

1-Introduction

La plupart des phases solides présentent une conductivité électrique mesurable à température ordinaire, même en l'absence d'un champ électrique élevé. .Suivant la nature et 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 "isolants" et des valeurs très élevées (10^{+7} 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 [1] :

- Par des électrons : Conducteurs électroniques (métaux conducteurs, supraconducteurs)
- par des atomes chargés : conducteurs ioniques ou à la fois, et avec des contributions du même ordre de grandeur,
- par des électrons et des atomes chargés : conducteurs mixtes.

Dans les paragraphes suivants, nous présenterons les principaux modèles actuellement utilisés pour expliquer l'existence et prévoir la concentration des porteurs de charges dans ces différents types de phases (cristallisées ou amorphes) conductrices à l'état solide.

2- Les phases ionocovalentes associant des porteurs ioniques et électroniques

La plupart des composés iono-covalents 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 (p) et électronique (e)

2.1-Les 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 connues sont les cristaux "ioniques" 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'ionicité"

2.2-Les conducteurs mixtes

Conformément à l'usage, nous réserverons le nom de conducteurs mixtes aux phases dans lesquelles la conductivité électronique (qui peut être du type métallique ou semi-conducteur) 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 électrochromique. La conductivité électronique y est généralement très supérieure à la conductivité ionique.

3-Les conducteurs électroniques purs

3.1-Les modèles : La conduction électronique dans un solide peut être assurée par des électrons situés sur des orbitales moléculaires (O.M) délocalisées « cristallines », c'est-à-dire formées par le recouvrement d'orbitales atomiques (O.A) dans toute l'étendue du cristal. Le modèle dit des « bandes » s'applique alors.

Si par contre, certains électrons n'occupent en permanence d'orbitale délocalisée, mais peuvent sauter de temps à autre sur des O.A inoccupées d'un atome voisin (ou d'orbitales moléculaires formées par recouvrement d'atomes), le modèle utilisé celui du «*saut d'électron*» ou « petit polaron ».

Dans le cas des phases de type métallique (métaux pur, alliages métalliques, graphite, certains composés des métaux de transition,...), le modèle des bandes s'applique dans les solides ionocovalents, on pourra rencontrer trois types de situations :

- ✓ Conduction métallique
- ✓ Semi conduction à bande interdite
- ✓ Semiconduction par saut d'électrons

En description chimique, ce dernier cas correspond à une « oxydo-réduction interne » entre deux atomes identiques (généralement des atomes métalliques échangeant un électron de valence non mobilisé dans les liaisons avec les autres constituants de la phase).

Dans le cas d'un cristal, cet échange peut aussi bien s'effectuer entre les O.A d'atomes (situés en position normale ou interstitielle), qu'entre des O.M. localisées formées de lacunes ou de petits « polarons » [2] .

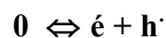
3. 2-Equilibre général du désordre électronique dans un semiconducteur

Quel que soit le type de désordre électronique, la conduction électronique peut être décrite en faisant appel à deux types de porteurs.

- les électrons libres e' : correspondant à des électrons qui occupent des niveaux d'énergie normalement vides (d'une manière analogue à des atomes en position interstitielle),
- Les trous d'électrons h' : ce sont des niveaux électroniques inoccupés par suite du départ de l'électron qui les occupe normalement (d'une manière analogue à une lacune dans le réseau cristallin).

Cette description est valable quelle que soit la manière dont l'électron et le trou se sont formés (passage de la bande de valence à la bande de conduction, passage d'une orbitale atomique occupée à une normalement vide, ...).

L'équilibre thermodynamique général correspondant s'écrit :



Avec une constante d'équilibre :

$$K_e = [e'] [h']$$

4-Ionisation des défauts ponctuels dans un cristal /iono-covalents semi-conducteur

Dans un cristal ionocovalents, les désordres ionique et électronique sont en interaction et, sauf dans des cas particuliers (trempe, irradiation,..), en équilibre thermodynamique.

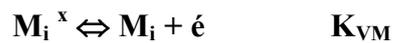
Considérons à titre d'exemple un cristal MX présentant un désordre de type Frenkel cationique.

Du fait de l'existence du désordre thermique, un atome de M placé en position interstitielle (M_i) est dans un état excité. Par conséquent, ses électrons de valence peuvent passer plus facilement dans la bande de conduction que les électrons d'un atome placé sur un site normal (M_M) et qui sont délocalisés dans la bande de valence. Ils sont donc situés sur un niveau d'énergie (O.A. localisée) situé au dessus de la partie supérieure de la bande de valence, à l'intérieur de la bande interdite (figure 1).

Chapitre-III-
Etude des propriétés électriques de la solution solide $\text{LaCr}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_3$

Le défaut M_i constitue donc un donneur d'électron dans le réseau du semi-conducteur, de la même manière qu'un atome étranger possédant un nombre d'électrons de valence supérieure à l'atome M.

Le passage du premier électron de valence de M_i s'écrira:



De la même manière, la formation de la lacune V_M par départ d'un atome de M fait apparaître un site accepteur. En effet l'atome M en position normale porte une charge partielle positive, ce qui signifie qu'il place une partie de ses électrons dans la bande de valence (en totalité dans le modèle ionique pur). Son départ provoque un déficit d'électron localisé sur le site inoccupé et constitue donc un niveau accepteur de la même manière qu'un atome étranger possédant un nombre d'électrons de valence inférieur à l'atome M.

Le passage d'un électron de la bande de valence sur ce niveau accepteur s'écrira :

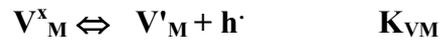


Figure1: Schéma énergétique de "l'ionisation" des défauts ponctuels

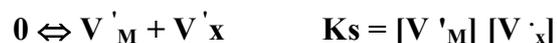
5-Désordre mixte dans un cristal stœchiométrique pur

Considérons un composé binaire cristallisée MX_n dans laquelle les éléments M et X sont tous deux présents à un seul état d'oxydation : la composition de la phase est alors bien définie (composé stœchiométrique) et les porteurs électroniques ne peuvent exister que par le mécanisme de semi conduction par bande interdite.

- ✓ La concentration en porteurs électroniques est alors directement reliée à la largeur de la bande interdite, laquelle détermine la constante du désordre électronique :



- ✓ La concentration en porteurs ioniques est déterminée par les constantes d'équilibre du désordre prédominant et des équilibres d'oxydo -réduction des défauts. Par exemple, dans le cas d'un désordre ionique de type Schottky] :



La mobilité des porteurs électroniques est très supérieure à celles des porteurs ioniques (dans un rapport de l'ordre de 10^3 à 10^5) ; la part de conduction électronique ne peut donc être négligeable que si la constante de l'équilibre de formation des défauts électroniques est très inférieure à la constante d'équilibre du désordre ionique prédominant (rapport de l'ordre de 10^8 au moins). Ceci nécessite une largeur de bande interdite importante et une température relativement faible. [3]

6-Conductivité électrique des semiconducteurs.

Un semi-conducteur est un isolant à température nulle; sa bande de valence pleine est séparée de la bande de conduction vide par une bande interdite (gap) de largeur relativement faible E_g . A température non nulle, des électrons peuvent être excités de la bande de valence à la bande de conduction, et le cristal devient un conducteur par électrons et par trous (conduction intrinsèque).

Des impuretés liant des électrons dans la bande interdite peuvent, de même, par excitation thermique, soit donner des électrons à la bande de conduction, soit accepter des électrons de la bande de valence. Dans le premier cas, le semi-conducteur (de type N) conduit par électrons; dans le second cas (type P), la conduction s'effectue par trous dans la bande de valence. Ce mécanisme est celui de la conduction extrinsèque des semi-conducteurs dopés. Dans les deux mécanismes il faut déterminer le nombre de porteurs et leur mobilité.

7-Conductivité des cristaux ionique

Il est important de souligner, comme nous le verrons dans la suite, que si la conductivité des cristaux ioniques est liée à l'existence des défauts ponctuels, elle n'en est pas pour autant nécessairement assurée par eux.

7-1-Définition de la conductivité

La conductivité due à un porteur de charge est de la forme:

$$\sigma = CUzF.$$

Où c 'est la concentration en porteurs de charge par unité de volume et u la mobilité électrique (exprimée en $\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{V}^{-1}$). Celle-ci correspond à la vitesse de l'espèce sous l'action d'un champ électrique unitaire.

7-2-Conductivités partielles

Lorsque plusieurs particules transportent le courant, on peut définir pour chacune d'elle une conductivité partielle σ_p , la conductivité totale σ_t étant la somme des conductivités partielles, soit :

$$\sigma_t = \sum \sigma_p$$

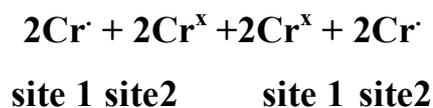
Dans les cristaux ioniques, on distingue traditionnellement la contribution ionique contribution électronique, soit [3]:

$$\sigma_t = \sigma_{\text{ionique}} + \sigma_{\text{électronique}}$$

8- Etude électrique du système $\text{LaCr}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_{3-\delta}$

La conductivité électrique de $\text{LaCr}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_{3-\delta}$ 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:



$$\sigma_{\text{total}} = \sigma_e + \sigma_{\text{ion}}$$

Pour le calcul de la conductivité, Poulsen [5] a proposé l'expression suivante :

$$\sigma = m_e [\text{Cr}_{\text{cr}}] [\text{Cr}_{\text{cr}}^x] + m_{\text{ion.}} \left[-2 \right] [\text{O}_{\text{o}}^x] [\text{V}_{\text{o}}^{\cdot\cdot}]$$

Où $m_{\text{ion.}}$, 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 LCM5, LCM10, LCM20 à différentes températures (1016, 1200, 1304, 1368°C), en se basant sur les résultats du chapitre précédent.

8-1- Etude de la conductivité isotherme en fonction de la composition

La variation de la conductivité isotherme à 1304°C pour les compositions ($x= 0.05, 0.1, 0.2$), $\text{LaCr}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_{3-\delta}$ est représentée sur la Figure 2 .

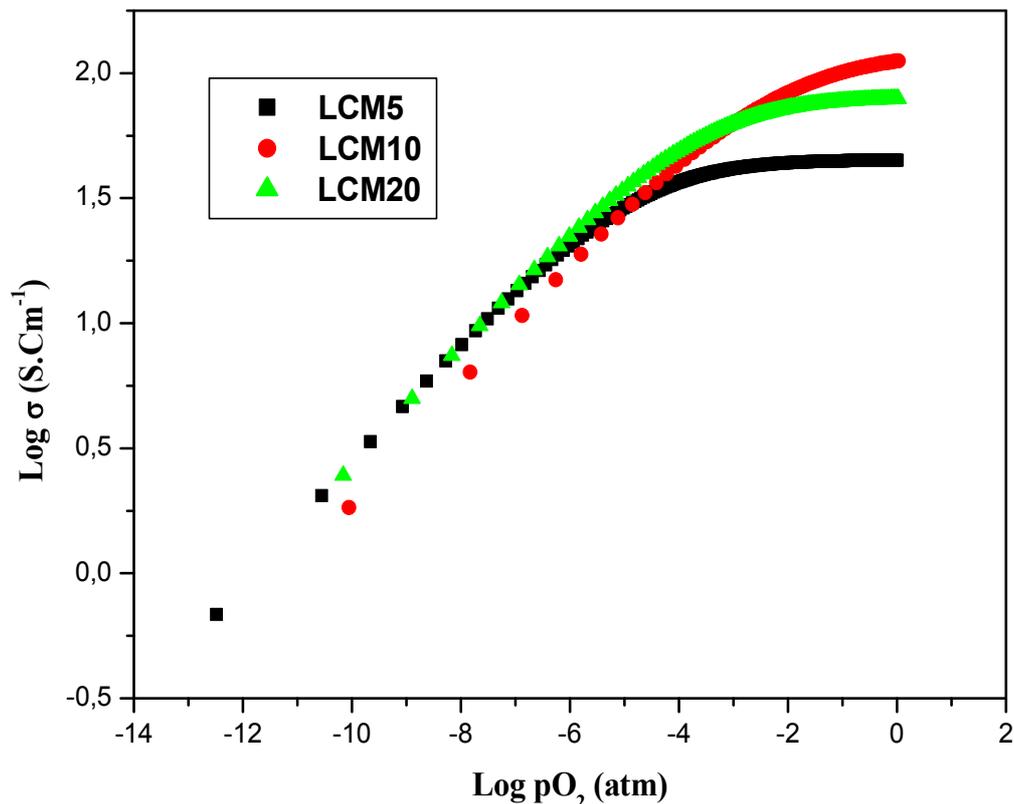


Figure 2 : Variation de la conductivité isotherme à 1304°C pour trois différentes composition ($x = 0.05, 0.1, 0.2$) de $\text{LaCr}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_{3-\delta}$

Chapitre-III-
Etude des propriétés électriques de la solution solide $\text{LaCr}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_3$

Les caractéristiques présentées ci-dessus sont détaillées par le tableau (1)

Tableau 1 : Conductivité et $p\text{O}_2$ critique pour chaque composition à 1304°C

Composition	Log $p\text{O}_2$ (crit)(atm)	Log σ (S/cm)
LCM5	-4.166	1.625
LCM10	-2.916	1.833
LCM20	-1.25	2

- la variation de la conductivité isotherme à 1304°C pour trois différentes compositions (0.05, 0.1, 0.2), de la $\text{Cr}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_3$ est présentée par la figure 4.

Pour toutes les compositions, la conductivité expose les caractéristiques communes suivantes

- une forte addition du magnésium Mg, provoque une augmentation significative de la conductivité σ .
- l'augmentation de la concentration du magnésium déduit que la pression partielle critique d'oxygène se déplace vers Log $p\text{O}_2$ élevée.
- la diminution de la concentration du dopant Mg conclut une importante caractéristique, c'est que la largeur de la région plateau augmente, c'est-à-dire, les matériaux les moins riches en magnésium sont plus stables vis-à-vis de la réduction
- pour $\text{Log } p\text{O}_2 < \text{Log } p\text{O}_2(\text{crit})$ la conductivité σ forme un plateau sa largeur augmente avec l'augmentation du magnésium dopé.
- A $\text{Log } p\text{O}_2 > \text{Log } p\text{O}_2(\text{crit})$, la conductivité σ s'expose une chute brutale, ou les isothermes fondent dans le même lieu sous des conditions très réductrices
- une faible dépendance Log σ avec Log $p\text{O}_2$ a été observée dans le domaine à haute pression, et ce dernier se rétrécit en augmentant la concentration de Mg dopé.
- Quand la réduction commence ; la conductivité électrique décroît approximativement suivant une loi de la forme $p\text{O}_2^{1/4}$

8-2-Etude de la conductivité en fonction de la température

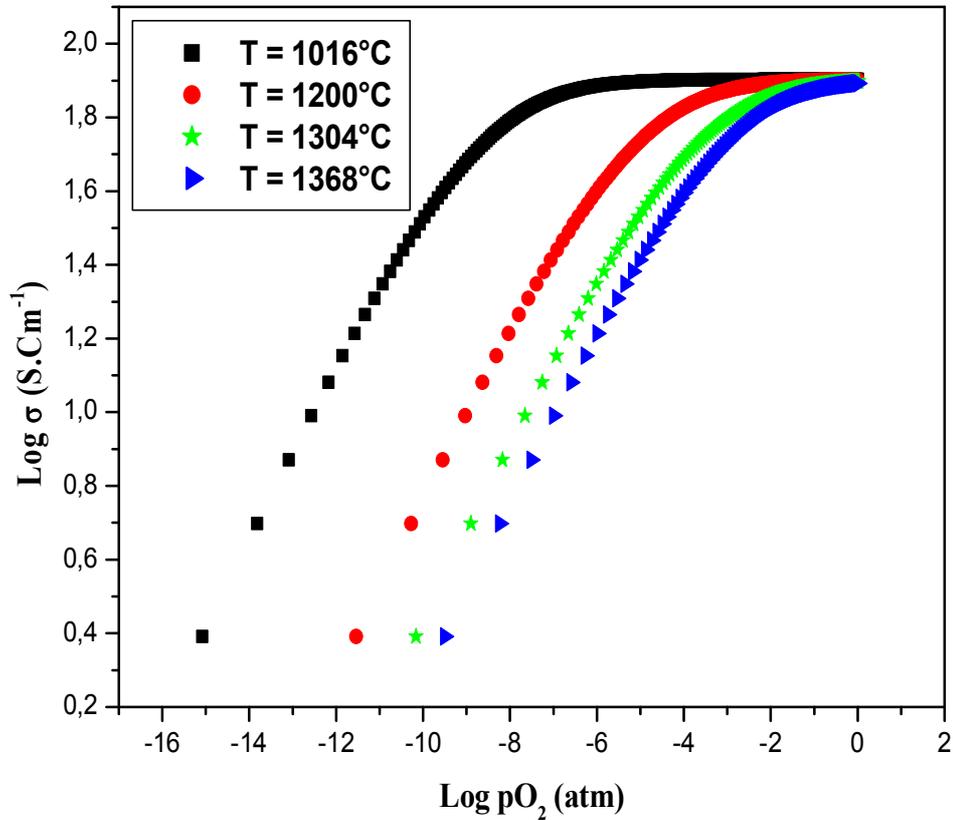


Figure 3 : Variation de la conductivité électrique de la $\text{LaCr}_{0.9}\text{Mg}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ en fonction de la pression partielle d'oxygène $p\text{O}_2$ à quatre différentes températures (1016°C-1368°C)

A partir de la Figure 3 nous avons relevé les $p\text{O}_2$ critique et la conductivité correspondantes au passage de la compensation ionique à la compensation électronique, qui sont rassemblés dans le tableau 2.

Chapitre-III-
Etude des propriétés électriques de la solution solide $\text{LaCr}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_3$

Tableau 2 : Conductivité et $p\text{O}_2$ critique pour la composition LCM10 à 1016°C - 1368°C .

temperature	$\log p\text{O}_2(\text{crit})(\text{atm})$	$\text{Log } \sigma \text{ (S/cm)}$
1016°C	-8	1.85
1200°C	-4	1.85
1304°C	-2.33	1.85
1368°C	-2	1.85

- A valeurs de $\text{Log } p\text{O}_2$ élevée, la conductivité électrique est indépendante de la température, et forme un plateau qui diminue en augmentant la température,
- Dans l'intervalle de basse pression partielle d'oxygène ou la compensation ionique de charge est prédominante, le site anionique devient lacunaire, et la conductivité électrique subit une chute brutale.
- la transition de compensation électronique vers la compensation ionique change quand la température d'équilibration augmente de 1016°C à 1368°C vers $p\text{O}_2$ élevée [7-8]

8-3 -Comparaison de la conductivité électrique calculée entre les deux composées de type A; LSC10 et de type B; LCM10 à $T = 1200^\circ\text{C}$.

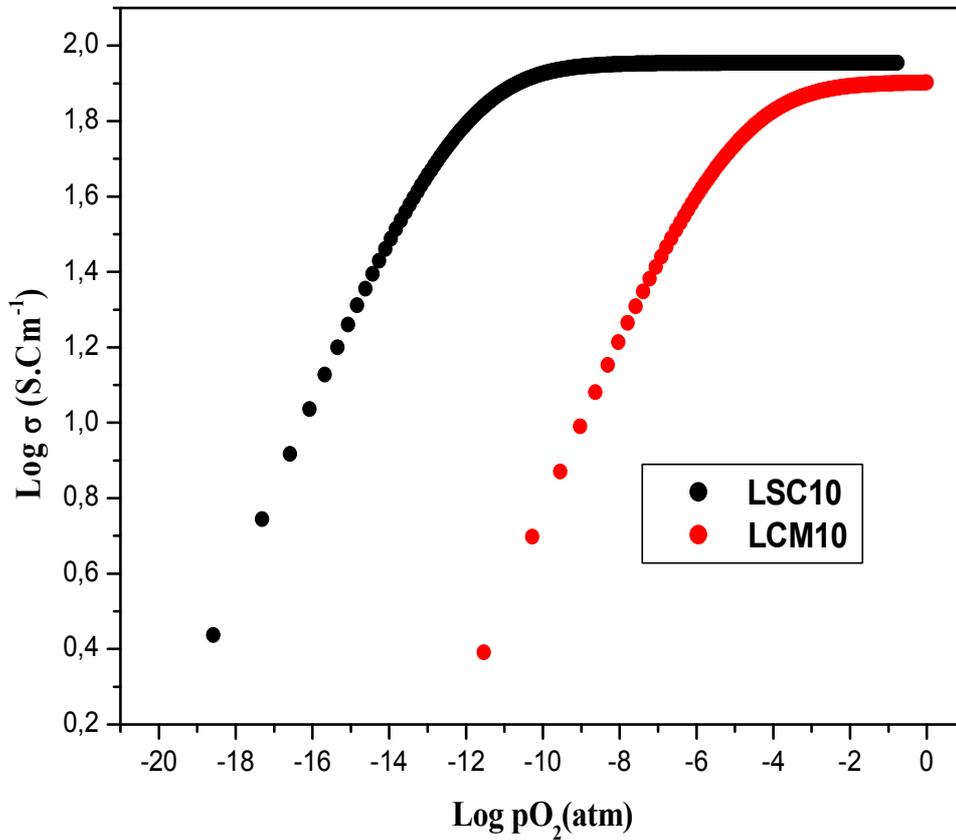


Figure 4 : Variation de la conductivité isotherme pour LCM10 et LSC10 , à $T = 1200^\circ\text{C}$

Tableau 3 : conductivité et $p\text{O}_2$ critique pour la composition LSC10 et LCM10 à 1200°C

Composées	Log $p\text{O}_2$ (crit)	Log σ (S.Cm^{-1})
LSC10	-10.5	1.95
LCM10	-4	1.85

Chapitre-III- Etude des propriétés électriques de la solution solide $\text{LaCr}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_3$

A partir de la figure 4 et de tableau 3 on peut conclure :

- Il est clair que les courbes des systèmes LSC10 et LCM10 ont pratiquement la même forme pour la même température mais diffèrent les unes des autres seulement par leur $p\text{O}_2$ critiques correspondant aux leurs différentes conductivités électriques.
- La conductivité est dépendante de la nature du cation d'élément de transition et de type d'insertion soit le dopage de Sr dans le site A ou le Mg dans le site B pour le composé initial LaCrO_3 .

8-4- Variation isotherme de la concentration du porteur du charge

L'influence de la température sur la variation de la conductivité en fonction de la pression partielle PO_2 , pour $\text{LaCr}_{0.95}\text{Mg}_{0.05}\text{O}_{3-\delta}$, $\text{LaCr}_{0.9}\text{Mg}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ et

$\text{LaCr}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ sont présentés sur la figure 5.

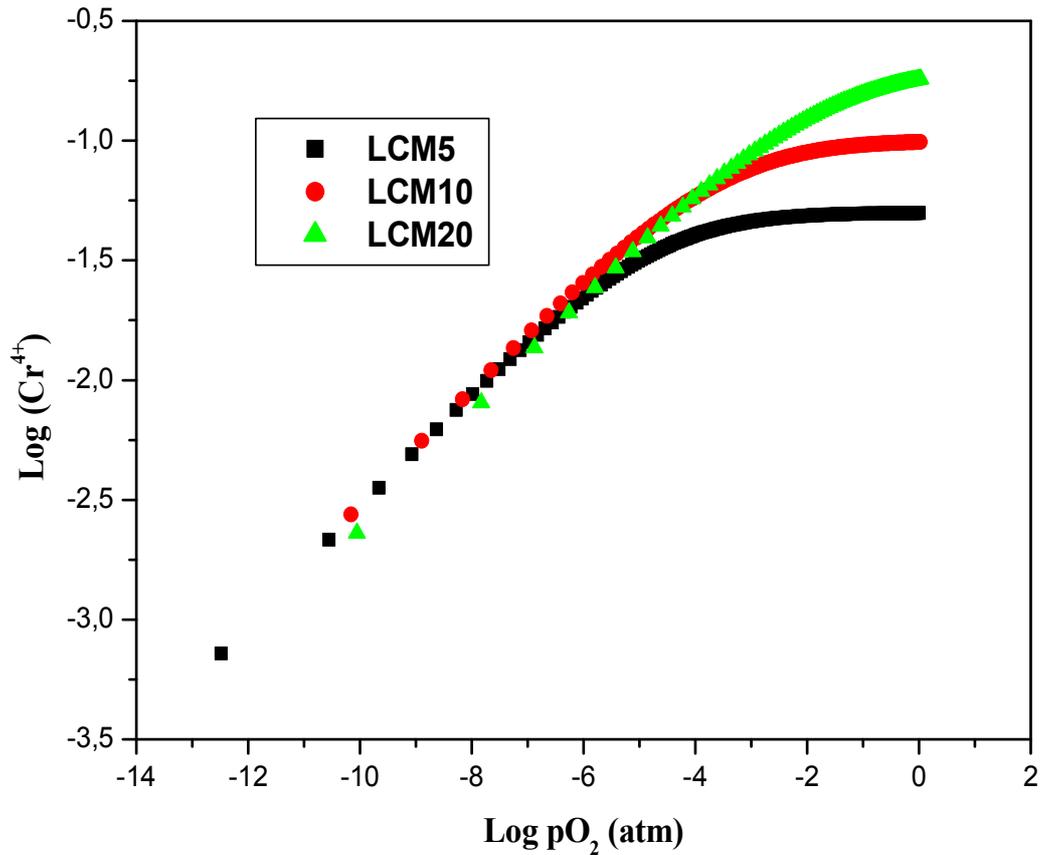


Figure 5: Variation de la concentration du porteur de charge Cr^{4+} en fonction de $p\text{O}_2$ pour LCM5 , LCM10 et LCM20 à $T = 1304^\circ\text{C}$

Tableau 3 : Conductivité et $p\text{O}_2$ critique pour les composition LCM5, LCM10 et LCM20 à $T = 1304^\circ\text{C}$

Composition	$\log p\text{O}_2$ (crit)	$\log(\text{Cr}^{4+})$
LCM5	-4,16	-1.375
LCM10	-2.5	-1
LCM20	-0.83	-1.53

A partir du tableau (3) on peut manifester les caractéristiques suivantes :

- $\log p\text{O}_2 \geq \log p\text{O}_2_{(\text{crit})}$ la concentration $\log [\text{Cr}^{4+}]$ garde sa valeur max et prends les valeurs -1.375, -1 et -1.53 pour les compositions LCM5 , LCM10 ,LCM20 respectivement
- A $\log p\text{O}_2 < \log p\text{O}_2_{(\text{crit})}$ les trois courbes de la figure (3) se rapprochent entre elle en présentant une chute brutale de la concentration $[\text{Cr}^{4+}]$
- A $\log p\text{O}_2$ élevé la concentration $[\text{Cr}^{4+}]$ prend des valeurs constantes.
La valeur de $\log p\text{O}_2_{(\text{crit})}$ varie dans la gamme -4.16 à -0.83 (atm) en augmentant la quantité mg du dopant de 0.05 à 0.2.

8-5- Evolution de la concentration de porteur de charges Cr^{4+} en fonction de la température pour LCM10.

La variation de la concentration de porteur de charge Cr^{4+} en fonction de la température pour LCM5 , LCM10 et LCM20 est représentée par la figure 6 .

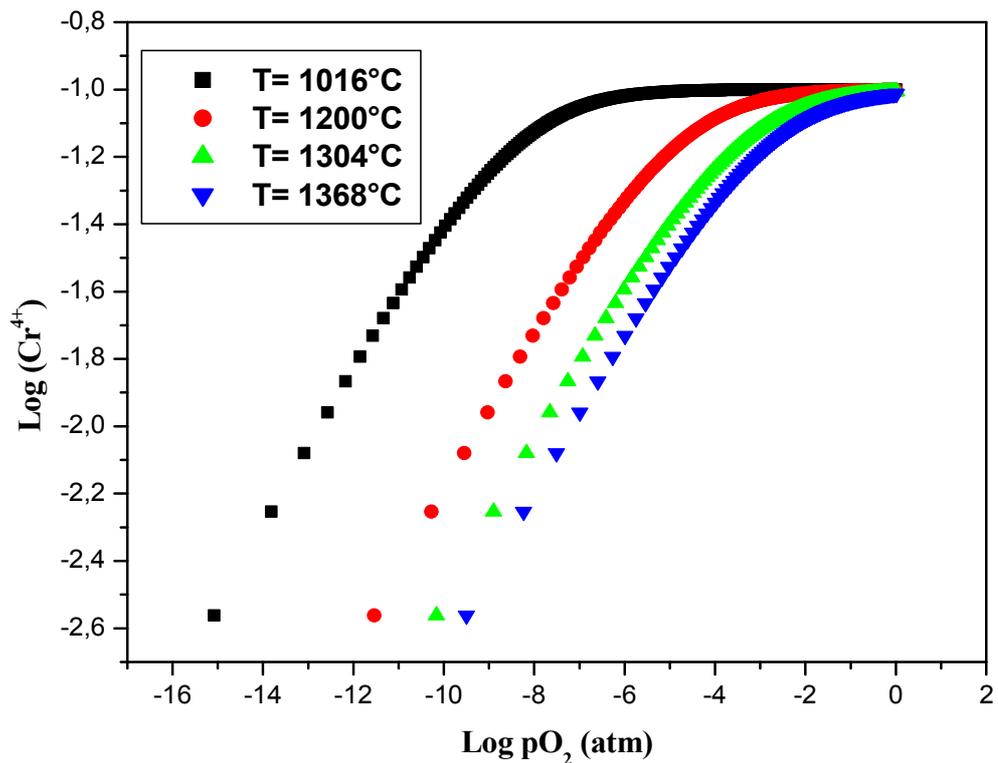


Figure 6 : Variation de la concentration , du porteur Cr^{4+} en fonction de $p\text{O}_2$ à quatre différentes températures (1016 , 1200 , 1304 , 1368°C) pour LCM10

Tableau 4 : Concentration de Cr^{4+} et $p\text{O}_2$ critique pour LCM10

temperature	$\text{log}p\text{O}_{2(\text{crit})} \text{ (atm)}$	$\text{log}(\text{Cr}^{4+})$
1016°C	-7	-1
1200°C	-3,5	-1
1304°C	-2,5	-1
1368°C	-1,5	-1

Chapitre-III-

Etude des propriétés électriques de la solution solide $\text{LaCr}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_3$

A partir de ce tableau les remarques essentielles que l'on peut tirer sont :

- A température élevée, la pression partielle d'oxygène se déplace vers les valeurs élevées. Les valeurs $\log p_{\text{O}_2}$ (crit) varie de -7 à -1.5 (atm) pour la solution solide LCM10 en variant la température dans la gamme 1016°C-1368°C
- A $\log p_{\text{O}_2} \geq \log p_{\text{O}_2}$ (crit) la concentration (Cr^{4+}) reste constante et garde sa valeur max (=1) pour LCM10 à quatre différentes températures (1016 , 1200 , 1304 , 1368 °C).
- Alors que à $\log p_{\text{O}_2} < \log p_{\text{O}_2}$ (crit), la concentration $\log (\text{Cr}^{4+})$ présente une chute brutale.
- A $\log p_{\text{O}_2}$ donnée l'augmentation de la température dans la gamme 1016 - 1368°C, conduit à la diminution de la concentration $\log (\text{Cr}^{4+})$.

9-Conclusion

- la conductivité δ de $\text{LaCr}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_{3-\delta}$ à été calculée en fonction de la pression partielle $p\text{O}_2$, en variant les deux paramètres , la température et la concentration du dopant (Mg) dans les domaines (1016°C - 1368°C) et (0.05 , 0.1 , 0.2) respectivement.
- A pression élevée, ou la compensation de charge est électronique, σ est indépendante de $p\text{O}_2$ et croit en augmentant la quantité de Magnésium.
- La largeur de 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 magnésium.
- La dépendance de la conductivité avec la pression partielle d'oxygène proposé par notre modèle s'accord très bien avec les travaux expérimentaux.
- Dans la zone intermédiaire la chute brutale de la conductivité suit une loi de la forme $(\text{PO}_2)^{1/4}$.
- A PO_2 faible, ou la compensation de charge est ionique, La relation conductivité porteur de charge confirme très bien l'origine de la conductivité qui est de type $-p$. Ce ci indique clairement que la conductivité électrique du système $\text{LaCr}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_{3-\delta}$ résulte du saut d'électrons de Cr^{3+} à Cr^{4+} et par la suite la contribution majoritaire de la composante électronique dans la conductivité totale.

Bibliographie

- [1] D. W. Xia , D. Soltz et J. Smid , Solid State Ionics , 14 (1984) 221.
- [2] – S . Syalla , J . Y . Sanchez et M . Armand , Electrochimica Acta , 37 (1992) 1699.
- [3] – P. Sarraine , A. Galerie , J. Foulter , Les mécanismes de la corrosion sèche , P.99 ,EDP Sciences .Paris ,2000.
- [4] – Maurice Gerl , A 247 © Techniques de l'ingénieur , 11-1976 , P (A 247 – 5)
- [5] – F.W.Poulsen, Solid State Ionics , 143 , (1999),115
- [6] – W.Z. Zhu, S.C. Deev ; Materials Science and Engineering A 348 (2003) 227 – 243 ; USA.
- [7] – D.B. Meadowcroft, Br.J.Appl.phys., 9 , (1969) , 1225.
- [8] – F. W. Poulsen , Solid State Ionics , 129 , (2000) , 145 .

Chapitre 3 :
Etude des propriétés électriques de la solution solide
La Cr_{1-x}Mg_xO₃

Chapitre-III-
Etude des propriétés électriques de la solution solide $\text{LaCr}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_3$

Chapitre-III-
Etude des propriétés électriques de la solution solide $\text{LaCr}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_3$

Chapitre-III-
Etude des propriétés électriques de la solution solide $\text{LaCr}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_3$

Chapitre-III-
Etude des propriétés électriques de la solution solide $\text{LaCr}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_3$

Chapitre-III-
Etude des propriétés électriques de la solution solide $\text{LaCr}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_3$

Chapitre-III-
Etude des propriétés électriques de la solution solide $\text{LaCr}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_3$
