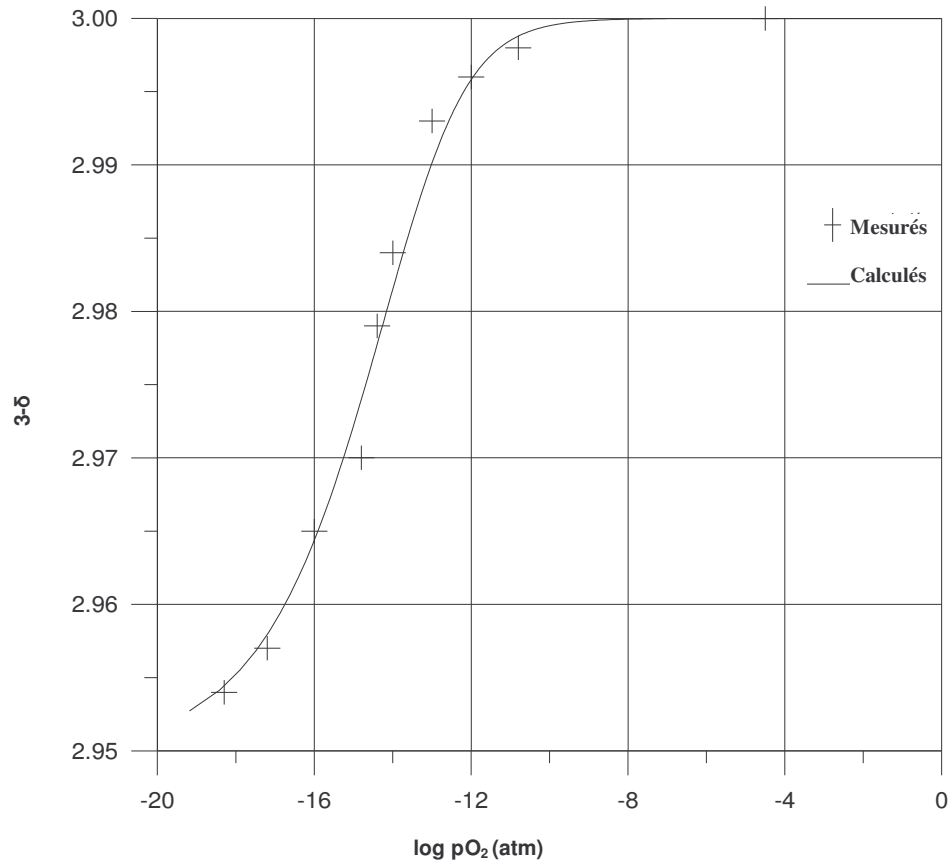


Figure 10 : Non stœchiométrie d'oxygène, en fonction de pO_2 pour LCC10 à $T=1100^\circ C$

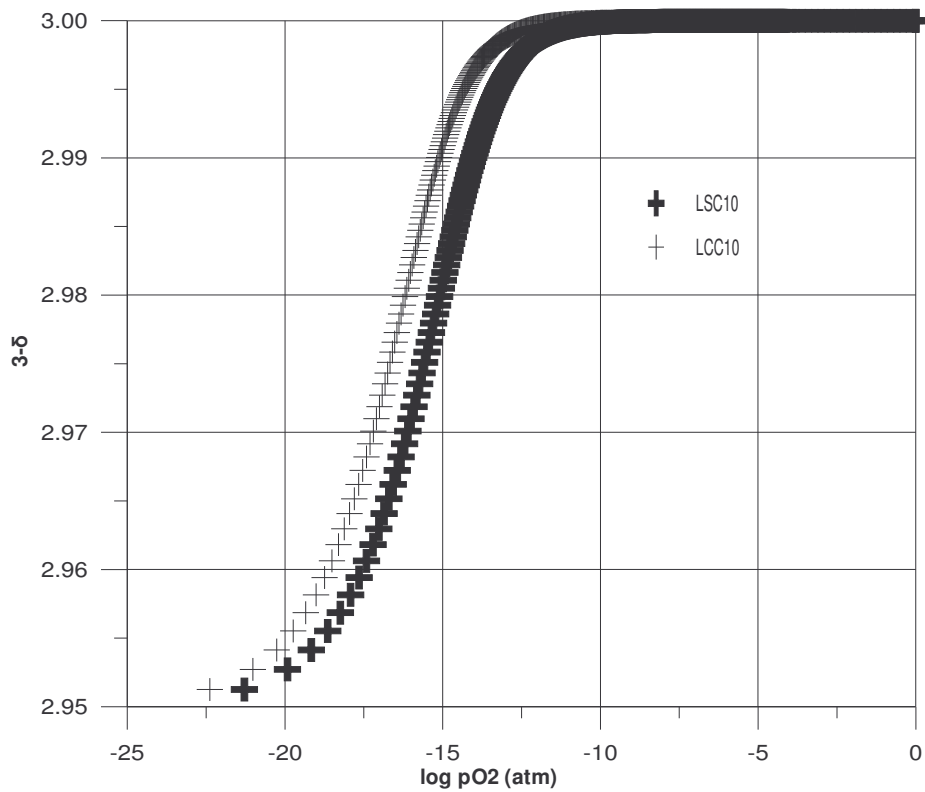


Figure 11 : Non stœchiométrie d'oxygène, en fonction de pO_2 pour LCC10 et LSC10, à $T=1000^\circ C$

Il est aisé de conclure à partir de ces courbes que:

- Les non stœchiométries isothermes calculées sont en accord avec les données thermogravimétriques.
- Il est clair que les courbes des systèmes LCC et LSC ont pratiquement la même forme mais diffèrent les unes des autres seulement par leurs pO_2 critiques correspondantes aux leurs différents états stœchiométriques.
- Les valeurs de la non stœchiométrie isothermes calculées pour notre système sont relativement proches à celles obtenues pour $La_{1-x}Sr_xCrO_{3-\delta}$.

Conclusion

L'étude, présentée dans ce chapitre concerne l'évolution des concentrations des espèces (Cr^{3+}), (Cr^{4+}) et (V_{ox}) en fonction de la pression partielle d'oxygène pO_2 pour le système lanthane- chrome substitué par le calcium dans le site-A de la structure pérovskite.

La substitution d'une quantité x de lanthane (trivalent) par le calcium (divalent) conduit à la formation du système $La_{1-x}Ca_xCrO_3$, où la neutralité électrique du système se maintient soit par la formation de l'oxygène déficitaire (ou des lacunes d'oxygène V_{ox}), soit par l'oxydation de l'ion (Cr^{3+}) en (Cr^{4+}). Ceci dépend du domaine de pression d'oxygène pO_2 , dont l'augmentation de celle-ci conduit à l'accroissement de la concentration [Cr^{4+}] et l'abaissement de [V_{ox}].

L'étude de l'évolution des espèces (Cr^{4+}) et (V_{ox}) en fonction de pO_2 est réalisée en variant les deux paramètres tels que la quantité d'addition x (0.1, 0.2, 0.3) et la température (900-1100°C) dont les résultats obtenues sont comme suit :

- La stabilité de la phase de $La_{1-x}Ca_xCrO_{3-\delta}$ contre la réduction est déplacée vers pO_2 élevée quand la température où la concentration de Ca croît.
- La compensation ionique a lieu à pO_2 faible par la formation de lacunes d'oxygène.
- La compensation électronique a lieu à pO_2 élevée par la transition (Cr^{3+}) \rightarrow (Cr^{4+}).
- La pression partielle critique d'oxygène à laquelle la compensation électronique a lieu, se déplace aux pO_2 élevées en augmentant la température ou la concentration de calcium.

Bibliographie

- [1] K. Hilpert, W. Quadackers and L.Singheiser, **Interconnects**, volume 4, Part 8, pp 1073-1054.
- [2] F.A. Kröger et H, J, Vink, Ed.F.Seitz et D.Turndull, **Solid State Physics**, , Academic press, 1966, New York, vol.3, p307.
- [3] I. Yasuda, T. Hikita, **J. Electrochem. Soc.**, 140 (1993) 1695.
- [4] F. Boroomand, E. Wessel, H.Bausinger, K.Hilpert, **Solid State Ionics**, 129 , (2000), 251-258.
- [5] S. Onuma, S.Miyoshi, K.Yashiro, A.Kaimai, K.Kawamura, Y.Nigara, T.Kawada, J.Mizusaki, N.Sakai, and H.Yokokawa, **Solid State Chemistry**, 170, (2003), 68-74.
- [6] J. Mizusaki, **Solid State Ionics**, 52, (1992), 79-91.
- [7] M. Omari, I. Chadli, S.Belaidi, **Turk. J. chem.**, 28, (2004), 535-546.

Chapitre - III -

**Etude électrique de la solution
solide $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{CrO}_{3-\delta}$**

1- Rappels

1.1 - Théorie des bandes

L'existence de bande d'énergie dans les solides permettait de prévoir les propriétés intrinsèques de conduction d'un cristal parfait: conducteur métallique, isolant ou semi-conducteur.

Pour comprendre les caractéristiques des solides, il faut s'intéresser aux états électroniques.

Prenons tout d'abord un exemple simple : un atome quelconque ayant 2 électrons sur sa couche périphérique. On peut calculer l'énergie de ces deux électrons et surtout l'endroit où il y a une probabilité importante de les trouver, grâce à l'équation de Schrödinger.

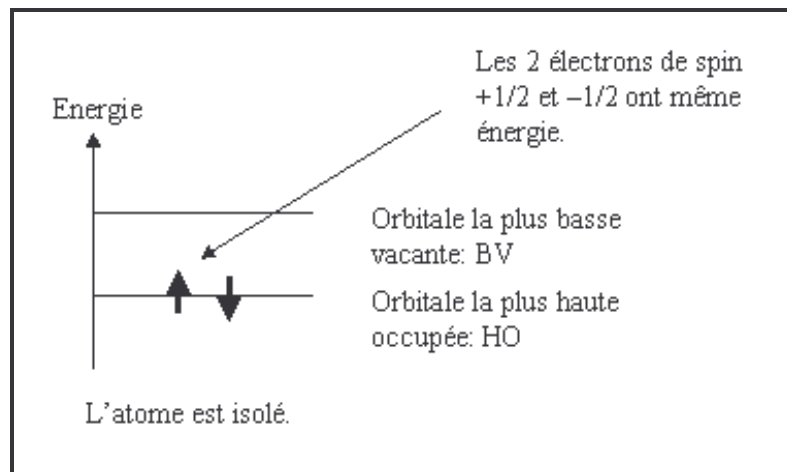


Figure 1 : Niveaux énergétiques d'un atome isolé.

Rapprochons maintenant deux atomes identiques. Il faut prendre en compte les interactions entre atomes voisins et entre électrons, on obtient alors la configuration des orbitales moléculaires (combinaison linéaire d'orbitales atomiques).

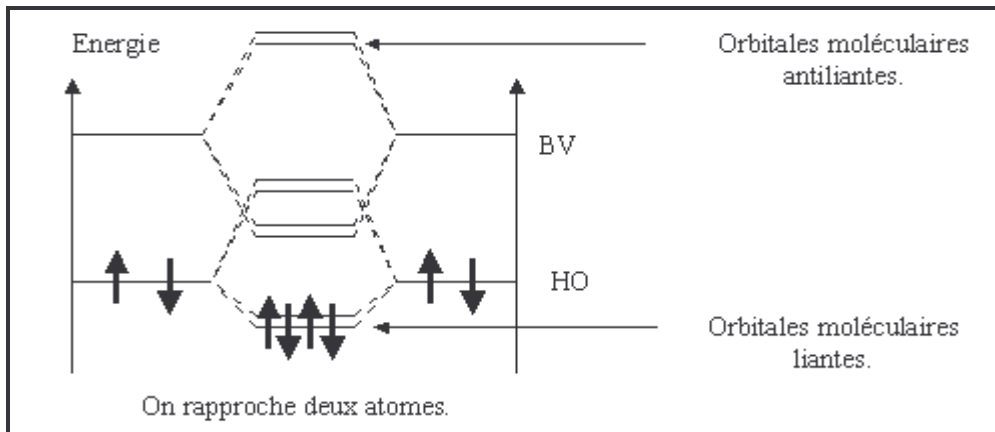


Figure 2 : Niveaux énergétiques des orbitales moléculaires liantes et antiliantes.

Pour un cristal, on imagine qu'on colle les atomes les uns à côté des autres. Après ce rappel quantique, on obtient des résultats intéressants : deux bandes d'énergies.

Une bande de valence qui correspond aux électrons de valence. Elle est généralement saturée mais ses électrons peuvent en sortir plus ou moins facilement.

Une bande de conduction qui correspond aux électrons de conduction. Ces électrons permettent la conductivité électrique du matériau.

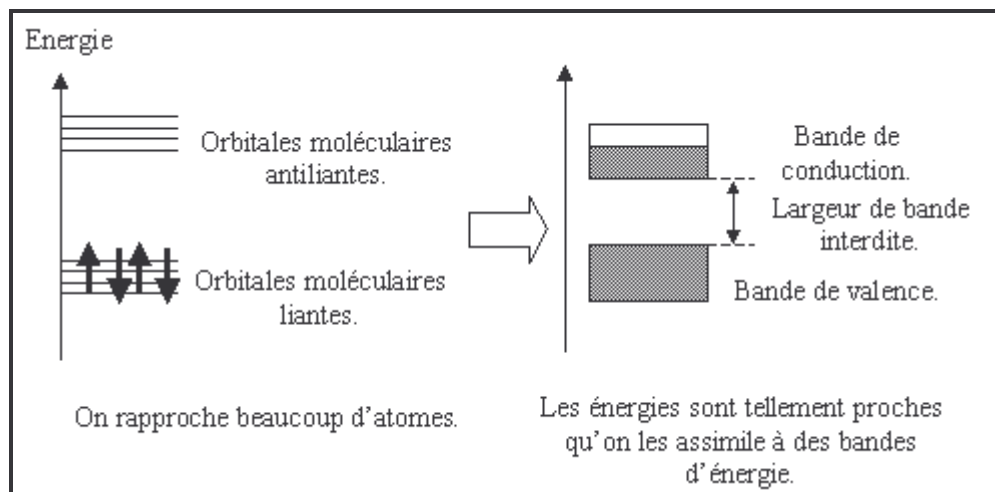


Figure 3 : Bandes d'énergies d'un cristal.

On distingue 3 grands types de matériaux : les isolants, les conducteurs et les semi-conducteurs.

- **Un isolant** est un corps dont la bande de valence (BV) est saturée et la bande de conduction (BC) est vide. Ces deux bandes sont séparées par une bande interdite très large (plusieurs eV).

- **Un conducteur** n'a pas de bande interdite. Les BV et BC se chevauchent. Les électrons qui leur correspondent ne sont alors pas localisés sur un atome particulier et sont libres de se déplacer dans le cristal.

- **Un semi-conducteur** est un corps dont la BV et la BC sont séparées par un gap (largeur de bande interdite) faible (typiquement 1 eV) ce qui permet à un petit nombre d'électrons, par excitation thermique ou photonique, d'occuper la bande de conduction. Ce petit nombre d'électrons et l'énergie d'excitation électronique vont être très influencés par des impuretés chimiques [1].

1.2 - Les semi-conducteurs

Les semi-conducteurs sont des corps solides dont la conductivité électrique se situe entre celle des diélectriques et celle des conducteurs. La conductivité électrique d'un matériau est son aptitude à favoriser la circulation des électrons ; elle varie d'un corps à l'autre et pour un solide donné, elle dépend de la température et de sa pureté chimique.

L'introduction en quantité très faible de certaines impuretés peut augmenter considérablement le nombre de porteur de charges. Ce qui fait 2 catégories de semi-conducteur :

Semi-conducteur de type N un phénomène de semi-conducteur associé à des mouvements de charges en majorité négatives.

Semi-conducteur de type P un phénomène de semi-conducteur associé à des mouvements de charge en majorité positives.

Les impuretés qui contribuent à la densité de porteurs de charge d'un semi-conducteur sont appelées, **des donneurs e'** si elles apportent des électrons supplémentaires à la bande de conduction, et des **accepteurs h'** si elles apportent des trous supplémentaires à (c'est-à-dire, si elles arrachent des électrons de la bande de valence) [1,2].

1.3 - Les conducteurs

Suivant la nature, la concentration des porteurs de charges et la structure du réseau, cette conductivité s'échelonne à température ordinaire, entre des valeurs très faibles ($10^{-15} \text{ S.m}^{-1}$) dans le cas des métaux. On peut distinguer trois types de conducteurs, suivant que le transport du courant est assuré de manière prédominante :

- Par des électrons: conducteurs électroniques (métaux, semi-conducteurs, supraconducteurs).
 - Par des atomes chargés: conducteurs ioniques, ou à la fois avec des contributions de même ordre de grandeur.
 - Par des électrons et des atomes chargés: conducteurs mixtes.
-
- *Phases Ionocovalentes Associant des Porteurs de charges Ioniques et Electronique.*

La plus part des composés ionocovalentes présentent, dans des conditions appropriées, une conduction assurée à la fois par les porteurs ioniques et les porteurs électroniques.

On peut distinguer dans les deux cas suivant l'importance relative des parts de conduction ionique et électronique.

- *Phases Ionocovalentes à Conduction Ionique Prédominante.*

Ce sont des phases dans lesquelles la nature et la concentration des défauts ponctuels sont à l'origine d'une conductivité ionique très supérieure à la conductivité électronique. Les plus connus sont les cristaux "ionique " à bande interdite relativement large. Tous les électrolytes solides cristallisés ou amorphes appartiennent à cette catégorie, pour autant qu'ils soient placés dans les conditions suffisamment proches de leur domaine d'ionisation.

▪ **Les conducteurs mixtes.**

Conformément à l'usage, le nom de conducteurs mixtes est réservé aux phases dans lesquelles la conductivité électronique (qui peut être de type métallique ou semi-conductrice) est au moins du même ordre de grandeur que la conductivité ionique.

Parmi celles-ci, les phases à insertion représentent une catégorie importante, en raison de leur intérêt pour les générateurs électrochimiques et l'affichage électrochimique.

La conductivité électrique γ est généralement très supérieure à la conductivité ionique.

1.4 - Conductivité électrique

La conductivité électrique est la mesure de la capacité d'un matériau à transporter des charges électriques. La conductance est un phénomène électrique où un matériau contient des particules électriques mobiles. Lorsqu'on applique un potentiel électrique à travers un conducteur les charges mobiles se déplacent et créent un courant électrique.

La conductivité électrique σ , exprimée en siemens par mètre ($S.m^{-1}$), est proportionnelle à la charge électrique libre transportée. Pour un seul type porteur de charge, portant chacun la charge élémentaire e en valeur absolue, elle vaut:

$$\sigma = ne\mu$$

Où n représente le nombre de porteurs de charge et μ la mobilité du porteur au sein de cristal.

Pour plusieurs types de porteurs de charge, elle est égale à la somme des conductivités individuelles [2]:

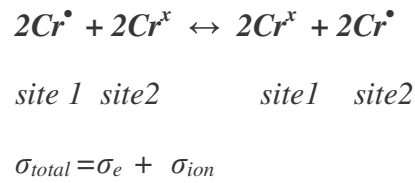
$$\sigma = \sum n_i e \mu_i$$

Dans les cristaux ioniques, on distingue traditionnellement la contribution ionique et la contribution électronique, soit:

$$\sigma_t = \sigma_{ionique} + \sigma_{electronique}$$

2 - Etude électrique du système $La_{1-x}Ca_xCrO_{3-\delta}$

La conductivité électrique de $La_{1-x}Ca_xCrO_{3-\delta}$ peut être exprimée par l'addition de la contribution individuelle d'ionique et électronique. Chaque terme est un produit de la valeur numérique de la charge du porteur, la concentration relative du porteur et le genre de mobilité pour ce porteur. Le transport de l'électron peut être formulé comme une réaction du transfert de la charge comme suit:



Pour le calcul de la conductivité, Poulsen [6] a proposé l'expression suivante :

$$\sigma = m_e \cdot [Cr_{Cr}^{\bullet}] \cdot [Cr_{Cr}^x] + m_{ion} \cdot |-2| \cdot [O_O^x] \cdot [V_O^{\bullet\bullet}] \quad (1)$$

où m_{ion}, m_e représentent respectivement les mobilités ionique et électronique.

Utilisant les valeurs des mobilités prises à partir de la littérature, le calcul a été effectué pour les compositions LCC10, LCC20, LCC30 à différentes températures (900,1000, 1100°C), en se basant sur les résultats du chapitre précédent.

2.1 - Etude de la conductivité isotherme en fonction de la composition

La variation de la conductivité isotherme à 1000°C pour les compositions ($x= 0.1, 0.2, 0.3$), de $La_{1-x}Ca_xCrO_{3-\delta}$ est représentée sur la Figure 4.

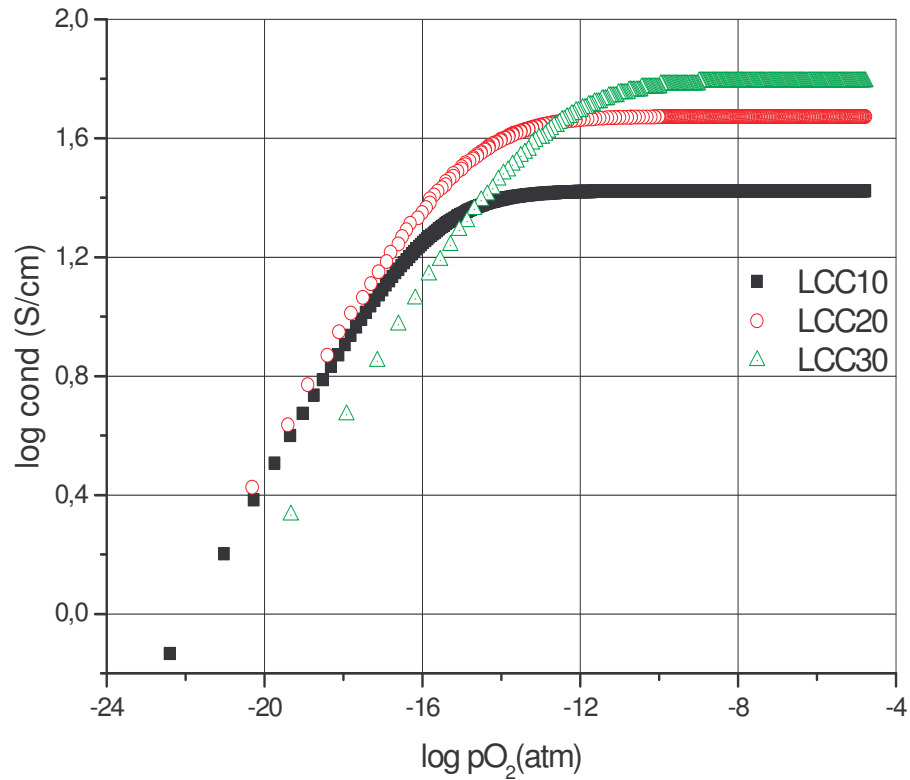


Figure 4 : Variation de la conductivité isotherme à 1000°C pour les compositions ($x=0.1, 0.2, 0.3$) de $La_{1-x}Ca_xCrO_{3-\delta}$.

L'évolution de la conductivité pour les trois compositions LCC10, LCC20, LCC30 est illustrée dans le Tableau 1.

Tableau 1 : Conductivité et pO_2 critique pour les compositions LCC10, LCC20 et LCC30 à 1000°C.

Composition	σ (S.cm ⁻¹)	pO_2 (critique)(atm)
LCC10	26.2	$6.57 \cdot 10^{-13}$
LCC20	46.6	$1.4 \cdot 10^{-11}$
LCC30	61	$1.25 \cdot 10^{-9}$

Les remarques que l'on peut tirer à partir du tableau sont les suivantes:

- pour les valeurs élevées de pO_2 la conductivité est indépendante de la pression partielle d'oxygène et proportionnelle à la concentration du dopant.
- dans l'intervalle $pO_2 < pO_{2 \text{ (critique)}}$ la conductivité expose une décroissance exponentielle avec pO_2 suivant une loi $(pO_2)^{1/4}$.
- Dans la région pression partielle d'oxygène élevé, la croissance de la concentration du calcium conduit à l'augmentation de la conductivité ; cette relation peut être interprétée par une croissance de la quantité du dopant qui s'accompagne par une augmentation de la concentration des trous.
- La conductivité électrique constante dans ce domaine de pO_2 peut être comprise facilement s'il est supposé que les accepteurs contrôlent la concentration du porteur de charge et que la compensation électronique prédomine.
- Cette Figure indique aussi que la transition de la compensation ionique à la compensation électronique se produit de plus en plus à pO_2 élevé quand la concentration en Ca^{2+} augmente ; ceci est en accord avec les diagrammes de Brouwer présentés dans le chapitre 2.
- La stabilité de ces matériaux vis-à-vis de la réduction diminue en augmentant la quantité de calcium additionné [6].
- Dans la région basse pO_2 , l'oxygène déficitaire est formé et la conductivité électrique commence à diminuer. Le mécanisme de la conductivité dans les matériaux à base de chrome et lanthane substitués est dû, comme a été mentionné dans la littérature, à un petit polaron qui est indépendant du type de dopant [9.10].

La relation entre les deux formes de compensation de charge et la pression partielle d'oxygène est montrée dans la Figure 5, et pour bien comprendre on a présenté la conductivité électrique et la concentration de l'oxygène déficitaire en fonction de la pression partielle dans le même graphe. Dans ce qui suit, on va résumer en quelques points les différentes remarques:

La conductivité électrique n'expose presque aucune dépendance à pression partielle d'oxygène élevée indiquant que seulement la compensation électronique est majoritaire.

Quand la pression partielle d'oxygène est diminuée en dessous du point critique, la conductivité électrique décroît exponentiellement. Cela est causé par une soudaine augmentation dans la concentration d'oxygène déficitaire indiquant le début de compensation ionique.

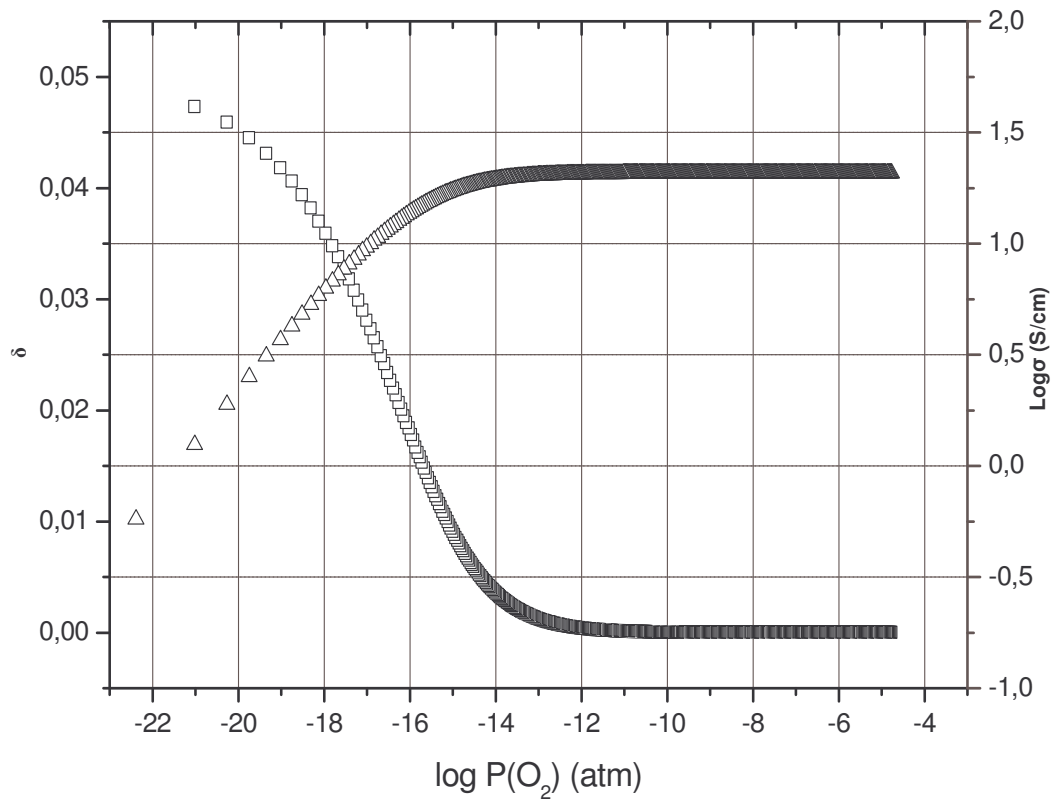


Figure 5 : Variation de la conductivité et la concentration d'oxygène déficitaire à 1000°C pour LCC10 en fonction de pression partielle d'oxygène.

La Figure 6 représente la conductivité expérimentale [8] et calculé en fonction de la pression partielle d'oxygène.

On observe un bon accord entre l'expérience et les calculs, avec une légère différence qui peut être interprétée comme étant dû probablement aux erreurs de mesures. Nos résultats s'accordent aussi avec ceux obtenus par Yasuda [5], ayant utilisé un modèle basé sur des données électriques expérimentales.

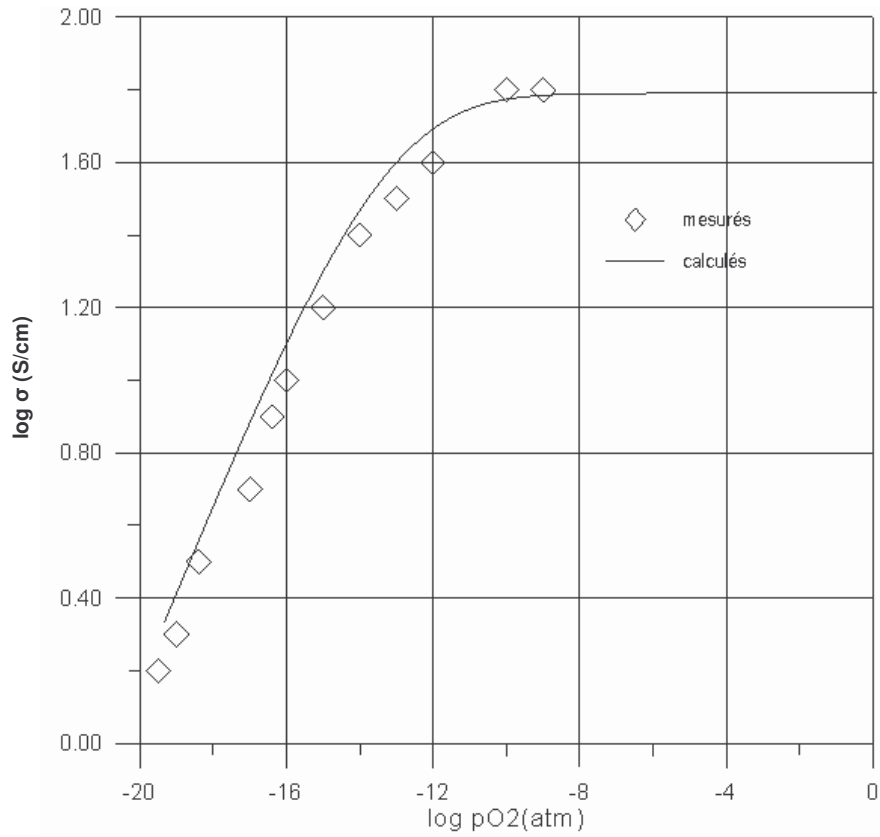


Figure 6: Variation de la conductivité isotherme et expérimentale à 1000°C pour LCC10.

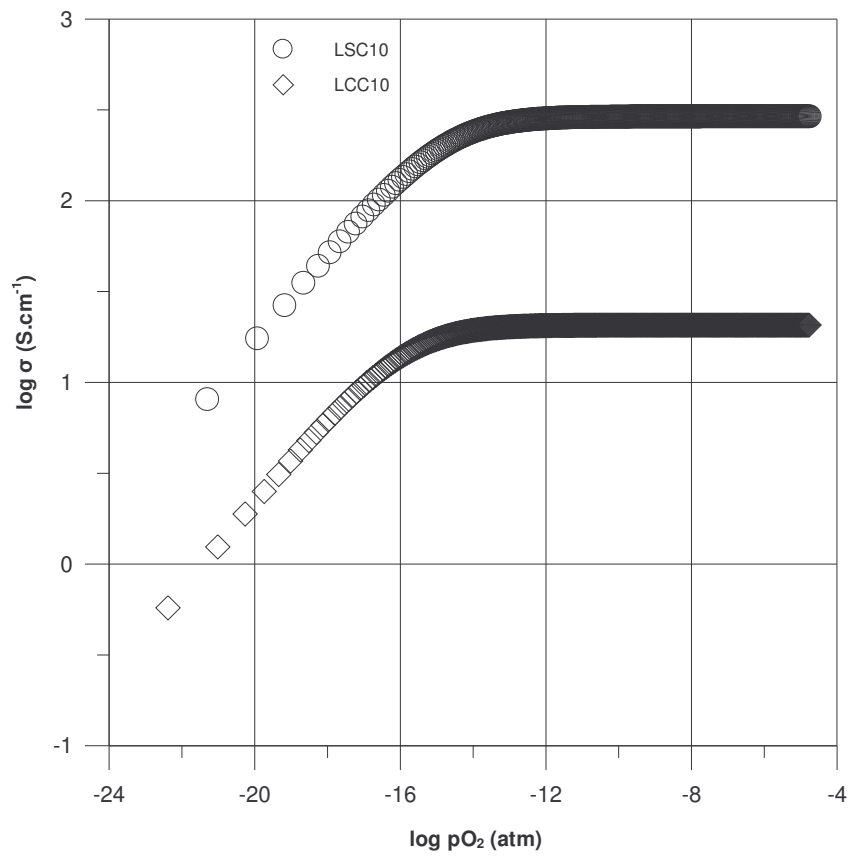


Figure 7 : Variation de la conductivité isotherme pour LCC10 et LSC 10 à 1000°C.

Comme on peut voir sur la Figure 7, pour la même température, la conductivité est dépendante de la nature du cation, plus importante pour LSC10 que LCC10 et elle a la même forme dans les deux cas. Ceci est dû à la mobilité des porteurs de charges qui est plus dans le système LSC que dans LCC.

2.2 - Etude de la conductivité en fonction de la température

L'effet de température sur la conductivité en fonction de la pression partielle d'oxygène pO_2 , pour les compositions LCC10 et LCC30, sont présentés sur les Figures 8 et 9.

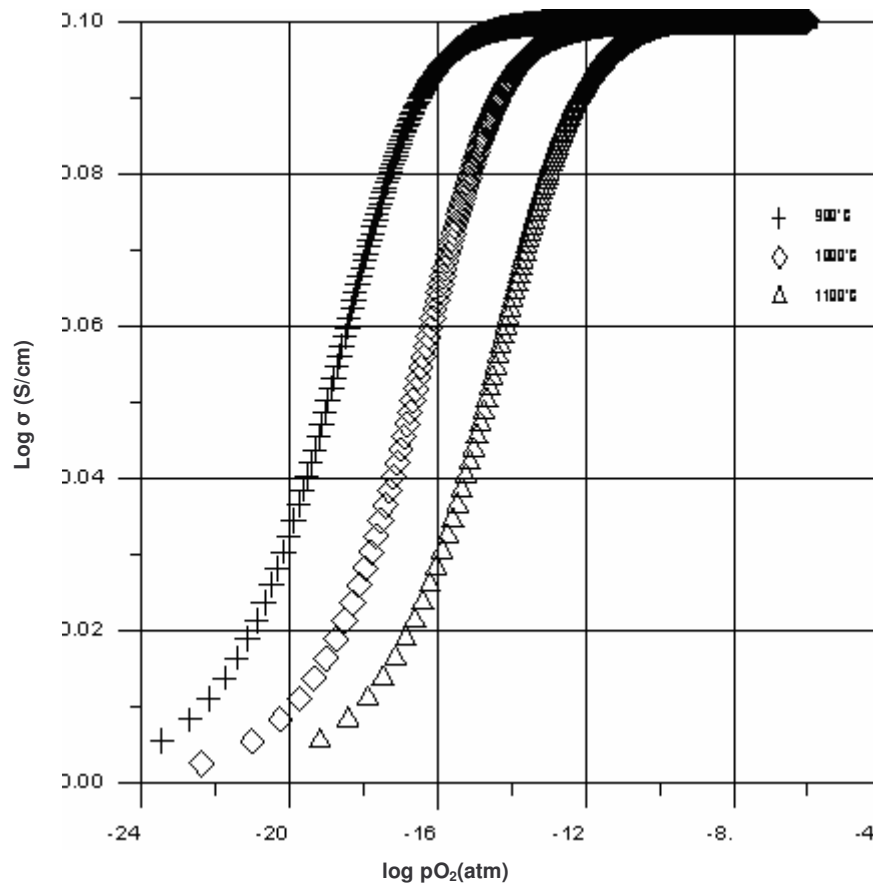


Figure 8 : Conductivité électrique calculée pour LCC10 en fonction de la pression partielle d'oxygène pO_2 , à trois différentes températures.

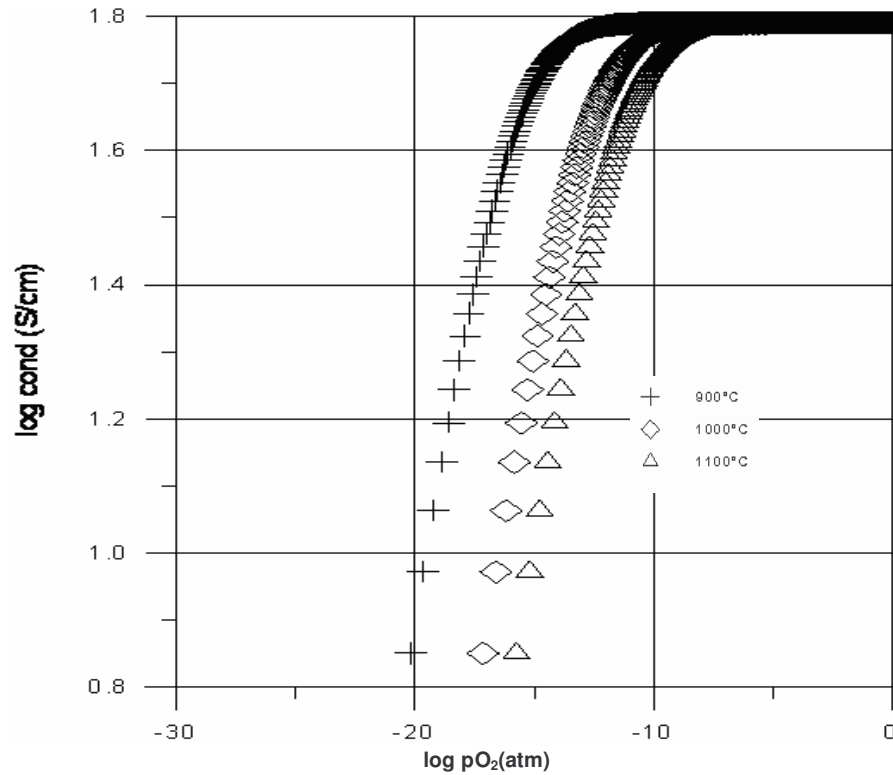


Figure 9: Variation de la conductivité électrique pour LCC30 en fonction de la pression partielle d'oxygène pO_2 à trois différentes températures.

A partir des Figures 8 et 9 nous avons relevé les pO_2 critique et la conductivité correspondantes au passage de la compensation ionique à la compensation électronique, qui sont rassemblés dans les Tableaux 2 et 3.

Tableau 2 : Conductivité et pO_2 critique pour la composition LCC10 à 900 - 1100°C

T (°C)	pO_2 (atm)	σ (S/ cm)
900	$2.95 \cdot 10^{-12}$	26.5
1000	$3.71 \cdot 10^{-10}$	26.5
1100	$5.62 \cdot 10^{-8}$	26.5

Tableau 3: Conductivité et pO_2 critique pour la composition LCC30 à 900 - 1100°C

T (°C)	pO_2 (atm)	σ (S /cm)
900	$7.58 \cdot 10^{-11}$	61.7
1000	$7.41 \cdot 10^{-8}$	61.7
1100	$1.86 \cdot 10^{-6}$	61.7

Au vu de ces résultats, nous pouvons constater que:

- A valeurs de pO_2 élevées, la conductivité électrique est indépendante de la température, et forme un plateau qui resserre avec la montée en température, dans cet intervalle de pression la compensation de charge électronique est prédominante.

- Dans l'intervalle de basse pression partielle d'oxygène où la compensation ionique de charge est prédominante, le site anionique devient lacunaire, et la conductivité électrique subit une chute brutale indique ainsi que la contribution ionique est faible dans cette domaine de pression.

- la dépendance de la conductivité électrique à pression partielle d'oxygène qui proposée par notre modèle est en bon accord avec les travaux de Meadowcroft [12]. Et ce comportement est semblable à celui observé dans le cas des LSC [6] et LSM [7].

- les Figures 8, 9 indique que, La transition entre les deux formes de compensation change au plus haute pression partielle d'oxygène quand la température d'équilibration augmente de 900 à 1100°C. Ces résultats sont en accord avec rapportée de conductivité mesurée [14; 12].

2.3 - Variation isotherme de la concentration du porteur de charges

La courbe présentée ci-dessous expose l'évolution de la concentration de porteur de charge Cr^{4+} en fonction de la pression partielle d'oxygène à 1000°C pour les compositions LCC10, LCC20 et LCC30.

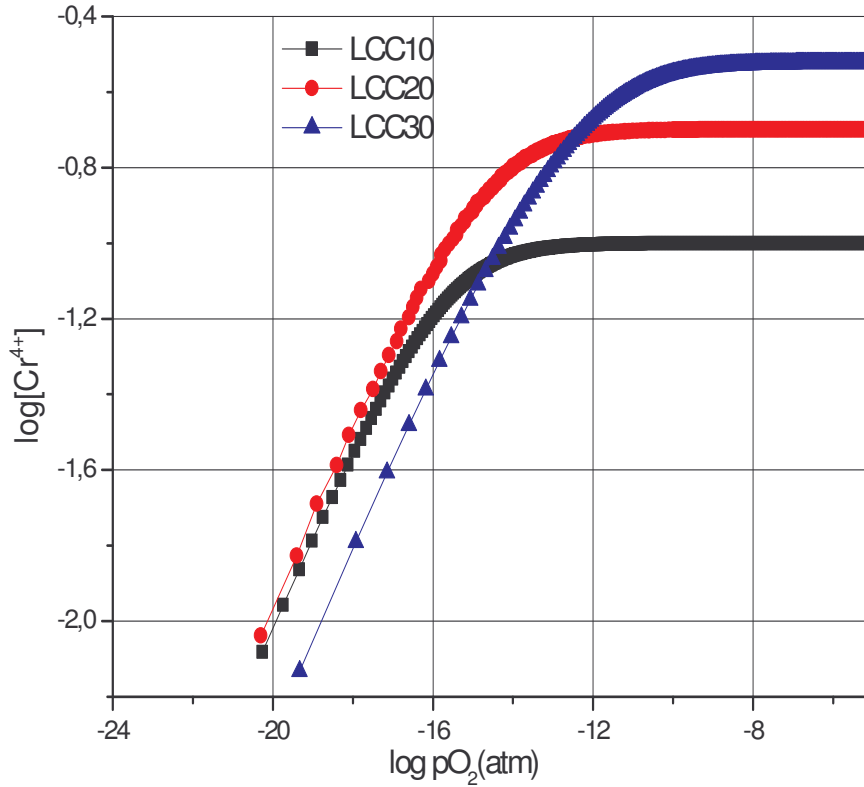


Figure 10: Variation de la concentration du porteur de charge Cr^{4+} en fonction de pO_2 pour LCC10, LCC20 et LCC30 à $1000^\circ C$.

Le Tableau 5 suivant regroupe les concentrations du porteur de charge Cr^{4+} correspondantes aux pO_2 critiques à $1000^\circ C$ pour les compositions LCC10, LCC20 et LCC30.

Tableau 5: Concentration de l'espèce Cr^{4+} et pO_2 critique pour trois compositions à $1000^\circ C$.

Composition	pO_2 (critique)	$[Cr^{4+}]$
LCC10	$4,46 \cdot 10^{-12}$	0,1
LCC20	$1,58 \cdot 10^{-11}$	0,2
LCC30	$6,60 \cdot 10^{-09}$	0.3

Au vu ces résultats il apparaît que:

- La concentration de Cr^{4+} atteint sa valeur maximale; pour chaque composition; dans la région où $pO_2 > pO_2$ (critique).

- L'augmentation de la quantité d'addition x , est accompagnée par le déplacement de pO_2 (critique) vers des valeurs plus élevées.
- A $pO_2 < pO_2$ (critique) la concentration $[Cr^{4+}]$ présente une chute brutale c'est pourquoi ces valeurs pour les trois compositions sont statistiquement semblable et les courbes se rapprochent entre elles.

L'évolution de la concentration de Cr^{4+} est en bon accord avec la variation de la conductivité en fonction de pO_2 et la composition indiquant clairement la contribution de cette espèce dans la conductivité électrique globale [11].

2.4 - Evolution de la concentration de porteur de charge en fonction de la température.

La variation de la concentration de porteur de charge Cr^{4+} en fonction de la température pour LCC10 et LCC30 est représentée par les Figures 11 et 12.

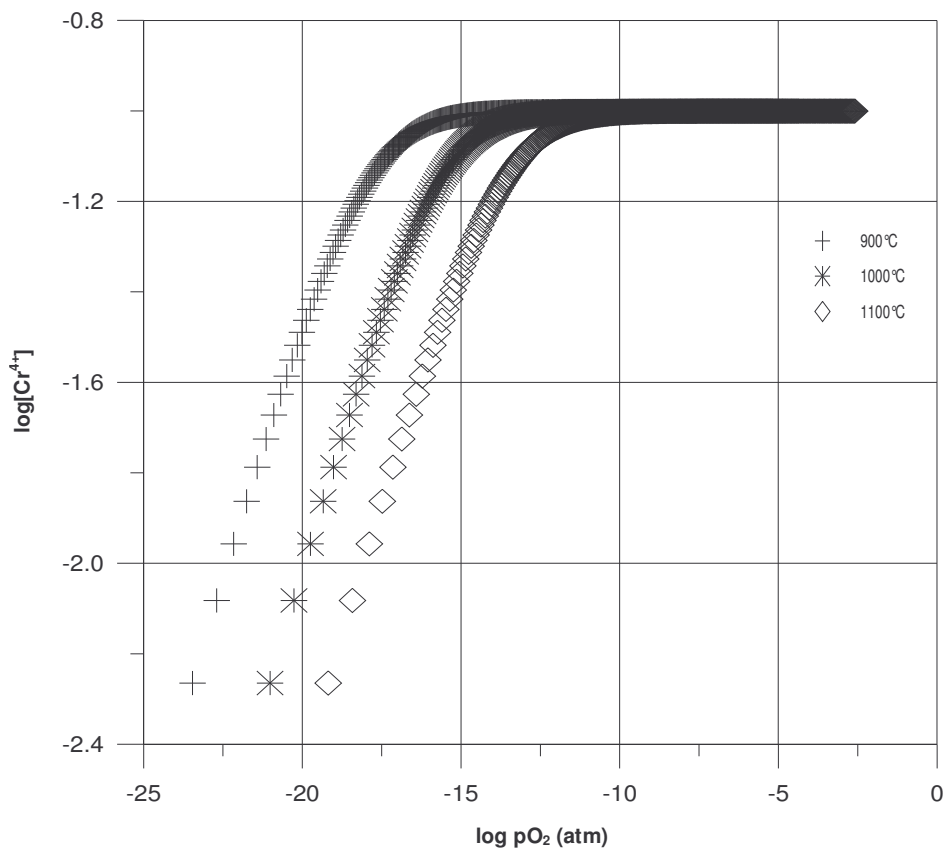


Figure11: Variation de la concentration, du porteur Cr^{4+} en fonction de pO_2 à trois différentes températures (900, 1000, 1100°C) pour LCC10.

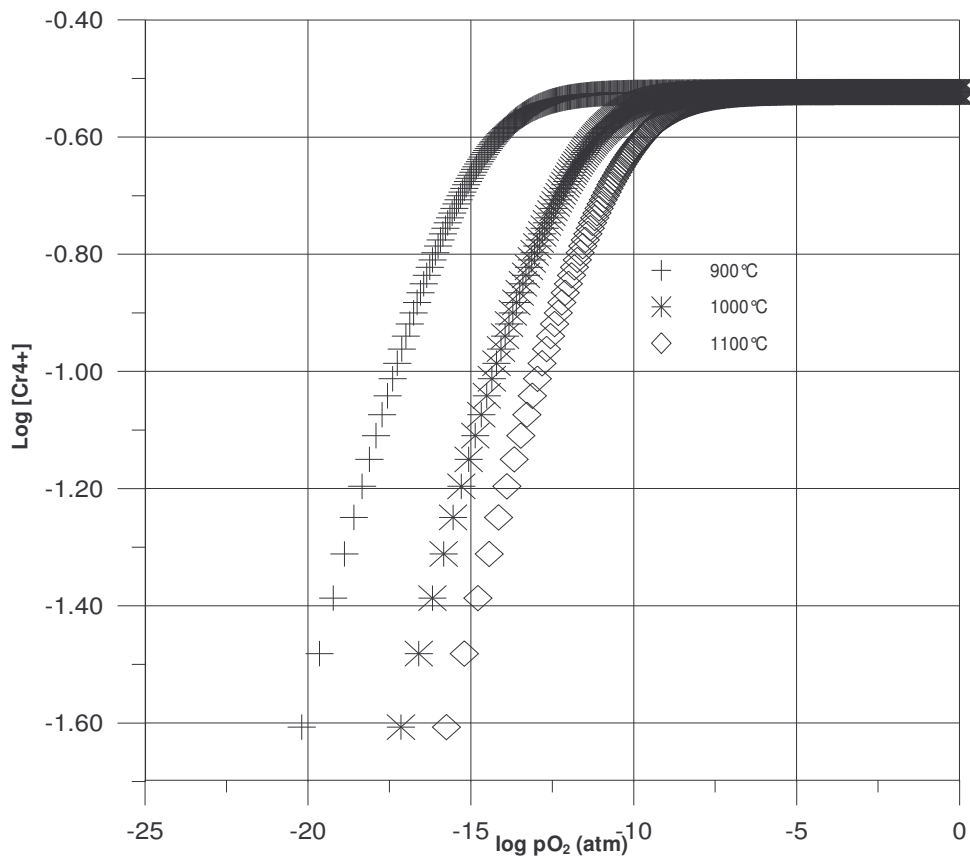


Figure 12: Variation de la concentration, du porteur (Cr^{4+}) en fonction de pO_2 à trois différentes températures (900, 1000, 1100°C) pour LCC30.

Les Tableaux 6 et 7 regroupent respectivement les concentration de Cr^{4+} correspondants à pO_2 critique à 900, 1000 et 1100°C pour LCC10 et LCC30.

Tableau 6: Concentration de Cr^{4+} et pO_2 critique pour LCC10

T (°C)	pO_2 (atm)	$[Cr^{4+}]$
900	$2.17 \cdot 10^{-12}$	0.1
1000	$2.70 \cdot 10^{-10}$	0.1
1100	$4.08 \cdot 10^{-6}$	0.1

Tableau 7: Concentration de Cr^{4+} et pO_2 critique pour LCC30

T (°C)	pO_2 (atm)	$[Cr^{4+}]$
900	$1.66 \cdot 10^{-10}$	0.3
1000	$1.84 \cdot 10^{-7}$	0.3
1100	$4.60 \cdot 10^{-6}$	0.3

A partir de ces résultats on constate donc que:

- L'augmentation de la température dans la gamme 900-1100°C conduit d'une part à l'augmentation de pression partielle d'oxygène critique, variant de $2.17 \cdot 10^{-12}$ à $4.08 \cdot 10^{-6}$ et de $1.66 \cdot 10^{-10}$ à $4.60 \cdot 10^{-6}$ pour les compositions LCC10, LCC30 respectivement.
- A $pO_2 \geq pO_2$ critique, $[Cr^{4+}]$ atteint des valeurs maximales 0.1, 0.3 pour les composés LCC10, LCC30 respectivement correspondantes à $\delta = (x / 2)$, où la compensation électronique prédomine, la concentration du porteur de charges est indépendante de température et pO_2 . La transition entre les deux formes de compensation se déplace vers les valeurs élevées de pression partielle d'oxygène quand la température d'équilibre augmente 900 à 1100 °C.
- A $pO_2 < pO_2$ critique la concentration $[Cr^{4+}]$ présente une chute brutale, la courbe de $\log [Cr^{4+}] = f(\log pO_2)$ suit une loi de la forme $pO_2^{1/4}$.
- La pression pO_2 critique qui correspond à la réduction et l'oxydation de chrome se déplace à pO_2 élevée quand la température augmente.
- La dépendance de la concentration de Cr^{4+} avec pO_2 avec la pression partielle d'oxygène est semblable à celles de LSC [13] et LSM [14].
- La relation conductivité - porteur de charge confirme très bien l'origine de la conductivité qui est de type-p [15].

Conclusion

A pO_2 élevée, la conductivité électrique est indépendante de la pression partielle d'oxygène et de la température. Elle est proportionnelle à la concentration du dopant et forme un plateau qui se resserre avec la croissance de la température. La compensation de charge électronique est prédominante dans ce domaine de pression.

Dans la région basse pO_2 , l'oxygène déficitaire est formé et la conductivité électrique commence à diminuer et suit une loi de la forme $pO_2^{1/4}$; Ceci est causé par une soudaine augmentation dans la concentration d'oxygène déficitaire indiquant le début de compensation ionique.

La relation conductivité porteur de charge confirme très bien l'origine de la conductivité qui est de type-p. Ceci indique clairement que la conductivité électrique du système $La_{1-x}Ca_xCrO_{3-\delta}$ résulte du saut d'électron de Cr^{3+} à Cr^{4+} et par la suite la contribution majoritaire de la composante électronique dans la conductivité totale.

La stabilité chimique de ces matériaux vis-à-vis de la réduction diminue en augmentant la quantité de calcium additionné et la température.

La dépendance de la conductivité électrique à la pression partielle d'oxygène proposée par notre modèle est en bon accord avec les travaux expérimentaux.

Bibliographie

- [1] **Physiques des semi-conducteurs et des composants électroniques**, H.Mathieu, 4^{ème} Edition Masson, 1998 Paris, 10-26.
- [2] E. Curis, L. Heinrich, architecture de matière, Edition Bréal, 1998, France, p359.
- [3] **Physique des solides**, W. Ashcroft et N.David.Marnin, , EDP sciences 2002 France,742.
- [4] J.S.Ruiz, A.M.Anthony et M.Foex, CR acad. sci.B244 (1967) 1271.
- [5] I.Yasuda et T.Hikita, **J.Electrochem. Soc**, 140, (1993), 1699.
- [6] F.W.Poulsen, **Solid State Ionics**, 143, (1999), 115.
- [7] D. B. Meadowcroft, **Energy convers.**, 8, (1968) 185.
- [8] W. Z. Zhu, S. C. Deevi. **Materials science and engineering** , A348, (2003), 227-243.
- [9] J.B. Webb, M. Sayer and A. Mansingh, **Can. J. Phys.**, **55**, (1977),1725.
- [10] D.P. Karim and A.T. Aldred, **Phys. Rev. B**, **20**, (1979), 1255.
- [11] J. Mizusaki , **J. Solid State Chem.**,**52**, (1992) 79-91.
- [12] D.B. Meadowcroft, **Br. J. Appl. Phys.**, **9**, (1969),1225.
- [13] M.Omari, I Chadli, S.Belaidi, **Turk J chem**, **28**, (2004), 535-546.
- [14] F.W.Poulsen, **Solid State Ionics**, 129, (2000) ,145.
- [15] J. Faber, M. Mueller, W. Procarione, A. Aldred and H. Knott, **Conference on High Temperature Science Related to Open Cycle, Cool Fired MHD Systems**. Argonne National Laboratory, Argonne, IL, April 1977.

Chapitre - IV -

**Etude des propriétés thermodynamiques de la
solution solide $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{CrO}_{3-\delta}$**

1- Rappels de quelques notions thermodynamiques

1.1 - Approche Thermodynamique

Il y a deux approches pour décrire les propriétés et le comportement d'un matériau :

➤ *Approche microscopique*

Une description du matériau en termes de variables microscopiques (position, vitesse, charge, etc.), de toutes les particules dans le système. Mais comme il y a trop de particules ($N = 6.02 \cdot 10^{23} \text{ mole}^{-1}$), cette approche n'est pas pratique dans tous les cas.

➤ *Thermodynamique classique.*

Une description du matériau en termes de grandeurs moyennes, ou variables thermodynamiques telles que la température, l'énergie interne, pression, etc. En combinant la première et deuxième lois de la thermodynamique on obtient la relation :

$$dU = T dS - P dV$$

Cette équation nous donne :

- Une relation entre la variable dépendante U et les variables indépendantes V et S:

$$U = U(S, V) \quad \text{ou} \quad dU = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V dS + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S dV$$

- Le critère d'équilibre: dans un système où V et S sont constants, l'énergie interne est minimale ou dans le système où U et V sont constants, l'entropie est minimale.

Le problème est que le couple de variables indépendantes (V, S) est davantage moins convenable, car l'entropie est difficile à mesurer ou contrôler.

Les deux choix convenables sont :

- Le couple (P, T) : c'est le meilleur choix d'un point de vue pratique, facile à mesurer et contrôler. Pour les systèmes où la pression P est constante la meilleure fonction d'état appropriée est l'énergie libre de Gibbs :

$$G = H - T S$$

- Le couple (V, T) : facile à examiner en mécanique statistique. Pour les systèmes à volume constant et pression variable, la meilleure fonction d'état appropriée est l'énergie libre d' Helmotz :

$$A = U - T S$$

Chaque fonction d'état peut être utilisée pour décrire n'importe quel système à l'équilibre. Mais pour un système donné quelques unes sont plus convenables que d'autres. Le plus adapté pour les matériaux (toujours sous pression constante) est l'énergie libre de Gibbs.

1.2- Energie libre de Gibbs

L'énergie libre peut s'exprimer par l'expression suivante :

$$d G = V d P - S d T$$

$$G = G(T, P) \Rightarrow d G = (\partial G / \partial P)_T d P + (\partial G / \partial T)_P d T$$

On obtient alors :

$$S = -(\partial G / \partial T)_P \text{ et } V = (\partial G / \partial P)_T.$$

Pour un système isobare- isotherme, l'énergie d'équilibre correspond au minimum de l'énergie libre de Gibbs ($d G = 0$).

1.3- Variation du nombre de particules et la composition

Si le nombre particules et, ou la composition du système changent au cours du processus, alors les deux variables indépendantes ne sont plus suffisantes pour décrire l'état du système. Les réactions chimiques ou l'échange avec le milieu extérieur peut conduire au changement de la composition, (nombre de moles des différentes espèces n_i, n_j, n_k, \dots).

L'énergie libre de Gibbs dépend de la taille du système et du nombre de moles des différentes espèces :

$$G = G (T, P, n_i, n_j, n_k, \dots)$$

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial P} \right)_{T, n_i, n_j} dP + \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{P, n_i, n_j} dT + \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{P, T, n_j} dn_i + \left(\frac{\partial G}{\partial n_j} \right)_{P, T, n_i} dn_j + \text{etc.} \dots$$

Si la composition reste constante, alors : $dG = V dP - S dT$ et

$$S = - \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{P, n_i, n_j} \quad \text{et} \quad V = \left(\frac{\partial G}{\partial P} \right)_{T, n_i, n_j}$$

Et alors : $dG = -S dT + V dP + \sum \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{P, T, n_j} dn_i$

Où $\left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{P, T, n_j} = \mu_i$ est appelé le potentiel chimique de l'espèce i .

$$\text{Alors : } dG = V dP - S dT + \sum \mu_i dn_i$$

2- Enthalpie et entropie molaires partielles de l'oxygène.

Quand on définit l'oxygène $\text{O}_2 (g)$ sous 1 atm à chaque température comme l'état standard de l'oxygène, le potentiel chimique relative μ_0 de l'oxygène dans l'oxyde $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{CrO}_{3-\delta}$ est égal à celui du milieu extérieur gazeux c'est à dire :

$$2\mu_0(\text{oxyde}) = \mu_{\text{O}_2}(\text{gaz})$$

Le potentiel chimique de l'oxygène dans l'atmosphère gazeux est défini par l'équation :

$$\mu_{\text{O}_2}(\text{gaz}) = \mu_{\text{O}_2}^\circ + RT \ln p\text{O}_2$$

L'énergie libre molaire relative de l'oxygène G_{O_2} est alors donné par l'équation:

$$\Delta G_{\text{O}_2} = 2\mu_0(\text{oxyde}) - \mu_{\text{O}_2}^\circ = RT \ln p\text{O}_2$$

$$\Rightarrow \mu_0 = (RT/2) \ln p\text{O}_2 \quad (1)$$

Utilisant l'enthalpie molaire partielle ΔH_{O} , et l'entropie molaire partielle ΔS_{O} μ_0 peut être exprimée par :

$$\mu_0 = \Delta H_{\text{O}} - T \Delta S_{\text{O}} \quad (2)$$

A partir des équations (1) et (2), on obtient ΔH_{O} et ΔS_{O} de $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{CrO}_{3-\delta}$ respectivement par :

$$\Delta H_{\text{O}} = (R/2) (\partial \ln p\text{O}_2 / \partial (1/T))_\delta$$

$$\text{et } \Delta S_{\text{O}} = -1/2 (\partial (RT \ln p\text{O}_2) / \partial T)_\delta$$

A partir des relations thermodynamique rappelées ci-dessus, on a calculé ces grandeurs thermodynamiques, en se basant toujours sur les résultats du deuxième chapitre.

Les Figures 1 et 2 présentent pour différentes valeurs de la déficience d'oxygène l'effet de concentration du dopant Ca^{2+} sur l'entropie et l'enthalpie molaire partielle respectivement.

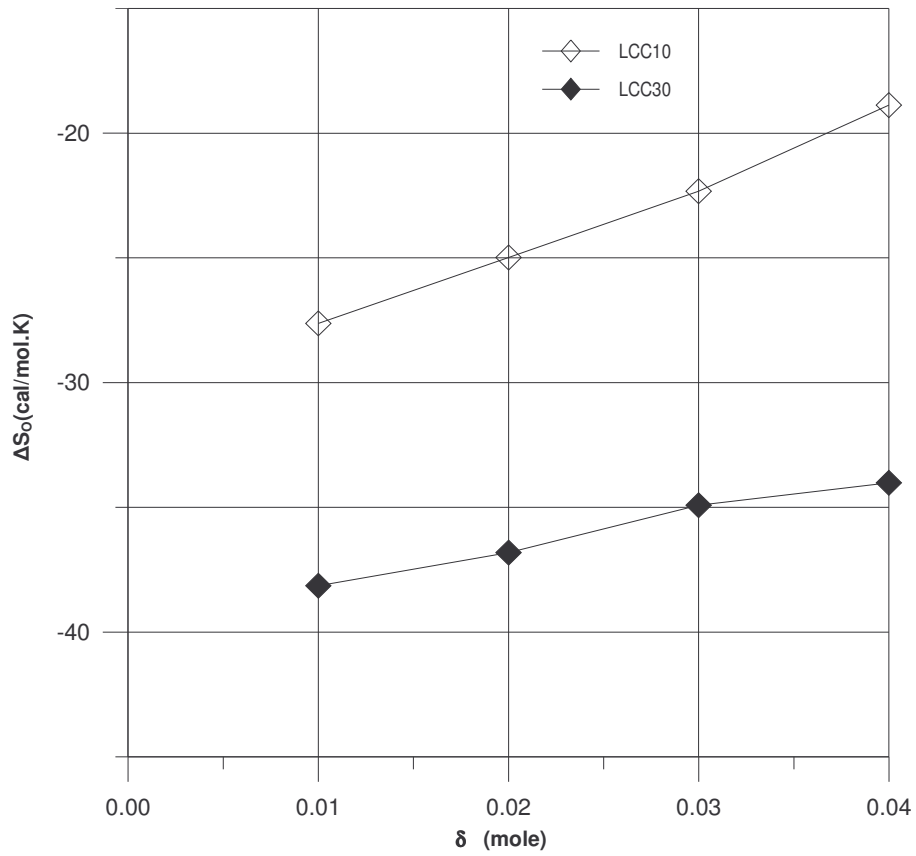


Figure 1: Variation de l'entropie libre molaire partielle relative en fonction de la déficience en oxygène δ pour LCC10 et LCC30.

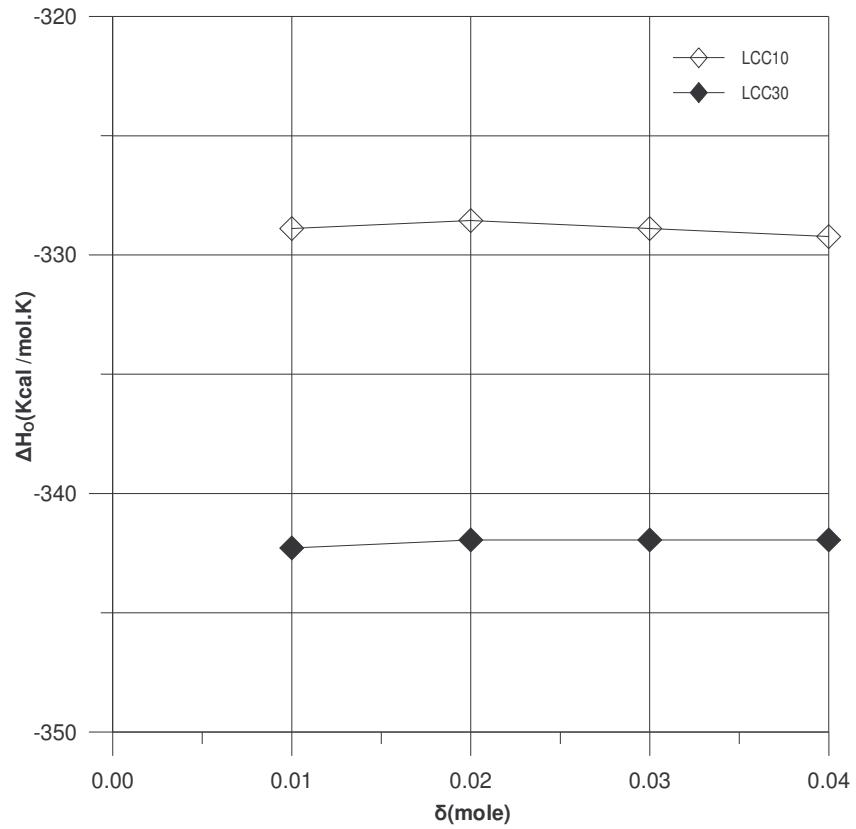


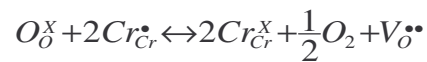
Figure 2: Variation de l'enthalpie libre molaire partielle relative en fonction de la déficience en oxygène δ .

D'après les figures précédentes on déduit que:

- L'augmentation de la déficience en oxygène s'accompagne par une croissance des valeurs de ΔS_{O} .
- Les valeurs de ΔS_{O} sont négatives dans les deux cas, signifiant ainsi qu'un mécanisme de lacunes d'oxygènes pour cet oxyde non stœchiométrique a lieu.
- Ce comportement est semblable à celui observé dans les systèmes LSC et LCM [10,3].

3- Enthalpie et Entropie standard de la réaction de formation de défauts

Les grandeurs thermodynamique énergie libre standard, l'entropie standard, l'enthalpie standard pour la réaction de formation de défauts:



Peuvent être calculées à partir des équations:

$$\Delta G_{\text{ox}}^{\circ} = -RT \ln K_{\text{OX}} = \Delta H_{\text{ox}}^{\circ} - T\Delta S_{\text{ox}}^{\circ}$$

$$\Delta S_{\text{ox}}^{\circ} = - \frac{\partial(\Delta G_{\text{ox}}^{\circ})}{\partial T}$$

Dans les calculs de ces grandeurs, on a utilisé les constants d'équilibres mentionnés au chapitre 2.

La Figure 1 suivante présente la variation de l'énergie libre standard de la réaction rédox pour la composition LCC10 en fonction de la température et l'écart à la stœchiométrie δ .

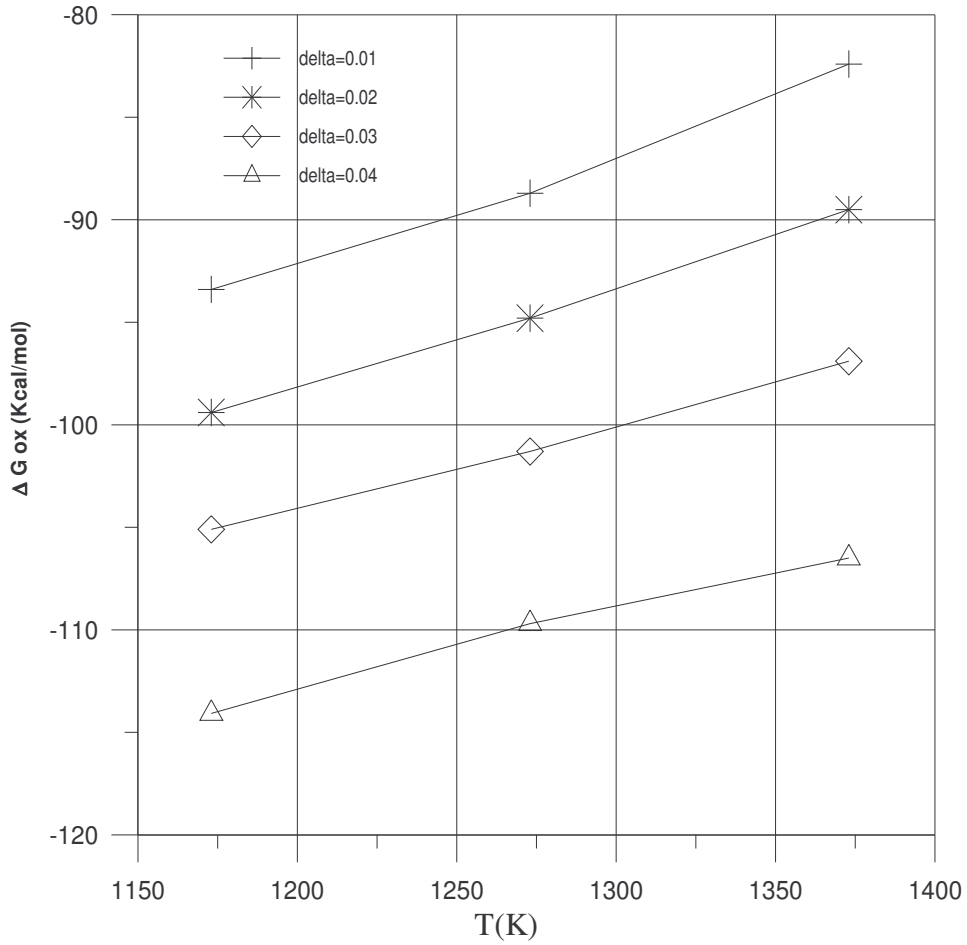


Figure 3: Variation de l'énergie libre en fonction de la température à différentes déficiences en oxygène δ pour LCC10.

A partir des pentes des courbes $\ln K$ en fonction de $1/T$ et $RT \log p_{\text{O}_2}$ en fonction de T nous pouvons déterminer $\Delta H^\circ_{\text{ox}}$ et $\Delta S^\circ_{\text{ox}}$ respectivement.

Tableau 1: Energie libre standard pour la formation de lacunes d'oxygène pour LCC10.

Température (°C)	$\Delta G^\circ_{\text{ox}}$
900	-44.36
1000	-39.22
1100	-37.89

Tableau 2: Enthalpie et entropie standard pour la réaction de formation de défauts.

Composition	$\Delta H^{\circ}_{\text{ox}}$ (Kcal/mol)	$\Delta S^{\circ}_{\text{ox}}$ (cal/mol.K)
LCC10	-39.7	-26.3
LCC30	-41.5	-32.3

On peut déduire à partir de la courbe et des Tableaux 1 et 2 que:

- L'enthalpie standard et l'entropie standard sont dépendantes de la composition x du dopant.
- Le signe moins de $\Delta H^{\circ}_{\text{ox}}$ suggère de considérer la formation de lacunes ou les réactions d'incorporation de l'oxygène dans l'oxyde sont exothermiques.
- Cette double variation avec ces deux grandeurs indique que la région déficiente en oxygène peut être considérée comme une phase pure tout le long de l'intervalle de composition considéré.
- La comparaison entre les valeurs d'enthalpie dans le Tableau 1 montre qu'il est plus favorable de former des défauts avec les compositions les plus riches en calcium. Ce comportement est similaire à celui observé dans $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CrO}_{3-\delta}$, $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3-\delta}$, $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$ et $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3-\delta}$ [4,5, 6,7].
- Les changements dans l'enthalpie standard et de l'entropie standard exposent la dépendance de la composition avec la concentration du dopant accepteur. Ceux-ci ont été estimés à -39.7Kcal/mol , $-26.3\text{cal}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ pour $\text{La}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{CrO}_{3-\delta}$, -41.5Kcal/mol et $-32.3\text{cal}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ pour $\text{La}_{0.9}\text{Ca}_{0.3}\text{CrO}_{3-\delta}$ respectivement.

Conclusion

- L'augmentation de la déficience en oxygène s'accompagne par une croissance de l'entropie molaire partielle ΔS_{O} . Les valeurs de ΔS_{O} sont négatives pour les compositions (LCC10, LCC30), ce qui signifie qu'un mécanisme de lacune d'oxygène pour cet oxyde non stœchiométrique a lieu.
- Cette double variation avec ces deux grandeurs indique que la région déficiente en oxygène peut être considérée comme une phase pure tout le long de l'intervalle de composition considéré.
- Cette étude a montré que l'enthalpie de formation de $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{CrO}_{3-\delta}$ diminue avec l'augmentation de calcium ajoutée indiquant que la réaction de formation de défauts est plus favorable dans les compositions les plus substituées.
- Les changements dans l'enthalpie standard et de l'entropie standard exposent la dépendance de la composition avec accepteur dopant. Ceux-ci ont été estimés pour être -39.7 Kcal/mol et $-26.3 \text{ cal}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ pour $\text{La}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{CrO}_{3-\delta}$, -41.5 Kcal/mol et $-32.3 \text{ cal}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ pour $\text{La}_{0.9}\text{Ca}_{0.3}\text{CrO}_{3-\delta}$ respectivement.
- Les enthalpies molaires partielles suggèrent à considérer que la formation de lacunes anioniques ou les réactions d'incorporation de l'oxygène dans l'oxyde sont exothermiques.

Bibliographie

- [1] **Thermodynamique chimique**, M.A.oturan et M.Robert,. EDP sciences 1997.
- [2] **Chimie générale**, J.W.Hill, R.H.petrucchi, M. Dioc, M.Lamoureux., Pearson Education 2002.France.
- [3] L.Rørmark, S.Stølen, K.Wiik, and T.Grande, **J. Solid State Chem.**, **163**, (2002), 186-193.
- [4] J.Mizusaki, Y.Mima, S.Yamauchi et K.Feuki, **J. Solid State Chem**, 80, (1985),102.
- [5] J.Mizusaki, M.Yoshihiro, S.Yamauchi er K.Feuki, **J.solid state chem**, 67, (1987),1-8.
- [6] M.H.R Lankhorst, H.J.M Bouwmeester et H.Verweij, **J solid state chem**, 133, (1997), 555.
- [7] J.H.KUO et H.U. Anderson, **J. Solid State Chem**, 87, (1990),55-63.
- [8] M.H.R. Lankhorst, H.J.M. Bouwmeester and H. Verweij, **J. Solid State Chem.**, 133,(1997), 555.
- [9] J. Mizusaki, Y. Mima, S. Yamauchi and K. Fueki , **J. Solid State Chem.**, **80**, (1989), 102.

Conclusion générale

Conclusion générale

L'étude de la nonstoechiométrie du système La Cr O_3 substitué par le calcium dans le site-A de la structure pérovskite nous a permis d'affirmer que la substitution d'une quantité de lanthane conduit à la formation du système $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{CrO}_3$, où la neutralité électrique du système se maintient soit par la formation de lacunes d'oxygène V_{ox} , soit par l'oxydation de l'ion (Cr^{3+}) en (Cr^{4+}) ; Ceci dépend du domaine de pression d'oxygène $p\text{O}_2$, dont l'augmentation de celle-ci conduit à l'accroissement de la concentration $[\text{Cr}^{4+}]$ et l'abaissement de $[V_{\text{ox}}]$. La stabilité de la phase de $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{CrO}_{3-\delta}$ contre la réduction est déplacée vers $p\text{O}_2$ élevée quand la température où la concentration de Ca^{2+} croît. En effet La compensation électronique a lieu à $p\text{O}_2$ élevée par la transition $(\text{Cr}^{3+}) \rightarrow (\text{Cr}^{4+})$. Alors que la compensation ionique a lieu à $p\text{O}_2$ faible par la formation de lacunes d'oxygène.

La conductivité calculée dans un large domaine de pression d'oxygène montre qu'à pressions élevées, où la compensation de charge est électronique, celle-ci est indépendante de $p\text{O}_2$ et croît en augmentant la quantité de calcium. La largeur du plateau (correspondant à une prédominance en Cr^{4+}) se rétrécit à chaque fois que la température augmente, alors que celle-ci varie en sens opposé de la composition en calcium.

Dans la zone intermédiaire la chute brutale de la conductivité suit une loi de la forme $(p\text{O}_2)^{1/4}$. A $p\text{O}_2$ faible, où la compensation de charge est ionique, la dépendance de la conductivité avec la pression partielle d'oxygène proposée par notre modèle s'accorde très bien avec l'expérience.

La relation conductivité-porteur de charge confirme très bien l'origine de la conduction qui est de type-p. Ceci est bien confirmé par les mesures expérimentales de la littérature.

Concernant les considérations thermodynamiques à partir de la dépendance des constantes de réactions de défauts avec la température, les variations de l'enthalpie et l'entropie standard ont été déterminées. Elles sont estimées d'être respectivement -39.7Kcal/mol , $-26.3\text{cal.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$ pour $\text{La}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{CrO}_{3-\delta}$ et -41.5Kcal/mol , $-32.3\text{cal.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$ pour $\text{La}_{0.9}\text{Ca}_{0.3}\text{CrO}_{3-\delta}$. Une variation de l'enthalpie standard $\Delta H^{\circ}\text{ox}$ avec la composition a été obtenue, s'accordant ainsi avec les mesures expérimentales réalisées sur ce système et les données non stoechiométriques.

Les valeurs de l'énergie libre molaire partielle relative obtenues montrent qu'elles sont une fonction de la température et la déficience en oxygène δ . Cette double variation de ces deux grandeurs indique que la région déficiente en oxygène peut être considérée comme une phase pure tout le long de l'intervalle de composition considéré.

L'enthalpie molaire partielle relative ΔH_{O} est indépendante du degré de déficience en oxygène δ . Ce résultat tend à s'accorder avec la supposition que la lacune d'oxygène prédomine depuis qu'une valeur de ΔH_{O} qui est indépendante de δ indiquant une distribution aléatoire et non interactive des lacunes d'oxygènes.

L'entropie molaire partielle standard ΔS_{O} croit quand la déficience en oxygène δ augmente. Les valeurs de l'entropie sont négatives signifiant que dans cet oxyde non stoechiométrique un mécanisme de lacunes d'oxygène a lieu.

Enfin à partir de tous ces résultats, on peut affirmer que les données thermo gravimétriques sur lesquelles nous sommes basé pour mener à bien notre étude supportent bien le modèle de défaut chimique proposé pour décrire le comportement oxydo-rédox ainsi que les propriétés électriques et thermodynamiques du système $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{CrO}_{3-\delta}$.

Résumé

ملخص

نموذج للفراغات النقطية لوصف سلوك أكسيد كالسيوم كروم ولانتان بدلالة ضغط الاكسجين تم اقتراحه. تبين لكل مركب تمت دراسته أن استكيومترية الأكسجين المحسوبة معتمدين على هذا النموذج تتفق مع المعطيات الترموграфيمترية المذكورة في أبحاث سابقة. الناقلية المحسوبة تتناسب مع تركيز العنصر المضاف عند ضغط أكسجين مرتفع. لكن تحت شروط ارجاعية ، الناقلية تنخفض أسياً بانخفاض ضغط الاكسجين و تماسا تقارب علاقة من شكل $PO_2^{1/4}$. الاستقرار الكيميائي لهذه المواد ضد الإرجاع تنزاح باتجاه الضغط المرتفع بتزايد درجة الحرارة أو تركيز Ca^{2+} . من خلال ثوابت التوازن كميات الترموديناميكية كتغير الانتالبية و الانتروبيا القياسية لتفاعل تكوين المواضع الشاغرة تم حسابها.

(الكلمات الجوهرية : $LaCrO_3$ ، كالسيوم، الاستكيومترية، الناقلية، خصائص الديناميك الحرارى).

Résumé

Un modèle de défauts ponctuels pour décrire le comportement de $LaCrO_3$ substitué au calcium en fonction de la pression d'oxygène a été proposé. Il a été montré pour chaque composition étudiée que la non-stoechiométrie en oxygène calculée basée sur ce modèle s'accorde bien avec les données thermogravimétriques reportées dans la littérature. La conductivité calculée est proportionnelle à la concentration du dopant à pO_2 élevé. Cependant sous conditions réductrices, la conductivité décroît exponentiellement à pressions d'oxygène basses et approche asymptotiquement une relation de la forme $pO_2^{1/4}$.

La stabilité chimique de ces matériaux contre la réduction est déplacée vers pO_2 élevée quand la température ou la concentration de Ca^{2+} croît. A partir des constantes d'équilibres, les quantités thermodynamiques telles que la variation de l'enthalpie et l'entropie standard pour la réaction de formation de défauts ont été estimées.

(Mots-clés: $LaCrO_3$; Calcium; Non-stoechiométrie; Conductivité; Propriétés thermodynamiques)

Abstract

A point defect model for the behaviour of Ca-doped $LaCrO_3$ as a function of oxygen pressure was proposed. It has been shown for each studied composition that the oxygen nonstoichiometry calculated based on this defect model was in good agreement with the reported thermogravimetric data. The conductivity was proportional to the dopant concentration at high oxygen partial pressure. Therefore under reducing conditions, the conductivity decreased exponentially with decreasing pO_2 and asymptotically approached a $pO_2^{1/4}$ relationship.

Chemical stability of these materials against reduction was displaced awards high pO_2 when temperature or calcium concentration increases. From equilibrium constants, thermodynamic quantities such as standard enthalpy and entropy change for the defect formation reaction were calculated.

(Key-words: $LaCrO_3$; Calcium; Nonstoichiometry; Conductivity; Thermodynamic properties)