



HAL
open science

Étude des mécanismes de conduction électrique dans le dioxyde d'étain polycristallin en relation avec les défauts ponctuels.

Laurent Poupon

► To cite this version:

Laurent Poupon. Étude des mécanismes de conduction électrique dans le dioxyde d'étain polycristallin en relation avec les défauts ponctuels.. Génie des procédés. Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne, 1998. Français. NNT : 1998TOU30147 . tel-00841348

HAL Id: tel-00841348

<https://theses.hal.science/tel-00841348>

Submitted on 4 Jul 2013

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

THESE

présentée devant

L'UNIVERSITE PAUL SABATIER DE TOULOUSE

en vue de l'obtention du titre de

DOCTEUR

dans la spécialité : Physique Electronique des Solides

par

Laurent POUPON

**ETUDE DES MECANISMES DE CONDUCTION ELECTRIQUE
DANS LE DIOXYDE D'ETAIN POLYCRISTALLIN EN
RELATION AVEC LES DEFAUTS PONCTUELS**

Soutenu à Toulouse le 28 septembre 1998 devant la commission d'examen

COMPOSITION du JURY

Président	Monsieur	P. VINCENSINI	Professeur à l'UPS, TOULOUSE
Rapporteur	Monsieur	A. GALERIE	Professeur à l'INP de GRENOBLE
Rapporteur	Monsieur	P. MAESTRO	Conseiller Scientifique à RHONE-POULENC, COURBEVOIE
Examineur	Monsieur	P. IACCONI	Professeur à l'UNSA, NICE
Examineur	Monsieur	C. PIJOLAT	Maître de Recherche à l'ENSMSE, SAINT ETIENNE

THESE

présentée devant

L'UNIVERSITE PAUL SABATIER DE TOULOUSE

en vue de l'obtention du titre de

DOCTEUR

dans la spécialité : Physique Electronique des Solides

par

Laurent POUPON

**ETUDE DES MECANISMES DE CONDUCTION ELECTRIQUE
DANS LE DIOXYDE D'ETAIN POLYCRISTALLIN EN
RELATION AVEC LES DEFAUTS PONCTUELS**

Soutenu à Toulouse le 28 septembre 1998 devant la commission d'examen

COMPOSITION du JURY

Président	Monsieur	P. VINCENSINI	Professeur à l'UPS, TOULOUSE
Rapporteur	Monsieur	A. GALERIE	Professeur à l'INP de GRENOBLE
Rapporteur	Monsieur	P. MAESTRO	Conseiller Scientifique à RHONE-POULENC, COURBEVOIE
Examineur	Monsieur	P. IACCONI	Professeur à l'UNSA, NICE
Examineur	Monsieur	C. PIJOLAT	Maître de Recherche à l'ENSMSE, SAINT ETIENNE

Ce travail de thèse, placé sous la direction du Professeur IACCONI de l'Université de Nice - Sophia Antipolis, a été effectué au LPES-CRESA, laboratoire spécialisé dans l'étude des défauts ponctuels par des méthodes thermostimulées, en étroite collaboration avec l'équipe Capteurs de gaz dirigée par Monsieur C. PIJOLAT, Maître de recherche au centre SPIN-CRESA de l'École des Mines de Saint-Etienne (EMSE).

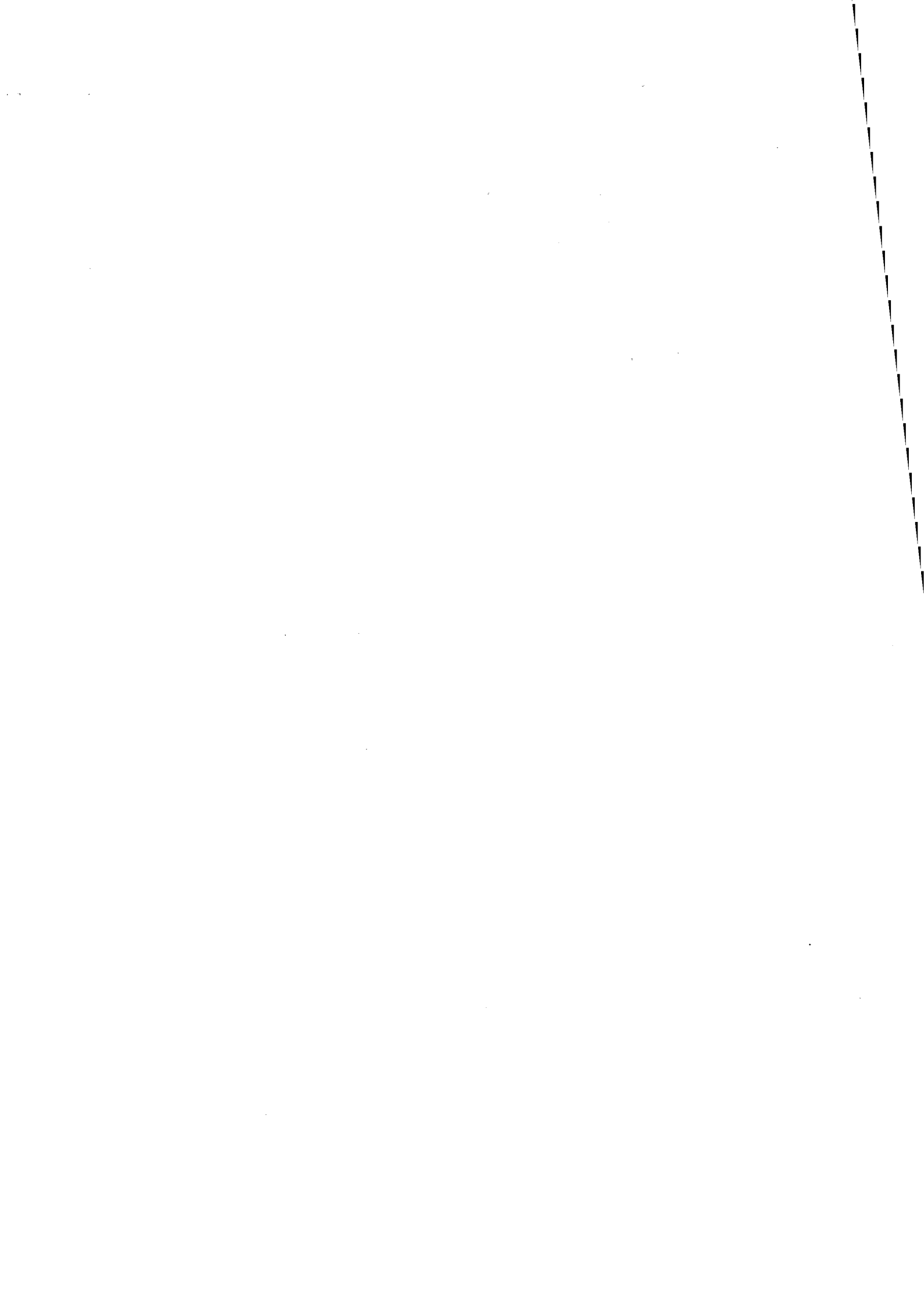
-oOo-

Je tiens ici à faire part de ma gratitude à toutes les personnes qui, de près ou de loin m'ont permis de mener à bien ce travail.

Mes remerciements vont tout d'abord à Messieurs P. IACCONI, directeur du LPES-CRESA et C. PIJOLAT, chef de l'équipe capteurs du centre SPIN, sans qui je n'aurais pu entamer cette étude et qui m'ont dirigé tout au long de ces trois années.

Je suis reconnaissant envers Messieurs A. GALERIE, Professeur à l'ENSEEG et P. MAESTRO, Ingénieur à RHONE-POULENC qui m'ont fait l'honneur d'être rapporteurs de ce travail. Que Monsieur P. VINCENSINI, Professeur à l'UPS trouve ici le témoignage de toute ma gratitude pour avoir accepté de présider ce jury.

Je remercie également les personnes du LPES-CRESA de Nice : Monsieur M. BENABDESSELAM qui a consacré du temps pour m'initier à la technique de TL, Messieurs D. BRIAND, R. BINDI, D. LAPRAZ et P. ROSTAING dont les conseils m'ont été précieux. J'ai apprécié aussi la gentillesse et les encouragements de Madame J. BRAU ainsi que le savoir-faire technique de Monsieur D. MAZZI. Tous ont contribué à créer une atmosphère de travail chaleureuse.



Le personnel du centre SPIN de l'EMSE n'est pas en reste : je remercie Monsieur G. TOURNIER pour sa disponibilité et sa rigueur expérimentale, et Monsieur J-M. HERRI qui a rendu possible l'acquisition informatisée du dispositif de conductivité. Je prie les personnes de l'EMSE qui ont contribué de quelque manière que ce soit à mon travail et que je n'ai pas citées d'accepter l'expression de ma reconnaissance.

Ma gratitude va également à Mesdames J. VERNEY de l'EMSE et M. DZIADOWIEC de l'UPS pour leur aide administrative et leur dévouement.

Je n'oublierai pas mes camarades thésards : S. GUISSI, à Nice, qui m'a supporté durant ces trois années (et même plus) ainsi que mes nombreux collègues et amis de Saint-Etienne qui m'ont toujours réservé le meilleur accueil et soutenu jusqu'au bout. Qu'ils trouvent ici le témoignage de ma plus sincère amitié.

Enfin, je dédie cette thèse à mes parents qui m'ont permis de faire les études qui m'ont amenées jusqu'ici.

∂

ℓ

" Ceux qui prétendent détenir la vérité sont ceux qui ont abandonné la poursuite du chemin vers elle. La vérité ne se possède pas, elle se cherche " .

(Albert Jacquard, 1925-.)

SOMMAIRE

Introduction	1
<hr/>	
Chapitre I. Etat des connaissances sur le dioxyde d'étain	3
<hr/>	
1. Mise au point bibliographique sur le dioxyde d'étain SnO₂	3
1.1 <i>Introduction</i>	3
1.2 <i>Synthèse de l'oxyde SnO₂</i>	3
1.3 <i>Structure cristalline</i>	4
1.4 <i>Structure électronique de SnO₂</i>	5
1.5 <i>Propriétés physiques</i>	7
1.6 <i>Propriétés électriques</i>	7
1.6.1 <i>Processus de conduction et phénomènes de transport</i>	7
1.6.2 <i>Effet de la texture</i>	9
1.6.3 <i>Phénomènes de transport dans le SnO₂ polycristallin</i>	9
1.6.4 <i>Interaction avec la phase gazeuse</i>	12
1.7 <i>Propriétés optiques</i>	14
1.8 <i>Défauts ponctuels de SnO₂</i>	15
1.8.1 <i>Défauts ponctuels et propriétés</i>	15
1.8.2 <i>Défauts natifs</i>	16
1.8.3 <i>Défauts extrinsèques - Impuretés</i>	22
1.9 <i>Lois de pression</i>	25
1.10 <i>Propriétés chimiques</i>	27
1.11 <i>Dispositifs de détection de gaz à base de dioxyde d'étain</i>	27
2. Conclusion et objectifs	29
Chapitre II. Caractérisation et choix du matériau	31
<hr/>	
1. Choix et préparation des échantillons	31
1.1 <i>Mise en forme des poudres</i>	31
1.2 <i>Dopage</i>	33
1.2.1 <i>Description de la technique de dopage par imprégnation</i>	33
1.2.2 <i>Choix des dopants</i>	33
1.2.3 <i>Dopage à l'aluminium</i>	34
1.2.4 <i>Dopage au niobium</i>	34

2. Caractérisation morphologique, microstructurale de la poudre de SnO₂	35
2.1 <i>Caractérisation morphologique</i>	35
2.1.1 Microscopie optique	35
2.1.2 Granulométrie à diffraction laser	36
2.2 <i>Evaluation de la surface spécifique</i>	38
2.2.1 Résultats	39
2.2.2 Influence du recuit sur la surface spécifique	40
2.3 <i>Caractérisation Structurale par diffraction X</i>	40
3. Caractérisation Optique	41
3.1 <i>Spectrométrie de réflexion diffuse</i>	41
3.1.1 Principe de la détermination des transitions optiques	42
3.1.2 Résultats	44
3.2 <i>Fluorescence</i>	49
3.2.1 Dispositif	49
3.2.2 Résultats	50
3.3 <i>Cathodoluminescence</i>	51
3.4 <i>Comparaison avec la littérature</i>	52
3.5 <i>Analyse spectrale de thermoluminescence</i>	52
3.5.1 Principe de l'Analyseur Optique Multicanal	52
3.5.2 Résultats	53
3.5.3 Comparaison avec l'analyse spectrale réalisée au moyen de photomultiplicateurs et de filtres interférentiels	54
3.6 <i>Conclusions de la caractérisation optique</i>	55
4. Etude de l'interface solide-gaz par la technique de thermodésorption	57
4.1 <i>Principe de la thermodésorption</i>	57
4.2 <i>Protocole expérimental</i>	58
4.3 <i>Objectifs</i>	59
4.4 <i>Résultats concernant le dioxyde d'étain</i>	59
4.4.1 Spectres de thermodésorption des groupements hydroxyles	59
4.4.2 Spectres de thermodésorption des espèces oxygénées	63
4.5 <i>Discussion et Conclusion</i>	65
5. Conclusion du chapitre	68

Chapitre III. Thermoluminescence **71**

1. Introduction	71
2. Le phénomène de thermoluminescence	71
2.1 <i>Les phénomènes thermostimulés</i>	71

2.2	<i>Principaux phénomènes thermostimulés physiques</i>	72
2.3	<i>La thermoluminescence</i>	74
2.3.1	Principe	74
2.3.2	Dispositif expérimental	75
2.3.3	Modèles de base de la TL	76
2.3.3.1	Modèle classique A	76
2.3.3.2	Modèle classique B	76
2.3.3.3	Modèle C	77
2.3.4	Mise en équation de la thermoluminescence	77
2.3.5	Expression de l'intensité I de luminescence	78
2.3.6	Cas particulier du déclin de phosphorescence	78
2.3.6.1	cinétique du premier ordre ($\beta = 0$)	78
2.3.6.2	cinétique du second ordre ($\beta \gg \gamma$)	79
2.3.6.3	cinétique d'ordre quelconque	79
2.3.7	Intensité de thermoluminescence	79
2.3.7.1	hypothèse de RANDALL et WILLKINS	80
2.3.7.2	hypothèse de GARLICK et GIBSON	80
2.3.7.3	généralisation	81
2.3.8	Interprétation du thermogramme de TL	82
2.4	<i>Mesure simultanée des phénomènes thermostimulés</i>	82
3.	Thermoluminescence du dioxyde d'étain	83
3.1	<i>Préparation des échantillons</i>	83
3.2	<i>Nature de l'excitation</i>	84
3.3	<i>Protocole de thermoluminescence</i>	84
3.4	<i>Thermoluminescence de SnO₂ non-dopé</i>	85
3.4.1	Thermogramme du dioxyde d'étain non-dopé	85
3.4.2	Domaine de température	85
3.4.2.1	Thermoluminescence haute température	86
3.4.2.2	Déconvolution expérimentale du pic double II	86
3.4.3	Problèmes de répétabilité	87
3.4.3.1	Répétabilité des mesures	88
3.4.3.2	Influence du vide dans l'enceinte de TL	88
3.4.3.3	Influence de la remise à l'air	89
3.4.3.4	Influence de la zone de chauffage	90
3.4.3.5	Conclusion sur la répétabilité des mesures	91
3.5	<i>Thermoluminescence de SnO₂ dopé à l'aluminium Al³⁺</i>	92
3.5.1	Résultats	92
3.5.2	Mise en évidence de l'effet de la vapeur d'eau	93
3.5.3	Mise en place d'un « point froid »	95
3.5.4	Discussion	96
3.6	<i>Thermoluminescence de SnO₂ dopé au niobium Nb⁵⁺</i>	96
3.6.1	Résultats	96
3.6.2	Discussion	98
4.	Détermination expérimentale des paramètres de piégeage	99
4.1	<i>Introduction</i>	99
4.2	<i>Méthode de la montée initiale (« initial rise »)</i>	99

4.3	<i>Variation de la vitesse de chauffe</i>	100
4.4	<i>Paramètres de forme du pic</i>	101
4.5	<i>Déclin isotherme</i>	102
4.6	<i>Méthodes de déconvolution des thermogrammes de TL</i>	103
4.6.1	Méthode de RASHEEDY	103
4.6.1.1	hypothèses de base	103
4.6.1.2	mise en œuvre	104
4.6.1.3	paramètres de piégeage	105
4.6.1.4	expression de I pour le pic considéré	107
4.6.2	Méthode de CHEN généralisée	107
4.6.3	Méthode du vidage partiel	108
5.	Résultats : application des techniques de détermination des paramètres de piégeage au SnO₂	109
5.1	<i>Montée initiale</i>	109
5.1.1	Mesures	109
5.1.2	Interprétation	111
5.2	<i>Déclin isotherme de phosphorescence</i>	112
5.2.1	Mesures	112
5.3	<i>Méthodes de déconvolution</i>	113
5.3.1	Méthode de RASHEEDY	113
5.3.1.1	résultats	113
5.3.1.2	interprétation	114
5.3.1.3	discussion	114
5.3.2	Méthode de CHEN généralisée	115
5.3.3	Méthode expérimentale du vidage partiel	117
6.	Discussion et conclusion	118
 Chapitre IV. Conductivité électrique et lois de pression		125
<hr/>		
1.	Introduction	125
2.	Dispositif expérimental de mesure de conductivité électrique sous pression partielle de gaz	125
2.1	<i>Caractéristiques principales du dispositif</i>	125
2.2	<i>Caractéristiques des échantillons</i>	129
2.3	<i>Mesures et traitement des résultats : lois de pression</i>	131
2.3.1	Protocole	131
2.3.2	Problème du temps d'établissement (ou de stabilisation) de la conductance	132
3.	Mesures de conductance sur SnO₂:Al	135
3.1	<i>Lois de pression d'oxygène</i>	135
3.1.1	Résultats	135
3.1.2	Interprétation	143

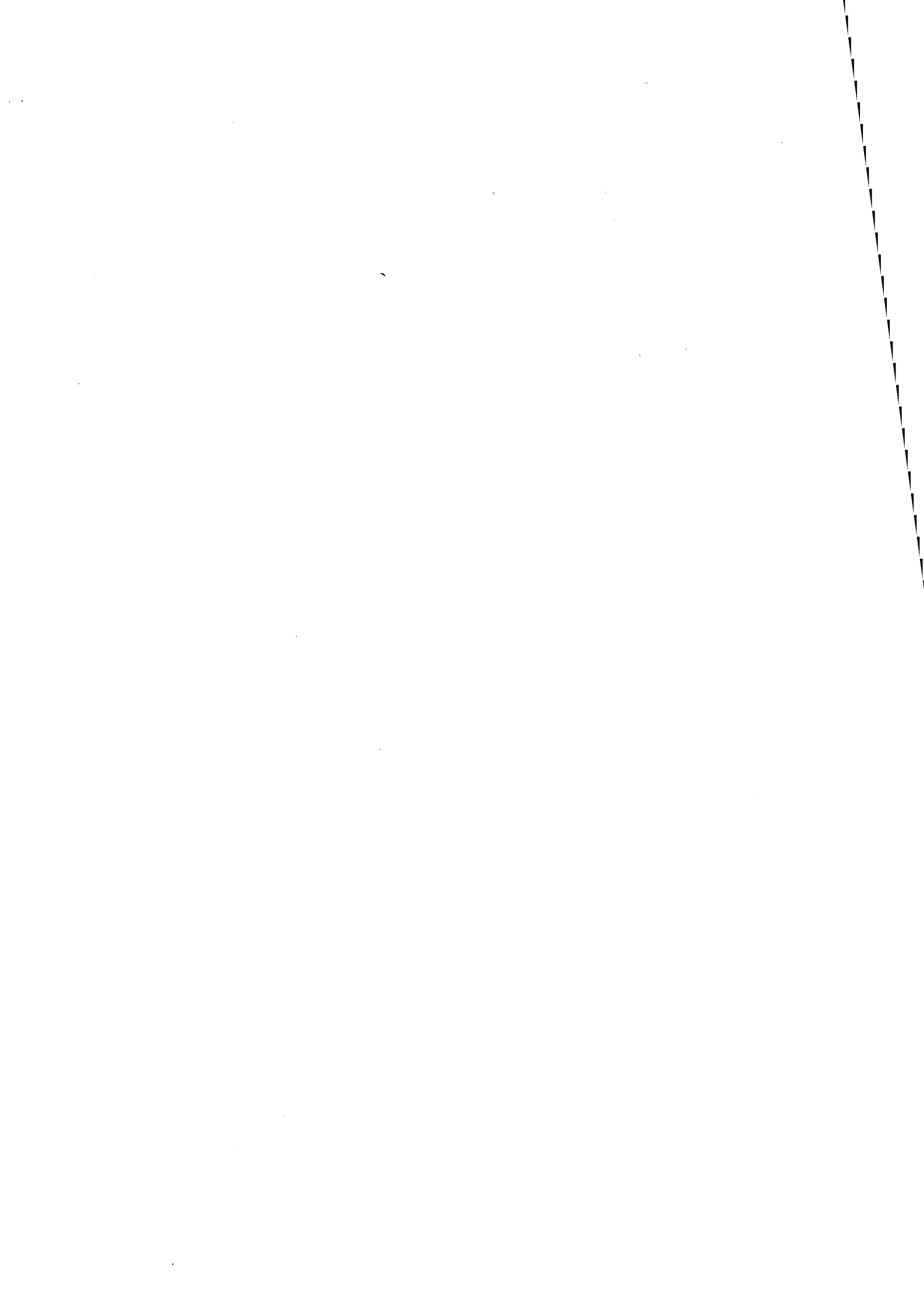
3.2	<i>Lois de pression de vapeur d'eau</i>	146
3.2.1	Résultats	146
3.2.2	Interprétation	147
3.3	<i>Conclusion sur l'étude de la conductance de SnO₂ dopé à l'aluminium</i>	147
4.	Mesures de conductance sur SnO₂:Nb	149
4.1	<i>Loi de pression d'oxygène</i>	149
4.1.1	Résultats	149
4.1.2	Interprétation	150
4.2	<i>Lois de pression de vapeur d'eau</i>	151
4.2.1	Résultats	151
4.2.2	Interprétation	152
4.3	<i>Conclusion sur l'étude de la conductance de SnO₂ dopé au niobium</i>	152
5.	Conclusion	153

Chapitre V. Discussion et interprétation **155**

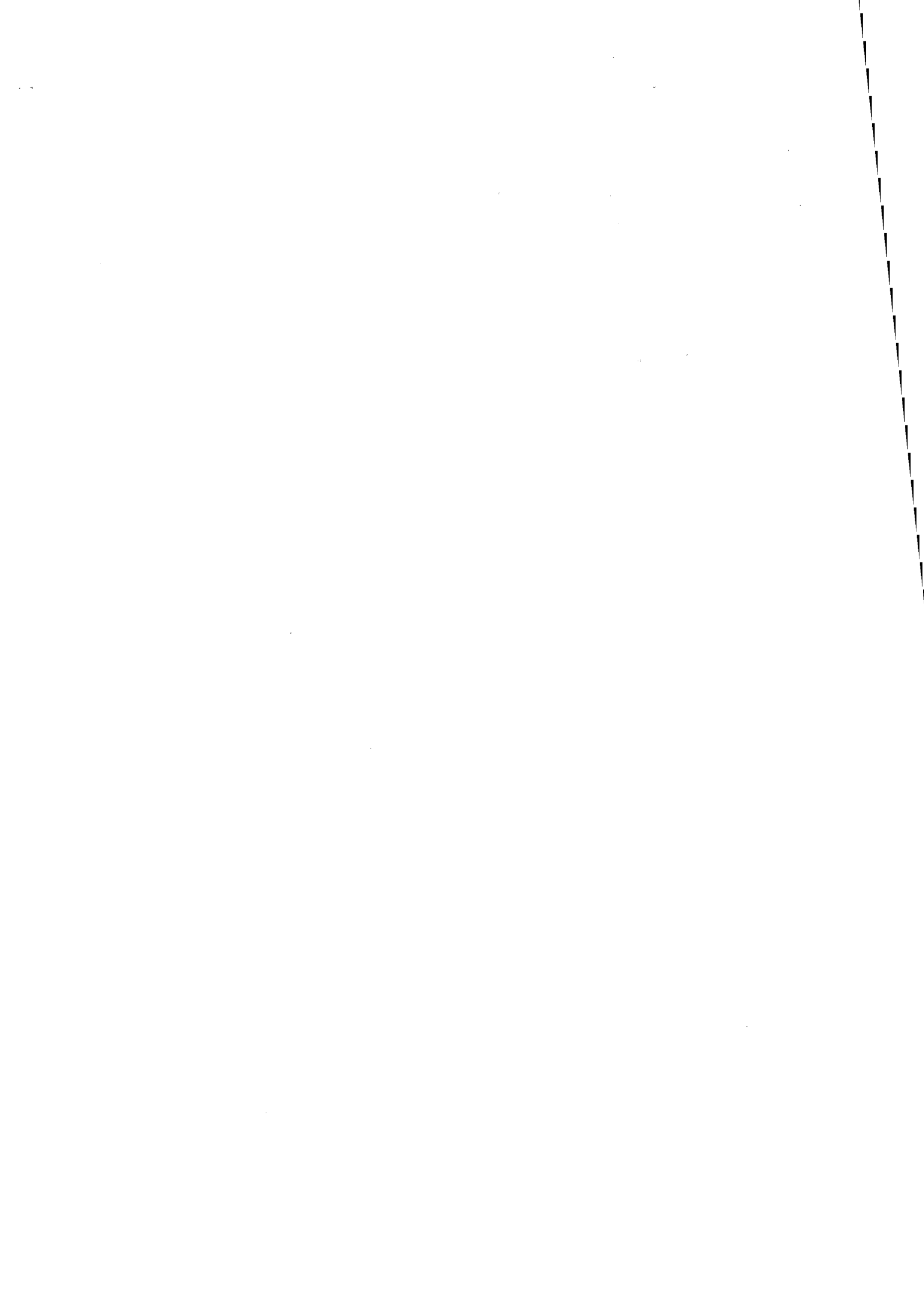
1.	Introduction	155
2.	Modélisation quasi-chimique : approche numérique et conventionnelle	155
2.1	<i>Principe de la méthode</i>	155
2.1.1	Considérations	155
2.1.2	Principe	156
2.1.3	Mise en équation des équilibres	156
2.1.4	Cas des lacunes d'oxygène dans le dioxyde d'étain	157
2.1.5	Estimation des constantes d'équilibre	158
2.1.6	Méthodologie	159
2.2	<i>Application à l'étude des défauts du dioxyde d'étain dopé</i>	160
2.2.1	Cas du dopage à l'aluminium	160
2.2.1.1	Ecriture des équilibres mis en jeu	160
2.2.1.2	Variation de la concentration des défauts en fonction de la pression partielle d'oxygène	162
2.2.1.3	Variation de la concentration des défauts en fonction de la concentration en dopant	165
2.2.1.4	Variation de la concentration des défauts en fonction de la pression de vapeur d'eau	165
2.2.2	Cas du dopage au niobium	166
2.2.2.1	Ecriture des équilibres mis en jeu	166
2.2.2.2	Variation de la concentration des défauts en fonction de la pression partielle d'oxygène	167
2.2.2.3	Variation de la concentration des défauts en fonction de la concentration en dopant	168
2.2.2.4	Variation de la concentration des défauts en fonction de la pression de vapeur d'eau	169

2.3	<i>Mise en œuvre de la modélisation : résultats</i>	170
2.3.1	Conditions de travail	170
2.3.2	Echantillon non dopé	172
2.3.2.1	Variation de la concentration des défauts en fonction de la pression d'oxygène	172
2.3.2.2	Variation de la concentration des défauts en fonction de la pression de vapeur d'eau	173
2.3.3	Dopage à l'aluminium	174
2.3.3.1	Variation de la concentration des défauts en fonction de la concentration en aluminium	174
2.3.3.2	Variation de la concentration des défauts en fonction de la pression d'oxygène	176
2.3.3.3	Variation de la concentration des défauts en fonction de la pression de vapeur d'eau	179
2.3.4	Dopage au niobium	180
2.3.4.1	Variation de la concentration des défauts en fonction de la concentration en niobium	180
2.3.4.2	Variation de la concentration des défauts en fonction de la pression partielle d'oxygène	182
2.3.4.3	Variation de la concentration des défauts en fonction de la pression de vapeur d'eau	184
2.4	<i>Approche traditionnelle de BROUWER</i>	185
2.4.1	Dopage à l'aluminium	185
2.4.2	Dopage au niobium	187
2.5	<i>Conclusion sur la modélisation</i>	194
3.	Corrélation du modèle avec les résultats expérimentaux	195
3.1	<i>Corrélation du modèle avec la thermoluminescence</i>	195
3.1.1	Influence du dopage à l'aluminium ou au niobium sur les défauts de SnO ₂	195
3.1.2	Influence de la vapeur d'eau	197
3.2	<i>Corrélation du modèle avec la conductivité électrique (§3.3 et 4.3, chapitre IV)</i>	199
4.	Conclusion	202
4.1	<i>identification des défauts ponctuels dans le dioxyde d'étain</i>	202
4.2	<i>Conséquences sur la stabilité électrique du dioxyde d'étain</i>	203
Conclusion		207
Références		209

Annexe I. Technique de dopage par imprégnation	221
1. <i>Dopage à l'aluminium Al^{3+}</i>	221
2. <i>Dopage au niobium Nb^{5+}</i>	224
Annexe II. Evaluation et minimisation de l'erreur de mesure	225
1. <i>Minimisation de l'erreur de mesure</i>	225
2. <i>Conditions de minimisation de l'erreur de mesure</i>	226
Annexe III. Protocole d'étalonnage des jauges de pression	228
1. <i>Réglage du zéro</i>	228
2. <i>Réglage de la concordance des affichages</i>	229
3. <i>Ajustement des coefficients d'étalonnage</i>	229
Annexe IV. Paramétrage de la constante d'équilibre K_3	230
1. <i>Dioxyde d'étain non dopé</i>	231
1.1. <i>Variation de la concentration en défauts en fonction de pO_2</i>	231
1.2. <i>Variation de la concentration en défauts en fonction de pH_2O</i>	232
2. <i>Dioxyde d'étain dopé à l'aluminium</i>	233
2.1. <i>Variation de la concentration en défauts en fonction de c (quelle que soit la valeur de α)</i>	233
2.2. <i>Variation de la concentration en défauts en fonction de pO_2</i>	234
2.3. <i>Variation de la concentration en défauts en fonction de pH_2O</i>	235
3. <i>Dioxyde d'étain dopé au niobium</i>	237
3.1. <i>Variation de la concentration en défauts en fonction de c</i>	237
3.2. <i>Variation de la concentration en défauts en fonction de pO_2</i>	238
3.3. <i>Variation de la concentration en défauts en fonction de pH_2O</i>	239
4. <i>Récapitulatif du paramétrage de la constante d'équilibre K_3</i>	240



INTRODUCTION



Introduction

La dépendance de la conductivité électrique de certains oxydes métalliques avec l'environnement gazeux est mise à profit depuis quelques années dans des dispositifs de détection de gaz dans l'air (CO, CH₄, produits organiques...). Des micro-capteurs à base de dioxyde d'étain SnO₂ sont actuellement développés de façon industrielle. Le dioxyde d'étain, comme d'autres oxydes métalliques tétravalents (TiO₂, ZrO₂, CeO₂) présente un écart à la stœchiométrie qu'il compense par la création de défauts ponctuels. A 500°C (température de fonctionnement des capteurs), la présence de défauts confère à l'oxyde une forte réactivité vis-à-vis de la phase gazeuse ainsi qu'une activité catalytique importante. En contrepartie, les défauts sont susceptibles de perturber fortement la physico-chimie de surface de l'oxyde et donc sa stabilité. Parmi les défauts ponctuels du dioxyde d'étain, les lacunes d'oxygène peuvent interagir avec la phase gazeuse et en particulier la vapeur d'eau. La microstructure dépend du mode d'élaboration du matériau et conditionne beaucoup la réactivité de l'oxyde. Il importe donc de bien maîtriser la microstructure et les défauts afin de contrôler les variations de la conductivité électrique.

Ce travail de thèse a pour but d'établir des corrélations entre les défauts ponctuels et les propriétés électriques et microstructurales du dioxyde d'étain afin de mieux comprendre les phénomènes physiques et physico-chimiques qui sont à l'origine des propriétés de détection de SnO₂. L'influence de l'adsorption des gaz sur les propriétés électriques de l'oxyde en relation avec ses défauts et l'influence de dopants (Al(III) et Nb(V)) de valences différentes de celle de l'étain Sn(IV) sont également abordées. Cette étude originale revêt ainsi un caractère fondamental par sa situation en amont de l'application de détection des gaz.

Nous avons souhaité dans un premier temps étendre nos investigations à d'autres oxydes tétravalents tels que le rutile TiO₂, la zirconite ZrO₂, et la cérine CeO₂ dans le but de comparer leurs propriétés électriques et microstructurales. Cependant, devant la complexité du problème entrevue lors de l'étude du dioxyde d'étain et le volume de travail nécessaire, nous nous sommes volontairement restreint à ce seul oxyde.

Ce mémoire s'articule autour de cinq chapitres :

Le premier fait le point sur les principales propriétés du dioxyde d'étain et ses applications en détection des gaz.

La caractérisation microstructurale et spectroscopique des échantillons étudiés fait l'objet du second chapitre. Les techniques de préparation, mise en forme et dopage sont également présentées. Enfin, des mesures de thermodésorption programmée nous renseignent sur la composition de l'interface SnO_2 -gaz.

Le troisième chapitre est consacré à l'étude des défauts par la méthode de thermoluminescence. Après description du dispositif expérimental, les résultats obtenus pour les échantillons dopés ou non dopés sont présentés. L'effet du dopage par Al^{3+} ou Nb^{5+} sur la TL est notamment mis en évidence. Une interprétation originale, basée sur la théorie de la thermoluminescence, permet de jeter les premières hypothèses relatives à l'identification des défauts impliqués.

Les mesures électriques et les résultats relatifs aux échantillons dopés sont exposés dans le quatrième chapitre. La mesure de la conductivité électrique au travers des lois de pression permet d'appréhender les mécanismes qui régissent le capteur en condition de fonctionnement. Elle présente donc un intérêt indéniable étant donné la finalité du matériau. Le dispositif expérimental mis en œuvre possède en outre un caractère original.

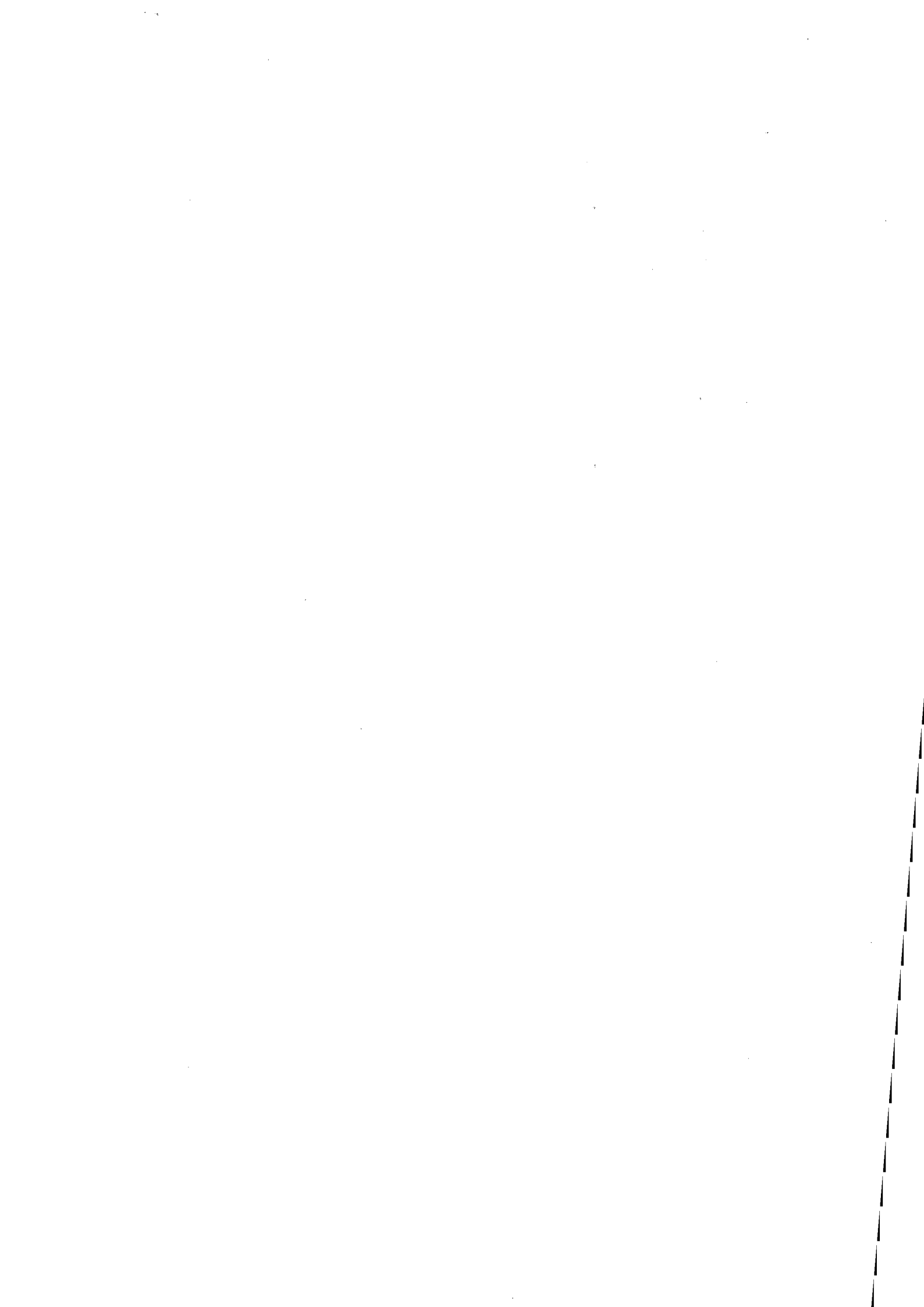
Le cinquième chapitre reprend les différents résultats et propose une modélisation des équilibres quasi-chimiques mettant en œuvre les défauts de SnO_2 . Des corrélations entre les résultats des diverses techniques expérimentales et le modèle théorique sont dégagées. Elles nous permettent de tirer des conclusions quant à la caractérisation des défauts afin de mieux comprendre les mécanismes de conduction dans le dioxyde d'étain.

-*

CHAPITRE I

-

Etat des connaissances sur le dioxyde d'étain



1. Mise au point bibliographique sur le dioxyde d'étain SnO₂

1.1 Introduction

Le dioxyde d'étain SnO₂ ou « oxyde stannique » existe à l'état naturel. Il constitue le principal minerai d'étain : la cassitérite. L'étain forme au moins deux oxydes SnO et SnO₂. L'existence des sous-oxydes Sn₂O₃ et Sn₃O₄ semble peu probable [DEF82]. Notre travail porte sur le dioxyde d'étain synthétique, dont nous allons passer en revue les principales propriétés. Celles-ci ont été beaucoup étudiées par de nombreux auteurs. En particulier, JARZEBSKI, a réalisé un travail important sur SnO₂, tant au niveau de la structure et des défauts [JAR76a] que des propriétés électriques [JAR76b] ou optiques [JAR76c].

1.2 Synthèse de l'oxyde SnO₂

L'oxyde stannique peut être préparé soit par voie sèche, soit par voie humide par précipitation de l'oxyde hydraté, puis par calcination de ce dernier. Pour préparer l'oxyde cristallisé, des cristaux rhomboïdaux d'oxyde stannique peuvent être obtenus en faisant passer dans un tube de porcelaine chauffé au rouge un mélange de chlorure stannique et de vapeur d'eau (Figure I.1) [NAG65] selon la réaction :

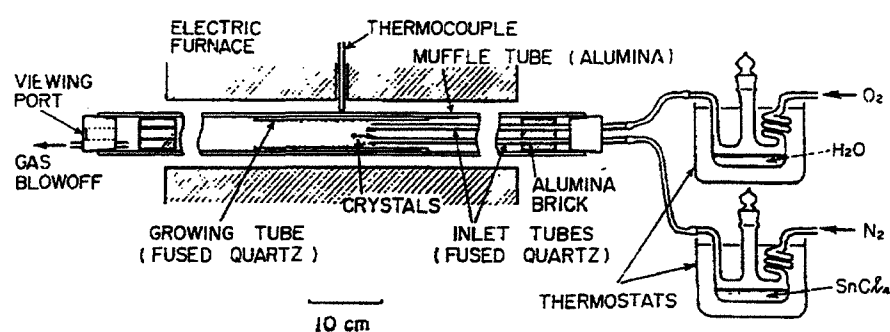
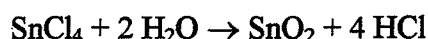
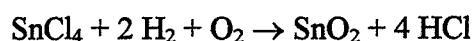
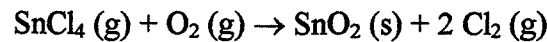


Figure I.1. Dispositif expérimental de synthèse de dioxyde d'étain par hydrolyse en phase gazeuse de chlorure d'étain [NAG65].

Une autre technique faisant intervenir la réaction entre SnCl₄, l'oxygène et l'hydrogène a également été mise en œuvre [FON69] :



Parmi les nombreuses autres méthodes, citons la technique de CVD (Chemical Vapor Deposition), basée sur la réaction :



et dont le principe a été décrit par ailleurs [SUN81b], [MEL83], [KOJ88]. Le schéma du dispositif est représenté à la Figure I.2.

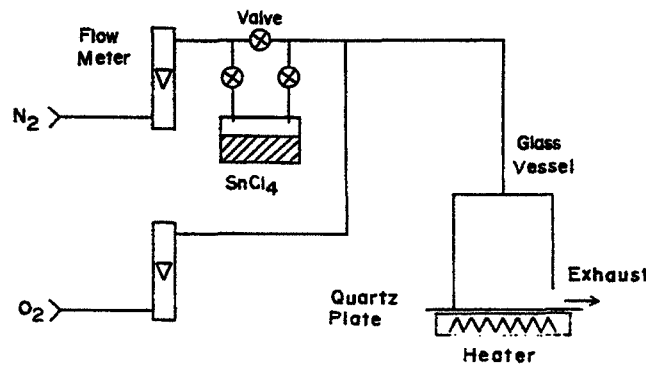


Figure I.2. Schéma de principe d'un dispositif de dépôt de SnO_2 par CVD [KOJ88].

Les méthodes énoncées ci-dessus dépendent fortement d'un certain nombre de paramètres (température, pression, présence d'impuretés). Il est clair que ceux-ci vont considérablement influencer sur les diverses propriétés physiques de l'oxyde, et en particulier sur ses propriétés électriques et sa réactivité. De ce fait, et outre les critères économiques, une technique sera choisie en fonction de l'application à laquelle est destinée le matériau, mais également en fonction de contraintes inhérentes au principe même de cette technique.

1.3 Structure cristalline

Les spectres de diffraction des rayons X du dioxyde d'étain révèlent une structure tétragonale de type rutile (groupe spatial D_{4h}^{14}). La maille élémentaire de SnO_2 contient deux atomes d'étain et quatre atomes d'oxygène (Figure I.3). Les atomes d'oxygène sont disposés aux sommets d'un octaèdre, chacun étant entouré de trois atomes d'étain placés aux sommets d'un triangle équilatéral. De même, six atomes d'oxygène entourent chaque atome d'étain. La structure du dioxyde d'étain est donc de coordination 6:3. Les paramètres caractéristiques de la maille sont les suivants : $a = 0,472 \text{ nm}$ et $c = 0,317 \text{ nm}$. Le rapport (c / a) est égal à 0,673. Enfin, les rayons ioniques de O^{2-} et de Sn^{4+} sont respectivement de 0,140 et 0,071 nm.

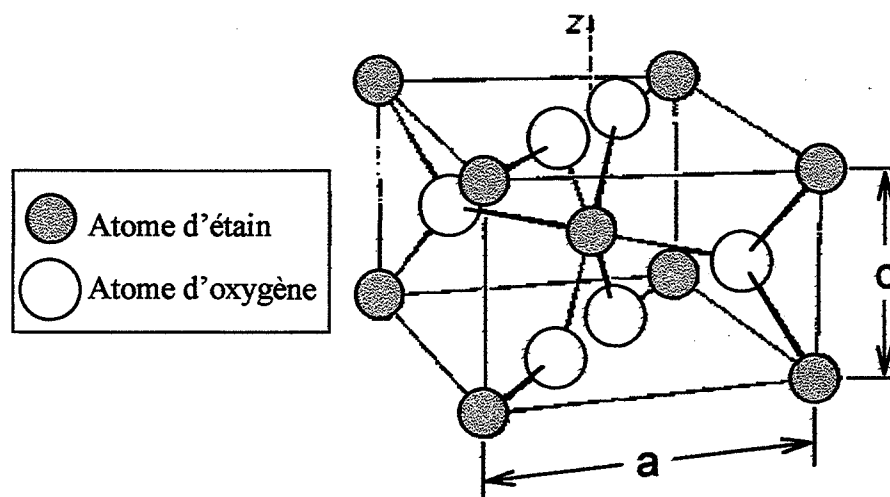


Figure I.3. Maille élémentaire du dioxyde d'étain.

La structure tétragonale de SnO_2 est stable en dessous de 1275 K mais au delà, la formation de SnO ne semble pas impossible, surtout en surface du matériau [MAI88].

1.4 Structure électronique de SnO_2

La structure électronique de SnO_2 , relativement complexe, est à l'origine de la nature et de la composition des bandes d'énergie. Parmi celles-ci, c'est surtout la bande interdite (« gap ») qui présente le plus d'intérêt, car c'est elle qui va conditionner la plupart des propriétés électriques et optiques du dioxyde d'étain.

Des mesures d'absorption ou de transmission optique ont été réalisées tant sur des matériaux polycristallins (films ou poudres) que sur des monocristaux. Tous les auteurs s'accordent à considérer la transition directe comme étant le processus prédominant d'absorption optique dans SnO_2 . Les valeurs du gap direct du dioxyde d'étain sont comprises dans une fourchette 3,5 à 4,1 eV selon les auteurs [DEM84], [SHA80], [CAS90], [REI98]. Cependant, une valeur moyenne de 3,6 eV est en général considérée. ROBERTSON [ROB79] l'a évalué à 3,596 eV à la température de 4 K.

DEMICHELIS et al. [DEM84] proposent la valeur de 3 eV (2,8 - 3,2 eV) pour le gap optique indirect de films de SnO_2 .

Du fait de la valeur de son gap (environ 3,5 eV), SnO_2 est considéré comme un semiconducteur à large bande. L'importance du gap mais également de la dimension de la bande de valence du dioxyde d'étain a été expliquée par la forte covalence métal-oxygène [TAV95].

La structure électronique de volume est caractérisée par la composition orbitale des bandes d'énergie permises (bande de conduction et de valence). La bande de conduction de SnO_2 résulte essentiellement d'états Sn-s (minimum de la bande à 90% s) et Sn-p alors que la bande de valence possède un caractère O-p (O_{2p}) prédominant [MUN83]. Ces caractéristiques confèrent au dioxyde d'étain un caractère ionique très fort.

Selon ROBERTSON [ROB79], le maximum de la bande de valence est de symétrie Γ^{3+} . La masse effective de bande de conduction de SnO_2 est relativement faible ($0,27 m_e$), tout comme sa constante diélectrique haute fréquence ($\epsilon_\infty = 3,9$). Quant à la constante diélectrique statique, elle présente une valeur plus importante, estimée à 16 par CATLOW [CAT82].

La face cristallographique (110) de SnO_2 est la face la plus stable de l'oxyde. DE FRESART et al. [DEF82] ont montré que le dioxyde d'étain était déjà réduit avant application de tout traitement thermique. Durant un recuit ont lieu des reconstructions en surface, qui se traduisent par l'apparition de Sn^{2+} dans SnO_2 . La stœchiométrie de la face (110) est alors fortement perturbée, et la surface s'en trouve réduite (Figure I.4a-c). Ceci va influencer sur la fonction de travail et la conductance de surface. Des courbures de bandes selon la face (110) de SnO_2 ont ainsi été estimées entre 1 et 2 eV.

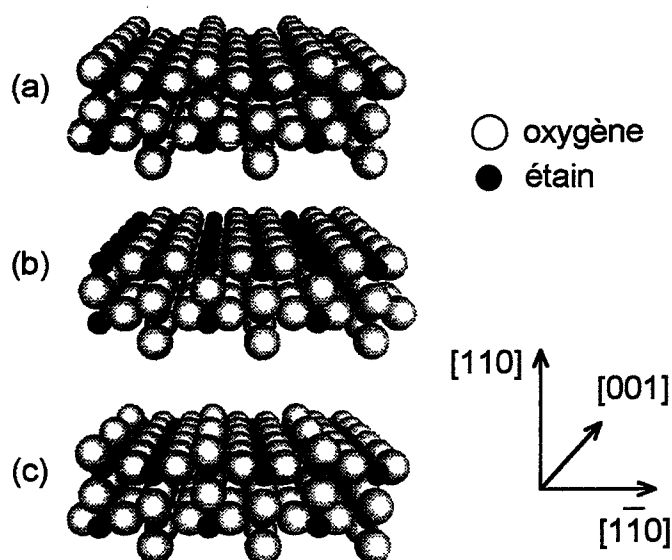


Figure I.4. Surface (110) de SnO_2 : stœchiométrique (a), totalement réduite (b) ou partiellement (c) [MAN95].

EGDELL et al. [EGD86], et MUNNIX et al. [MUN87] qui se sont également penchés sur la surface (110) de SnO_2 , ont exclu toute possibilité de trouver dans le gap de volume des états d'énergie de surface relatifs à une configuration lacunaire en oxygène. De plus, ces auteurs ont montré que SnO_2 (contrairement à TiO_2) ne tend pas à s'accommoder de sa non-stœchiométrie par l'élimination de défauts ponctuels en formant des plans de cisaillement cristallographiques (défauts étendus).

1.5 Propriétés physiques

La densité de SnO₂ synthétique est égale à 7,0. Pour des échantillons naturels, elle varie de 6,1 à 7,2. Le dioxyde d'étain possède une dureté D comprise entre 6 et 7 dans l'échelle de MOHS. Sa température de fusion est mal définie : elle varie de 1455 K à 1900 K selon les auteurs. L'oxyde est dissocié en étain et oxygène à 2525 K environ. Son enthalpie molaire de formation est comprise entre - 130,3 Kcal (- 544,5 KJ) et - 138,8 Kcal (- 580,3 KJ) à 298 K [PAS63].

1.6 Propriétés électriques

1.6.1 Processus de conduction et phénomènes de transport

Il est acquis que le dioxyde d'étain pur présente une conductivité électrique de type n, c'est à dire que les électrons libres constituent l'espèce chargée prédominante dans le matériau [DIN93]. La résistivité ρ de SnO₂ diminue donc lorsque la température augmente : d'après DOELTER (cité dans [PAS63]), elle diminue de 1050 à 30 Ω .cm entre 975 K et 1175 K.

La conductivité électrique d'un semiconducteur n'est autre que la somme des conductivités des espèces chargées mobiles [WOL89], [SAP90], [LEV95]. La conductivité de chaque espèce est le produit de sa densité de charge par la mobilité. La pureté du matériau définit le comportement de ces deux paramètres avec la température.

D'après MAIER et al. [MAI88] la dépendance de la densité d'électrons libres [e'] avec la température dans le dioxyde d'étain est déterminée par la dépendance avec T de la constante d'action de masse selon :

$$-R \left(\frac{\partial \ln[e']}{\partial 1/T} \right)_P = \gamma \Delta H_0^\circ + \alpha RT \cong \gamma \Delta H_0^\circ$$

avec, pour un matériau pur : $\gamma = 1/2$ et $\alpha = 1/3$, pour un échantillon dopé accepteur : $\gamma = 1/3$ et $\alpha = 3/4$, et enfin pour un dopage donneur : $\gamma = 0$, $\alpha = 0$.

La dépendance de la mobilité μ_j d'un défaut j avec la température peut s'écrire : $\mu_j = \mu_{j0}(T) \cdot \exp\left(-\frac{g_j}{RT}\right)$

g_j étant l'enthalpie libre de migration ; elle est nulle pour un mécanisme interbandes, et non nulle pour un mécanisme de conduction par saut (hopping).

La dépendance de la conductivité σ avec la température est ainsi donnée par :

$$-R \left(\frac{\partial \ln \sigma}{\partial 1/T} \right)_P = \gamma \Delta H_0^\circ + h e' + \alpha' RT \cong \gamma \Delta H_0^\circ$$

avec, pour les hautes températures : $h e' = 0$

Pour un semiconducteur de type n tel que le dioxyde d'étain, on peut distinguer trois zones de température représentatives chacune d'un processus de conduction déterminé :

- A basse température ($T \leq 250$ K environ), le mécanisme de diffusion prédominant est dû aux centres impuretés ionisées [ANT92], [DAW93]. La mobilité est supposée être dominée par la diffusion des électrons par polaron [SAM73].
- Le domaine de moyenne température (entre 300 K et 800 K) correspond au régime d'épuisement, que nous définirons au chapitre IV. Dans ce domaine, la conductivité électrique reste quasi constante, traduisant une ionisation complète des centres donneurs. L'énergie d'activation de conduction est faible. Typiquement, SUNDARAM et al. [SUN81b] ont trouvé des valeurs d'énergie d'activation variant de 0,00076 eV à 0,106 eV, pour des films de SnO₂ déposés par CVD. La conductivité est qualifiée d'extrinsèque par KOHNKE [KOH62].
- A haute température ($T \geq 800$ K environ), on retrouve le comportement intrinsèque lié à l'ionisation des porteurs libres. KOHNKE [KOH62] a traduit la variation de la conductivité électrique intrinsèque d'échantillons naturels de SnO₂ au delà de 800 K en fonction de la température par une relation de la forme :

$$\sigma = \sigma_0 \exp \left(-\frac{E}{2 kT} \right)$$

à partir de laquelle il estima l'énergie d'activation E de la conduction à 0,72 eV. Celle-ci est certainement sous-évaluée par rapport à la valeur l'on s'attend à trouver (valeur du gap). Il est possible que les échantillons naturels soient très chargés en impuretés, ce qui aurait pour effet de réduire l'énergie d'ionisation des porteurs libres.

NAGASAWA et al. [NAG65] ont trouvé une dépendance de la conductivité en T^{-2} au delà de 250 K, qui proviendrait de la dépendance en T^{-2} de la mobilité dans le domaine de température considéré. Ce comportement traduit le fait qu'à haute température, les mécanismes de collisions dus aux vibrations cristallines deviennent importants : les électrons sont diffusés par des phonons acoustiques [SAM73], et leur mobilité s'en trouve réduite.

1.6.2 Effet de la texture

Il est généralement observé que la conductivité d'échantillons polycristallins est inférieure à celle de monocristaux. Ceci est cohérent avec l'étude de ISLAM et al. [ISL85] qui obtiennent à température ambiante une faible mobilité pour des films de SnO₂ comparée à celle de monocristaux. MAIER et al. [MAI88] attribuent ce constat à la haute porosité des polycristaux, décrite en termes de facteurs bloquants prenant en compte le nombre de chemins de non-percolation.

ANTONAI et al. [ANT92] estiment que la mobilité est peu affectée par la concentration de porteurs, mais qu'elle augmente avec la taille des micro-cristallites. DAWAR et al. [DAW93] observent également que l'irradiation au laser Nd :YAG (de longueur d'onde 1,06 μm, de densité d'énergie 2-50 mJ.cm⁻²) de films de SnO₂ a pour effet d'améliorer la cristallinité, d'augmenter la mobilité et la taille de grains. Par contre, ils trouvent une forte dépendance (en N^{-2/3}) de la mobilité μ_H en fonction de la densité N de porteurs.

ERICKSON et al. [ERI87] ont aussi observé une augmentation de la conductivité par l'élévation de la température de recuit T_m. Ceci est cohérent avec l'amélioration de la mobilité des porteurs faisant suite à l'augmentation de la taille des cristallites, comme vu précédemment. La réversibilité et la répétabilité des courbes a pu être obtenue tant qu'une température caractéristique T_m n'a pas été atteinte.

Pour des films fortement dopés à l'antimoine, le dopage provoque vraisemblablement une perte de cristallinité se traduisant par une haute résistivité [DEF82].

1.6.3 Phénomènes de transport dans le SnO₂ polycristallin

En ce qui concerne les phénomènes de transport dans le dioxyde d'étain polycristallin, il est admis que les grains de SnO₂ présentent en surface une couche désertée en électrons, du fait de l'adsorption d'espèces oxygénées O²⁻ (Figure I.5). Ainsi, une double barrière de SCHOTTKY est créée entre deux grains adjacents.

KOJIMA et al. [KOJ88] montrent que l'effet tunnel à travers la barrière de potentiel formée aux joints de grains est le processus prédominant par rapport à l'émission thermoionique, et peut expliquer de manière consistante les propriétés électriques de films de SnO₂ préparés par la méthode de CVD.

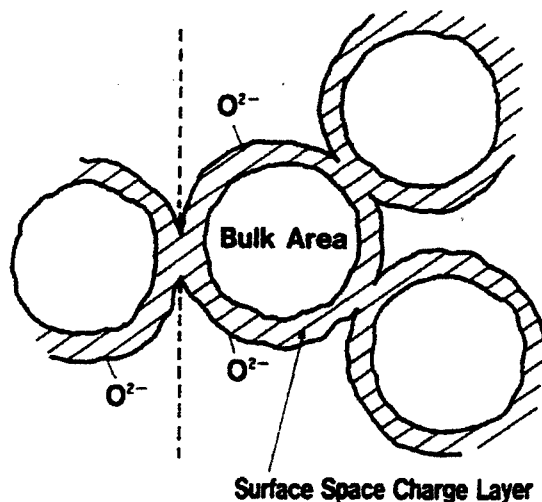


Figure I.5. Couche chargée en surface de SnO_2 polycristallin consécutive à l'adsorption d'espèces oxygénées. Modèle de la double barrière de SCHOTTKY [IPP91].

ANTONAIA et al. [ANT92] partagent cet avis, et ajoutent que les mécanismes de volume (comme la diffusion par impuretés) sont négligeables par rapport aux effets des joints de grains, en ce qui concerne le contrôle des phénomènes de transport. Ceci s'explique par la forte conductance de volume par rapport à la surface.

La conductance dépend de la hauteur de la barrière de potentiel aux joints de grains, qui est fonction de la taille relative des grains et de l'épaisseur de la zone dépeuplée en électrons. Ainsi, YAMAZOE et al. [YAM92] ont mis en évidence trois cas pour expliquer cette dépendance (Figure I.6).

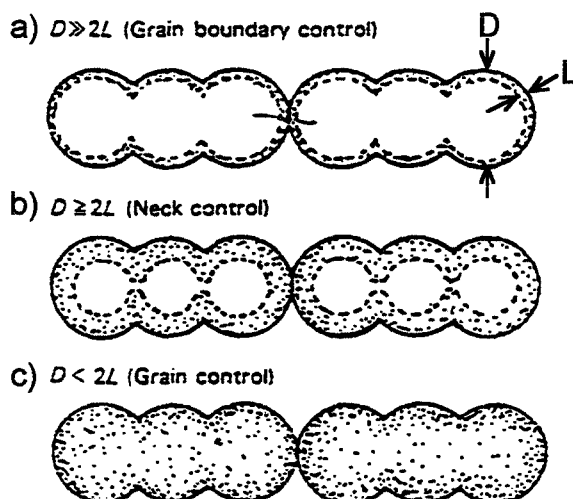


Figure I.6. Contrôle de la conduction en fonction de la taille des grains et de la qualité des joints de grains [YAM92].

Deux grains adjacents (de plus petite dimension D) sont représentés en coupe. Les parties grisées et blanches correspondent respectivement à la zone de charge d'espace (d'épaisseur L) en surface des

grains et à la zone conductrice du grain. Lorsque D est très grand devant $2L$, la conduction de l'échantillon est contrôlée par la barrière de potentiel aux joints de grains (a). Au fur et à mesure que l'épaisseur L de cette zone dépeuplée prend de l'importance, la zone conductrice subit un étranglement (appelé col ou « neck » en anglais) qui va limiter la circulation des électrons. Ce sont ces cols qui contrôlent la conduction (b). Enfin, lorsque le grain est totalement dépeuplé (cas limite $D = 2L$), la conduction est gouvernée par le grain entier (c).

Le modèle de la double barrière de potentiel considère d'une part que la conductivité de volume n'est pas liée au mécanisme électrique en surface, et que le transport de porteurs de charge s'effectue essentiellement en volume. Cependant, IPPOMATSU et al. [IPP91] qui ont cherché à évaluer la contribution relative du volume et de la surface à la résistance totale du dioxyde d'étain polycristallin ainsi que le mécanisme mis en jeu contestent ce modèle. Ils en proposent un autre, appelé modèle à très petites particules (« super fine particle ») (Figure I.7).

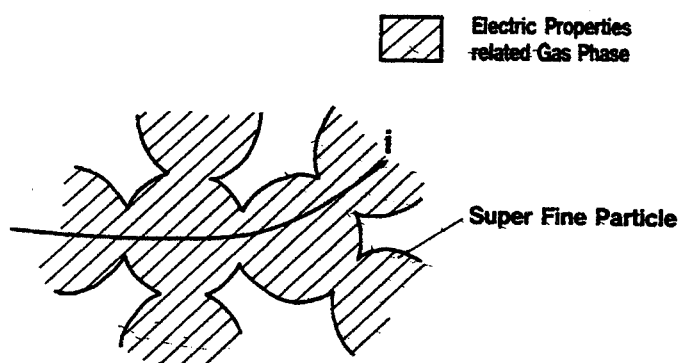


Figure I.7. « Super-fine particle » modèle considérant que la résistance totale de l'échantillon est gérée par la seule résistance aux joints de grains [IPP91].

Celui-ci considère d'une part que la densité de porteurs en volume et en surface varie simultanément lors de l'adsorption d'oxygène en présence de gaz inflammable. D'autre part, la résistance totale de l'échantillon est déterminée par la résistance aux joints de grains.

LALAUZE et al. [LAL84] ont proposé une représentation schématique (bidimensionnelle) d'un matériau polycristallin pour illustrer la complexité des phénomènes physico-chimiques pris en compte lors de la mesure de la conductance de SnO_2 (Figure I.8). Cette représentation fait clairement apparaître les barrières de potentiels consécutives aux joints de grains. Un circuit équivalent est proposé pour modéliser le comportement électrique de l'échantillon, en précisant les contributions des joints de grains (surface) et des grains (volume).

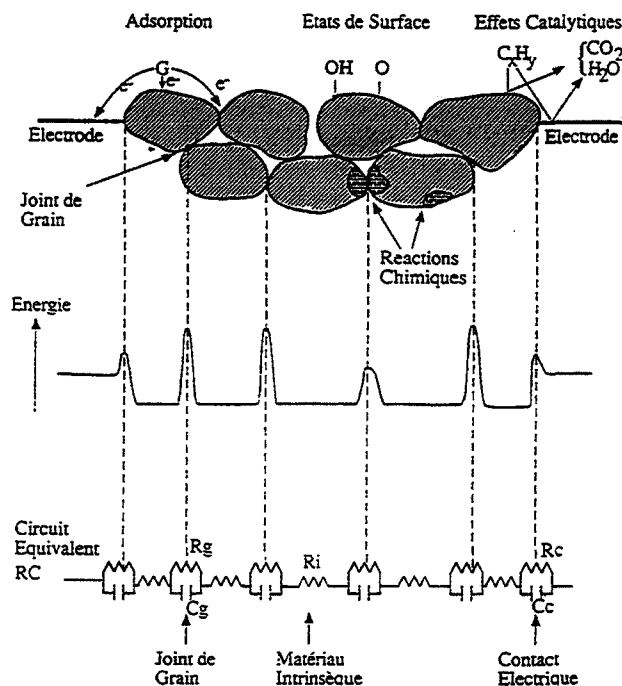


Figure I.8. Représentation schématique de SnO₂ polycristallin et circuit électrique équivalent [LAL84].

1.6.4 Interaction avec la phase gazeuse

• Mécanismes

Les oxydes métalliques sont connus pour leur forte réactivité par rapport à la phase gazeuse. Ils sont également réputés pour avoir des surfaces présentant un comportement dépendant fortement de leur histoire. Ceci est vrai pour le dioxyde d'étain non-stoechiométrique. L'interaction entre l'oxygène chimisorbé et différents gaz réducteurs a été identifiée comme étant le mécanisme par lequel le dioxyde d'étain joue le rôle de détecteur de gaz. La variation de la conductance avec la pression d'oxygène peut s'écrire : $\frac{d(\log G)}{d(\log p_{O_2})} = -\frac{1}{n}$, où n représente approximativement le nombre d'électrons nécessaire pour activer la réaction entre un oxygène et une molécule de surface [NAN82]. L'adsorption d'oxygène provoque une variation de la densité de défauts de surface, se traduisant par une courbure de bande dans la région de charge d'espace [ERI87].

• Lois de pression

La conductivité du dioxyde d'étain en fonction de la phase gazeuse dépend beaucoup de la température.

A basse température (et pour les hautes pressions), SAMSON et al. [SAM73] ont trouvé que la conductivité de SnO₂ était indépendante de la pression partielle d'oxygène, ce qu'ils expliquent par le

contrôle par les impuretés. Des pentes de valeur $- 1/4$ sont attribuées aux défauts extrinsèques comme Fe, Al, impuretés agissant comme des accepteurs en contrôlant la concentration de lacunes d'oxygène [GOP89].

Pour MAIER et al. [MAI88], le mécanisme de détection à basse température est supposé mettre en jeu le piégeage d'électrons par l'oxygène adsorbé, conduisant à un effet de charge d'espace, et traduisant un équilibre électronique partiel dans les couches superficielles. La diffusion en volume des défauts est en effet très faible à température ambiante, surtout pour des échantillons polycristallins, en dessous de 1175 K.

A haute température (et à faible pression), le comportement intrinsèque est favorisé. Ceci se traduit par une dépendance de la concentration en électrons avec la puissance $- 1/6$ de la pression partielle d'oxygène, pour des matériaux purs [SAM73], [MAI88], [GOP89]. Les auteurs sont d'accord pour expliquer la dépendance de la conductivité avec la pression partielle d'oxygène (entre 900 K et 1300 K) par la présence de lacunes d'oxygène doublement ionisées comme défauts ioniques, et d'électrons de conduction comme défauts électroniques.

Enfin, une pente nulle est obtenue dans le cas de matériaux compensés donneurs [MAI88], où le dopant augmente la concentration en électrons de conduction, mais ne modifie pas la concentration de lacunes d'oxygène, défauts majoritaires [GOP89].

- **Temps d'établissement**

SAMSON et al. [SAM73] ont mis en évidence un temps d'établissement de l'équilibre de la conductivité en fonction de la pression partielle d'oxygène de l'ordre de 30 à 35 minutes à 1375 K, et de plusieurs heures en dessous de cette température. Ceci est confirmé par les mesures de DUTRAIVE [DUT96] qui a observé des temps d'établissement de l'ordre d'une vingtaine d'heures à 575 K et d'une dizaine d'heure à 775 K. MAIER et al. [MAI88] considèrent le coefficient de diffusion (ou la mobilité) des lacunes d'oxygène comme le facteur limitant, en ce qui concerne la dépendance temporelle de l'équilibrage en oxygène.

- **Conduction protonique**

L'hypothèse d'une conduction protonique due à de l'eau adsorbée est parfois envisagée. DI NOLA et al. [DIN93] l'ont néanmoins écartée.

1.7 Propriétés optiques

Les cristaux obtenus par voie de synthèse sont incolores et fortement biréfringents tandis que les cristaux naturels sont généralement colorés (ce qui provient probablement de la présence d'impuretés). Par chauffage, l'oxyde stannique pulvérulent, qui est plutôt blanc, devient gris puis rouge orangé. Ce phénomène est réversible.

L'indice de réfraction de SnO_2 varie selon la longueur d'onde entre 1,9850 et 2,1045 du rouge au vert. Une valeur moyenne de 2, mesurée pour un échantillon synthétique, est couramment retenue. Enfin, SnO_2 est transparent dans le visible, jusqu'au proche ultraviolet.

Le dioxyde d'étain non-dopé présente un seuil d'absorption fondamentale vers 350 nm, qui correspond bien à la longueur d'onde associée à la transition directe du gap E_g ($hc / 350 \text{ nm} \cong E_g = 3,5 \text{ eV}$) [NAG65]. Le seuil d'absorption se déplace vers les longueurs d'onde plus grandes lorsque la température augmente. Ceci peut s'expliquer par la participation croissante des phonons qui vont contribuer à réduire la hauteur de la barrière énergétique que les photons d'excitation doivent franchir. D'autres bandes d'absorption ont été observées à 3070 nm (0,4 eV) et vers 7000 nm (0,18 eV). L'absorption à 3070 nm a été attribuée aux groupements hydroxyles [KOH62], tandis que l'origine de la bande à 7000 nm n'est pas connue.

Le spectre de photoluminescence de SnO_2 présente une large bande ayant un maximum à 630 nm (1,97 eV). Il est obtenu par excitation à 365 nm (3,4 eV) à température ambiante [NAG65, CRA75a]. Le spectre de cathodoluminescence d'un échantillon non-dopé lui est en tous points identique (Figure I.9, [CRA74b]). Cette émission de couleur orangée, attribuée à un centre de recombinaison très profond ($E \cong 2 \text{ eV}$), est également observée par thermoluminescence à environ 120 à 140 K [FIL70]. Sa largeur à mi-hauteur est d'environ 0,8 eV.

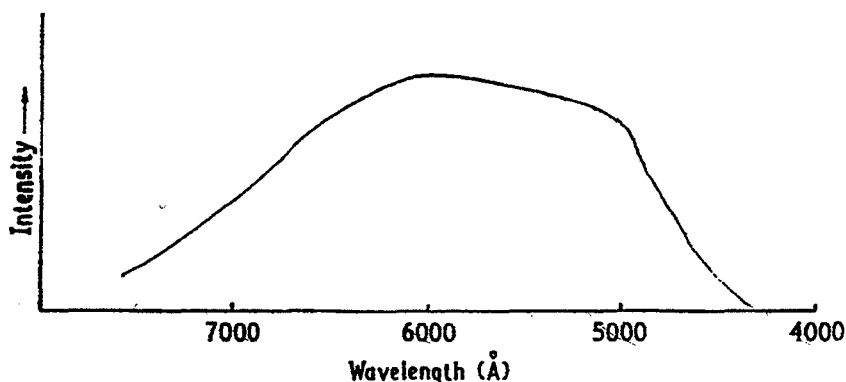


Figure I.9. Spectre de cathodoluminescence du dioxyde d'étain non dopé bombardé par des électrons de 10 keV à 300 K [CRA74b].

Trois bandes d'émission de phosphorescence sont observées à 440 nm (2,82 eV) ; 560 nm (2,22 eV) et 640 nm (1,88 eV) dans des monocristaux de haute résistivité (Figure I.10) [FIL72]. A température ambiante, le déclin est exponentiel avec une constante de temps de l'ordre de 2,25 s. La majeure partie de la luminescence provient de niveaux proches de la surface, tandis que l'émission bleue (440 nm) semble venir à la fois du volume et de la surface. L'étude en température de l'efficacité de luminescence pour les composantes verte (560 nm) et rouge (640 nm) donne une énergie d'activation de 0,16 eV pour les deux bandes. L'émission de volume n'est pas corrélée à la photoconductivité observée dans l'oxyde (transition associée à deux niveaux d'un même défaut).

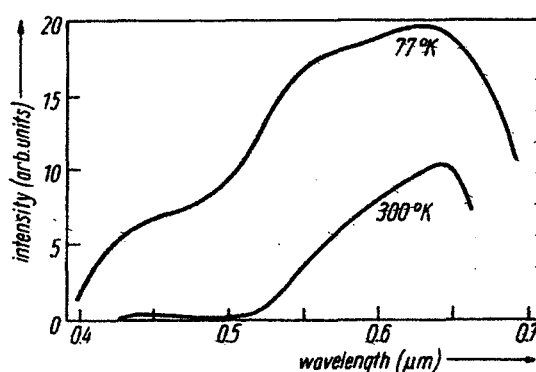


Figure I.10. Spectres de phosphorescence de SnO_2 [FIL72].

Les spectres de luminescence d'échantillons de dioxyde d'étain dopés au terbium et à l'euporium sous excitation à 365 nm présentent aussi la bande d'émission intrinsèque [CRA75a].

En thermoluminescence, cette émission disparaît lors de l'ajout de phosphore pour $\text{SnO}_2:\text{Tb}$. Ceci s'interprète par une neutralisation du défaut responsable de la thermoluminescence de SnO_2 à 140 K, vraisemblablement les lacunes d'oxygène. La bande intrinsèque orangée est due à la présence de lacunes d'étain [CRA75b].

1.8 Défauts ponctuels de SnO_2

1.8.1 Défauts ponctuels et propriétés

Le cristal de dioxyde d'étain SnO_2 , aussi pur soit-il, n'est pas parfait. En effet, il possède des imperfections qui vont présenter des ruptures à la périodicité du réseau : les défauts. Ceux-ci peuvent être étendus (bidimensionnels) ; ils concernent les plans de cisaillement (« shear planes » en anglais) et les faces externes du cristal. Mais les défauts peuvent aussi ne posséder qu'une seule dimension et se résumer à un élément du cristal. On parle alors de défaut ponctuel, qui traduit le manque (lacune) ou l'excès (interstitiel) d'un atome dans la maille cristalline. Quand les défauts ne font intervenir que les

espèces « normales » de l'oxyde (l'étain ou l'oxygène), on les qualifie de natifs ou d'intrinsèques. A l'inverse, ils sont de nature extrinsèque lorsqu'ils proviennent de l'introduction d'un atome étranger au réseau.

Les défauts ponctuels sont généralement décrits par une symbolique des éléments de structure basée sur la notation de KRÖGER-VINK [KOF72]. Un élément de structure est un atome ou une lacune sur un site précis du cristal. La notion d'élément de structure associe celle d'espèce chimique Z (atome, molécule, lacune) et celle d'environnement par la nature du site cristallographique S pris en considération (position normale, interstitielle). La charge efficace C d'un élément de structure est la différence entre sa charge réelle et la charge qu'il aurait dans le cristal idéal.

On note ainsi cette symbolique par :

$$Z_S^C$$

Une meilleure compréhension des propriétés électriques du dioxyde d'étain passe sans nul doute par une connaissance approfondie du comportement des porteurs de charges dans le matériau, que celui-ci soit soumis à un champ électrique, à une élévation de température, etc. Comme nous allons le voir, la présence de défauts de nature intrinsèque ou non dans le matériau va perturber le diagramme d'énergie du semi-conducteur, et par conséquent, ses propriétés.

1.8.2 Défauts natifs

1.8.2.1 Lacunes d'oxygène

Dès 1962 KOHNKE [KOH62] et NAGASAWA et al. [NAG65] en 1965 ont suggéré que le dioxyde d'étain SnO_2 se comporte comme un composé dans lequel les défauts natifs prédominants sont les lacunes d'oxygène. En d'autres termes, le réseau de l'oxyde est caractérisé par une carence en espèces anioniques, ce qui permet d'écrire l'oxyde sous-stoechiométrique en oxygène sous la forme SnO_{2-x} , d'après la classification des solides de WAGNER [SOU90].

Selon la notation de KRÖGER-VINK, les lacunes d'oxygène se noteront V_O^x , V_O° , $V_O^{\circ\circ}$ selon qu'elles sont respectivement neutres, simplement ou doublement ionisées. Ces lacunes anioniques confèrent ainsi à l'oxyde étudié une conductivité de type n qui augmente donc sous des gaz réducteurs et diminue en atmosphère oxydante.

Les atomes d'étain en position interstitielle contribuent également à ce type de conduction. Cependant, par réduction, il semble que SnO_2 soit dominé par les lacunes d'oxygène plutôt que par des atomes d'étain interstitiels [GEA91]. Il semble que la valence élevée de l'étain Sn^{4+} et son nombre

de coordination dans la structure rutile ne favorisent la formation de défauts d'étain dans SnO_2 qu'à haute température [MAI88].

De ce fait, le désordre de SCHOTTKY (qui traduit la compensation des lacunes anioniques par des lacunes cationiques selon : $0 = V_{\text{Sn}}^{\bullet\bullet} + 2 V_{\text{O}}^{\circ}$) ainsi que la formation de l'oxyde SnO ne deviennent importants que pour des températures supérieures à 1275 K. Dans ces conditions, la réaction de SCHOTTKY devient le mode de désordre intrinsèque dominant dans SnO_2 et produit une augmentation anormale des constantes de la maille. Les atomes d'étain et d'oxygène du volume migrant vers la surface (en laissant une lacune derrière eux) vont en effet contribuer à accroître les dimensions du cristal.

Enfin, La structure dense du rutile laisse supposer l'absence d'oxygène interstitiel [MAI88].

1.8.2.2 Niveaux pièges

HOUSTON et al. [HOU65] furent les premiers à proposer un modèle de niveaux d'énergie pour les défauts dans les monocristaux de dioxyde d'étain (Figure I.11). Par conductivité électrique thermostimulée (CETS), ils ont ainsi recensés plusieurs niveaux pièges à électrons : un niveau stable, (relatif à un centre compensé) à environ 0,21 eV sous la BC, deux niveaux (dont les énergies dépendent de la conductivité d'obscurité) à 0,52 eV et à 0,60 eV sous la BC. De même, ils ont mis en évidence un niveau piège à trous (centre sensibilisateur à basse température) à 0,33 eV au dessus de la BV, ainsi que d'autres niveaux discrets à 1,0 ; 1,3 ; 1,8 eV sous la BC, dont ils ignorent la nature.

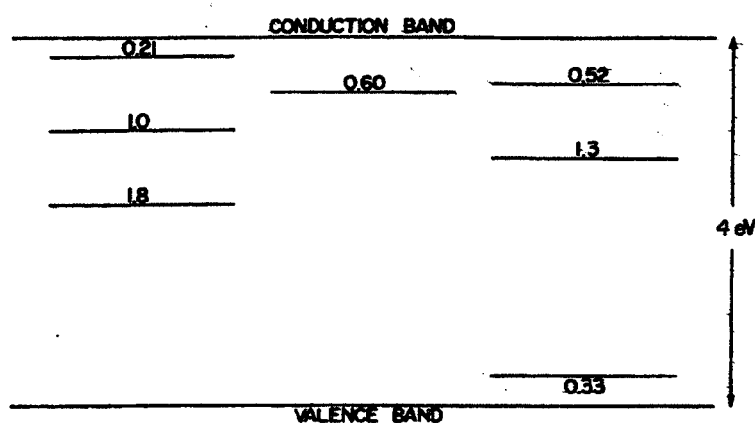


Figure I.11. Modèle de niveaux d'énergie pour les défauts dans les monocristaux de dioxyde d'étain [HOU65].

FILLARD et al. [FIL70] ont pu déterminer par conductivité électrique thermostimulée (CETS) des niveaux pièges dans des monocristaux de dioxyde d'étain situés à 0,22 eV ; 0,44 eV ; 0,47 eV ; 0,56 eV et 0,70 eV.

MAIER et al. [MAI88] proposent à leur tour un schéma de bandes possible de l'oxyde (Figure I.12), en positionnant les différents niveaux d'énergie obtenus en conductivité et en leur associant les défauts qui en seraient responsables (lacunes d'oxygène ionisées une ou deux fois, oxygène).

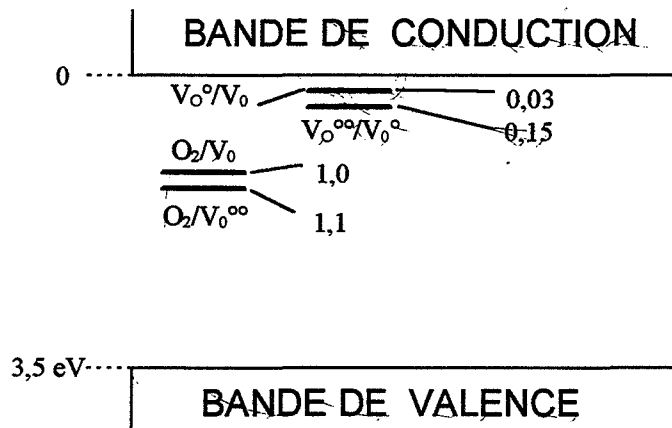


Figure I.12. Schéma de bandes possible du dioxyde d'étain polycristallin d'après [MAI88].

Les lacunes d'oxygène se comportent comme des pièges à électrons proches de la bande de conduction, c'est-à-dire comme des niveaux donneurs peu profonds [CRA74a], [EGD86], [MAI88]. Le niveau le moins profond sous la BC (35 ± 5 meV) est le premier état ionisé de la lacune d'oxygène (état d'ionisation V_o / V_o^o) ; le plus profond (150 ± 10 meV) est le second état ionisé de ces mêmes lacunes (V_o^o / V_o^{oo}) [SAM73], [GOP89], [TAV95]. Si le premier état correspond à un centre compensé (dépeuplé), ce niveau n'est pas observé et les porteurs seront excités thermiquement depuis le second plus profond état ionisé. Les étains interstitiels se comportent également comme des niveaux donneurs dans SnO_2 [KOH62], [CRA76].

SASSOULAS [SAS94] a observé dans des films de SnO_2 trois pics de thermoluminescence situés à 113 K, 133 K et 193 K et qu'il a associé à des niveaux pièges localisés à 0,18 eV, 0,30 eV et 0,35 eV de la bande de conduction. Il les a attribué respectivement aux lacunes d'oxygène ionisées une fois, deux fois, et aux groupements hydroxyles.

1.8.2.3 Dégénérescence de SnO_2

Un semi-conducteur de type n est dit dégénéré lorsque son niveau de FERMİ E_F (ou potentiel chimique) est situé dans la bande de conduction ou très près de celle-ci. A température ambiante, ISLAM et al. [ISL85] considèrent leurs échantillons de SnO_2 dégénérés. Ainsi, E_F tend à se rapprocher du bas de la bande de conduction lorsque la concentration de porteurs diminue.

1.8.2.4 Correspondance avec des pics de phénomènes thermostimulés

HOUSTON et al. [HOU65] ont mis en évidence lors de mesures de conductivité électrique thermostimulée (CETS) sur des monocristaux de SnO_2 trois principaux pics de CETS à 153 K ; 253 K et 333 K (Figure I.13), de profondeurs de pièges respectives 0,23 eV ; 0,55 eV et 0,74 eV. Le pic haute température (0,74 eV) est associé aux électrons piégés dans la fraction de centres donneurs responsables de la conductivité d'obscurité.

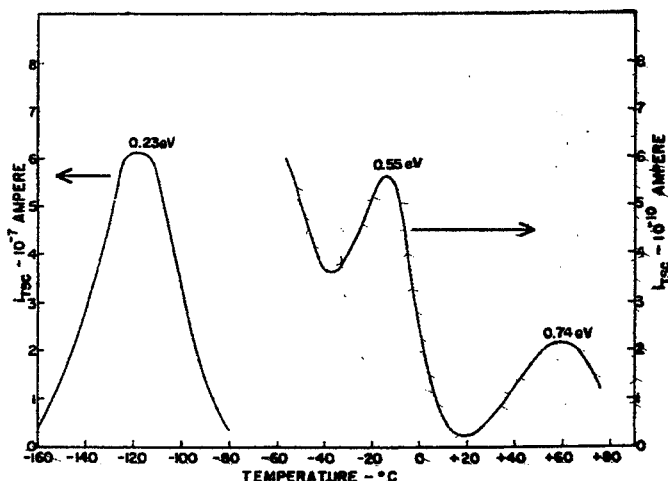


Figure I.13. Courbes de conductivité électrique thermostimulée (CETS) de monocristaux de SnO_2 [HOU65].

La courbe de thermoluminescence de SnO_2 non dopé présente deux principaux pics notés (A) et (B) (Figure I.14) [CRA75a]. Le pic (A) est situé à environ 140 K, tandis que le pic (B) apparaît entre 210 et 238 K. Les énergies d'activation associées sont estimées respectivement à 0,19 eV et 0,40 eV.

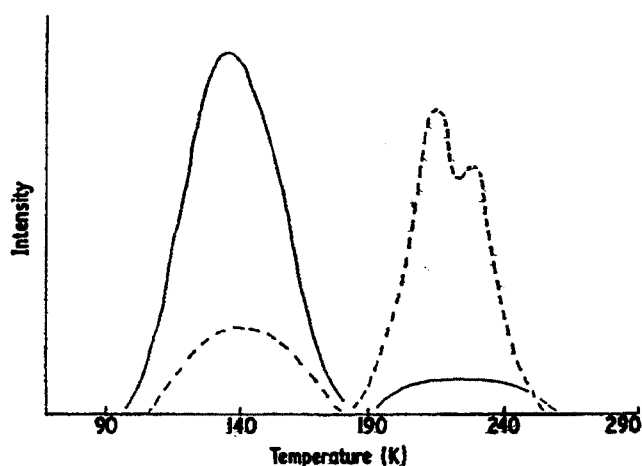


Figure I.14. Spectres de TL de SnO_2 non dopé recuit à 1675 K dans l'alumine (trait plein) et à 1525 K dans la silice (pointillés). Pics à environ 140 K (0,19 eV) et 210 K (0,40 eV) [CRA75a].

FILLARD et al. [FIL70] ont observé également une faible émission à environ 120 K (Figure I.15) associée au vidage d'un piège à 0,22 eV, et qui est supposée correspondre à un centre de recombinaison très profond ($E \cong 2$ eV).

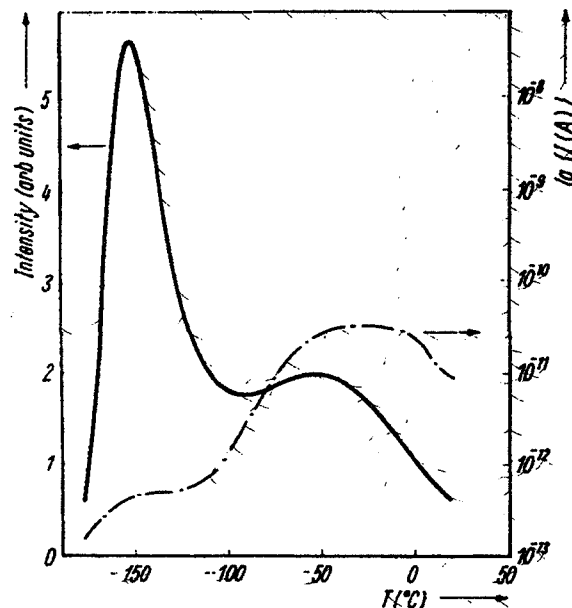


Figure I.15. Spectres de thermoluminescence et de conductivité électrique thermostimulée (TL et CTS) du dioxyde d'étain. Pic de TL à 120 K [FIL70].

Le pic de conductivité électrique thermostimulée (CETS) observé vers 300 K est attribué à un piège situé à 0,47 eV au dessous de la bande de conduction [FIL72]. A partir des données de ce pic, FILLARD et al. ont calculé une constante de temps du déclin de luminescence. Sa valeur ($\tau = 2,4$ s) est similaire à celle déjà obtenue en phosphorescence ($\tau = 2,25$ s).

1.8.2.5 Action de l'atmosphère et de la température

DI NOLA et al. [DIN93] ont mis en évidence par résonance paramagnétique électronique (RPE) le fait que le vide et de hautes températures conduisent à l'apparition de lacunes d'oxygène une fois ionisées. Ils proposent que les lacunes d'oxygène neutres sont produites par interaction avec l'eau, l'hydrogène H_2 , et le monoxyde de carbone CO humide (de 373 à 573 K), et par interaction avec l'argon au delà de 673 K.

GÖPEL et al. [GOP89] proposent aussi l'établissement d'un équilibre des défauts de volume à haute température entre les lacunes d'oxygène doublement ionisées et les électrons de conduction. Cependant, à basse température, l'équilibre électronique est partiel et limité aux couches superficielles.

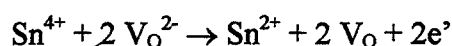
Enfin, l'énergie d'incorporation de l'oxygène est supposée plus petite que la largeur du gap (3,5 eV) [MAI88].

KOHNKE [KOH62] propose que les groupements O-H peuvent jouer le rôle de centres donneurs dans le dioxyde d'étain.

D'autre part, des mesures d'effet Hall sur des échantillons recuits sous hydrogène ont montré l'introduction d'un niveau à $(50 \pm 5 \text{ meV})$. L'hydrogène diffuse donc en volume pour former un nouveau niveau donneur [SAM73].

1.8.2.6 Surface (110) et continuité surface-volume des lacunes d'oxygène

DE FRESART et al. [DEF82] se sont intéressés à la face (110) de SnO_2 . Ils ont noté que le dioxyde d'étain était déjà réduit avant tout traitement, et ont montré l'existence de l'ion Sn^{2+} lors de la reconstruction de la face stable (110) de SnO_2 . En effet, puisque la valence trois n'a jamais été observée pour l'étain, les auteurs supposent que des rangées d'oxygène doivent disparaître par paire de manière à laisser des ions Sn^{2+} à la surface. Des électrons excités depuis des lacunes d'oxygène peuvent ainsi être capturés au voisinage d'ions Sn^{4+} , qui deviennent des ions divalents Sn^{2+} selon :



Des mesures de conductivité de surface sur la face (110) de SnO_2 permettent à ERICKSON et al. [ERI87] de déterminer des niveaux d'énergie des états donneurs situés à 25-50 meV sous la bande de conduction. Ces valeurs sont en accord avec les valeurs de conductivité de volume qui associent ces états à des lacunes d'oxygène. Leur charge nette positive modifie le potentiel de surface de manière à courber les bandes vers le bas.

Selon MUNNIX et al. [MUN87], aucune configuration lacunaire de la surface (110) de SnO_2 ne peut donner d'états d'énergie dans la bande interdite du dioxyde d'étain, contrairement à la surface (110) de TiO_2 (qui possède également la structure rutile).

Dans SnO_2 , le rapport O/Sn a tendance à diminuer lors de l'augmentation de la température de recuit de leurs échantillons. Ceci serait dû à l'augmentation de la concentration de défauts de surface consécutivement à la désorption d'oxygène [ERI87].

1.8.3 Défauts extrinsèques - Impuretés

On appelle dopant une espèce chimique étrangère au réseau et introduite volontairement dans le matériau afin d'en modifier et contrôler les propriétés. Le terme d'impureté concerne également une espèce chimique étrangère au réseau normal, mais dont l'introduction est fortuite. Il y a toutefois souvent confusion entre ces deux notions et on utilisera indifféremment les deux termes.

Les impuretés du réseau de SnO₂ vont pouvoir agir de deux manières sur les propriétés de l'oxyde : soit directement par exemple en se comportant comme un piège ou un centre luminescent, ou bien de façon indirecte en agissant sur les défauts natifs. Les deux cas sont reportés dans la littérature et permettent par recoupement d'identifier les défauts ponctuels du dioxyde d'étain.

1.8.3.1 Action des impuretés sur les défauts intrinsèques

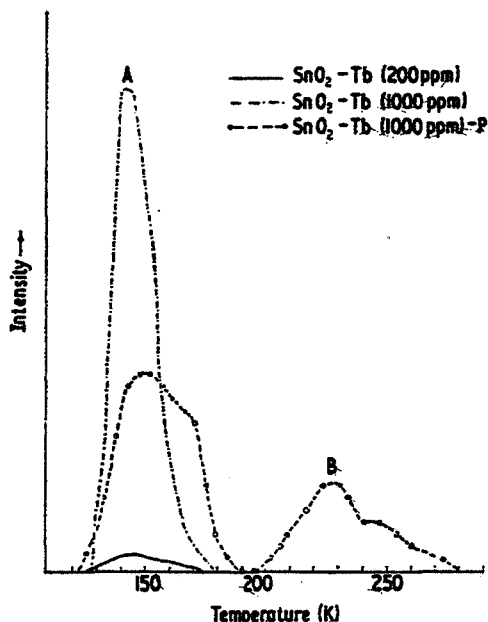
La concentration de lacunes d'oxygène va être contrôlée par la concentration d'impuretés [A[•]] agissant comme des accepteurs selon : $a [A^{a\bullet}] = 2 [V_{O^{\bullet\bullet}}]$. A l'inverse, un faible ajout de dopant donneur D[•] augmente la concentration en électrons de conduction, mais ne modifie pas la concentration de lacunes d'oxygène, défauts majoritaires : $[e^{\bullet}] = d [D^{d\bullet}]$. [MAI88], [GOP89]

Dans SnO₂ dopé au zinc, la présence de lacunes d'oxygène est ainsi attribuée à un phénomène de compensation de charge [MAT68].

C'est le cas également lors d'un dopage au terbium Tb³⁺ où la compensation de la charge de la terre rare a lieu selon : $2 Tb^{3+} + [O^{2-}] = 2 Sn^{4+}$ [CRA74a]. De ce fait, le pic de TL (A) de SnO₂:Tb attribué aux lacunes d'oxygène est présent et son intensité augmente avec la concentration en terbium introduite (Figure I.16) [CRA75b].

Lors d'un ajout de phosphore, il n'y a pas création de nouvelles lacunes d'oxygène : la compensation a lieu entre les dopants selon : $Tb^{3+} + P^{5+} = 2 Sn^{4+}$. Les lacunes d'étain qui agissent en centres luminescents ne sont pas affectées par le terbium, mais elles sont comblées en partie par le phosphore. Ce dernier est également responsable de l'apparition du pic (B) de TL attribué aux ions étain interstitiels [CRA75b].

Enfin, le spectre de TL de SnO₂-Tb-Li et SnO₂-Tb-H est caractérisé par le seul pic (A), indiquant que ces dopants n'ont pas d'effet sur la TL de SnO₂.



**Figure I.16. Thermogrammes de SnO₂-Tb, et SnO₂-Tb,P.
Pic (A) à 140 K et (B) à 230 K [CRA75b].**

Le thermogramme de SnO₂:Eu³⁺ présente les deux pics observés dans le cas intrinsèque et attribués aux lacunes d'oxygène (pic (A) à 136 K) et aux ions étain interstitiels (pic (B) à 238 K) (Figure I.17, courbe en trait plein) [CRA76]. L'énergie de ce dernier pic (B) est estimée à 0,30 eV - 0,47 eV environ. Son intensité augmente avec l'ajout d'euprium dans la matrice.

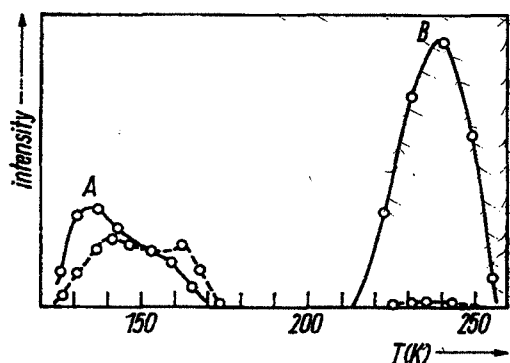


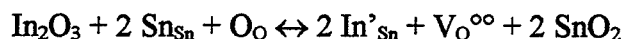
Figure I.17. Thermogrammes de TL de SnO₂:Eu (trait plein) et SnO₂:Eu,Li (pointillés). Pics (A) à 136 K et (B) à 238 K [CRA76].

Comme dans le cas du terbium, un phénomène de compensation prend place lors de l'introduction de la terre rare, qui résulte en la création de pièges (selon : $2 \text{Eu}^{3+} + [\text{O}^{2-}] = 2 \text{Sn}^{4+}$ et/ou $4 \text{Eu}^{3+} + i(\text{Sn}^{4+}) = 4 \text{Sn}^{4+}$) plutôt que de centre luminescents. L'émission intrinsèque n'est ainsi pas affectée par l'introduction d'euprium.

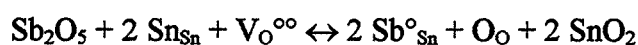
On notera qu'il n'est pas fait allusion à la valence deux de l'euprium, dont l'existence a déjà été observée dans des matrices le sulfate de calcium.

Le pic (B) attribué aux ions étain interstitiels est supprimé lors de l'introduction de lithium dans SnO₂:Eu, indiquant que la compensation de charge a lieu préférentiellement par les ions Li⁺ interstitiels plutôt que par les Sn⁴⁺ interstitiels [CRA75a].

D'après MAIER et al. [MAI88], l'indium trivalent va occuper dans SnO₂ un site étain et agir comme un défaut accepteur, augmentant ainsi les lacunes d'oxygène doublement ionisées V_O^{oo} et diminuant la concentration en électrons [e⁻] en même temps que la conductivité σ, d'après :



Le rayon ionique de l'indium (80 pm) est en effet très proche de celui de l'étain tétravalent (70 pm). L'antimoine Sb est quant à lui supposé occuper les sites Sn⁴⁺ à l'état Sb⁵⁺ (niveaux donneurs localisés à 35 meV sous le bord de la bande de conduction).



1.8.3.2 Action des impuretés seules

Lors de la synthèse du dioxyde d'étain par décomposition de SnCl₄, des ions chlore Cl⁻ peuvent rester piégés dans la matrice de SnO₂. Dans ce cas, KOJIMA et al. [KOJ88] proposent la création de niveaux donneurs liés à ces anions.

D'autre part, ces centres donneurs sont partiellement compensés par des ions aluminium Al³⁺ (issus des céramiques présentes dans le four) en site substitutionnel qui peuvent se comporter comme des centres accepteurs [NAG65]. Ces derniers vont alors créer une couche hautement résistive attribuée à la compensation de la surface de SnO₂ par l'aluminium.

Les ions silicium Si⁴⁺ issus des céramiques du four (silice) peuvent agir de la même manière, en se plaçant en site interstitiel. CRABTREE [CRA75a] a ainsi supposé que ces ions pouvaient être responsables de la présence du pic (B) de TL à 210 K de SnO₂ « non dopé », du fait de la prédominance de cette impureté après un recuit de SnO₂ non-dopé dans un support de silice (Figure I.14).

L'antimoine Sb présente un niveau situé à 35 meV sous la BC de l'oxyde d'étain dopé [SAM73]. La conductivité de SnO₂, contrôlée par ce dopant, devient indépendante de la pression de la pression partielle d'oxygène à basse température et pour les hautes pressions. Suite à une étude de films fortement dopés, DE FRESART et al. [DEF82] évoquent la possibilité de la création d'une bande

d'impuretés (par interaction des niveaux donneurs) qui approche ou chevauche la bande de conduction, quand la concentration en antimoine devient très importante.

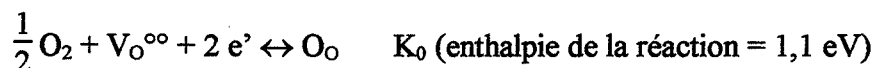
Enfin, le lithium ne produit pas de variation notable de la conductivité de films de SnO₂, du fait qu'il ne se place pas en position substitutionnelle dans le réseau. Cependant, SBERVEGLIERI [SBE93] explique la grande sensibilité de SnO₂:Li à l'oxygène par le rôle du lithium en tant que catalyseur pour l'ionosorption de l'oxygène.

1.9 Lois de pression

MAIER et al. [MAI88] a exprimé la concentration en électrons libres dans le dioxyde d'étain en fonction de la pression partielle d'oxygène, par l'écriture des équilibres quasi-chimiques entre les défauts. Ces équilibres concernent d'une part les équilibres d'ionisation des lacunes d'oxygène :



ainsi que l'équilibre entre la phase solide et la phase gazeuse :



De la relation de neutralité électrique dans le cristal, il obtient la loi régissant la densité d'électrons libres (et par extension la conductivité électronique) en fonction de la pression partielle d'oxygène, que l'on appelle loi de pression. Il détermine ainsi les expressions :

- pour l'oxyde non dopé :

$$[e^-] = 2 [V_O^{\circ\circ}] = 2^{1/3} K_0^{-1/3} p^{-1/6}$$

- pour un dopage accepteur : $a [A^{a+}] = 2 [V_O^{\circ\circ}]$:

$$[e^-] = \left(\frac{2}{a}\right)^{1/2} [A^{a+}]^{-1/2} K_0^{-1/2} p^{-1/4}$$

- enfin, dans le cas d'un dopage compensé donneur :

$$[e^-] = d [D^{d+}] K_0^0 p^0$$

L'ajout de dopant permet donc le contrôle de la conductivité lors de variations de la pression.

DUTRAIVE [DUT96] a beaucoup étudié le comportement électrique du dioxyde d'étain polycristallin non dopé par mesure de conductivité sous gaz, dans le but de mieux comprendre les mécanismes de détection des capteurs de gaz à base de SnO₂. En particulier, l'auteur s'est intéressé à l'influence du

mode d'élaboration des échantillons (recuit, texture, géométrie) sur la conductivité électrique de l'oxyde.

Des lois de pression ont été mises en œuvre sous oxygène seul, sous oxygène et vapeur d'eau, mais aussi sous d'autres gaz (méthane, dioxyde de carbone). Elles ont été étudiées par mesure de conductivité électrique et par thermogravimétrie.

Les principaux résultats sont les suivants :

En dessous de 875 K, les variations de conductivité électrique et de masse sont peu cohérentes entre les échantillons recuits à 875 K et 1475 K. **La conductance de l'échantillon recuit à 875 K semble indépendante de la pression partielle de vapeur d'eau.**

A 875 K, les échantillons recuits à 875 K ou 1475 K présentent le même comportement électrique sous oxygène. **La pente de la conductance en fonction de la pression partielle d'oxygène en isotherme à 875 K est de $-1/6$ et $-1/4$, en l'absence et en présence de vapeur d'eau respectivement.**

Les valeurs de pente ne dépendent pas de la géométrie de l'échantillon (de type sandwich ou coplanaire). Elles ne présentent pas d'écarts significatifs d'un échantillon à un autre, sous oxygène seul ou additionné de vapeur d'eau (coefficients de corrélation linéaire de 0,99 en moyenne). Par contre, une dispersion importante des valeurs est observée dans le cas de lois de pression partielle de vapeur d'eau, à pression d'oxygène fixée.

A 875 K, les variations de masse en fonction de la pression d'oxygène sont semblables (au signe près) à celles observées pour la conductance. Sous vapeur d'eau, les échantillons recuits à 875 K et 1475 K ne présentent pas le même comportement, mais semblent indiquer une dépendance de la masse en fonction de p_{H_2O} .

Deux modélisations ont été mises en place pour expliquer le comportement en isotherme de la conductivité et de la variation de masse d'échantillons recuits à 875 K et 1475 K en fonction de la pression d'oxygène, additionnée ou non de vapeur d'eau. Ces modélisations s'appuient sur les équilibres quasi-chimiques et les hypothèses de BROUWER. La première fait intervenir les défauts intrinsèques de SnO_2 , tandis que la seconde est basée sur l'implication des défauts de surface.

Les tentatives d'ajustement de ces modèles avec les résultats expérimentaux sont menées en exprimant la conductivité électrique par une combinaison linéaire de deux concentrations de défauts. Typiquement, ce sont les électrons et les lacunes d'oxygènes ionisées qui sont prises en compte.

Dans le cas du modèle de volume, il apparaît que la conductance G est exprimée au mieux par les concentrations des électrons et lacunes simplement ionisées selon :

$$G = \mu_e (e^{\bullet}) + \mu_v (V_O^{\circ})$$

Sous oxygène seul, et additionné de vapeur d'eau, les cas de BROUWER considérés sont respectivement : $2 (V_O^{\circ}) = (e^{\bullet})$ et $(OH_O^{\circ}) = (e^{\bullet})$.

Les ajustements sur la conductance sont bons pour les deux types de recuit, même s'ils sont toutefois meilleurs pour l'échantillon traité à 875 K qu'à 1475 K. **En ce qui concerne les variations de la masse, le modèle ne semble pas adapté à décrire le comportement de l'échantillon recuit à 1475 K.**

Ces limitations ont conduit DUTRAIVE à développer un modèle prenant en compte les espèces de surface, dont la nature et la quantité diffèrent selon le recuit. Des sites d'adsorption possibles des espèces oxygénées et hydroxylées sont ainsi introduits dans les équilibres quasi-chimiques. Dans le cadre de ce modèle, la conductance est cette fois proportionnelle à la seule concentration en électrons. Les cas de BROUWER pris en compte sont les suivants :

sous oxygène seul : $(e^{\bullet}) = 2 (V_O^{\circ})$, et sous oxygène plus vapeur d'eau : $(OH - s) = 2 (V_O^{\circ})$.

A l'inverse du modèle de volume, les ajustements de la variation de masse avec ce modèle sont bons dans le cas de l'échantillon recuit à 1475 K, et mauvais pour le recuit à 875 K.

Pour tenter d'expliquer cette différence de comportement entre les échantillons recuits à 875 K et 1475 K, l'auteur propose le rôle des groupements OH qui désorbent à 775 K et/ou 925 K. Il suggère également de trouver des explications par la mise en œuvre d'un modèle « mixte » qui tiendrait compte à la fois des défauts intrinsèques et de surface.

1.10 Propriétés chimiques

Le dioxyde d'étain SnO_2 possède une masse molaire de 150,70 g / mol. Il est insoluble dans l'eau.

Les vapeurs adsorbées recouvrent la surface de l'oxyde d'une couche monomoléculaire. C'est à l'état de surface qu'est due l'activité catalytique.

1.11 Dispositifs de détection de gaz à base de dioxyde d'étain

Les capteurs de gaz à base d'oxyde métallique semi-conducteur trouvent à l'heure actuelle de nombreuses applications dans la détection des gaz toxiques et/ou inflammables en milieu domestique (pour la détection du méthane ou du monoxyde de carbone) et industriel (solvants organiques).

Parmi ceux-ci, le dioxyde d'étain SnO_2 est un des matériaux les plus utilisés dans ce type d'application, pour ses performances en détection.

Le principe de fonctionnement est basé sur une variation de la conductivité électrique du capteur lorsqu'un gaz est adsorbé à sa surface.

Comme tout capteur, le dioxyde d'étain est caractérisé par trois propriétés essentielles : sa sensibilité (qui définit sa facilité à détecter de faibles teneurs de gaz), sa sélectivité (qui permet d'obtenir une réponse en fonction d'un gaz et non d'un autre) et enfin sa stabilité (qui détermine la fiabilité de la réponse en fonction du temps mais aussi en fonction d'agents d'agression). Cette dernière est essentielle car elle va définir la durée de vie du capteur. Un compromis entre ces caractéristiques doit être trouvé selon l'application auquel on prédestine le capteur.

En ce qui concerne la sensibilité, on sait à l'heure actuelle obtenir des capteurs à base de SnO_2 présentant une réponse (dans notre cas une variation de conductivité électrique) importante pour de faibles teneurs de gaz à détecter. La microstructure du matériau va beaucoup influencer sur ce paramètre, et en particulier la taille des cristallites.

La sélectivité pose beaucoup plus de problèmes, car il est difficile au niveau de la surface de l'oxyde de provoquer une réponse spécifique à un gaz donné. L'oxyde seul ne présente effectivement que peu de sélectivité aux molécules gazeuses adsorbées. Il est souvent nécessaire d'adopter des filtres plus ou moins sophistiqués qui vont permettre une sélectivité partielle aux gaz arrivant sur le capteur. On peut avoir recours à des catalyseurs (comme le palladium) pour favoriser une réaction physico-chimique de surface, ou des filtres physiques comme des frittés à base de zéolithe.

La stabilité du matériau est également très problématique. En effet, la grande réactivité des oxydes métalliques tels que SnO_2 va induire des modifications de ses caractéristiques microstructurales et électriques consécutivement à la chimisorption d'espèces présentes dans l'environnement du capteur. En particulier, la vapeur d'eau est connue pour être un élément perturbateur des propriétés de détection du dioxyde d'étain [HEI85]. Sa réponse est altérée et la durée de vie du capteur s'en trouve

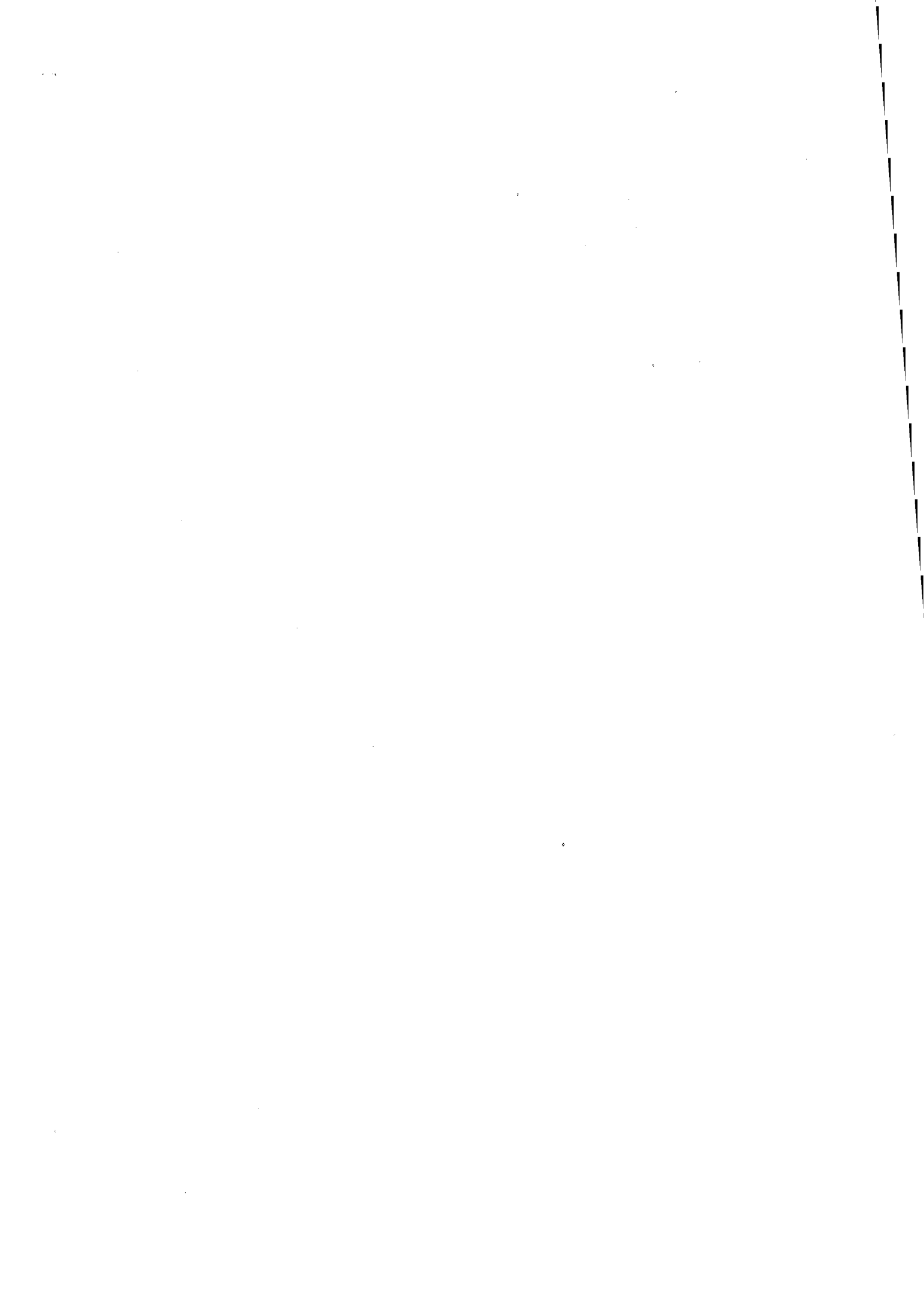
alors relativement réduite. Les défauts ponctuels sont souvent à l'origine de cette forte réactivité de l'oxyde avec la phase gazeuse.

Enfin, un paramètre important en détection réside dans le temps de réponse du capteur à une brusque variation du mesurande. Ce temps, lié à la cinétique des phénomènes physico-chimiques, est surtout dépendant des conditions d'utilisation du capteur et en particulier de la température.

2. Conclusion et objectifs

Les principales caractéristiques de détection des capteurs de gaz à base de SnO_2 (sensibilité, sélectivité, stabilité) sont très liées à la microstructure du matériau (taille des grains, surface spécifique, porosité), et aux défauts ponctuels. Une caractérisation morphologique, microstructurale des échantillons s'avère donc indispensable. L'étude des défauts ponctuels par mise en œuvre de techniques électriques et/ou optiques représente également une approche adaptée au problème. La corrélation des résultats issus de l'application de ces différentes techniques de caractérisation doivent nous permettre de mieux comprendre l'influence des défauts dans les mécanismes de conduction électrique du dioxyde d'étain.

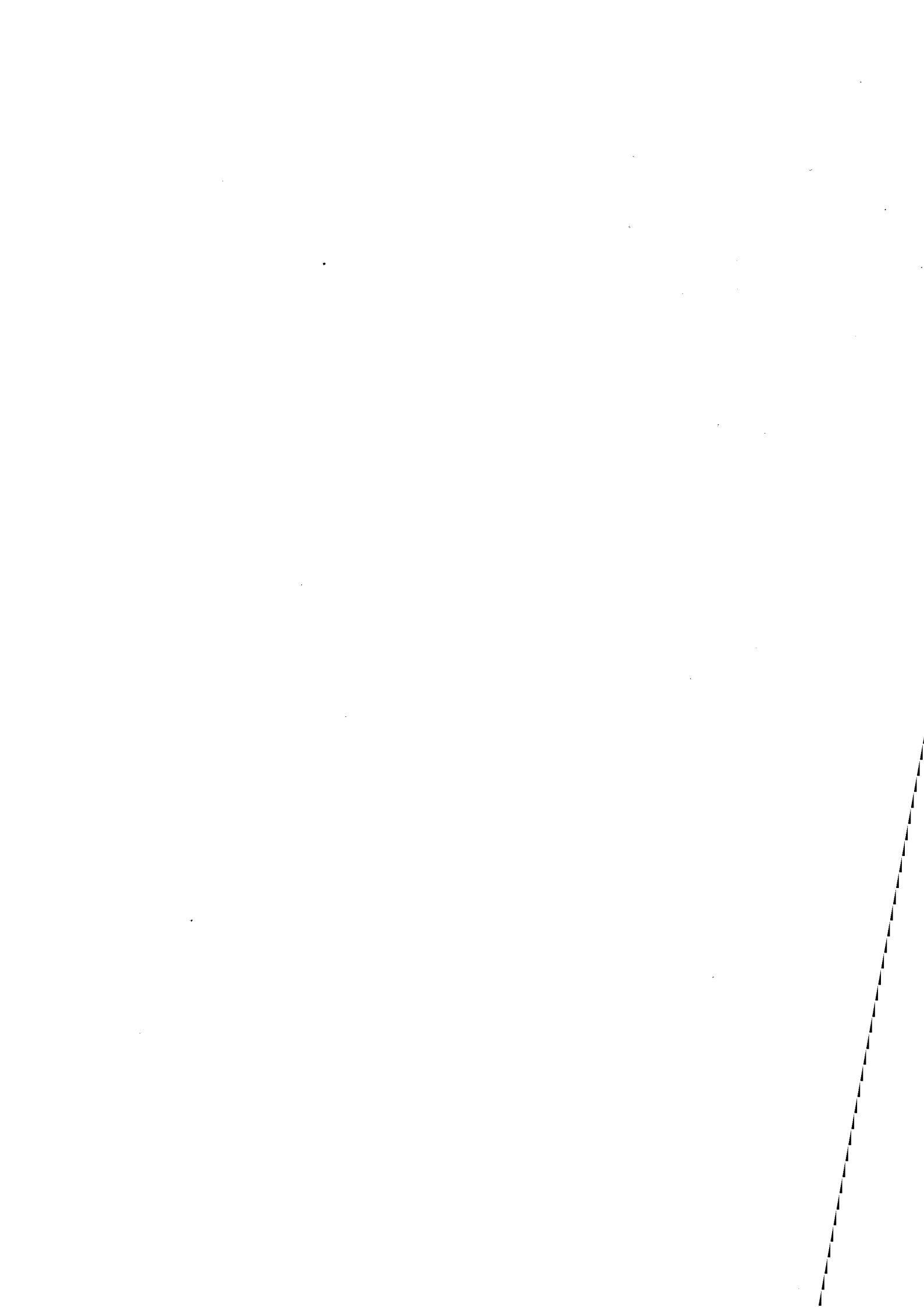
La mise en place des méthodes de caractérisation des poudres fait l'objet du second chapitre. Le troisième chapitre est consacré entièrement à la thermoluminescence, technique de choix pour l'étude des défauts ponctuels, alors que les méthodes basées sur les mesures électriques sont exposées dans le quatrième chapitre. En l'occurrence, nous allons poursuivre l'étude des lois de pression entreprise par DUTRAIVE en considérant cette fois l'influence du dopage sur la conductivité électrique. Cette étude s'inscrit ainsi dans la suite logique des travaux de cet auteur. De même, nous allons mettre en place une modélisation afin de tenter d'expliquer les mécanismes observés. Ceci est discuté amplement dans le cinquième chapitre.



CHAPITRE II

-

Caractérisation et choix du matériau



Introduction

Dans ce chapitre, nous mettons en œuvre un certain nombre de techniques expérimentales afin de caractériser du point de vue morphologique, microstructural les poudres de dioxyde d'étain que nous choisissons d'étudier. Elles vont nous apporter des informations à l'échelle du grain. Nous étudions aussi les échantillons du point de vue spectroscopique, ce qui va nous permettre de nous placer à l'échelle électronique, celle des défauts ponctuels. Enfin, il nous faut considérer le comportement physico-chimique de SnO_2 vis-à-vis de l'environnement gazeux. Ceci est abordé par la technique de thermodésorption programmée.

1. Choix et préparation des échantillons

Au cours de notre étude, nous avons utilisé des précurseurs pulvérulents commerciaux de diverses origines. Parmi ceux-ci, nous avons surtout utilisé un dioxyde d'étain très pur (99,9999 %) fabriqué par ACRÛS CHIMICA N.V. Cette poudre, conditionnée sous azote, a été utilisée comme matrice d'accueil pour les produits dopés. Une poudre beaucoup moins pure (PROLABO, 97 % de pureté) a également été utilisée.

Afin de mener à bien l'étude par thermoluminescence, les échantillons pulvérulents sont simplement déposés sur des petites coupelles en aluminium, et ne nécessitent par conséquent pas de mise en forme particulière.

Par contre, nous devons mettre en forme les échantillons de SnO_2 afin de réaliser les mesures de conductivité électrique. Pour cela, il nous faut prendre des contacts sur les échantillons, qui doivent donc posséder une géométrie particulière et une tenue mécanique suffisante. Le détail de leur mise en forme est décrit ci-après.

1.1 Mise en forme des poudres

Une masse de l'ordre de 700 mg de poudre brute est comprimée sous 200 MPa grâce à une presse hydraulique uniaxiale. Avec la matrice utilisée, nous obtenons des pastilles de 10 mm de diamètre pour 1 mm d'épaisseur environ. Dans le cas d'un dopage, la poudre est préalablement imprégnée d'une solution du sel de l'impureté puis étuvée avant pressage.

Les pastilles sont ensuite recuites à 1175 K sous air pendant 2 heures. Ce protocole est choisi afin de trouver un compromis entre tenue mécanique et surface spécifique suffisantes. La montée en

température est progressive, à partir de la température l'ambiante. L'atmosphère de recuit est apparentée dans ce cas à un traitement oxydant tendant à réduire la sous-stœchiométrie en oxygène de SnO_2 .

Des contacts électriques sont réalisés sur les pastilles de dioxyde d'étain indifféremment par deux méthodes de dépôt métallique : la technique de pulvérisation (« sputtering ») ou la technique d'évaporation. Elles sont mises en œuvre au moyen d'un évaporateur BALZERS MED 010.

- **Dépôt métallique par pulvérisation (sputtering)**

Un groupe de pompage réalise un vide secondaire à l'intérieur d'un cylindre de verre fermé par un couvercle étanche (Figure II.1). Ce dernier contient la cible du métal à déposer (l'or dans notre cas). Une différence de potentiel est appliquée entre cette cible (constituant la cathode) et un porte-échantillons métallique faisant office d'anode. On introduit de l'argon dans l'enceinte dont les atomes s'ionisent sous l'effet du champ électrique, et vont percuter la cible. Des atomes d'or de la cible sont alors « pulvérisés » sur les échantillons.

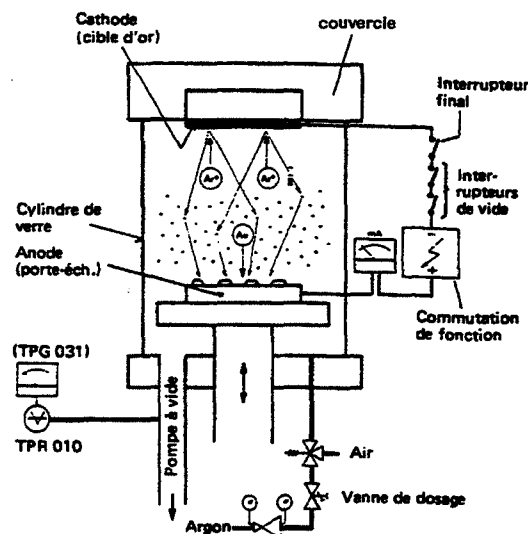


Figure II.1. Schéma de principe de l'évaporateur BALZERS MED 010 en mode pulvérisation.

La distance cible-échantillons, la différence de potentiel, la pression d'argon sont ajustées pour réaliser un dépôt d'or homogène d'une épaisseur de 400 nm environ.

- **Dépôt métallique par évaporation**

Le principe de la technique d'évaporation est très proche de celle de la pulvérisation. La cible est remplacée par un filament chauffé. Quatre cm de fil d'or suspendus aux spires du filament vont s'évaporer sous vide et se déposer sur les échantillons pour constituer une couche de 400 nm

d'épaisseur également. Les deux techniques permettent d'obtenir des dépôts de qualité similaire. Le dépôt métallique est effectué d'un seul côté des pastilles (Figure II.2).

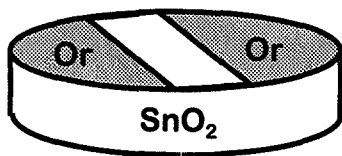


Figure II.2. Pastille de SnO₂ mise en forme pour la mise en œuvre de mesures de conductivité électrique.

Cette géométrie des contacts permet à l'échantillon de présenter aux gaz une surface plus importante que dans le cas d'un dépôt sur chaque face. Cependant, les lignes de champs sont complexes dans cette géométrie. Il n'est donc pas simple de remonter à la valeur vraie de conductivité par mesure de conductance. Pour que la comparaison des résultats entre eux soit possible, il est nécessaire de maintenir une distance inter-électrodes constante pour tous les échantillons.

Après le dépôt des contacts, les échantillons sont recuits à 925 K durant 30 min. afin de fixer la couche métallique.

1.2 Dopage

1.2.1 Description de la technique de dopage par imprégnation

Le détail de cette technique est donné à l'annexe I. Son principe est le suivant : une masse donnée de poudre d'oxyde est imprégnée par un volume d'une solution titrée du sel contenant le cation dopant. L'échantillon subit ensuite un traitement thermique qui a pour effet d'éliminer l'anion (par évaporation) et de faire diffuser le cation dans le volume du grain.

1.2.2 Choix des dopants

Le dopant est choisi en fonction de plusieurs critères :

- le *rayon ionique* ainsi que l'*électronégativité* du cation doivent être proches de ceux de l'étain IV.
- l'anion ne doit pas être trop difficile à éliminer par le traitement thermique, ni trop marquer la matrice d'accueil par son passage (exemple des chlorures...). La nature de l'anion est souvent organique (acétate, nitrate) de manière à ce qu'il se décompose facilement lors du chauffage.
- le dopant doit se présenter si possible sous forme d'un sel *soluble* dans l'eau ou dans un autre solvant organique.
- la manipulation du sel doit être réalisée avec le maximum de précautions dans le cas où il présente un degré de toxicité.

Puisque l'étain de SnO_2 est tétravalent, il est intéressant d'introduire des impuretés de valence inférieure et supérieure à 4. Nous avons donc opté pour un dopage par des éléments trivalent ou pentavalent. Parmi les dopants possibles, nous avons retenu l'aluminium (Al^{3+}) et le niobium (Nb^{5+}). Le Tableau II.1 présente leurs principales propriétés électroniques.

<i>Elément</i>	^{50}Sn	^{13}Al	^{41}Nb
<i>Degré d'oxydation</i>	+ 4	+ 3	+ 5
<i>Rayon ionique de Pauling (nm)</i>	0,071	0,050	0,070
<i>Electronégativité de Pauling</i>	1,96	1,5	1,6

Tableau II.1. Propriétés de quelques candidats potentiels au dopage du dioxyde d'étain.

1.2.3 Dopage à l'aluminium

L'aluminium possède un rayon ionique inférieur à celui de l'étain. De ce fait, Al est susceptible d'occuper une position substitutionnelle et/ou interstitielle dans le réseau de SnO_2 . Ce cation est introduit dans la matrice de l'oxyde par mise en solution dans l'eau de sels de nitrate d'aluminium $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ (du fabricant SIGMA CHEMICAL CO, de pureté 98,3 %). Nous avons préparé des solutions nous permettant de doper les échantillons jusqu'à 10000 ppm atomiques (1 %) d'aluminium. Afin de se prémunir d'une possible influence de l'anion, nous avons décidé de maintenir sa teneur identique dans tous les échantillons lors de l'imprégnation, faute de pouvoir l'éliminer lors du recuit à 1175 K. Une concentration en nitrate de 30000 ppm est donc fixée dans toutes les solutions de dopage.

1.2.4 Dopage au niobium

Parmi les dopants pentavalents possibles, nous avons retenu le niobium. Son rayon ionique et son électronégativité sont proches de ceux de l'étain. C'est lui qui présente le meilleur compromis par rapport à d'autres cations pentavalents. L'éthoxyde de niobium de formule $\text{Nb}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_5$ (distribué par FLUKA) est le composé organique par lequel le dopant est introduit dans SnO_2 . Ce composé est cependant facilement hydrolysable à l'air libre, et ses vapeurs présentent un léger degré de toxicité. De ce fait, sa manipulation est effectuée en boîte à gants. Sa masse molaire importante ($318,21 \text{ g.mol}^{-1}$) ne nous permet pas de dépasser une concentration de 200 ppm dans SnO_2 . L'éthoxyde est donc employé sans dilution.

2. Caractérisation morphologique, microstructurale de la poudre de SnO₂

2.1 Caractérisation morphologique

2.1.1 Microscopie optique

La mise en œuvre de la microscopie nous permet d'obtenir des informations sur la forme des grains et la dimension moyenne des cristallites. Etant donné la granulométrie des poudres, une analyse par microscopie optique est *a priori* suffisante. Par ailleurs, un nombre important d'images de SnO₂ polycristallin a été obtenu par microscopie électronique dans un précédent travail [DUT95].

Nous déposons quelques milligrammes de poudre de SnO₂ sur une plaque métallique de couleur noire que nous disposons sous l'objectif du microscope (ZEISS AXIOSCOP). La couleur sombre permet d'obtenir un fort contraste avec la blancheur des grains. Le microscope forme l'image sur un capteur CCD (*couple charged device*) qui est transmise à un ordinateur. Les photos ci-après sont représentatives de poudres commerciales de dioxyde d'étain ACRÔS (Figure II.3) et PROLABO non recuites (Figure II.4).

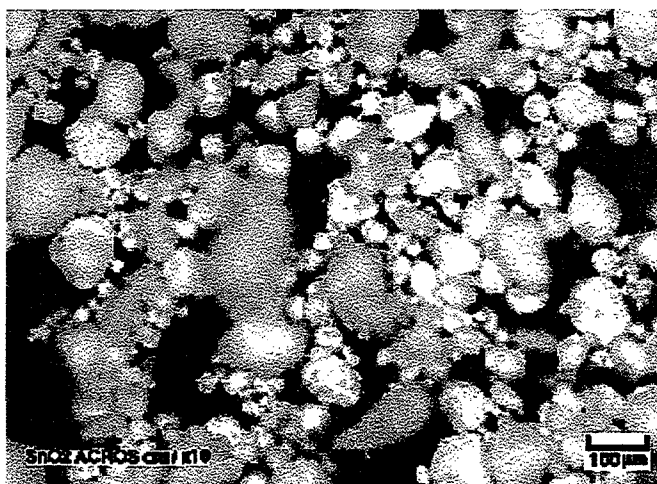


Figure II.3. Photographie de poudre de SnO₂ ACRÔS brute obtenue par microscopie optique.

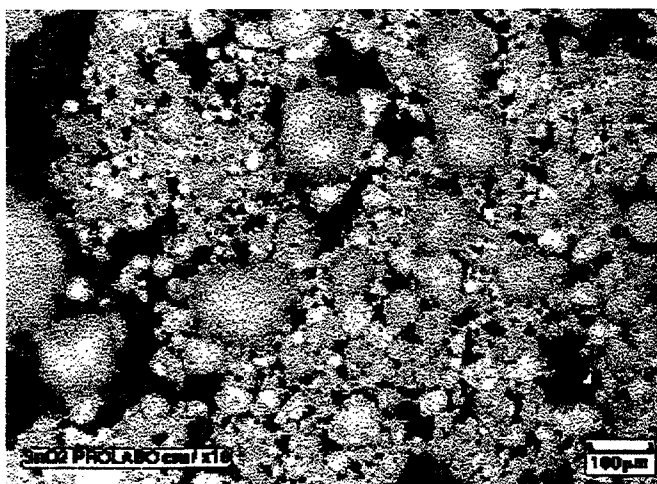


Figure II.4. Photographie de poudre SnO₂ PROLABO brute obtenue par microscopie optique.

De manière générale, les échantillons se présentent sous forme de grains de forme quasi-sphérique. La poudre ACRÖS présente des cristallites de taille supérieure (environ 50 μm) à la poudre PROLABO (environ 20 μm). Dans les deux cas, la poudre de SnO_2 semble prédisposée à former des agglomérats d'une centaine de micromètres très visibles sur les photos.

2.1.2 Granulométrie à diffraction laser

Maintenant que nous avons connaissance de la forme sphérique des grains, il nous est possible de procéder à des mesures de granulométrie sur nos poudres. Celles-ci sont réalisées grâce à un granulomètre à diffraction laser COULTER LS 130. Le principe de ce type de granulomètre est basé sur la diffraction d'un faisceau de lumière monochromatique (750 nm) par les particules en suspension dans l'eau. L'angle de diffraction est fonction de la taille des particules. Le signal est recueilli par 126 photodiodes.

Etant donné la présence d'agglomérats au niveau des échantillons, un traitement par ultrasons est pratiqué de façon systématique afin d'obtenir une image réaliste des populations granulométriques des poudres. Nous nous intéressons également à l'effet d'un traitement thermique (recuit à 1175 K sous air durant 2 h) sur la granulométrie des échantillons.

La Figure II.5 présente la répartition granulométrique de poudres de SnO_2 ACRÖS brutes et recuites (avec et sans traitement par ultrasons).

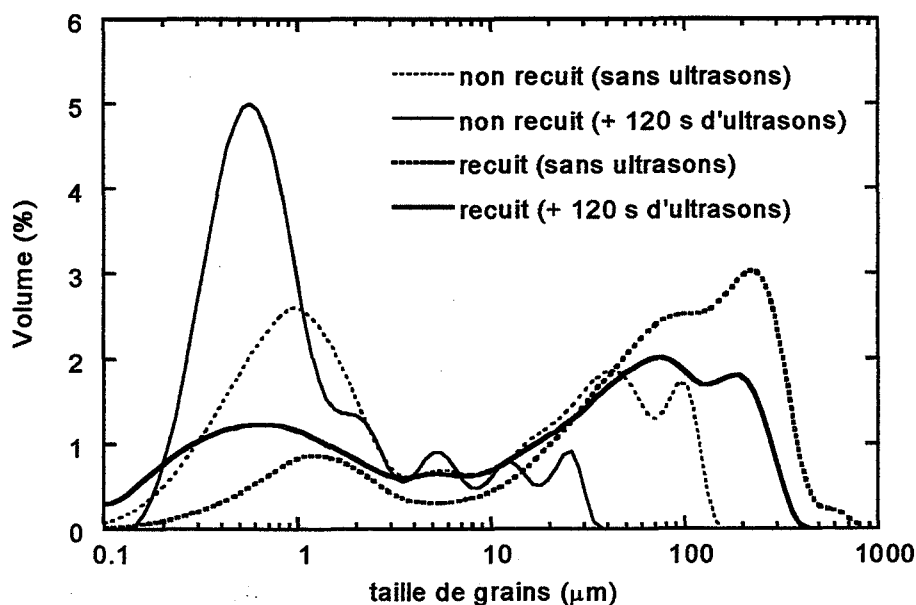


Figure II.5. Répartition granulométrique de poudre de SnO_2 ACRÖS non recuite et recuite à 1175 K, avec et sans désagglomération par ultrasons.

La poudre d'origine présente une population à 1 μm (taille des grains) et vers 40 - 100 μm (agglomérats). Un traitement par ultrasons fait disparaître presque complètement cette dernière population au profit d'une population à 0,6 μm qui correspond à la taille des grains.

Après recuit, on trouve aussi deux populations, vers 0,8 μm et 100 μm . Le traitement par ultrasons est cette fois quasiment sans effet sur la distribution granulométrique de la poudre. La population à 100 μm demeure après traitement, ce qui indique un accroissement réel de la taille des grains suite au recuit. Ceci se vérifie à la Figure II.6, où nous représentons la différence des répartitions entre la poudre recuite et la poudre non traitée. Avec ou sans traitement par ultrasons, l'effet du recuit est bien de favoriser la croissance des grains (environ 100 μm) à partir de la population de départ (1 μm environ).

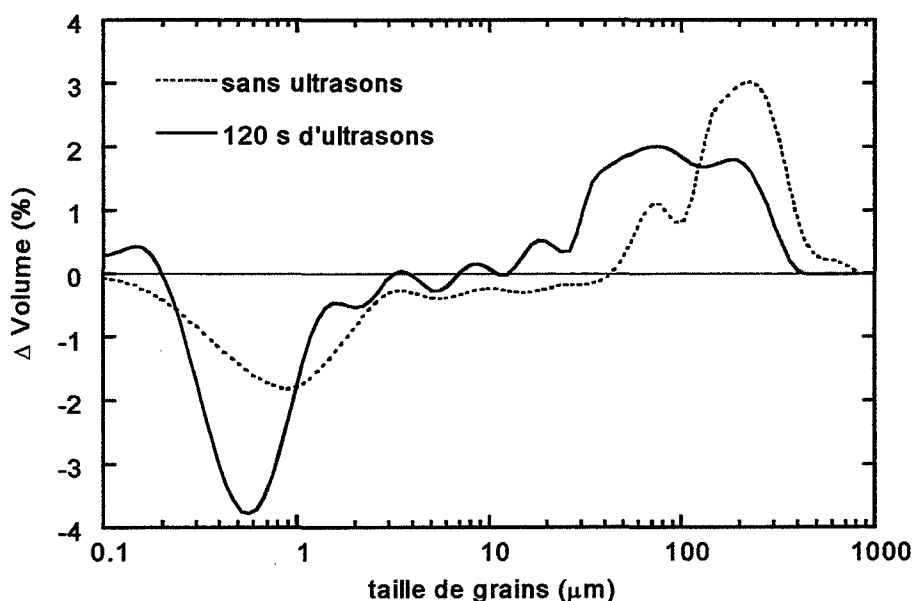


Figure II.6. Effet d'un recuit à 1175 K sur la répartition granulométrique de poudre de SnO_2 ACRÖS, avec et sans désagglomération par ultrasons.

Les mesures réalisées sur la poudre PROLABO indiquent un comportement identique (Figure II.7). La poudre brute présente une population marquée vers 20 μm qui se déplace vers 0,4 μm après traitement par ultrasons. Ceci traduit l'existence d'une forte agglomération de la poudre de départ. Pour la poudre recuite, deux populations sont mises en évidence vers 3 μm et 80 μm environ. Les ultrasons ont pour effet de traduire une large distribution de la taille de grains qui s'étale de 0,4 μm à 10 μm .

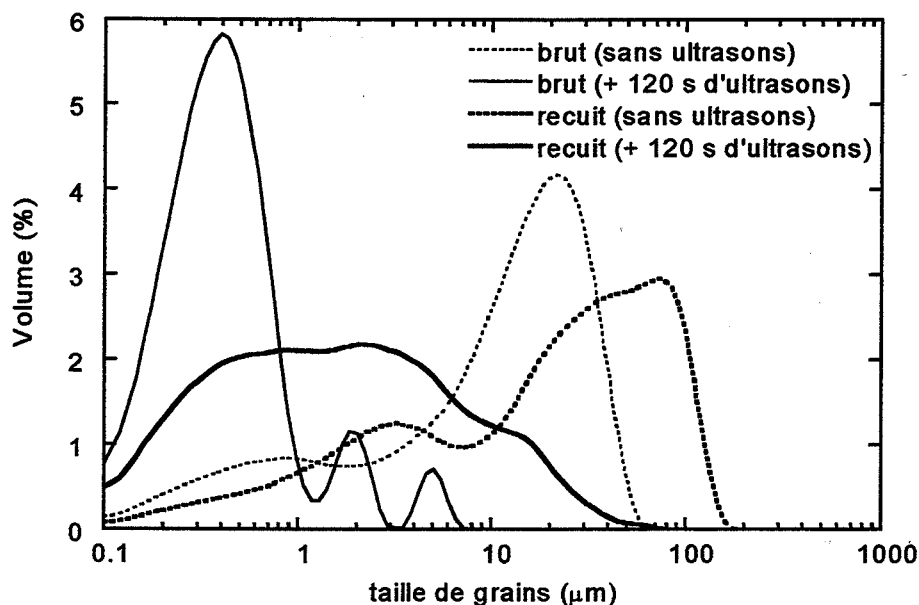


Figure II.7. Distribution granulométrique de SnO₂ PROLABO brut et recuit à 1175 K, avec et sans désagglomération par ultrasons.

L'effet du recuit le plus significatif est celui de la poudre après traitement par ultrasons (Figure II.8).

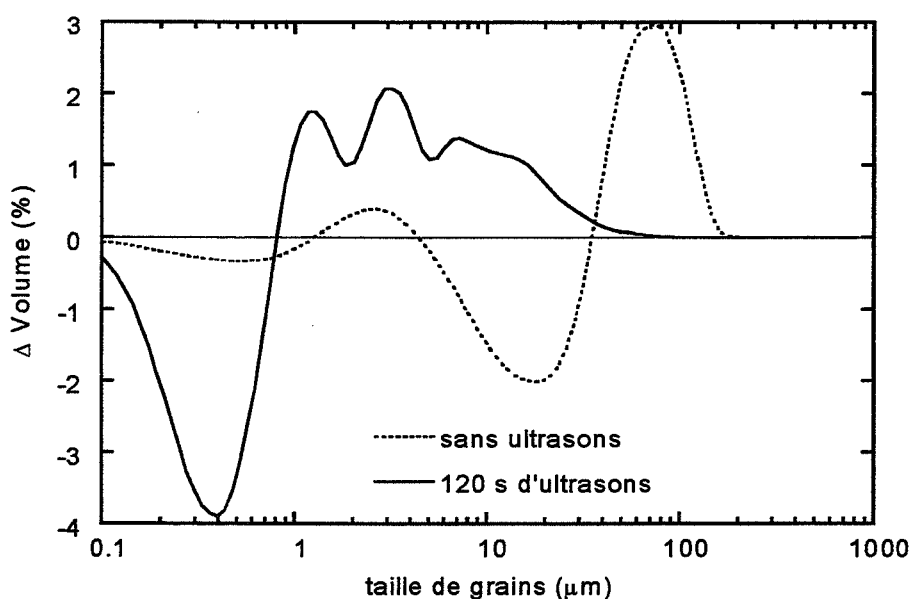


Figure II.8. Effet d'un recuit à 1175 K sur la distribution granulométrique de poudre de SnO₂ PROLABO, avec et sans désagglomération par ultrasons.

Nous voyons clairement apparaître une population multimodale entre 1 μm et 10 μm, alors que la population monomodale de départ (vers 0,4 μm) est très diminuée.

2.2 Evaluation de la surface spécifique

La surface spécifique d'un échantillon pulvérulent représente la surface développée (externe et interne) de l'échantillon par unité de masse. Elle est fonction de la granulométrie du matériau et de sa porosité.

Elle est également notée surface BET, du nom des scientifiques ayant mis au point cette technique (BRUNAUER, EMMETT et TELLER). C'est une grandeur intéressante car elle nous renseigne sur l'étendue des interfaces solide/gaz. Le principe de la mesure est basé sur l'estimation de la quantité de gaz (l'azote dans notre cas) adsorbé à 77 K sous forme d'une monocouche à la surface de l'échantillon. Un appareil ASAP 2010 (MICROMERITICS) nous permet d'accéder à cette grandeur.

2.2.1 Résultats

Le Tableau II.2 présente les principaux résultats obtenus sur des poudres de dioxyde d'étain PROLABO et ACRÖS non traitées et recuites.

Echantillon de dioxyde d'étain	Surface BET (m ² / g)	diamètre des pores (nm)	diamètre des grains (nm)
PROLABO non recuit	9,77 ± 0,03	-	90
PROLABO comprimé non recuit	10,12 ± 0,08	-	85
PROLABO comprimé recuit 1 h à 975 K	5,69 ± 0,01	-	150
PROLABO comprimé recuit 1/2 h à 1475 K	1,89 ± 0,02	-	455
ACRÖS non recuit	7,60 ± 0,03	10	115
ACRÖS recuit 2 h à 1175 K	6,35 ± 0,04	40	135

Tableau II.2. Surface spécifique (BET), diamètre de pores mesurés, diamètre de grains calculés pour des échantillons de SnO₂ PROLABO et ACRÖS en fonction du traitement thermique.

De façon générale, les poudres possèdent une faible surface spécifique, de l'ordre de quelques m²/g. Le diamètre poreux moyen, déterminé grâce à l'isotherme de désorption par la méthode BJH (BARRETT, JOYNER, HALENDA), n'est donné que pour les poudres ACRÖS. La taille des pores est évaluée à quelques dizaines de nm.

Dans le cas d'un milieu homogène (de masse volumique ρ) constitué de grains sphériques et de même taille, la surface spécifique S est reliée au diamètre moyen des grains d par la relation empirique :

$$S = \frac{6}{\rho d}$$

Ceci nous permet d'évaluer le diamètre des grains \varnothing à partir des mesures de S , connaissant la densité ρ de SnO₂ (7 kg.m⁻³). Cependant, les valeurs obtenues sont très sous-évaluées par rapport à l'étude granulométrique précédente. Elles sont probablement le constat de la non applicabilité de cette relation dans le cas présent, et ne seront pas retenues.

2.2.2 Influence du recuit sur la surface spécifique

Lorsque la température de recuit augmente (entre 375 K et 1475 K), nous observons une chute de la surface spécifique de nos poudres de 10 à 2 m²/g environ (Figure II.9). La croissance des grains est favorisée par l'augmentation de la température de traitement thermique. De ce fait, le matériau se densifie et présente aux gaz une surface d'adsorption plus faible lorsque la température croît.

En tant que capteur de gaz, le dioxyde d'étain est mis en forme par pressage puis recuit. La préparation, la mise en forme et le traitement thermique ont une importance sur les performances de détection et définissent la qualité du frittage. Il est nécessaire que la tenue mécanique de l'élément soit suffisante sans pour autant faire chuter la surface spécifique au détriment de la sensibilité. Il y a donc un compromis à trouver.

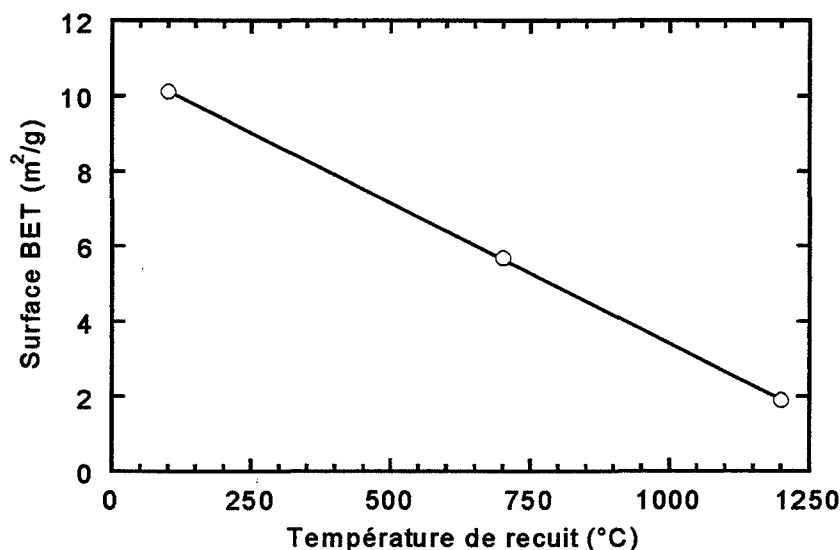


Figure II.9. Evolution de la surface spécifique de la poudre de SnO₂ PROLABO en fonction de la température de recuit.

L'efficacité du frittage diminue avec la granulométrie des poudres comprimées. Des poudres très fines conduisent ainsi à des comprimés très poreux qui exposent une surface importante aux gaz.

2.3 Caractérisation Structurale par diffraction X

Les diagrammes de diffraction des rayons X sont réalisées à température ambiante grâce à un diffractomètre SIEMENS D5000. Le générateur de rayons X (40 kV, 30 mA) est un tube à anticathode de cuivre dont on utilise la raie Cu K α à $\lambda = 0,154056$ nm. Les spectres de diffraction de poudres de SnO₂ ACRÖS brut et PROLABO recuites à 1175 K sont donnés à la Figure II.10.

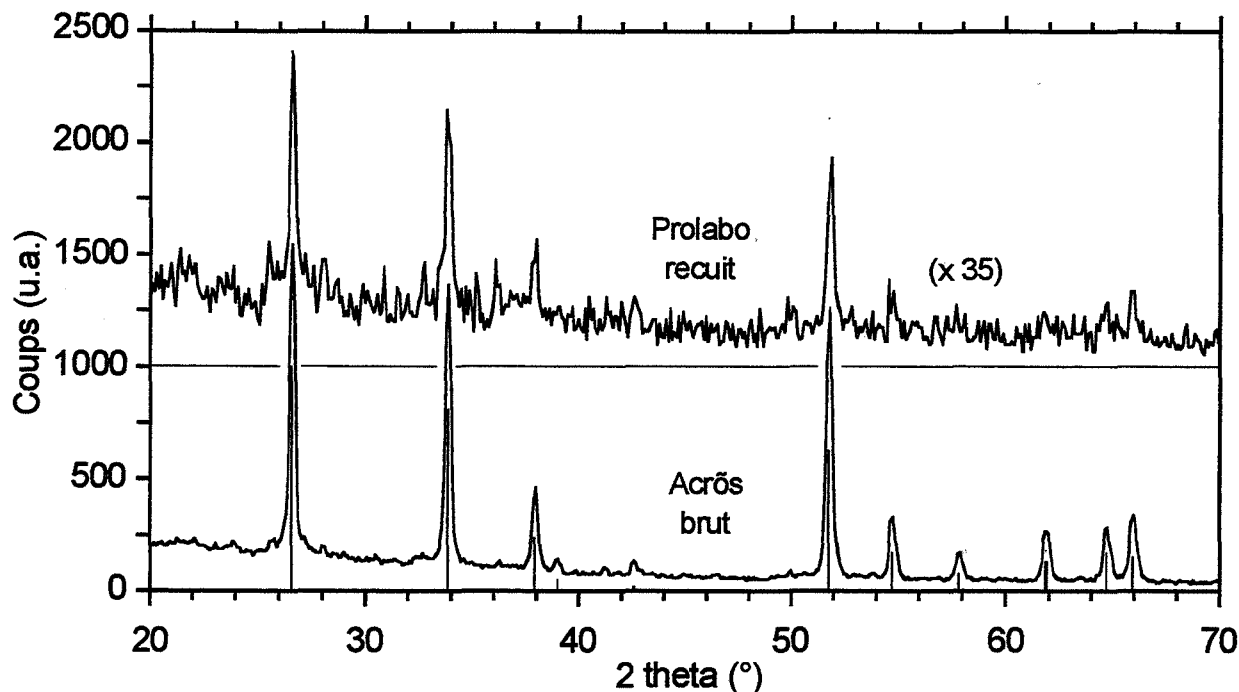


Figure II.10. Spectres de diffraction des rayons X de poudres de SnO₂ ACRÖS brute (diagramme du bas) et PROLABO recuite à 1175 K (diagramme du haut).

Les raies portées sur cette figure correspondent aux raies de la structure de la cassitérite synthétique, issues de la fiche ASTM JCPDS-ICDD (41-1445). Les échantillons présentent la structure du dioxyde d'étain et sont correctement cristallisés. Le spectre de l'échantillon PROLABO est cependant moins bien défini que pour la poudre ACRÖS.

3. Caractérisation Optique

Nous nous intéressons maintenant à l'étude des transitions optiques de SnO₂ polycristallin. L'absorption optique nous permet d'approcher la structure électronique de l'oxyde (son gap en particulier). Les mesures de luminescence nous renseignent sur les transitions radiatives associées aux centres de recombinaison.

3.1 Spectrométrie de réflexion diffuse

La spectrométrie de réflexion diffuse est une technique qui permet de déterminer les bandes d'absorption optique d'un matériau pulvérulent (dans le domaine allant de l'ultraviolet ~250 nm au proche infrarouge ~3200 nm). C'est une méthode très utile dans le cas où l'on ne peut pas opérer en transmission (échantillon opaque par exemple), ce qui est le cas pour la poudre de SnO₂.

3.1.1 Principe de la détermination des transitions optiques

Le dispositif utilisé est un spectrophotomètre CARY05 VARIAN. Un faisceau incident de lumière monochromatique tombant sur l'échantillon est diffusé à sa surface. Cette réflexion diffuse de la lumière est intégrée par une sphère en téflon et la valeur d'absorbance (densité optique D.O.) est extraite du signal par un algorithme de KUBELKA et MUNK.

3.1.1.1 Grandeurs physiques

Lorsque l'on travaille en transmission, la loi d'atténuation d'un faisceau lumineux monochromatique d'intensité I_0 en fonction de l'épaisseur x de matériau traversée s'exprime par la relation de BEER-LAMBERT :

$$I = I_0 \cdot \exp(-\alpha x) \quad (1)$$

où α représente le coefficient d'absorption. La densité optique D.O. est liée à α par :

$$\text{D.O.} = \log\left(\frac{I_0}{I}\right) = (\alpha x) \quad (2)$$

Dans le cas de la réflexion diffuse, la poudre d'oxyde déposée sur un support est recouverte d'un hublot de quartz transparent dans le domaine spectral étudié. L'épaisseur de poudre dans laquelle a lieu la réflexion diffuse du faisceau monochromatique est délicate à estimer. Cependant, d'après l'équation (2) le coefficient d'absorption demeure une grandeur proportionnelle à la densité optique. L'étude de la variation de ce coefficient en fonction de l'énergie $h\nu$ des photons incidents est présentée ici. Les spectres sont donnés par rapport à une référence en téflon derrière une fenêtre de quartz.

3.1.1.2 Détermination des seuils d'absorption

Il est possible de déterminer les seuils d'absorption pour les différents types de transitions généralement observés dans les semi-conducteurs : transitions *directe*, *indirecte* et *absorption propre* [SAP90].

Les transitions *directes* (Figure II.11a, [CHA79]) prennent place lors du passage d'un électron de la bande de valence (BV) vers la bande de conduction (BC) sans changement de la quantité de mouvement. En d'autres termes, il faut que l'absorption du photon ait lieu entre les extrema des deux bandes, ceux-ci étant situés en regard l'un de l'autre. Nous avons dans ce cas :

$$h\nu = E_C - E_V = E_G$$

E_G représente alors le gap direct de l'oxyde.

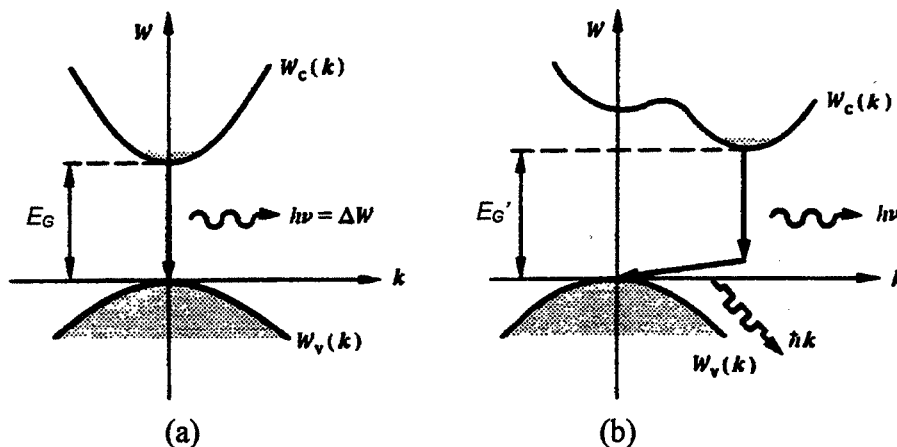


Figure II.11. Transitions directe (a) et indirecte (b) dans un semiconducteur [CHA79].

Le coefficient d'absorption α varie en fonction de l'énergie $h\nu$ du photon comme :

$$\alpha \propto (h\nu - E_G)^{1/2}$$

Graphiquement, on représente α^2 en fonction de $h\nu$, ce qui nous donne la relation linéaire :

$$\alpha^2 \propto (h\nu - E_G).$$

On extrapole en $\alpha^2 = 0$ pour obtenir E_G .

Les transitions *indirectes* (Figure II.11b, [CHA79]) ont aussi lieu lors du passage d'un électron entre la BV et la BC. Cependant, les extrema des bandes ne sont pas en regard, et l'absorption ne sera possible que si l'électron est à même de modifier sa quantité de mouvement. Cela se traduit par la mise en jeu d'un phonon qui assure la conservation de l'impulsion. Ce dernier pourra être absorbé ou émis selon la valeur de l'énergie du photon par rapport à la transition à franchir. Ce qui s'écrit :

$$h\nu \pm E_{ph} = E_C - E_V = E_G'$$

Où les grandeurs E_{ph} et E_G' représentent respectivement l'énergie du phonon et le gap indirect du matériau. La variation de α en fonction de l'énergie $h\nu$ du photon s'écrit :

$$\alpha \propto (h\nu - E_G')^2$$

Graphiquement, on représente $\alpha^{1/2}$ en fonction de $h\nu$, ce qui nous donne la relation linéaire :

$$\alpha^{1/2} \propto (h\nu - E_G')$$

et on extrapole en $\alpha^{1/2} = 0$ pour obtenir E_G' .

L'*absorption propre ou fondamentale* représente le seuil moyen d'absorption du matériau. On écrit alors la variation du coefficient d'absorption α en fonction de l'énergie $h\nu$ du photon comme :

$$\alpha \propto (h\nu - E_G'')$$

E_G'' est le seuil d'absorption propre. L'extrapolation en $\alpha^{1/2} = 0$ de la partie linéaire nous donnera E_G'' .

3.1.2 Résultats

3.1.2.1 SnO_2 PROLABO 1175 K / 2h non-dopé

L'absorption du dioxyde d'étain non dopé et non irradié (Figure II.12) est faible depuis l'infrarouge jusqu'au bleu (vers 400 nm, soit 3 eV environ). Ensuite, elle atteint un seuil à partir duquel elle croît brutalement lorsque l'énergie des photons augmente. Il en est de même des grandeurs α , $\alpha^{1/2}$ et α^2 .

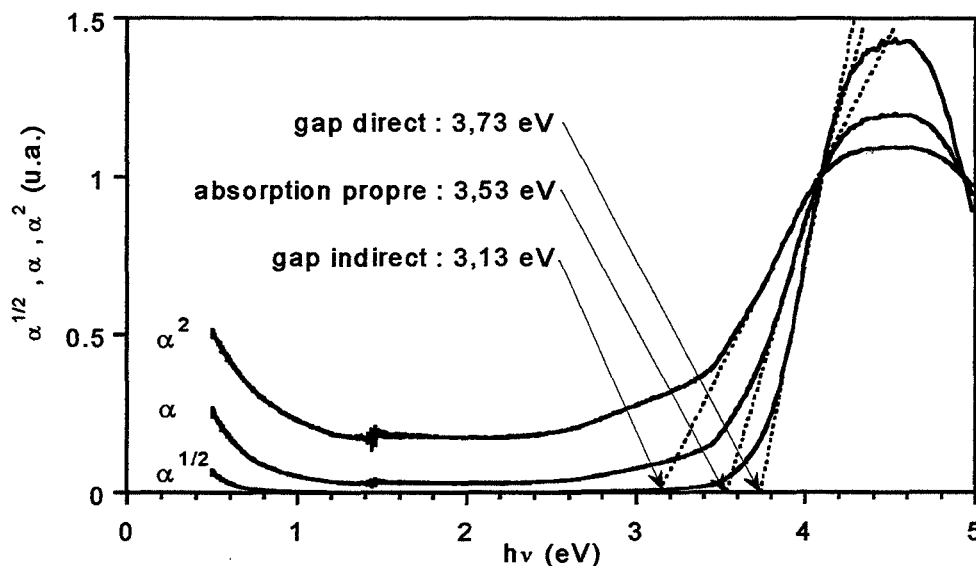


Figure II.12. Détermination des transitions optiques par spectrométrie de réflexion diffuse dans SnO_2 PROLABO recuit à 1175 K.

L'absorption de SnO_2 présente alors un maximum centré vers 4,5 eV. Les valeurs des transitions directe et indirecte calculées à partir de ces courbes sont respectivement égales à 3,73 eV et 3,13 eV. Le seuil d'absorption propre est situé vers 3,53 eV.

On remarque aussi la présence d'une très faible bande vers 3 eV qui peut être due à des imperfections du cristal. L'influence d'une excitation par la raie à 254 nm (4,9 eV) d'une lampe à vapeur de mercure est négligeable dans les conditions expérimentales (Figure II.13).

SANON et al. [SAN91] se sont intéressés à la détermination du gap dans des films de SnO_2 dégénérés, préparés par CVD. Le dégénérescence se traduit par la présence du niveau de FERMÍ près de ou dans la bande de conduction. Cette situation se présente lors d'un fort dopage et résulte en la création d'une bande d'impuretés pouvant recouvrir la bande de conduction. Les auteurs ont appliqués la méthode de détermination des transitions précédemment décrite à des échantillons présentant différentes densités de porteurs de charges. Cependant, HAMBERG et al. [HAM84] ont mis en doute l'applicabilité de cette technique dans le cas d'échantillons dégénérés et ont proposé une technique plus appropriée, reprise par SANON et al.

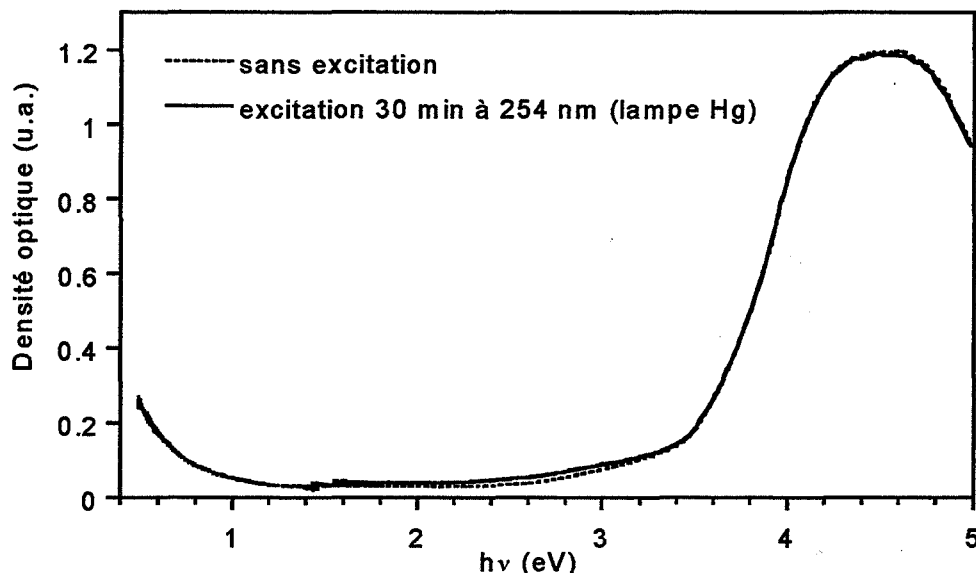


Figure II.13. Influence d'une excitation U.V. à 254 nm (lampe Hg) sur le spectre de réflexion diffuse de SnO₂ non dopé.

Cette méthode (dite modèle de HAMBERG) considère que le coefficient d'absorption α varie en fonction de l'énergie $h\nu$ des photons selon :

$$\alpha = (\Delta E_g^{BM})^{1/2} \left\{ 1 - \frac{2}{\pi} \tan^{-1} \left[\frac{E_{g0} + \Delta E_g^{BM} - h\nu}{\Gamma} \right] \right\}$$

ΔE_g^{BM} , E_{g0} et Γ représentent respectivement l'élargissement du gap par effet BURSTEIN-MOSS, la valeur du gap optique intrinsèque et la largeur de la transition optique (toutes ces grandeurs en eV). (L'effet BURSTEIN-MOSS traduit un décalage du seuil d'absorption vers les hautes énergies lorsque la densité de porteurs augmente).

Nous avons appliqué ce modèle à la courbe expérimentale de SnO₂ non dopé (Figure II.14). Du meilleur ajustement, nous déduisons les valeurs suivantes :

$$\Delta E_g^{BM} \cong 0,15 \text{ meV} \quad ; \quad E_{gm} \cong 3,90 \text{ eV} \quad ; \quad \Gamma \cong 0,213 \text{ eV}$$

L'effet BURSTEIN-MOSS semble ici très négligeable, au vu de la faible valeur de ΔE_g^{BM} . La valeur de E_{gm} est du même ordre de celles trouvées par SANON et al. pour ses films et semble en bon accord avec nos mesures. La largeur du gap obtenue ici est plus élevée de 0,17 eV par rapport aux valeurs précédemment calculées grâce aux seuils d'absorption optique. La valeur de ΔE_g^{BM} est très faible devant E_{g0} . De ce fait, nous pouvons donc considérer l'effet BURSTEIN-MOSS comme négligeable et écarter une possible dégénérescence de notre échantillon.

Ces deux précédentes méthodes, appliquées à la détermination de la largeur de la bande interdite du dioxyde d'étain polycristallin, ne nous permettent pas de connaître la nature exacte du gap (direct ou indirect). Il est cependant admis par tous les auteurs que ce dernier est de nature directe [SHA80].

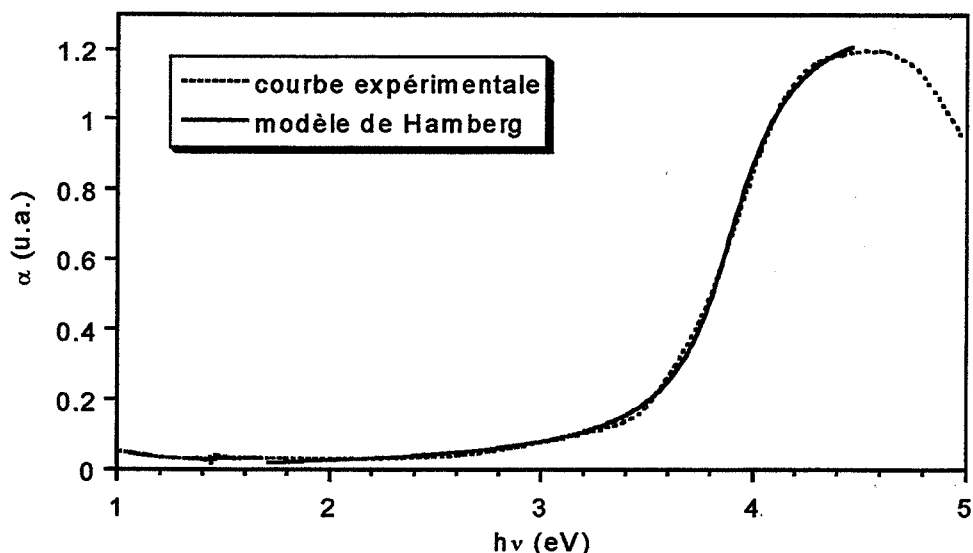


Figure II.14. Mise en œuvre du modèle de HAMBERG de détermination du gap au dioxyde d'étain PROLABO non-dopé [HAM84].

3.1.2.2 SnO_2 ACRÔS dopé

3.1.2.2.1 Dopage à l'aluminium

Les spectres relatifs aux échantillons dopés à l'aluminium sont semblables à ceux des échantillons non dopés (Figure II. 15).

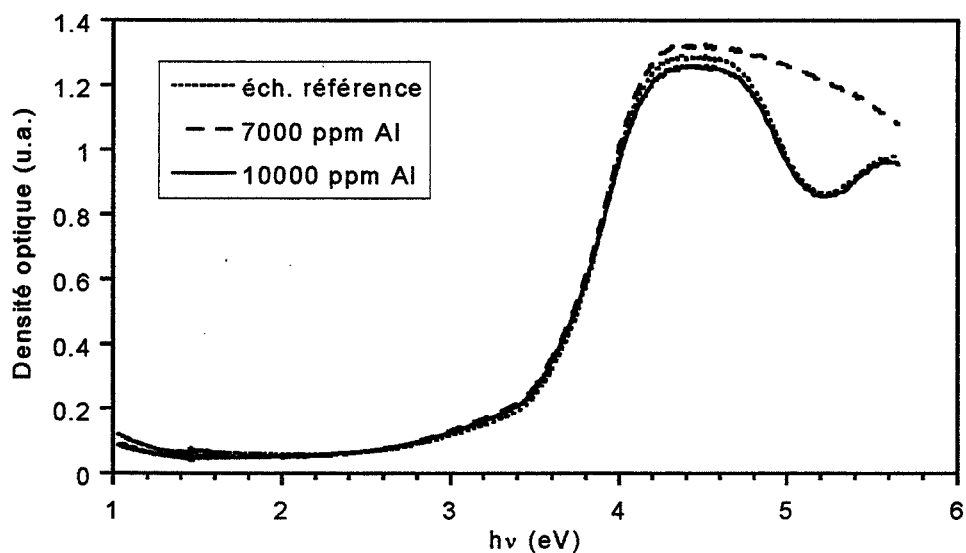


Figure II.15. Densité optique de SnO_2 dopé à diverses concentrations d'aluminium.

La densité optique de SnO_2 ne présente pas de variation avec la concentration en dopant trivalent introduit dans la matrice. L'incorporation d'aluminium ne semble donc pas créer de nouvelles bandes d'absorption dans le dioxyde d'étain. D'autre part, l'excitation aux UV de 254 nm est également sans effet sur l'absorption optique de $\text{SnO}_2:\text{Al}$.

Par ailleurs, les spectres de SnO₂ PROLABO et ACRÖS non dopés sont identiques entre eux, et identiques également aux spectres de SnO₂ dopé à l'aluminium.

3.1.2.3 Dopage au niobium

Dans le cas d'un dopage au niobium et sans irradiation préalable, la densité optique des échantillons évolue de façon significative lorsque la concentration en dopant augmente de 10 à 200 ppm (Figure II.16).

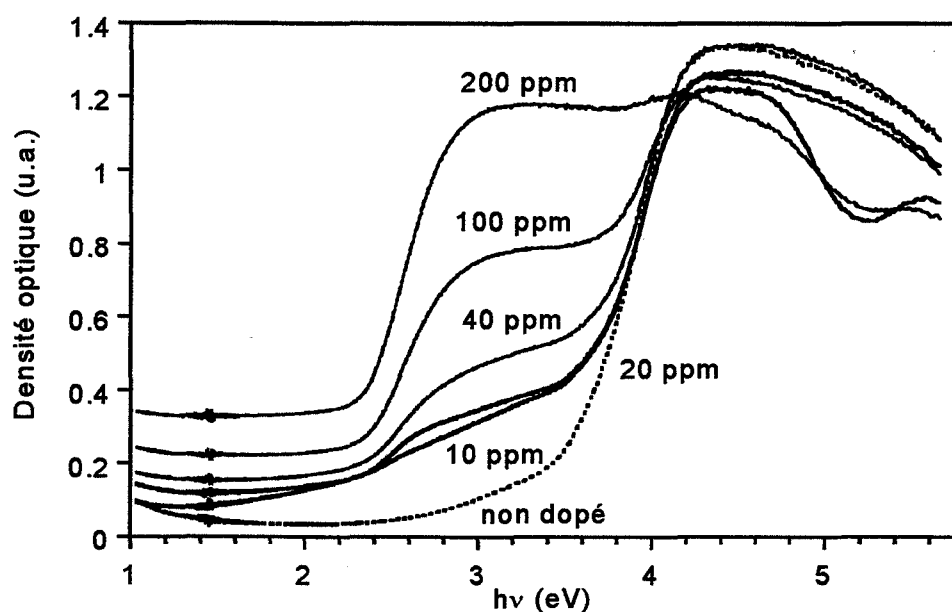


Figure II.16. Densité optique de SnO₂ dopé à différentes concentrations de niobium.

Ceci se traduit par l'apparition d'une large bande entre 2,5 et 4 eV, centrée sur 3 eV environ. Celle-ci est mise en évidence par soustraction du signal relatif à l'échantillon non dopé (Figure II.17). Cette énergie de 3 eV correspond à une longueur d'onde de l'ordre de 400 nm. La couleur bleue étant ainsi absorbée par l'oxyde, la teinte des échantillons varie du vert pâle (10 ppm) au vert intense (200 ppm).

Cette bande à 3 eV, dont l'intensité croît avec l'ajout de niobium, pourrait correspondre à la faible bande observée sur le produit non dopé (Figure II.12). On peut penser que cette bande doit son origine soit à l'impureté seule, soit à un défaut intrinsèque de l'oxyde puisqu'elle est présente dans l'oxyde non dopé. Le niobium peut avoir pour effet d'accroître la concentration de ce défaut par la mise en place d'un phénomène de compensation de charges.

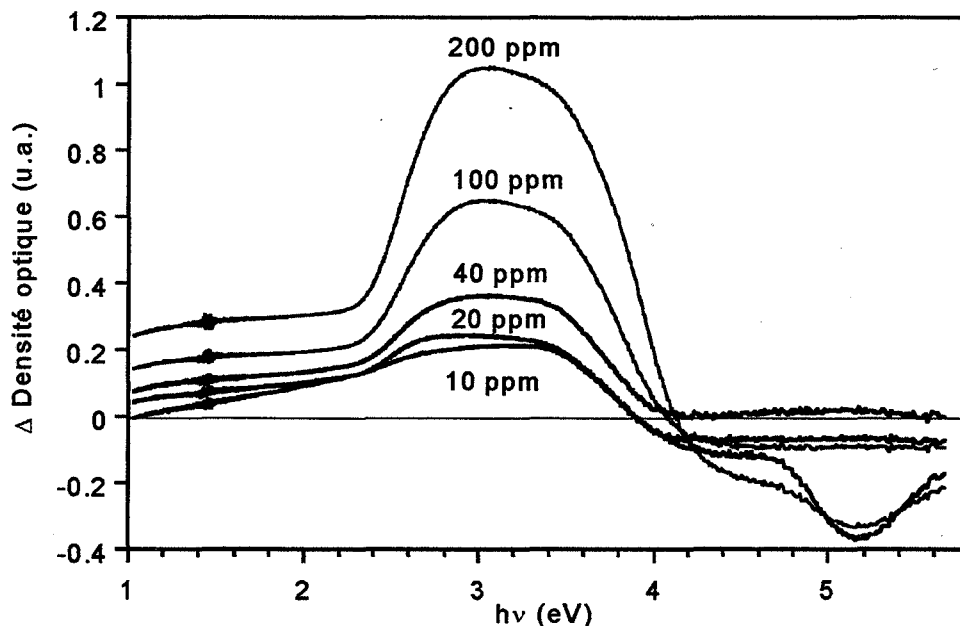


Figure II.17. Différence de densité optique entre différents échantillons dopés au niobium et un échantillon non dopé.

Nous évaluons maintenant le comportement de cette bande d'absorption à l'irradiation. Les échantillons dopés à 10 et 20 ppm sont excités à 254 nm durant 3 min (Figure II.18).

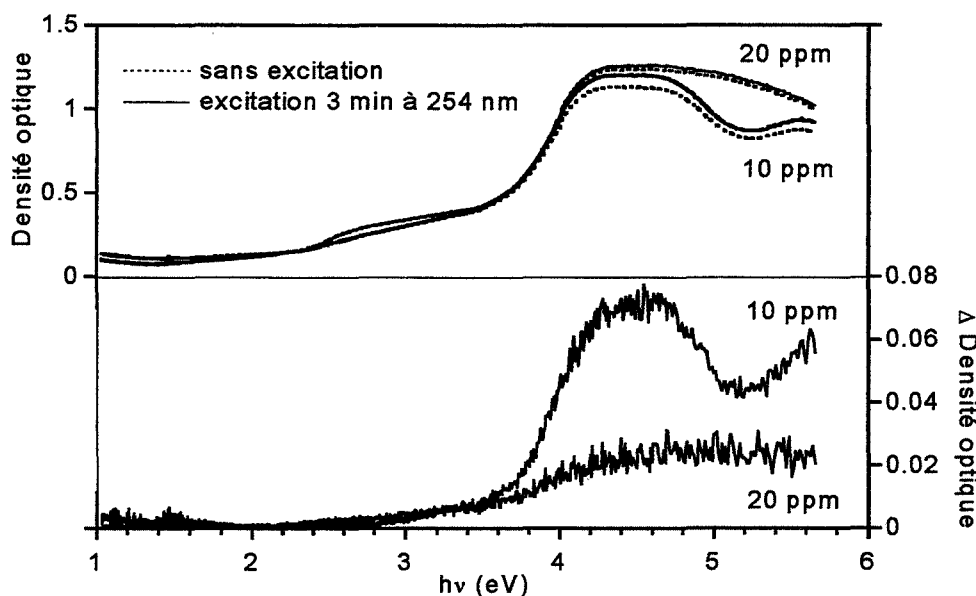


Figure II.18. Influence d'une excitation à 254 nm (lampe Hg, 3 min.) sur le spectre de réflexion diffuse d'échantillons de SnO₂ dopé à 10 et 20 ppm de niobium.

La différence de D.O. entre les échantillons excités (courbes en trait plein) et non excités (courbes en pointillé) fait apparaître une variation au niveau de l'absorption propre du matériau, mais pas au niveau de la bande à 3 eV. L'irradiation semble donc sans effet sur le comportement de la bande d'absorption à 3 eV.

3.2 Fluorescence

La fluorescence représente le phénomène de luminescence consécutif au retour spontané d'un électron d'un état excité à son état fondamental. C'est donc une technique d'analyse des centres luminescents d'un cristal isolant ou semiconducteur. Les spectres d'émission de fluorescence nous renseignent sur les transitions électroniques liées à ces centres émetteurs.

3.2.1 Dispositif

Le dispositif d'étude de la fluorescence est représenté à la Figure II.19. Il est constitué d'une lampe au xénon (500 W) dont le faisceau est collimaté et rendu monochromatique par interposition d'un monochromateur à réseau de diffraction H25 (JOBIN-YVON) et de filtres interférentiels (ORIEL et MTO). Ce faisceau est réfléchi à la surface de l'échantillon. Le signal lumineux focalisé traverse un filtre passe-haut (permettant de supprimer la composante excitatrice) avant d'être envoyé sur la fente d'entrée du monochromateur d'analyse. Un photomultiplicateur R928 (HAMAMATSU, de réponse spectrale 185 à 930 nm) convertit l'information sous forme d'un signal électrique qui est amplifié par un picoampèremètre (KEITHLEY 485) et envoyé sur un enregistreur (SETARAM).

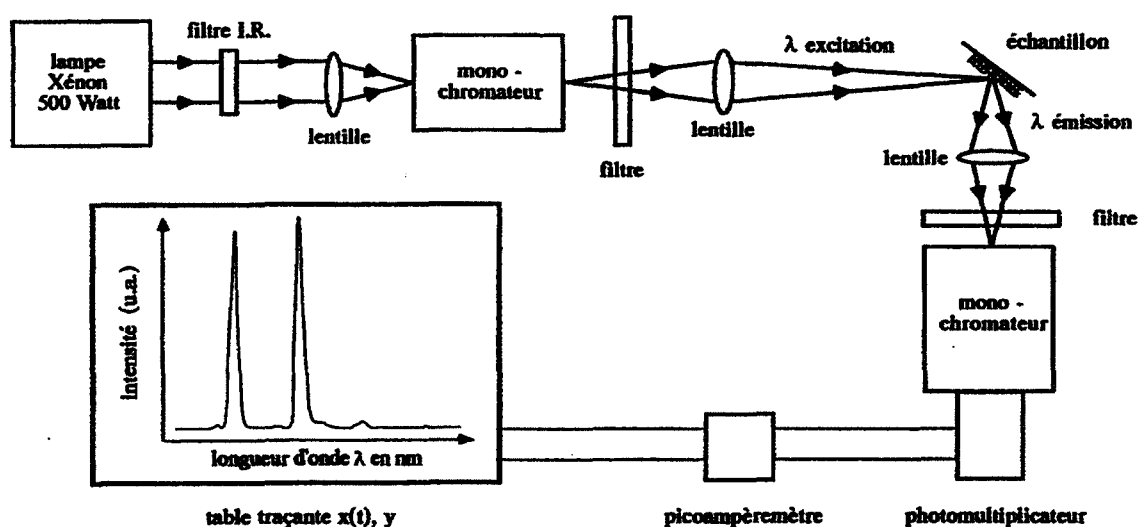


Figure II.19. Dispositif expérimental d'étude de la fluorescence (émission et excitation).

Le dispositif permet de travailler dans le domaine 200 à 800 nm environ. Les filtres interférentiels ont une largeur à mi-hauteur comprise entre 10 et 20 nm. Enfin, un cryostat permet éventuellement de maintenir l'échantillon à la température de 77 K.

3.2.2 Résultats

Les spectres d'émission de fluorescence du dioxyde d'étain non dopé réalisés à 300 K (Figure II.20.a) et 77 K (Figure II.20.b) font apparaître une large bande centrée vers 620 nm (2 eV) et de largeur à mi-hauteur $\Delta E \approx 0,50$ eV à 300 K et 0,48 eV à 77 K. L'excitation est effectuée au travers d'un filtre centré à 308 nm (4,03 eV).

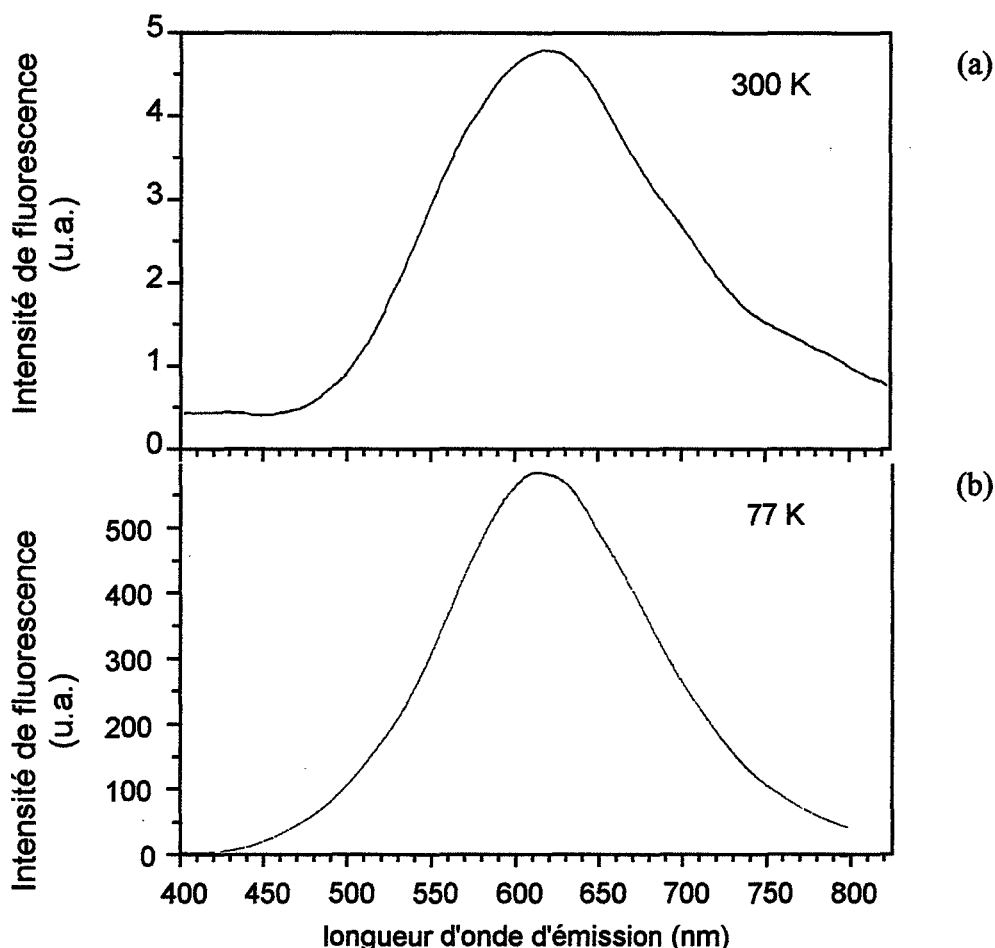


Figure II.20. Spectres d'émission de fluorescence de SnO₂ non dopé à 300 K (a) et 77 K (b). Excitation à 308 nm (lampe au xénon et filtre MTO 308 nm).

A 77 K, le signal est environ 100 fois plus intense qu'à 300 K. La largeur à mi-hauteur est cependant plus faible à 77 K qu'à température ambiante. Il est connu que les vibrations du cristallin contribuent à élargir les spectres d'émission de luminescence, par la participation de phonons dans les transitions. Cet effet est alors minimisé lorsque l'on travaille à la température de l'azote liquide, et l'efficacité de luminescence s'en trouve accrue.

Le spectre d'excitation de la bande d'émission à 2 eV du SnO₂ obtenue à 77 K (Figure II.21) est caractérisé par un maximum situé vers 310 nm (4 eV). Cette mesure n'a pu être effectuée à température ambiante du fait d'un trop faible rapport signal sur bruit.

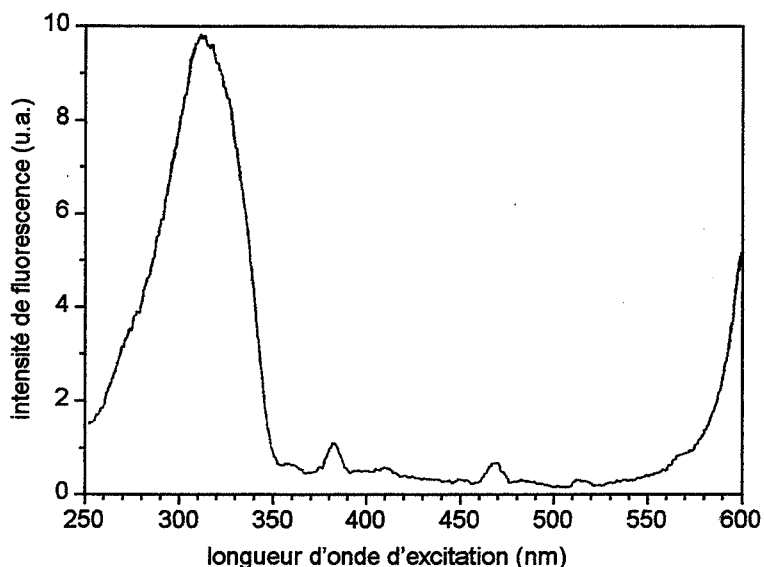


Figure II.21. Spectre d'excitation de fluorescence de SnO₂ non dopé à 77 K. Emission à 630 nm (lampe au xénon et filtre MTO 630 nm).

3.3 Cathodoluminescence

Une technique analogue dans le principe à la fluorescence consiste à exciter l'échantillon à l'aide d'un faisceau d'électrons monoénergétiques : c'est la cathodoluminescence.

Cette technique est mise en œuvre ici dans le seul but de confirmer les précédents résultats, puisqu'elle apporte les mêmes informations qu'en fluorescence. L'échantillon est placé sous le faisceau d'électrons de 25 kV d'un microscope électronique à balayage. Le spectre d'émission des photons collectés par un spectromètre JOBIN-YVON H10.UV est donné à la Figure II.22.

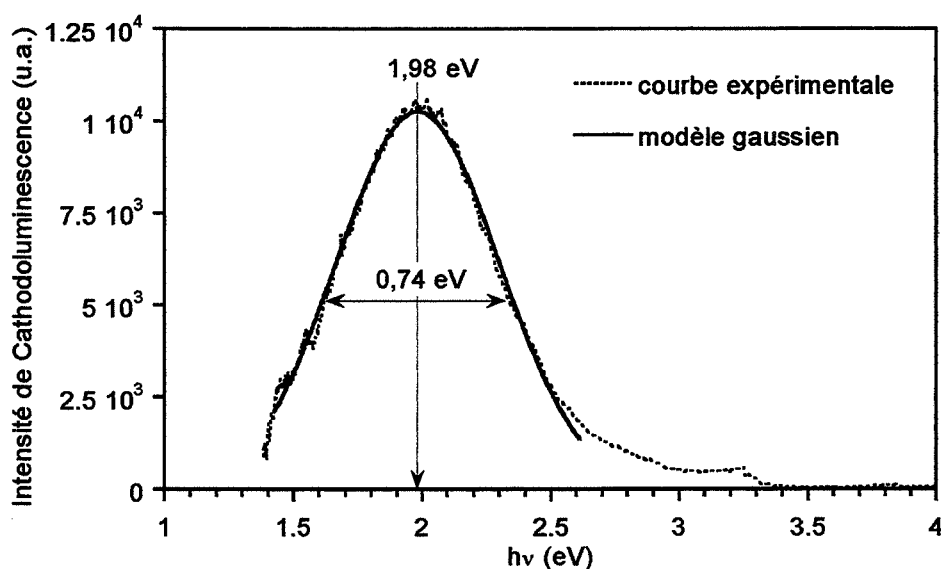


Figure II.22. Spectre de cathodoluminescence de SnO₂ ACRÖS non dopé.

Le profil d'émission est gaussien, centré vers 1,98 eV et de largeur à mi-hauteur 0,74 eV. La mesure est effectuée à température ambiante (300 K). Cependant, il est possible que l'échantillon ait subi une élévation de température durant l'acquisition, du fait du bombardement par les électrons. Ceci peut en partie expliquer la largeur du maximum d'émission plus importante que dans le cas de la fluorescence.

3.4 Comparaison avec la littérature

Différents auteurs ont mesuré le maximum d'émission de SnO_2 , FILLARD, GASIOT et al. [FIL72] l'ont estimé à 640 nm en phosphorescence à 300 K pour un monocristal, CRABTREE a étudié la cathodoluminescence de SnO_2 , et donne pour l'oxyde pur un spectre large ($\Delta E \cong 0,8$ eV) avec un maximum à 600 nm [CRA74b], et 620 - 680 nm pour des échantillons dopés au terbium [CRA75b].

3.5 Analyse spectrale de thermoluminescence

3.5.1 Principe de l'Analyseur Optique Multicanal

L'analyseur optique multicanal (O.M.A pour *optical multi-channel analyser* en anglais) est un dispositif optoélectronique permettant d'étudier la répartition en longueur d'onde d'un signal lumineux (Figure II.23). La chaîne d'acquisition est constituée par un système de lentilles de focalisation (non représenté ici), un faisceau de fibres optiques (4), un spectromètre (1) et un détecteur optique (8).

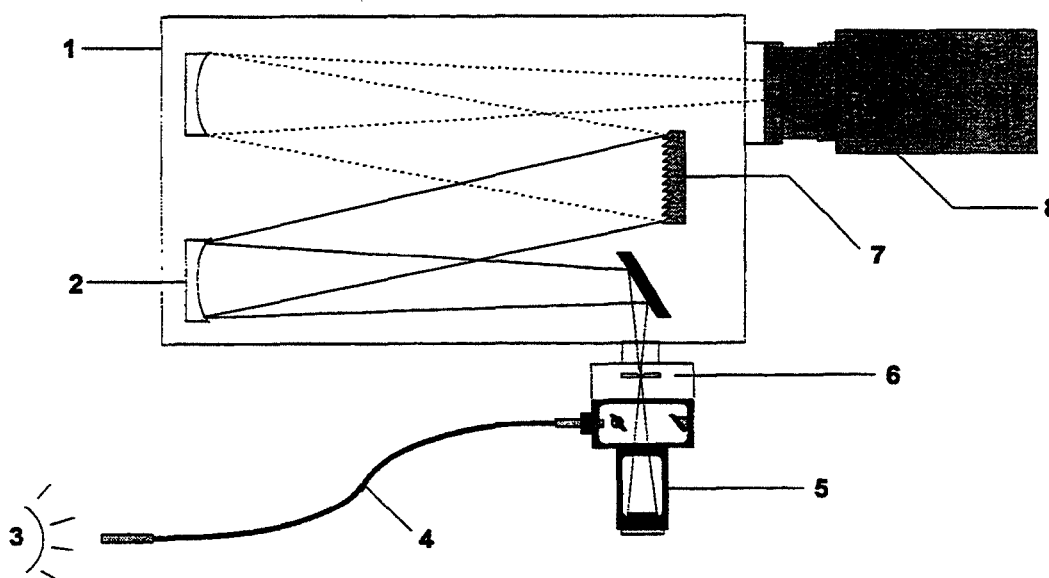


Figure II.23. Schéma de principe de l'analyseur optique multicanal (OMA).
(Voir le texte pour le détail).

Le signal issu de la source lumineuse (3) est focalisé à l'entrée d'un faisceau de fibres optiques (4) en silice transparentes à l'ultraviolet proche. Ces fibres véhiculent les photons optiques jusqu'à la fente d'entrée du spectromètre (6) (*CHROMEX 250 IS, PRINCETON INSTRUMENTS*). La lumière est réfléchi et dispersée par la surface d'un miroir concave (2), puis illumine le réseau de diffraction choisi (7). Trois réseaux centrés sur 300 nm, 500 nm ou 780 nm permettent de couvrir un domaine spectral s'étendant de 180 nm à 10 μm . Le signal lumineux diffracté atteint enfin une matrice rectangulaire de 1100 x 330 capteurs CCD (*Coupled Charge Device*) refroidis à l'azote liquide. Ceux-ci sont généralement associés en barrettes verticales, parallèles à la fente du spectromètre. Lorsque les réglages sont au point, chacune de ces barrettes est illuminée par un faisceau quasi monochromatique, et restitue un signal électrique proportionnel à l'intensité du signal optique, pour une longueur d'onde donnée. L'association de tous ces signaux donne une « image » de la répartition spectrale de l'émission lumineuse de départ.

L'analyseur optique est associé à une unité d'alimentation et de refroidissement des capteurs CCD. En effet, ces éléments doivent toujours être portés à basse température pour un fonctionnement optimal. Un micro-ordinateur assure le contrôle des paramètres du spectromètre, l'acquisition, l'affichage et le stockage des mesures via le logiciel WinSpec fourni avec le dispositif par le constructeur (*PRINCETON INSTRUMENTS*).

3.5.2 Résultats

Nous avons utilisé l'OMA pour réaliser l'étude spectrale de l'émission de thermoluminescence de SnO_2 non dopé. La thermoluminescence (TL) est l'émission lumineuse consécutive au dépiégeage thermique de charges depuis les défauts d'un isolant préalablement irradié. Cette technique ainsi que les résultats relatifs au dioxyde d'étain seront abordés en détail dans le chapitre III. Nous nous intéressons ici seulement la répartition spectrale de l'émission de TL de SnO_2 , à des fins de comparaison avec les précédentes techniques expérimentales.

L'échantillon est excité à 365 nm (lampe à vapeur de mercure basse pression) durant 10 min. Les pics de TL du dioxyde d'étain sont situés à basse température (110 K (pic I), 140 K (pic II) et 190 K (pic(III))) et présentent tous une émission identique (Figure II.24). Le spectre d'émission est constitué d'une bande principale centrée vers 1,85 eV et de largeur à mi-hauteur ΔE variant de 0,47 eV à 0,52 eV pour les pics I à III. Le léger élargissement du pic est dû comme dans le cas de la fluorescence à l'effet de la température.

L'émission étant la même pour les différents pics, le même centre luminescent est mis en jeu pour les différents pics.

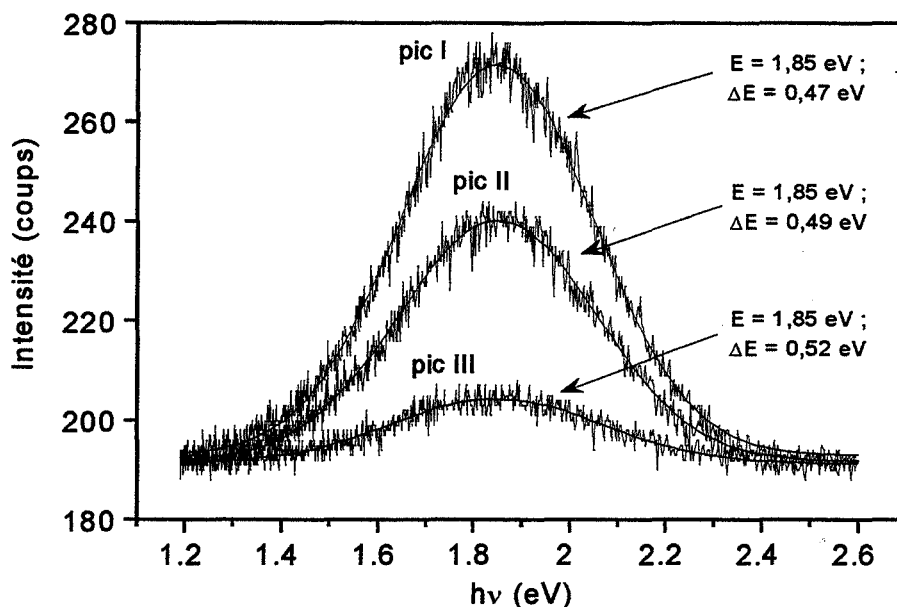


Figure II.24 : Spectre d'émission de thermoluminescence des pics I (110 K), II (140 K) et III (190 K) du dioxyde d'étain ACRÖS non dopé.

3.5.3 Comparaison avec l'analyse spectrale réalisée au moyen de photomultiplicateurs et de filtres interférentiels

Une analyse spectrale ultérieure réalisée au moyen de photomultiplicateurs (PHILIPS XP2108B et XP1017, de réponses spectrales respectives S13 (200 à 600 nm) et S20 (400 à 800 nm)), et de filtres interférentiels (MTO, ORIEL) donne des spectres d'émission de thermoluminescence similaires (Figure II.25). Une bande centrée vers 1,92 eV et de largeur à mi-hauteur ΔE de 0,55 eV (pic III) à 0,59 eV (pic II) est mise en évidence. La dispersion des valeurs de ΔE se situe dans les erreurs de mesure.

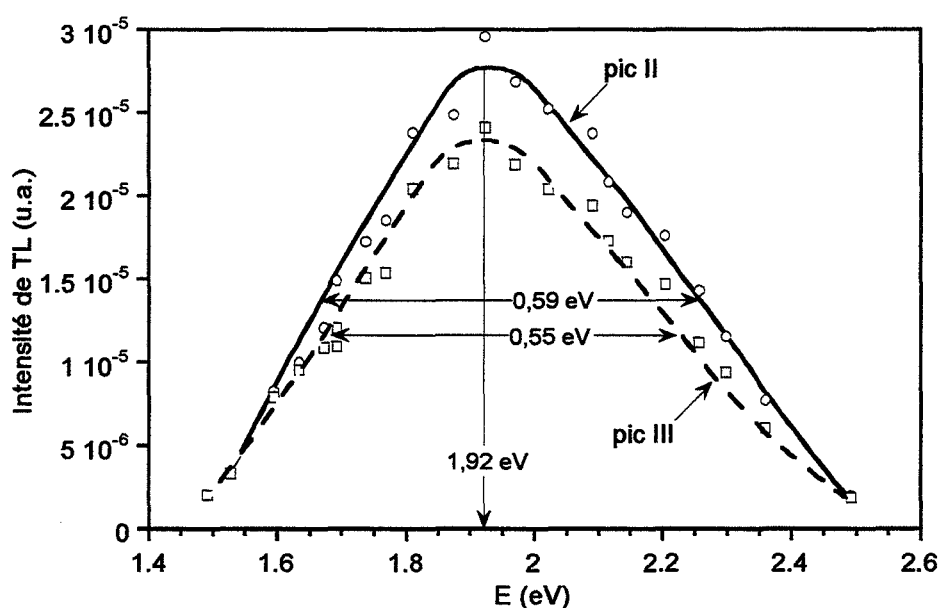


Figure II.25 : Analyse spectrale des pic II et III du dioxyde d'étain pur.

3.6 Conclusions de la caractérisation optique

Les principaux résultats expérimentaux obtenus par différentes techniques d'étude des transitions optiques sont récapitulés ci-dessous. Le Tableau II.3 recense les transitions liées à l'absorption optique du dioxyde d'étain déterminées par spectrométrie de réflexion diffuse et comparées à la littérature.

gap direct	gap indirect	absorption propre	autres bandes	références
3,73 eV	3,13 eV	3,53 eV	3 eV	$\alpha^2, \alpha^{1/2}, \alpha = f(h\nu)$ (nos mesures)
3,90 eV	-	-	-	modèle de HAMBERG (nos mesures)
3,5 à 4,1 eV	-	-	-	[DEM84], [SHA80], [CAS90], [REI98]
-	3 eV	-	-	[DEM84]

Tableau II.3. Principales transitions d'absorption optique dans SnO₂ non dopé, déterminées par spectrométrie de réflexion diffuse.

Les valeurs trouvées expérimentalement sont en accord avec la littérature. Nous montrons la validité du modèle de HAMBERG appliqué à nos échantillons de SnO₂ non dopé. D'autre part, ces derniers ne semblent pas présenter de dégénérescence dans les conditions d'étude. D'après nos mesures de réflexion diffuse, le dioxyde d'étain absorbe au delà de 3,5 eV environ (en deçà de 350 nm). Le spectre d'excitation de fluorescence nous indique un maximum d'absorption vers 4 eV (310 nm). D'autre part, l'oxyde pulvérulent est transparent dans le visible.

Une bande d'absorption à 3 eV est présente dans les échantillons non dopés et croit avec la teneur en niobium introduit dans l'oxyde. Elle peut être attribuée au dopant pentavalent ou bien à un défaut intrinsèque de SnO₂ généré par un mécanisme de compensation de charges.

La présence de cette bande d'absorption traduit la possibilité de transitions entre la bande de valence et un (ou plusieurs) niveau(x) se situant à 3 eV de celle-ci. En d'autres termes, il existe des niveaux situés vers $3,6 - 3 = 0,6$ eV du bas de la bande de conduction. Ces niveaux donneurs pourraient être constitués par les défauts intrinsèques de SnO₂ se comportant en donneurs (V_O° , $V_O^{\circ\circ}$ ou $Sn_i^{\circ\circ\circ}$) ou bien par le niobium en substitution (Nb_{Sn}°), mais il semble que ces niveaux soient plutôt dus au niobium. En effet, nous savons d'une part que les lacunes d'oxygène présentent deux niveaux situés vers 0,03 eV et 0,15 eV. Il est donc peu probable que le dopage se traduise par un décalage d'énergie de l'ordre de 0,5 eV de ces niveaux.

Il apparaît donc que cette bande de 3eV n'est pas due aux lacunes d'oxygène. Nous pouvons tenir le même raisonnement pour les atomes d'étain interstitiels (puisque : $Nb_i^{5\circ} + Sn_{Sn}^x = Nb_{Sn}^{\circ} + Sn_i^{\circ\circ\circ\circ}$). De ce fait, nous proposons que la bande d'absorption à 3 eV (et le niveau donneur à environ 0,6 eV de la BC, voir Figure II.26) est attribuée aux seuls atomes de niobium en substitution à l'étain (Nb_{Sn}°).

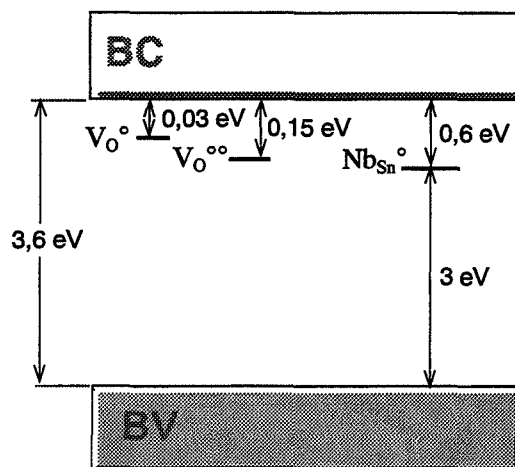


Figure II.26. Schéma de bandes d'énergie traduisant la présence du niveau du niobium pentavalent.

Nous pouvons également noter que l'excitation aux ultraviolets de 6 eV (254 nm) n'a pas d'influence sur cette bande d'absorption.

Les principaux résultats expérimentaux relatifs à l'émission de luminescence étudiée par différentes techniques sont présentés dans le Tableau II.4. Quelques données bibliographiques sont données à titre de comparaison.

hv (eV)	ΔE (eV)	Technique d'étude	Référence
2	0,48 (77 K) à 0,50 (300 K)	fluorescence	POUPON
1,98	0,74 (300 K)	cathodoluminescence	"
1,92	0,55 (190 K) à 0,59 (140 K)	analyse spectrale de TL (PM + filtres)	"
1,85	0,5 (110 K)	analyse spectrale de TL (O.M.A.)	"
2,07	0,84 (300 K)	cathodoluminescence	CRABTREE [CRA74b]
1,92	0,58 (110 K)	analyse spectrale de TL (PM + filtres)	SASSOULAS [SAS94]
1,94	?	phosphorescence	FILLARD et al. [FIL72]

Tableau II.4. Données expérimentales relatives à l'émission du dioxyde d'étain non dopé.

Les valeurs expérimentales de l'énergie de l'émission de luminescence sont du même ordre que celles de la littérature. Consécutivement à ces résultats, nous constatons qu'une seule transition optique est mise en évidence par les diverses techniques d'étude de la luminescence. Elle est également commune à tous les pics de thermoluminescence de SnO_2 . Par conséquent, nous en déduisons qu'un unique centre de recombinaison participe à la luminescence du dioxyde d'étain. Il se situe vers 1,9 eV en dessous du bas de la bande de conduction (Figure II.27).

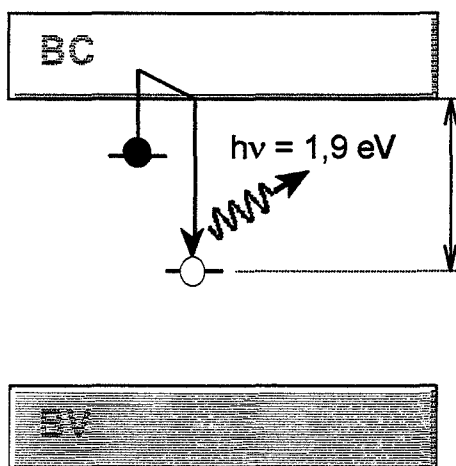


Figure II.27 : Niveau d'énergie du centre de recombinaison dans SnO_2 .

4. Etude de l'interface solide-gaz par la technique de thermodésorption

La thermodésorption est une technique d'analyse thermique permettant d'étudier les états de surface d'un matériau, c'est-à-dire de déterminer la nature et la quantité de molécules présentes sur cette surface. L'identification de ces espèces est rendue possible par l'estimation de leur énergie de liaison.

4.1 Principe de la thermodésorption

La thermodésorption consiste à analyser à l'aide d'un spectromètre de masse quadripolaire (BALZERS QMG-112A) les espèces désorbées par un échantillon lorsque l'on élève sa température. Le schéma du dispositif est donné à la Figure II.28. L'échantillon est placé dans un four à l'intérieur duquel règne un vide secondaire poussé. Il est soumis à une rampe de température de façon à désorber les espèces liées à sa surface. Celles-ci sont ionisées au contact du filament du spectromètre de masse. Les fragments ioniques sont sélectionnés en fonction de leur masse dans l'analyseur. On recueille en sortie un courant électrique proportionnel à la quantité d'espèces d'une masse donnée. Un balayage du signal représentatif d'une douzaine de masses est effectué lors d'une montée en température.

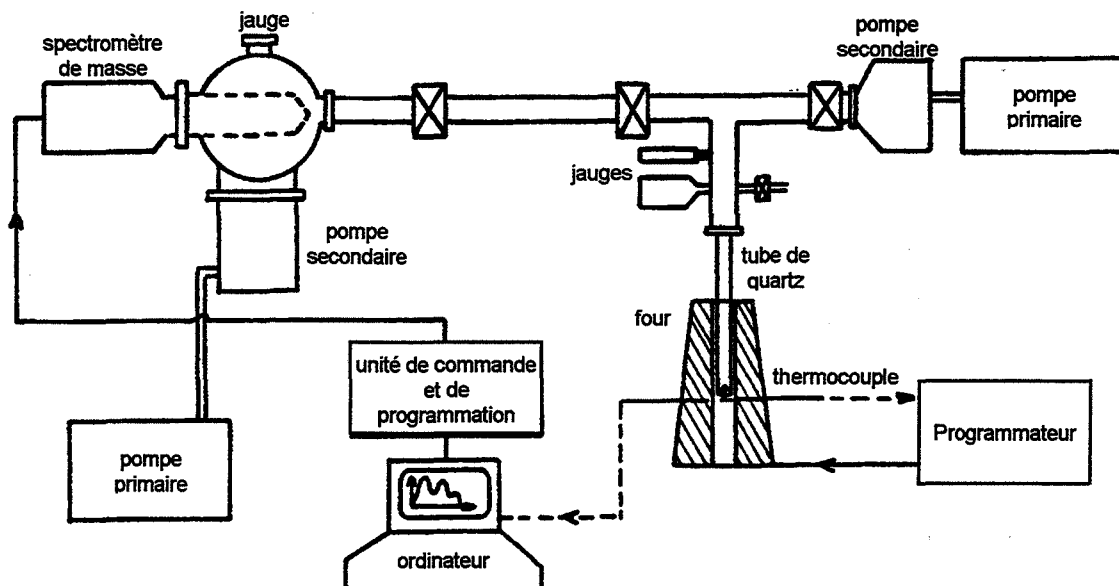


Figure II.28. Dispositif d'étude de la thermodésorption.

4.2 Protocole expérimental

Nous réalisons des mesures de thermodésorption sur des échantillons non mis en forme. Une masse de l'ordre de 40 mg est pesée pour toutes les expérimentations. La poudre est introduite dans le tube de quartz qui vient se placer au niveau de la zone homogène du four. Le tube et son contenu sont mis à dégazer pendant une heure sous vide secondaire avant de lancer la montée en température. La température croît de 20 K par minute de la température ambiante jusqu'à 1175 K. Les signaux de désorption relatifs à neuf masses sont suivis lors du chauffage. Ces signaux sont analysés à l'aide d'un spectromètre de masse. A chaque masse correspond un ou plusieurs fragments ioniques représentatifs de la désorption d'espèces de surface ou de la décomposition du solide.

Les fragments que nous considérons sont portés dans le Tableau II.5. Ils concernent les éléments ou molécules suivants : le carbone, l'oxygène, les groupements hydroxyles, l'eau, l'azote et le monoxyde de carbone, le monoxyde d'azote, le dioxygène, le dioxyde de carbone et le dioxyde d'azote.

Masse	12	16	17	18	28	30	32	44	46
Elément	C	O	OH	H ₂ O	N ₂ / CO	NO	O ₂	CO ₂	NO ₂

Tableau II.5. Masses et éléments faisant l'objet de mesures de thermodésorption.

Pour chaque masse, nous réalisons l'acquisition de cent points de mesure dans tout le domaine de température.

4.3 Objectifs

Le but de cette étude consiste à mettre en évidence une éventuelle modification de sites d'adsorption consécutivement au dopage par une impureté trivalente ou pentavalente. En particulier, nous nous intéressons beaucoup aux groupements hydroxyles et à l'eau. Le dioxyde d'étain étant un oxyde sous-stœchiométrique en oxygène, il est intéressant de suivre également la désorption de l'oxygène. Les fragments carbonés (CO, CO₂) et azotés (NO, NO₂) peuvent apparaître suite à la décomposition des groupements éthoxyde et nitrate pour les dopages au niobium et à l'aluminium respectivement.

4.4 Résultats concernant le dioxyde d'étain

L'interprétation des différents spectres s'avère relativement complexe, puisque le signal relatif à un fragment ionique peut provenir d'une espèce désorbée, mais aussi de la dissociation de fragments plus importants. De ce fait, nous ne considérons ici que d'une part les signaux issus des masses 17 et 18, représentatives des groupements hydroxyles et de la vapeur d'eau et d'autre part les mesures relatives à la masse 16 correspondant à l'oxygène. Il est à noter que les spectres des deux masses 17 et 18 présentent rigoureusement la même allure. Le spectre de H₂O est seulement plus intense que celui de OH.

4.4.1 Spectres de thermodésorption des groupements hydroxyles

Les intensités de thermodésorption portées dans les figures qui suivent sont normées au milligramme de poudre, dans le but de pouvoir les comparer pour les différents échantillons. Les mesures sont réalisées sur des échantillons ayant été stockés à l'air durant plusieurs mois après recuit à 1175 K.

4.4.1.1 Cas du dioxyde d'étain non-dopé

Le dioxyde d'étain ACRÖS non dopé (référence) est imprégné seulement d'une solution de nitrate, sans dopant. Cet échantillon présente un spectre de désorption des groupements hydroxyles (OH) complexe (Figure II.29). Un maximum très prononcé apparaît vers 575 K, tandis que des pics de moindre importance sont présents vers 425 K, 750 K et 935 K. Un épaulement est également mis en évidence vers 525 K.

La complexité de ce spectre témoigne de la diversité des espèces hydroxylées en surface de SnO₂. Le pic situé à basse température (425 K) est représentatif de groupements peu liés avec le solide ; ils sont faiblement chimisorbés. A l'inverse, les pics situés à des températures plus élevées (525 K et au delà)

concernent le départ d'espèces hydroxylées plus fortement chimisorbées à la surface de l'oxyde. En particulier, le pic situé vers 935 K est supposé être attribué aux groupements hydroxyles issus de sites liés aux lacunes d'oxygène de SnO₂.

Ce sont ces groupements qui nous intéressent dans le cadre de ce travail car ils vont influencer sur les défauts intrinsèques du dioxyde d'étain (lacunes anioniques) et vont pouvoir modifier les propriétés électriques de SnO₂.

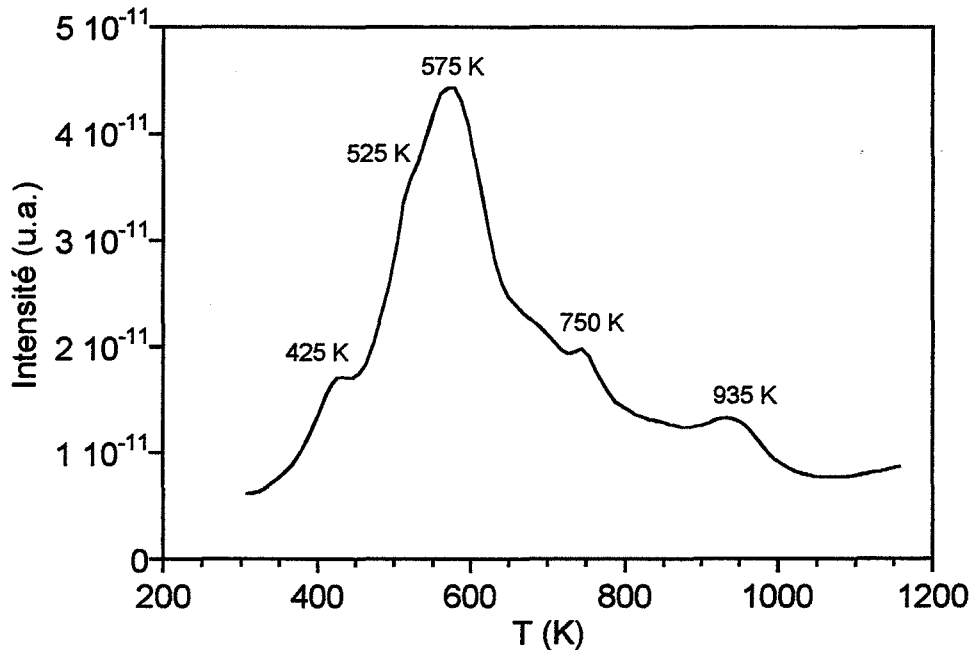


Figure II.29. Spectre de thermodésorption des groupements hydroxyles pour un échantillon de SnO₂ ACRÖS non-dopé recuit à 1175 K sous air.

4.4.1.2 Effet du dopage à l'aluminium

Nous représentons à la Figure II.30 le spectre de désorption des groupements hydroxyles pour plusieurs échantillons de SnO₂ ACRÖS : non dopé et dopés à 1000, 4000 et 10000 ppm d'aluminium.

Au fur et à mesure de l'ajout d'aluminium, l'allure de ce spectre est profondément modifiée. Le pic situé vers 425 K semble le plus affecté par l'impureté trivalente. Son amplitude augmente continûment avec la concentration en dopant. Pour une concentration de 10000 ppm, c'est d'ailleurs le pic le plus intense du spectre.

L'épaule observé à 525 K pour l'échantillon non dopé est nettement mis en évidence pour le dopage à 10000 ppm. La tendance pour le pic à 575 K est moins marquée : celui-ci augmente, passe par un maximum pour une concentration de 4000 ppm avant de rediminuer.

Enfin, les pics situés vers 750 K et 935 K sont très peu observables lors d'ajout d'aluminium. Nous ne pouvons rien conclure quant à l'effet du dopage trivalent sur leur comportement.

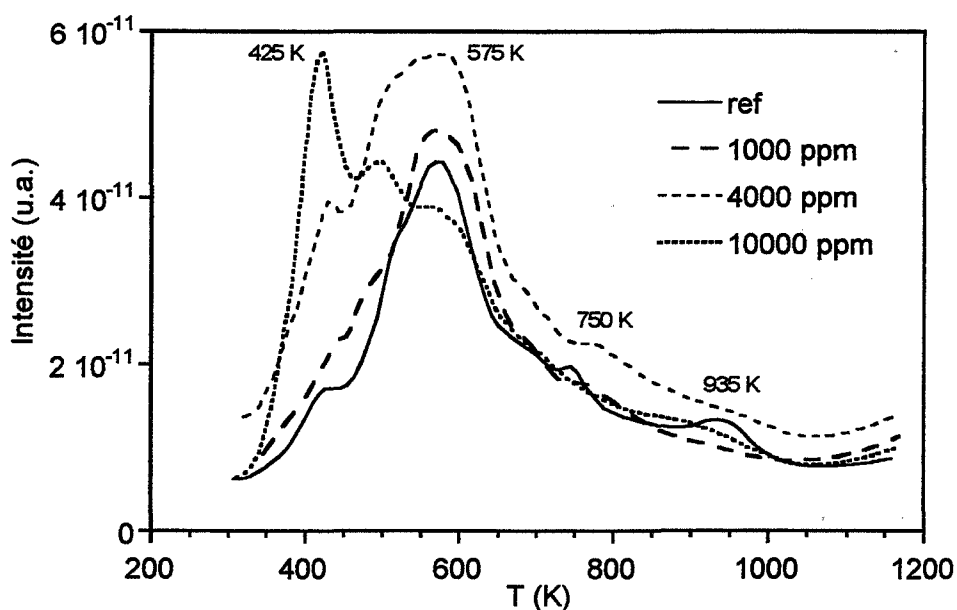


Figure II.30. Spectre de thermodésorption des groupements hydroxyles pour un échantillon de SnO₂ ACRÖS dopé à différentes concentrations d'aluminium et recuit à 1175 K sous air.

Au vu de ces résultats, nous pouvons dire que l'aluminium favorise, lors du chauffage, le départ des groupements OH situés à basse température (en dessous de 575 K). Ceci signifie donc que dans le cas de SnO₂ dopé à l'aluminium, les groupements hydroxyles s'adsorbent préférentiellement sur des sites faisant intervenir une faible énergie de chimisorption avec la surface de l'oxyde. La liaison entre le groupement et la surface est facile à rompre par un apport modéré d'énergie thermique.

- **Modification de l'état de surface avec le temps de stockage**

La Figure II.31 représente deux spectres de thermodésorption des groupements OH pour un échantillon de dioxyde d'étain ACRÖS dopé à 10000 ppm d'aluminium. La courbe en trait plein est obtenue plusieurs mois après un recuit à 1175 K sous air, alors que la courbe en pointillés est obtenue une heure après le même traitement thermique.

Nous constatons que le spectre est déjà très riche une heure seulement après le recuit. Celui-ci est constitué d'un maximum vers 425 K et vers 600 K, ce dernier étant le plus intense. Les OH semblent ainsi s'adsorber plutôt sur les sites correspondant au pic à 600 K.

Au vu du spectre obtenu plusieurs mois après recuit, nous pouvons conclure à une réorganisation des sites des espèces hydroxylées. Outre une élévation de l'intensité globale du spectre, il apparaît que les OH s'adsorbent préférentiellement au cours du temps sur des sites avec lesquels ils sont peu liés (puisque désorbant à basse température). Ainsi, le pic situé vers 425 K devient prédominant. Ensuite

viennent par ordre d'intensité décroissante les pics à 500 K et 600 K. Il est à noter également la présence d'un faible pic vers 905 K.

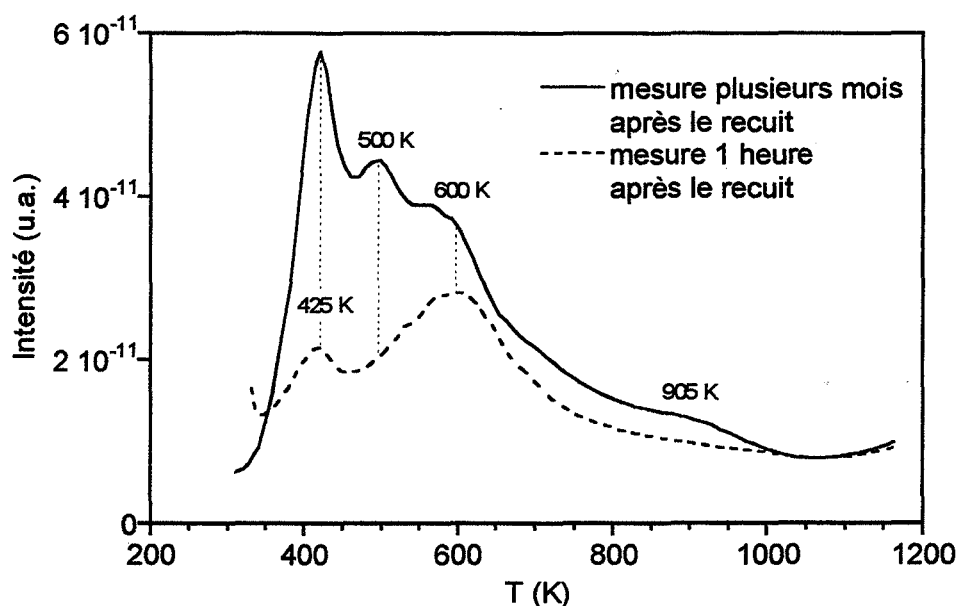


Figure II.31. Effet de la durée séparant le traitement thermique (1175 K sous air) et la mesure de thermodesorption. Spectre des groupements hydroxyles pour SnO₂ Acrös dopé à 10000 ppm d'aluminium.

4.4.1.3 Effet du dopage au niobium

Le spectre de désorption des groupements hydroxyles relatif à plusieurs échantillons de SnO₂ ACRÖS dopés au niobium est représenté à la Figure II.32.

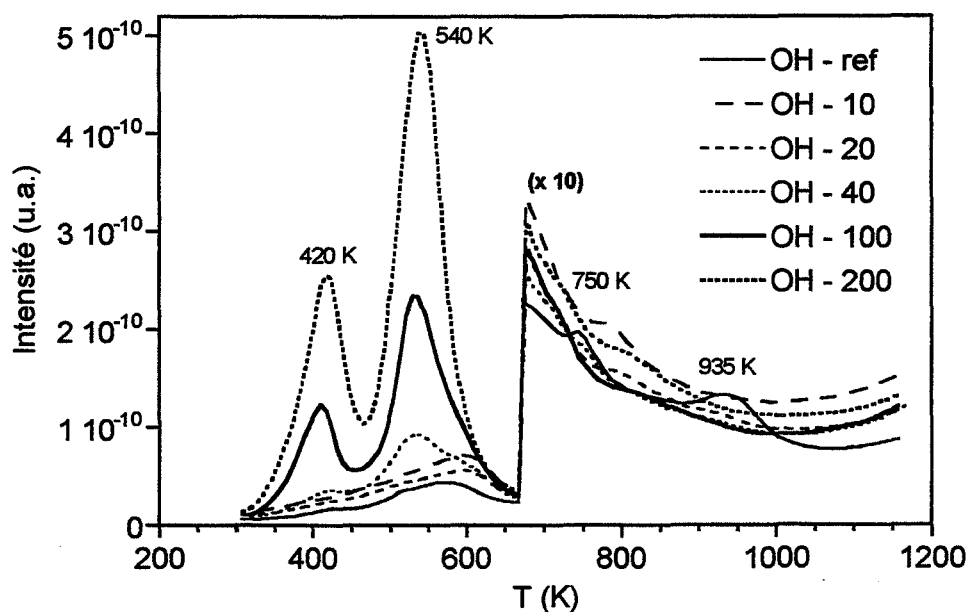


Figure II.32. Spectre de thermodesorption des groupements hydroxyles pour un échantillon de SnO₂ ACRÖS dopé à différentes concentrations de niobium et recuit à 1175 K sous air.

Les courbes reportées concernent l'oxyde non dopé et dopé de 10 à 200 ppm.

L'introduction de niobium a pour effet d'extraire du spectre de l'échantillon non dopé deux pics situés vers 420 K et 540 K. Ces maxima voient leur amplitude augmenter quasi continûment avec l'ajout du dopant pentavalent. Ils sont prédominants dès 40 ppm de niobium dans l'oxyde et le pic à 540 K est alors environ deux fois plus intense que celui situé vers 420 K.

De la même manière que pour le dopage à l'aluminium, les pics situés à plus haute température (vers 750 K et 935 K) sont peu / pas affectés par l'ajout d'aluminium.

Le niobium modifie essentiellement le comportement de deux sites d'adsorption des groupements hydroxyles. Le premier site affecté correspond à un pic situé vers 420 K. Il est relatif à des OH peu chimisorbés à la surface de SnO₂. Il est vraisemblable qu'il s'agisse des mêmes groupements que ceux qui sont affectés par le dopage à l'aluminium. Le second site est lié au pic situé vers 540 K. Même si les espèces hydroxylées mises en jeu sont cette fois plus liées à la surface que pour le premier site, il est peu probable que nous ayons affaire à des espèces provenant des lacunes d'oxygène de l'oxyde.

4.4.2 Spectres de thermodésorption des espèces oxygénées

4.4.2.1 Cas du dioxyde d'étain non dopé

Le spectre de thermodésorption des espèces oxygénées pour le dioxyde d'étain ACRÔS référence est donné à la Figure II.33.

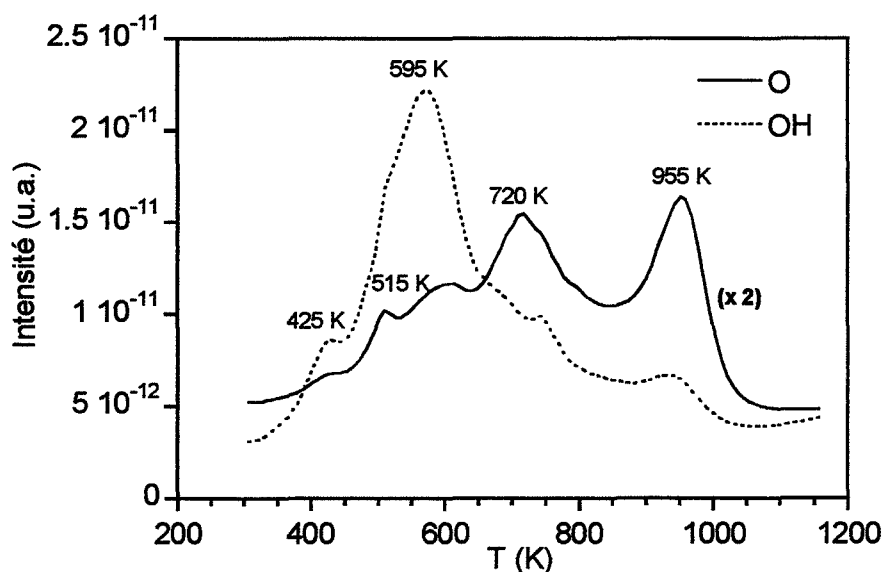


Figure II.33. Spectre de thermodésorption des espèces oxygénées (masse 16) de SnO₂ ACRÔS référence. Le spectre des groupements OH est donné à titre de comparaison.

Il fait apparaître plusieurs pics situés vers 425 K, 515 K, 595 K, 720 K et 955 K. Les plus intenses sont les deux maxima à plus haute température. On note que les pics du spectre de l'oxygène sont aussi présents dans le celui des OH. Leurs intensités relatives sont toutefois très différentes. La présence d'un maximum à haute température traduit le fait que les espèces qui en sont responsables sont très liées avec le matériau. Ainsi, le pic situé vers 955 K fait intervenir des espèces oxygénées qui possèdent vraisemblablement l'énergie de chimisorption la plus intense parmi les espèces considérées.

4.4.2.2 Cas du dioxyde d'étain dopé à l'aluminium

Lors du dopage par l'aluminium, le spectre des espèces oxygénées de SnO₂ voit son allure générale très perturbée (Figure II.34). Nous retiendrons essentiellement de ces courbes la chute de l'intensité des pics situés vers 720 K et 955 K lorsque la concentration en aluminium augmente. A l'inverse, l'élévation du pic à 425 K est favorisée. Ce dernier constat va dans le même sens que le pic à 425 K relatif aux espèces hydroxylées.

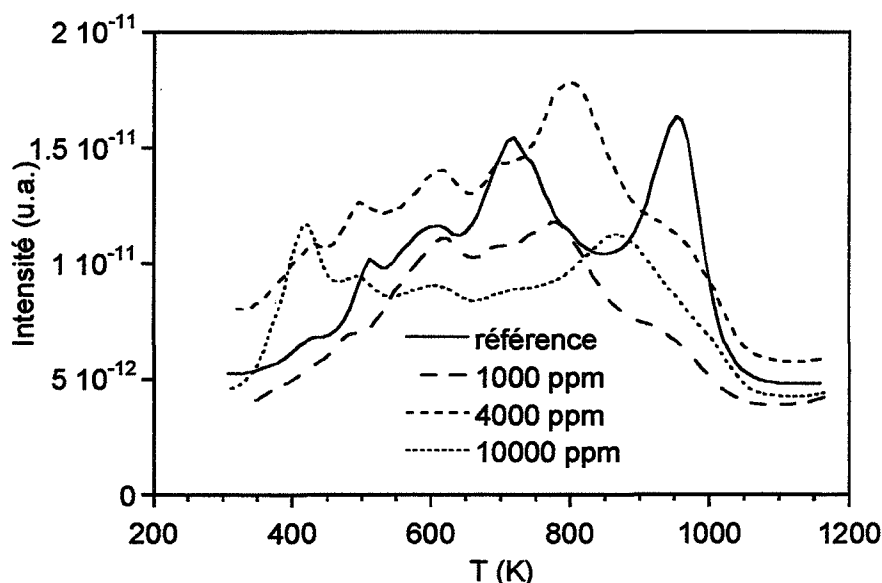


Figure II.34. Spectre de thermodesorption des espèces oxygénées pour SnO₂ ACRÖS dopé à diverses concentrations d'aluminium.

4.4.2.3 Cas du dioxyde d'étain dopé au niobium

L'introduction de niobium tend également à faire chuter l'intensité des pics à 720 K et 955 K du spectre des espèces oxygénées, de la même manière qu'avec l'aluminium (Figure II.35). L'augmentation de l'intensité du pic à 425 K est également très marquée. Cependant, nous observons à présent une forte hausse de l'amplitude du pic situé vers 540 K avec la concentration de niobium introduite.

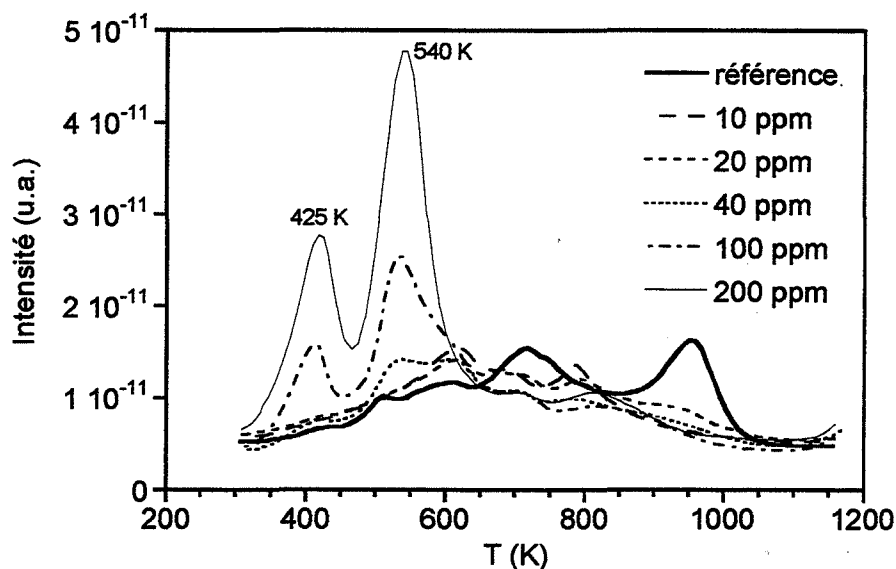


Figure II.35. Spectre de thermodésorption des espèces oxygénées pour SnO_2 ACRÖS dopé à diverses concentrations de niobium.

4.5 Discussion et Conclusion

• Récapitulatif

L'effet du dopage du dioxyde d'étain ACRÖS recuit à 1175 K par l'aluminium et le niobium est mis en évidence sur le spectre de thermodésorption des groupements hydroxyles et des espèces oxygénées.

Le spectre des OH de l'échantillon non dopé présente un maximum vers 575 K, des pics de moindre importance vers 425 K, 750 K et 935 K ainsi qu'un épaulement vers 525 K. Le pic situé vers 425 K est favorisé dans le cas des deux dopages (Figure II.36).

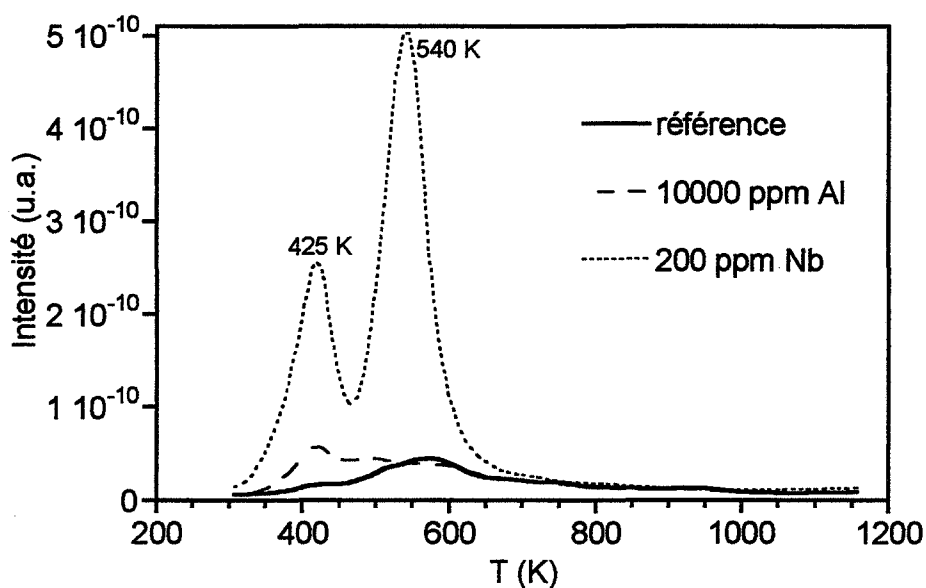


Figure II.36. Modification du spectre de thermodésorption des groupements hydroxyles par un fort dopage à l'aluminium ou au niobium.

Lors de l'ajout de niobium, un pic situé vers 540 K est nettement mis en valeur, et devient prédominant. Il est probablement lié au pic à 525 K observé pour l'échantillon non dopé. Par contre, l'aluminium ne semble pas influencer sur ce pic.

En ce qui concerne le spectre des espèces oxygénées, celui-ci fait apparaître plusieurs pics situés vers 425 K, 515 K, 595 K, 720 K et 955 K dans le cas de l'échantillon non dopé. Lors de l'ajout d'aluminium, l'effet le plus marquant semble être la chute de l'intensité des pics situés vers 720 K et 955 K, et la hausse de l'intensité du pic à 425 K (Figure II.37). Pour le dopage au niobium, les tendances sont plus nettes. Les pics situés à haute température (720 K et 955 K) sont très atténués mais surtout, les deux maxima à 425 K et 540 K s'accroissent jusqu'à devenir prépondérants.

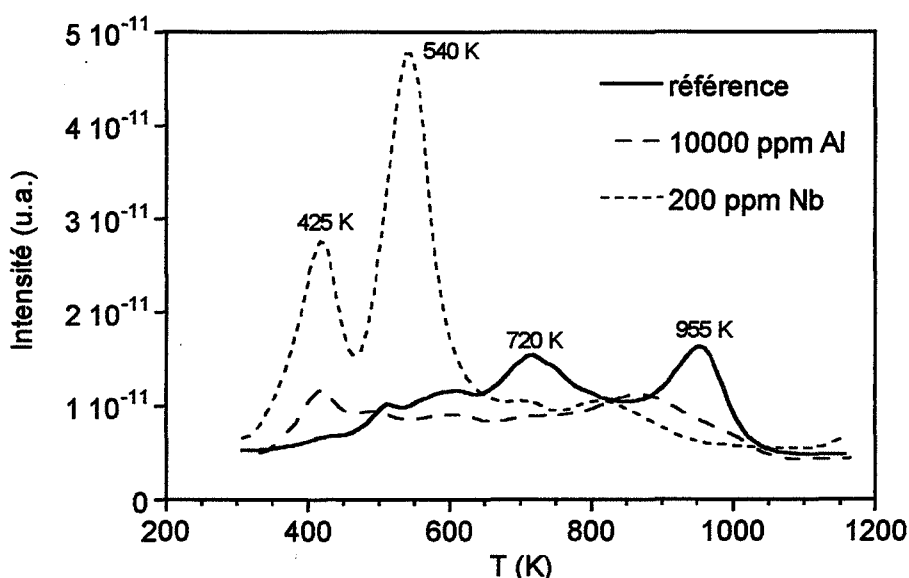


Figure II.37. Modification du spectre de thermodésorption des espèces oxygénées par un fort dopage à l'aluminium ou au niobium.

• Discussion

La vapeur d'eau s'adsorbe en surface de SnO₂ sous forme moléculaire et / ou dissociée. Dans le premier cas, les molécules sont simplement physisorbées, donc peu liées à la surface de l'oxyde. L'eau moléculaire désorbe à des températures inférieures à 375 K. GERCHER et al [GER95] a observé deux pics de thermodésorption des OH à 198 K et 298 K pour la surface (110) de SnO₂. L'auteur l'a bien attribué à de l'eau sous forme moléculaire.

Dans le second cas par contre, les molécules créent des liaisons chimiques d'intensité plus ou moins forte avec la surface du matériau. EGASHIRA [EGA81] a mis en évidence des espèces hydroxylées dont le départ a lieu à 355 K, 435 K, 535 K, 720 K, 765 K et 895 K. Deux pics de thermodésorption relatifs à

deux espèces hydroxylées ont été observé par YAMAZOE [YAM79] à 375 K et 675 K, et par MORISHIGE [MOR80] à 515 K et 575 K.

Le pic observé à 435 K est attribué par EGASHIRA aux molécules d'eau liées entre elles par liaisons hydrogène. GERCHER et al a également constaté la présence d'un pic situé à 437 K. Cependant, il l'attribue à un départ d'eau consécutif à un réarrangement de groupements hydroxyles en eau et oxygène de surface.

Les maxima de thermodésorption à 525 K, 720 K, 765 K et 895 K correspondent à des espèces résultant d'une adsorption dissociative de l'eau.

La multiplicité des pics de thermodésorption des OH dans le cas du dioxyde d'étain polycristallin traduit une grande diversité de sites d'adsorption des espèces hydroxylées. La complexité du spectre peut s'expliquer par la superposition de pics relatifs à plusieurs plans cristallographiques, du fait que l'oxyde sous forme de poudre ne présente pas une unique face cristalline à la phase gazeuse.

Dans le cadre de nos mesures, nous pouvons supposer que le pic des OH situé vers 425 K est attribué aux molécules d'eau issues du réarrangement des groupement hydroxyles (en eau et oxygène de surface). Ce pic est favorisé par le dopage trivalent ou pentavalent (aluminium ou niobium).

Les autres pics ont pour origine des groupements hydroxyles issus de la dissociation de la molécule d'eau. En particulier, le pic situé vers 955 K ici (895 K pour EGASHIRA) est présent également sur le spectre des espèces oxygénées. Il est même prédominant. En fait, la plupart des pics issus du spectre des espèces oxygénées sont également observés sur le spectre des OH (Figure II.33).

DUTRAIVE [DUT95] a proposé le mécanisme selon lequel deux OH proches l'un de l'autre peuvent donner lieu à la réaction :



ou bien encore un OH et un O indépendants l'un de l'autre, s'adsorbant sur le même site. Cette dernière hypothèse est retenue par l'auteur. Le premier mécanisme est plutôt impliqué dans le pic situé vers 435 K, comme l'a indiqué GERCHER et al. Ces deux constats ne sont donc pas contradictoires.

Le pic situé vers 540 K, essentiellement accru pour le dopage au niobium, est donc associé à des OH faiblement chimisorbés. Il s'accompagne également d'un départ d'oxygène. Le mécanisme de désorption qui lui correspond n'est cependant pas connu.

- **Influence possible sur les mesures de conductivité et de thermoluminescence**

Les pics de thermodésorption des groupements hydroxyles sont situés en dessous de 975 K, température d'étude de la conductivité électrique.

Par conséquent, nous pouvons supposer que ces OH ne viennent pas perturber les mesures électriques. En ce qui concerne les mesures de thermoluminescence, il faut rappeler qu'elles sont réalisées depuis 77 K jusqu'à la température ambiante. Si l'un des pics de TL observé est associé à un groupement OH, il est vraisemblable que le spectre de TL soit très dépendant de l'état de surface de l'échantillon. En particulier, un chauffage *in situ* de l'échantillon au delà de 425 K va certainement perturber le thermogramme de TL. Dans un souci d'obtenir des résultats reproductibles, il est donc nécessaire d'obtenir un état de surface identique à chaque mesure, ce qui peut être assez contraignant au niveau expérimental. Au niveau du chauffage, il est impératif soit de ne pas aller au delà de 375 K, soit au contraire de désorber les espèces hydroxylées en dépassant les 955 K, ce qui est difficile en pratique. Nous devons donc nous efforcer de ne pas chauffer plus que 375 K environ. Lorsque l'échantillon est dopé, les OH s'adsorbent sur des sites situés en dessous de 575 K. Il est alors possible dans ce cas, de chauffer l'échantillon jusqu'à 675 K afin d'obtenir une surface propre qui risque moins de perturber les mesures de TL.

5. Conclusion du chapitre

Au cours de ce chapitre, nous avons pu obtenir un certain nombre de résultats expérimentaux concernant les poudres de SnO₂ qui font l'objet de notre étude. Le choix des échantillons, leur mise en forme, la technique de dopage par imprégnation sont présentés. Les poudres de deux fabricants sont retenues. La première (PROLABO) présente une pureté moyenne (97 %), tandis que la seconde, très pure (ACRÖS) est idéale pour réaliser des dopages. Le dopage est effectué en mettant en œuvre la méthode d'imprégnation. Les dopants retenus sont l'aluminium ou le niobium pour les dopages trivalent et pentavalent respectivement. Ceux-ci sont introduits dans la matrice de dioxyde d'étain par imprégnation de la poudre par soit du nitrate d'aluminium, soit de l'éthoxyde de niobium.

Ensuite, les échantillons sont caractérisés du point de vue de leur morphologie. La poudre de SnO₂ (PROLABO et ACRÖS) se présente sous forme de grains quasi-sphériques, de taille moyenne de l'ordre de quelques μm (sans traitement thermique) et d'environ 100 μm (après recuit à 1175 K). La poudre a tendance à former des agglomérats.

La surface spécifique est relativement faible. De l'ordre de 10 m²/g pour la poudre non recuite elle chute environ de moitié après un recuit à 1175 K, et tombe à 2 m²/g après une demi-heure à 1475 K.

La diffraction des rayons X met en évidence la structure de la cassitérite synthétique.

Un autre aspect abordé dans ce chapitre concerne la caractérisation optique. La spectrométrie de réflexion diffuse nous permet d'atteindre la valeur du gap optique (direct), évaluée à 3,73 eV par

détermination du seuil d'absorption, et à 3,9 eV par application de la méthode de HAMBERG. L'excitation aux UV de 254 nm est sans effet sur le spectre de réflexion diffuse des échantillons, dopés ou non.

Une faible bande d'absorption de l'échantillon non dopé est observée vers 3 eV. L'aluminium est sans effet sur l'absorption optique de SnO₂. Ce n'est pas le cas du niobium qui fait croître la bande précédemment enregistrée à 3 eV. De ce fait, nous proposons l'attribution de cette bande aux atomes de niobium en substitution à l'étain.

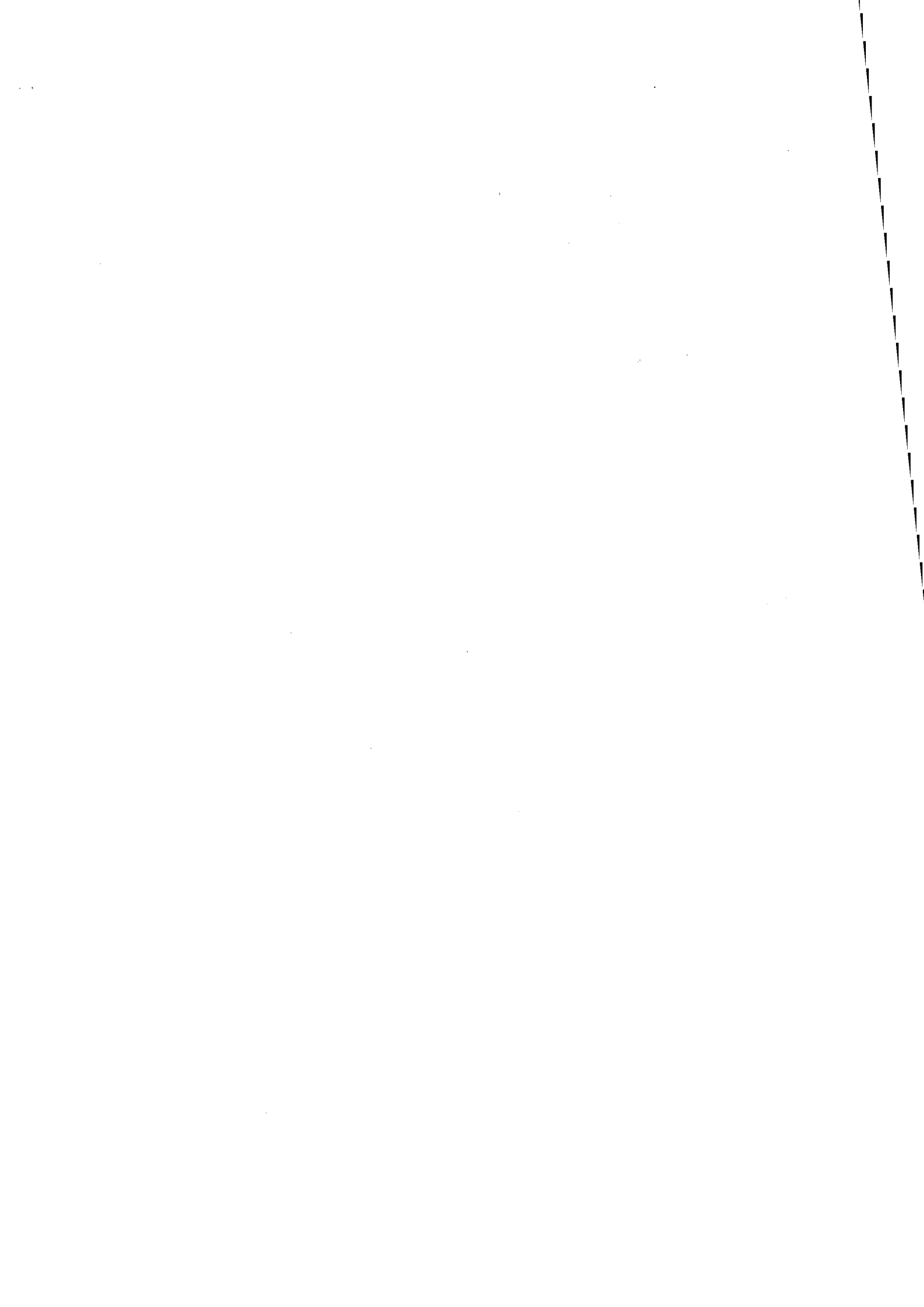
La mise en place de plusieurs techniques expérimentales d'étude de l'émission lumineuse du matériau (fluorescence, cathodoluminescence, analyse spectrale de thermoluminescence) met en évidence une seule bande d'émission, centrée vers 1,85 eV - 2 eV, et de largeur à mi-hauteur comprise entre 0,5 eV et 0,75 eV, selon la température et la technique. Le spectre d'excitation de fluorescence présente un maximum pour 4 eV (310 nm). Dans le cas de l'analyse spectrale de TL, l'émission provenant des 3 pics de SnO₂ situés vers 110 K, 140 K et 190 K est identique.

Tous ces résultats permettent d'attribuer au dioxyde d'étain un seul et même centre de recombinaison situé vers 1,9 eV sous la bande de conduction.

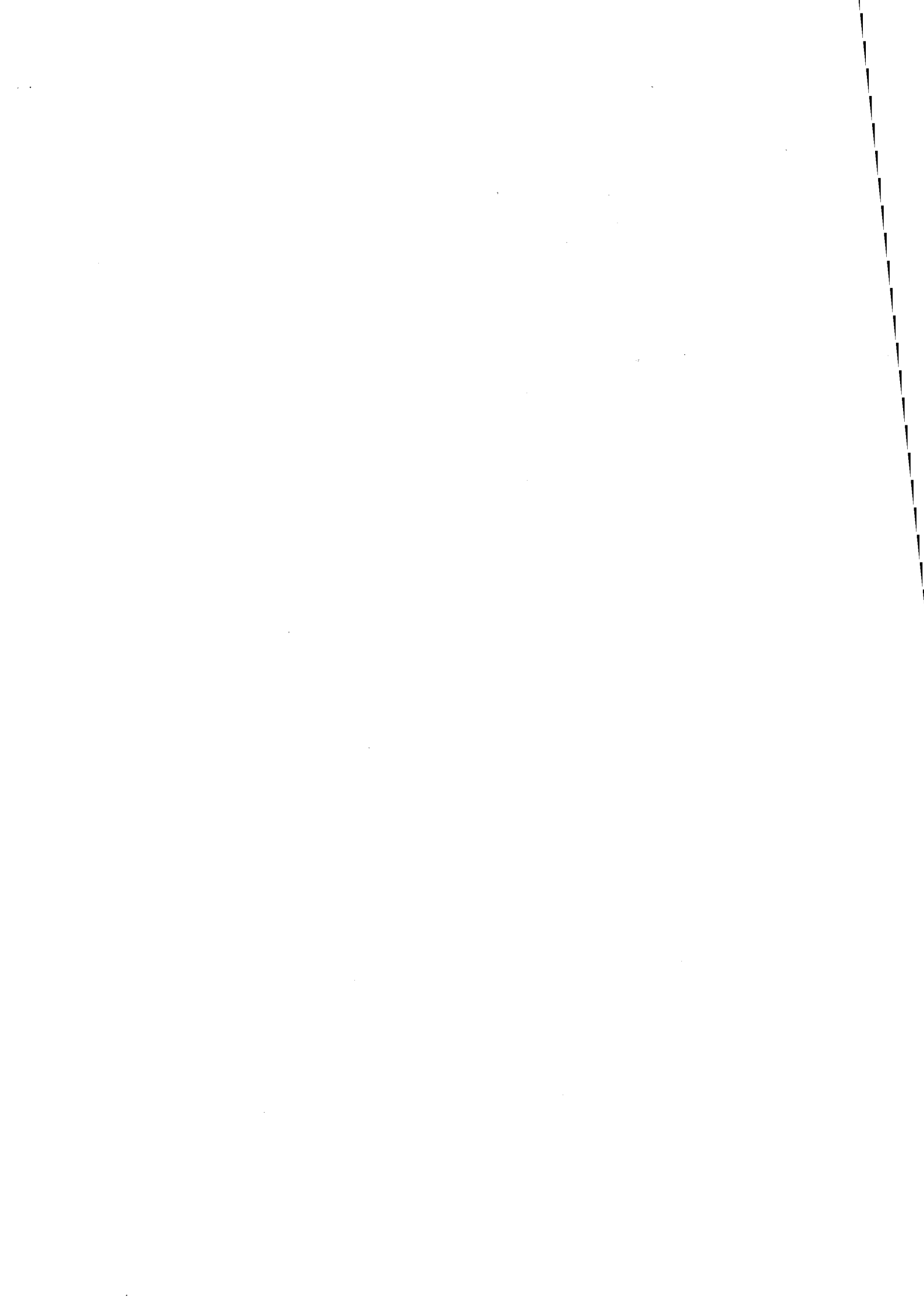
Enfin, l'état de surface des échantillons est étudié par la technique de thermodésorption programmée. En particulier, nous nous intéressons au comportement des groupements hydroxyles et des espèces oxygénées en fonction du dopage trivalent ou pentavalent. Dans les deux cas de dopage, le spectre des OH de l'échantillon non dopé qui présente des pics vers 425 K, 525 K, 575 K, 750 K et 935 K est modifié. Le pic situé vers 425 K est favorisé par les types de dopage. Il est attribué aux molécules d'eau issues du réarrangement des groupement hydroxyles (en eau et oxygène de surface). Le niobium met en valeur le pic situé vers 525 K, alors que l'aluminium est sans effet sur celui-ci.

Pour ce qui est du spectre des espèces oxygénées, dont les pics se situent vers 425 K, 515 K, 595 K, 720 K et 955 K dans le cas de l'échantillon non dopé, l'effet des dopants est aussi mis en évidence. Les pics à 720 K et 955 K voient leur intensité diminuer, et le pic à 425 K augmenter, lors de l'ajout d'aluminium. Le dopage au niobium exerce la même influence sur ces pics. Les pic à 425 K et à 540 K croissent avec la concentration en niobium, au point de devenir prédominants.

Il convient, maintenant que nous avons une meilleure connaissance macroscopique de nos échantillons, de revenir sur les imperfections microscopiques qui vont conditionner leurs propriétés électriques : les défauts ponctuels. Le chapitre qui suit propose la mise en œuvre d'une technique de choix d'étude des défauts : la thermoluminescence.



CHAPITRE III
-
Thermoluminescence



1. Introduction

Le cristal idéal est dépourvu de toute imperfection, quelle que soit la température. Cette notion est une vue de l'esprit qui caractérise un matériau inexistant dans la nature. En effet, tout cristal présente des écarts à cette idéalité que l'on appelle *défauts*. Les défauts monodimensionnels ou ponctuels sont à l'origine de la création de niveaux discrets dans la bande interdite, idéalement vide de tout état énergétique permis.

Leur état d'ionisation peut être modifié par diverses perturbations comme l'irradiation et la température. Le déplacement de l'équilibre thermodynamique du cristal qui en résulte peut être étudié par le suivi d'une grandeur en fonction de la température. Cette grandeur est en général une concentration de porteurs de charges dans le cristal (électrons libres, par exemple) ; on parle alors de *phénomène thermostimulé*.

2. Le phénomène de thermoluminescence

2.1 Les phénomènes thermostimulés

Un phénomène thermostimulé (PTS) est un mécanisme de relaxation qui traduit le passage d'un système d'un état d'équilibre thermodynamique vers un autre état d'équilibre sous l'effet d'un apport d'énergie thermique.

L'accroissement de la vitesse du mécanisme avec la température peut être représenté par une équation de type ARRHENIUS. Cette équation conduit au concept *d'énergie d'activation* : le nouvel état d'équilibre ne sera atteint que par franchissement d'une barrière de potentiel.

Considérons la réaction : $A + B \rightarrow C + D$ (K)

La constante d'équilibre K est égale à : $\frac{n_C n_D}{n_A n_B}$. Elle peut être évaluée à partir de la variation d'énergie

libre de GIBBS : $\Delta G = \Delta H - \Delta(TS)$, ce qui donne :

$$K = \exp\left(\frac{\Delta S}{k} - \frac{\Delta H}{kT}\right) = \exp\left(\frac{T\Delta S}{kT} - \frac{\Delta H}{kT}\right) = \exp\left(-\frac{\Delta G}{kT}\right)$$

où ΔS et ΔH sont respectivement les variations d'entropie et d'enthalpie.

L'entropie d'un système est la mesure du nombre total d'états quantiques possibles pour lui. K est ainsi déterminée par les propriétés thermodynamiques du système prenant en compte les niveaux d'énergie disponibles et la température.

Ces processus cinétiques sont applicables également à des phénomènes tels que l'ionisation thermique des défauts dans les solides, la diffusion et la désorption.

L'équilibre d'un système peut être perturbé par une variation de la concentration des réactants, de la température, du champ électrique, électromagnétique, etc. L'établissement d'un nouvel équilibre pendant et après la perturbation peut être suivi par la mesure de la concentration des espèces en réaction et les résultats peuvent être utilisés pour étudier et caractériser la réaction.

Dans les PTS, où la perturbation est d'origine thermique, on peut distinguer deux types de relaxation : la relaxation isotherme et la relaxation non-isotherme pour laquelle la variation de température est programmée en fonction du temps.

En pratique, on mesure une propriété particulière d'un échantillon chauffé de manière convenable depuis une température initiale. Pour certains phénomènes, l'effet n'apparaît qu'après excitation préalable.

Le résultat de la mesure d'un phénomène thermostimulé est un *thermogramme* qui décrit l'évolution d'une quantité physique en fonction de la température. Les informations que l'on peut extraire de ces courbes sont l'énergie d'activation, le facteur de fréquence, l'ordre de cinétique.

Dans la plupart des phénomènes thermostimulés, la principale limitation réside dans le maintien d'une température uniforme autour de l'échantillon. En effet, l'existence d'un gradient de température dans l'échantillon peut invalider les méthodes d'évaluation des paramètres réactionnels dans les solides. On réalise donc une montée en température « lente » et linéaire.

2.2 Principaux phénomènes thermostimulés physiques

Les méthodes d'étude des PTS utilisées en spectroscopie de pièges dans les isolants et les semi-conducteurs sont des méthodes indirectes. Ces techniques physiques consistent à mesurer des phénomènes liés à la libération, par stimulation thermique, de porteurs de charges initialement piégés. L'intérêt de ces techniques est qu'elles permettent de déterminer les paramètres de piégeage.

Durant ces processus, les concentrations en électrons et trous libres dans un semiconducteur intrinsèque ou un isolant sont régies par le bilan entre les processus de dépiégeage, de repiégeage et de recombinaison.

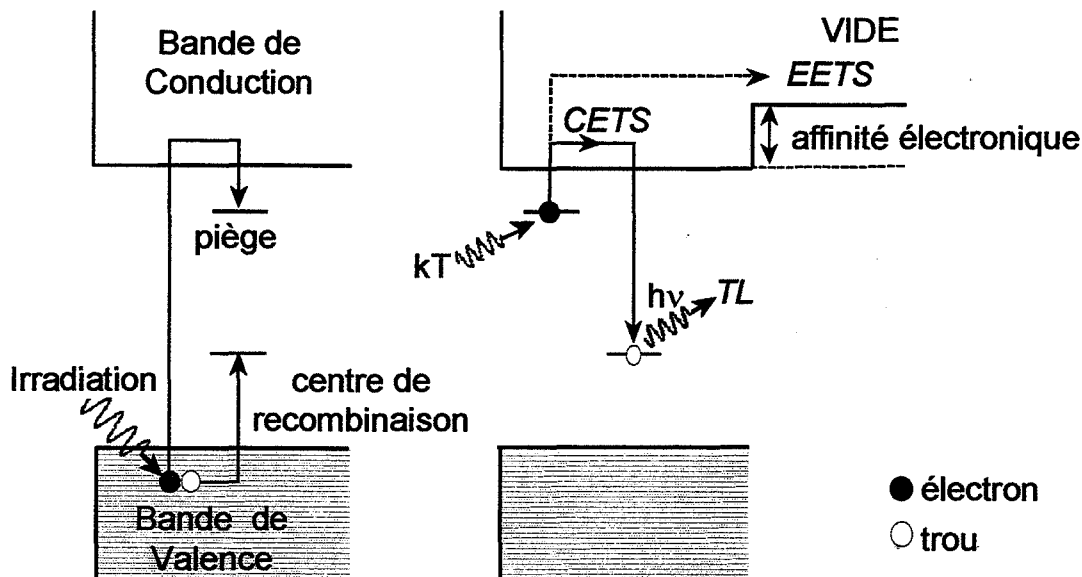


Figure III.1. Phénomènes thermostimulés dans les cristaux isolants (TL, CETS, EETS).

Les phénomènes thermostimulés étudiés au LPES concernent la *thermoluminescence* (TL), l'*émission exoélectronique thermostimulée* (EETS) et la *conductivité électrique thermostimulée* (CETS). Ces processus sont décrits à la Figure III.1. Ils ne peuvent se manifester que lors d'une thermostimulation consécutive à une irradiation convenable.

Les électrons et les trous qui transitent respectivement par la bande de conduction et la bande de valence peuvent provoquer une variation de la densité de courant en fonction de la température. On observe ainsi des variations de CETS.

Les pièges à électrons situés près de la surface peuvent donner lieu au phénomène d'EETS. En effet, par apport d'énergie thermique, des électrons peuvent être dépiégés et sortir de l'isolant. Pour cela, ils doivent vaincre la barrière de potentiel de surface (affinité électronique).

Lorsque les porteurs de charge dépiégés sont capturés par des centres de recombinaison, ils peuvent provoquer l'émission de photons. On dit alors que la transition est radiative, et le phénomène est appelé luminescence thermostimulée ou thermoluminescence (TL).

Un pic de PTS représente la signature d'un défaut particulier dans le solide. La position, la forme, l'intensité des pics sont liées à la nature des centres (de piégeage et de recombinaison) et des mécanismes mis en jeu.

2.3 La thermoluminescence

2.3.1 Principe

La thermoluminescence d'un solide cristallin isolant est le phénomène physique au cours duquel l'énergie absorbée durant l'irradiation est émise radiativement (autrement que par incandescence) par apport d'énergie thermique. Elle fait intervenir les deux étapes d'excitation et de thermostimulation qui sont résumées au niveau du schéma de bandes d'énergie de la Figure III.2.

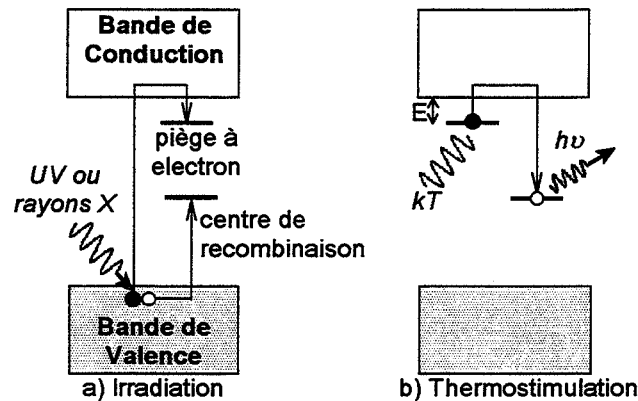


Figure III.2. Etapes d'irradiation (a) et de thermostimulation (b) pour l'étude de la thermoluminescence.

Une excitation convenable à température suffisamment basse (Figure III.2a) permet de remplir les centres pièges (à électrons dans le cas présent). Le solide est ensuite chauffé à vitesse constante q (Figure III.2b).

La probabilité α de dépiégeage d'un électron ou d'un trou est donnée par la relation :

$$\alpha = s \cdot \exp\left(-\frac{E}{kT}\right)$$

k : constante de BOLTZMANN ($1,38 \cdot 10^{-23} \text{ J.K}^{-1}$ ou $8,625 \cdot 10^{-5} \text{ eV.K}^{-1}$).

T : température (K)

s représente le *facteur de fréquence* (s^{-1}). C'est une quantité qui est interprétée par la fréquence de vibration de la charge dans le piège autour de sa position d'équilibre. E (eV) est l'*énergie d'activation* du piège (encore appelée profondeur de piège).

On remarque que α est homogène à l'inverse d'un temps, noté τ . Cette dernière quantité représente la durée de vie de l'état excité de la charge (en s).

L'énergie de thermostimulation accroît la probabilité de dépiégeage. Ainsi, les pièges se vident au fur et à mesure que la température croît, les moins profonds en premier (ceux pour lesquels l'énergie d'activation est la plus faible).

L'acquisition du thermogramme consiste à enregistrer l'intensité de TL en fonction de la température. Des pics peuvent alors apparaître à des températures particulières, que l'on relie à l'énergie d'activation du défaut thermoluminescent considéré. La forme du pic est liée à la cinétique du mécanisme de TL. Enfin, la répartition spectrale des pics est associée à l'énergie de recombinaison ($h\nu$).

La luminescence d'un cristal préalablement irradié peut survenir à température ambiante, sans apport supplémentaire d'énergie. Ce phénomène spontané est appelé *phosphorescence*. C'est néanmoins une thermoluminescence puisque c'est l'agitation thermique ambiante qui met en évidence le phénomène.

Enfin, il faut remarquer que la thermoluminescence fait intervenir les défauts présents dans tout le cristal : c'est donc un phénomène de *volume* (si le cristal est transparent aux photons générés). Outre l'application présente de caractérisation électronique des solides, la thermoluminescence est également très utilisée en dosimétrie, et comme méthode de datation des poteries et de certaines roches.

2.3.2 Dispositif expérimental

Le schéma du dispositif expérimental d'étude de la thermoluminescence à basse température est donné à la Figure III.3. Ce dispositif est constitué d'un système contrôlé de chauffage et d'un système de détection de la luminescence. L'échantillon est fixé sur une matrice en cuivre dans laquelle sont noyés d'une part l'élément chauffant, et d'autre part un serpentín assurant la circulation d'azote liquide pour le refroidissement. La matrice est orientable : elle peut être placée en position horizontale pour l'irradiation X ou l'excitation UV, ou bien en position verticale pour la lecture. Un cône de détection en acier inoxydable vient coiffer la matrice. Il a pour rôle de focaliser la luminescence de l'échantillon sur la photocathode du photomultiplicateur en position lecture et le faisceau de photons UV sur l'échantillon en position excitation. Un porte-filtres rotatif permet d'interposer un filtre interférentiel entre l'échantillon et le photomultiplicateur pour isoler une émission des autres composantes spectrales (en particulier du rayonnement du four). Les filtres interférentiels (MTO) utilisés couvrent le domaine spectral de 498 nm à 832 nm. Deux photomultiplicateurs sont mis en œuvre : les modèles XP 2018B à réponse S13 (200 nm à 600 nm) et XP 1017 à réponse S20R (370 nm à 800 nm) de PHILIPS.

L'irradiation peut être effectuée au travers d'une fenêtre en aluminium, au moyen d'un tube à rayons X à anticathode de cuivre (45 kV, 2 mA) qui donne dans les conditions opératoires un débit de kerma dans l'air de 0,59 Gy/min.

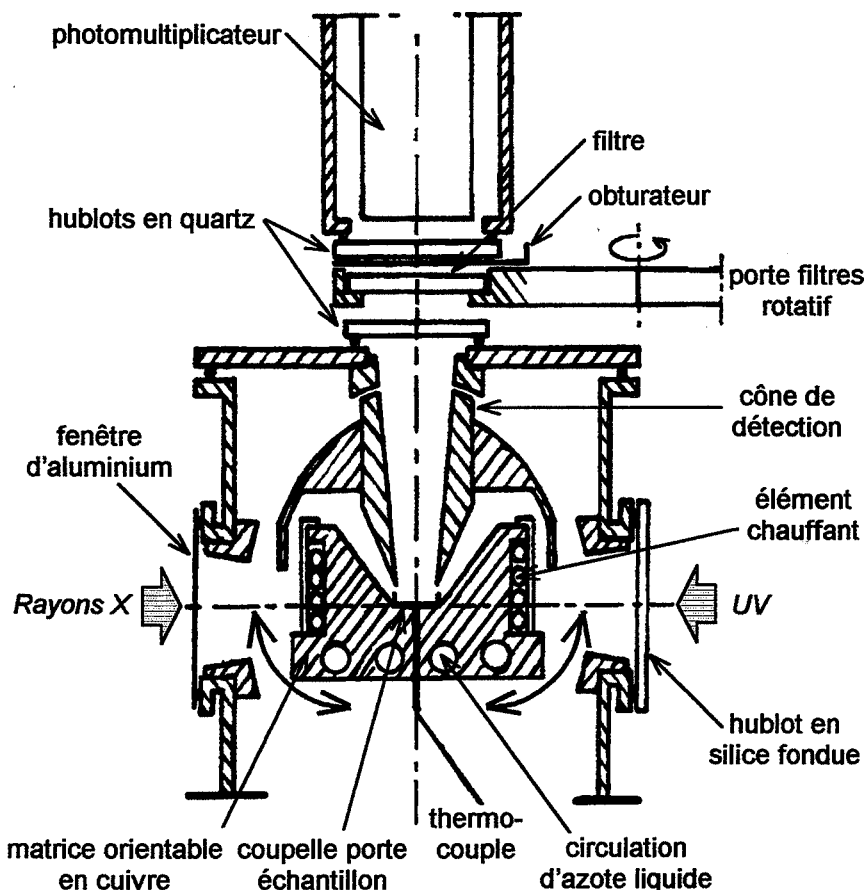


Figure III.3. Dispositif expérimental d'étude de la thermoluminescence avec irradiation X ou excitation UV à 77 K.

L'excitation UV effectuée au travers d'un hublot en silice fondue nécessite l'emploi d'une lampe à vapeur de mercure (pour les raies à 254 nm et 365 nm) ou bien d'une lampe à deutérium (ORIEL G.03 6316, 50 W), spectre continu couvrant le domaine spectral 200 nm à 700 nm.

2.3.3 Modèles de base de la TL

2.3.3.1 *Modèle classique A*

Ce modèle est souvent utilisé du fait de sa simplicité. Il fait intervenir un piège à électrons au voisinage de la bande de conduction et un niveau piège à trou se comportant en centre de recombinaison (Figure III.4). L'électron dépiégé thermiquement se recombine avec un trou dans le centre de recombinaison. Le passage par la bande de conduction se manifeste par une conductivité électrique thermostimulée.

2.3.3.2 *Modèle classique B*

Ce modèle est le symétrique du précédent. En effet, un trou dépiégé thermiquement depuis un centre piège à trous va pouvoir se recombinaison (via la bande de valence) à un électron dans un centre piège à électrons se comportant en centre de recombinaison.

2.3.3.3 Modèle C

Ce modèle diffère des précédents par la nature des transitions. Celles-ci ne font plus intervenir les bandes permises du cristal, mais des niveaux localisés dans la bande interdite. De ce fait, aucune conductivité électrique n'est observée. Le piège à électrons est un niveau métastable à partir duquel la transition vers le niveau initial est interdite. Lorsque le niveau métastable est excité par apport d'énergie thermique, le retour vers l'état fondamental est possible. Si cette transition est radiative, le centre est appelé centre *luminogène isolé*.

2.3.4 Mise en équation de la thermoluminescence

Plaçons-nous dans le cas simple du modèle A, décrit à la Figure III.4.

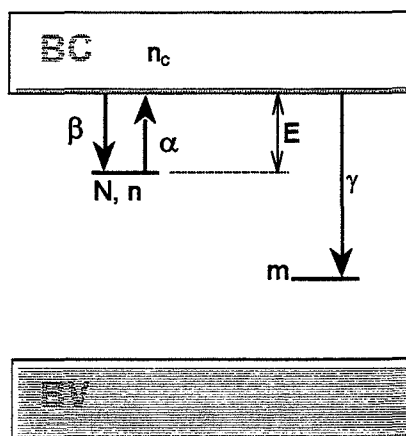


Figure III.4. Modèle simplifié de bandes d'énergie dans un semi-conducteur (modèle A).

On définit les paramètres suivants :

n : densité de charges dans les pièges (cm^{-3})

N : densité de pièges (cm^{-3})

n_c : densité de charges dans la bande de conduction (cm^{-3})

m : densité de trous dans les centres de recombinaison (cm^{-3})

M : densité de centres de recombinaison (cm^{-3})

α : probabilité de dépiégeage (s^{-1})

β : coefficient de repiégeage ($\text{cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$)

E : énergie d'activation du piège à électron (eV)

HALPERIN et BRANER [HAL60] ont proposé dans le cadre du modèle A l'écriture d'équations phénoménologiques pour décrire un pic de TL unique :

l'équation de neutralité électrique :

$$M = m + n + n_c$$

la variation du nombre d'électrons piégés :

$$\frac{dn}{dt} = -\alpha n + \beta n_c (N - n)$$

et la variation du nombre d'électrons libres :

$$\frac{dn_c}{dt} = \alpha n - \beta n_c (N - n) - \gamma n_c (M - m)$$

Rappelons l'expression de la probabilité de dépiégeage : $\alpha = s \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) = \frac{1}{\tau}$

2.3.5 Expression de l'intensité I de luminescence

L'intensité I de luminescence est proportionnelle au nombre de recombinaisons par unité de temps, si l'on suppose que l'électron se recombine radiativement :

$$I \propto \frac{dm}{dt} \quad \text{et puisque l'on a : } m = M - n - n_c, \text{ il est possible d'écrire : } \frac{dm}{dt} = -\left(\frac{dn}{dt} + \frac{dn_c}{dt}\right)$$

$$\text{d'où : } I = \frac{dm}{dt} = -\left(\frac{dn}{dt} + \frac{dn_c}{dt}\right) = \gamma n_c (M - m)$$

2.3.6 Cas particulier du déclin de phosphorescence

A température constante, la variation de l'intensité I en fonction du temps représente le déclin de phosphorescence.

2.3.6.1 cinétique du premier ordre ($\beta = 0$)

Nous nous plaçons dans le cas d'un repiégeage nul ($\beta \approx 0$). La densité d'électrons dans la bande de conduction est négligeable devant la densité d'électrons piégés ($n_c \ll n$), de même que leurs variations respectives $\left(\frac{dn_c}{dt} \ll \frac{dn}{dt}\right)$.

$$I = -\frac{dn}{dt} = \gamma n_c (M - m) = \gamma n_c (n + n_c) \approx \gamma n_c n$$

$$\text{or } \frac{dn}{dt} = -\alpha n + \beta n_c (N - n)$$

$$\text{on tire } n_c : n_c = \frac{\alpha n}{(\gamma - \beta) n + \beta N} \quad \text{et comme } I = \gamma n_c n, \quad I \text{ devient : } I = \frac{\gamma \alpha n^2}{(\gamma - \beta) n + \beta N}$$

$$\text{avec } \beta \approx 0, \text{ on obtient : } I = -\frac{dn}{dt} \approx \alpha n$$

$$\text{En intégrant : } n = n_0 \exp(-\alpha t) = n_0 \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right)$$

avec n_0 : concentration des électrons piégés à l'instant t_0 , et τ la durée de vie de l'état excité.

$$\text{Donc : } I = \left(\frac{n_0}{\tau}\right) \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) = I_0 \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right)$$

Cette expression caractéristique d'un déclin de phosphorescence du premier ordre *exponentiel* reste valable tant que $\beta \ll \gamma$.

2.3.6.2 cinétique du second ordre ($\beta \gg \gamma$)

Nous sommes cette fois dans l'hypothèse d'un repiégeage intense ($\beta \gg \gamma$).

Les calculs nous donnent une expression pour I de la forme :

$$I = - \frac{dn}{dt} = \frac{(n + n_e)^2}{A}$$

soit, en intégrant :

$$I = \frac{A}{(t + t_0)^2}$$

qui est bien l'expression relative à un déclin *hyperbolique*.

2.3.6.3 cinétique d'ordre quelconque

CURIE [CUR63] a donné une relation empirique (formule de BECQUEREL) permettant d'exprimer le déclin de phosphorescence dans le cas d'un ordre général :

$$I = \frac{\text{cte}}{(t + t_0)^a}$$

a : constante comprise entre 1 et 2, qui définit l'ordre de la cinétique

KLASSENS et WISE [KLA46] ont également proposé une relation empirique pour une cinétique *multimoléculaire* :

$$\frac{dn}{dt} = - \alpha n^{(\lambda + 1)}$$

qui permet de retrouver la relation de BECQUEREL en posant : $a = \frac{1 + \lambda}{\lambda}$

2.3.7 Intensité de thermoluminescence

Dans la majorité des cas, on considère une variation linéaire de la température en fonction du temps :

$$T = T_0 + q t$$

$q = \frac{dT}{dt}$ est une constante appelée *taux de chauffe*.

2.3.7.1 hypothèse de RANDALL et WILLKINS

RANDALL et WILLKINS [RAN45] ont considéré l'hypothèse de non-repiégeage pour la TL ($\beta \approx 0$). L'expression de l'intensité de luminescence précédemment définie :

$$I = - \frac{dn}{dt} \approx \alpha n$$

reste valable. Cependant, il faut à présent tenir compte de la variation de α en fonction de la température :

$$\alpha = s \exp - \frac{E}{kT}$$

Intégrons la relation $\frac{dn}{n} = -\alpha t$. on obtient :

$$\int_{n_0}^n \frac{dn}{n} = \int_0^t -s \exp - \frac{E}{kT(t)} dt = \int_{T_0}^T -\frac{s}{q} \exp - \frac{E}{kT} dT$$

$$\text{soit : } n = n_0 \exp \left[-\frac{s}{q} \int_{T_0}^T \exp - \frac{E}{kT} dT \right]$$

d'où l'expression de l'intensité I :

$$I = - \frac{dn}{dt} = \frac{dn}{dT} \cdot \frac{dT}{dt}$$

qui devient dans le cas d'un *premier ordre* :

$$I = n_0 s \exp \left(- \frac{E}{kT} \right) \exp \left[-\frac{s}{q} \int_{T_0}^T \exp \left(- \frac{E}{kT} \right) dT \right]$$

2.3.7.2 hypothèse de GARLICK et GIBSON

GARLICK et GIBSON [GAR48] ont proposé l'expression de l'intensité de TL dans l'hypothèse de l'équiprobabilité entre repiégeage et recombinaison ($\beta \approx \gamma$).

L'expression de l'intensité de TL :

$$I = \frac{\gamma \alpha n^2}{(\gamma - \beta) n + \beta N}$$

devient donc dans ce cas :

$$I = \frac{\alpha n^2}{N} = - \frac{dn}{dt}$$

ce qui nous permet d'écrire :

$$\frac{dn}{n^2} = - \frac{\alpha}{N} dt$$

soit, en intégrant :

$$\int_{n_0}^n \frac{dn}{n^2} = - \int_{T_0}^T \frac{s}{q N} \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) dT$$

d'où l'expression de l'intensité de TL dans le cas d'un *second ordre* de cinétique :

$$I = \frac{n_0^2 s}{N \left[1 + \frac{s n_0}{q N} \int_{T_0}^T \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) dT \right]} \exp\left(-\frac{E}{kT}\right)$$

2.3.7.3 généralisation

MAY et PARTRIDGE [MAY64] ont à leur tour proposé une relation empirique permettant d'exprimer l'intensité de TL dans le cas d'un ordre de cinétique b :

$$I = - \frac{dn}{dt} = s' n^b \exp\left(-\frac{E}{kT}\right)$$

Dans cette expression, s' est appelé facteur préexponentiel. Il est lié au facteur de fréquence s par la relation :

$$s = s' n_0^{(b-1)}$$

L'expression intégrée de I devient (pour $b \neq 1$) :

$$I = s n_0 \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) \left[\frac{(b-1)s}{\beta} \int_{T_0}^T \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) dT + 1 \right]^{\frac{b}{b-1}}$$

Lorsque $b = 1$, CHEN [CHE69] a montré que la précédente équation tend vers l'équation définie pour le premier ordre. Pour $b = 2$, on retrouve l'équation relative au second ordre.

Le facteur préexponentiel s' dépend légèrement de la température : $s' = s'' T^a$. ($s'' = \text{Cte}$; $-2 \leq a \leq 2$).

2.3.8 Interprétation du thermogramme de TL

Notre objectif est la détermination du nombre, de la nature et des caractéristiques des niveaux discrets dans le cristal de SnO_2 . Les pics de thermoluminescence indiquent chacun une recombinaison électron - trou radiative, suite au dépiégeage d'une charge. Nous n'observons pas nécessairement tous les pièges, si nous sommes en dehors de la zone de température concernée. D'autre part, la recombinaison peut ne pas être radiative ou encore l'appareillage peut ne pas y être sensible (ex. photomultiplicateur ne couvrant pas ou en partie seulement le domaine d'émission).

En résumé, un pic de thermoluminescence est donc la signature d'un défaut ponctuel se comportant en centre piège qui expulse thermiquement une charge donnant lieu par recombinaison à une transition photonique à laquelle le dispositif de détection est sensible.

Un centre de piégeage est caractérisé par son énergie d'activation et son facteur de fréquence. La forme du pic est liée à la cinétique du mécanisme de TL, tandis que son intensité est fonction du nombre de charges piégées. Un pic d'ordre 2 sera quasi symétrique, à l'inverse du pic d'ordre 1. CHEN a ainsi défini un *facteur de forme* (dont nous verrons l'expression plus loin) permettant d'estimer les paramètres de piégeage.

La présence de plusieurs pics traduit la participation de plusieurs centres pièges dans le domaine de température considéré. Les électrons qui se dépiègent peuvent se recombiner au niveau du même centre de recombinaison (Figure III.5a) ou bien des centres différents (Figure III.5b). Cependant, un thermogramme enregistré en lumière totale ne permet pas de remonter à la couleur de l'émission de luminescence donc à l'énergie de recombinaison. Il faut alors procéder à l'analyse spectrale de la luminescence.

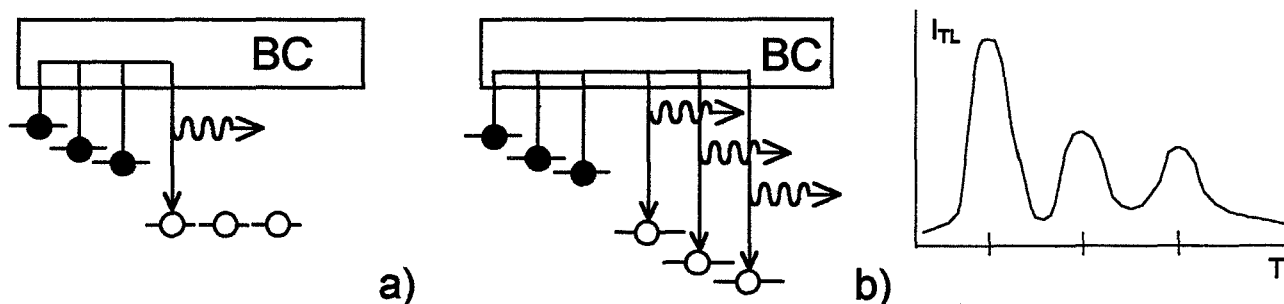


Figure III.5. Combinaisons possibles aboutissant à l'observation de pics de TL.

2.4 Mesure simultanée des phénomènes thermostimulés

Dans certains cas, il est intéressant de réaliser la mesure simultanée de phénomènes thermostimulés, afin de lever des ambiguïtés relatives à la nature d'une transition.

Un pic de TL peut résulter de la recombinaison d'un trou dépiégé avec un centres à électrons agissant en centre de recombinaison (Figure III.6a). Cependant, ce mécanisme n'aboutit pas à l'exoémission d'une particule chargée. La mesure simultanée de TL et d'EETS peut permettre de connaître la nature du centre piège.

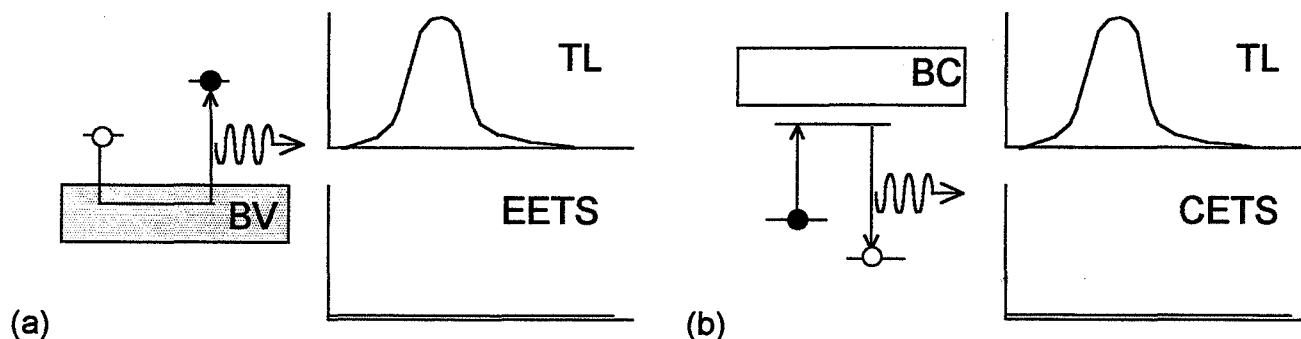


Figure III.6. Mesure simultanée de TL et d'EETS (a) et de TL et de CETS (b).

Un pic de TL peut apparaître sans pour autant que les porteurs de charges transitent par la bande de conduction. Des transitions sont possibles entre niveaux n'appartenant pas aux bandes de valence et/ou de conduction (Figure III.6b). Ce mécanisme ne se traduit donc pas par la création d'un courant électrique thermostimulé. La mesure simultanée de TL et de CETS nous donne ainsi accès à la nature des transitions (inter- ou intra-bandes).

Du point de vue expérimental, la technique de CETS ne peut être mise en œuvre que sur des monocristaux du fait de la difficulté de réaliser des contacts électriques sur un matériau pulvérulent. Il n'a donc pas été possible de l'étudier dans le cas du dioxyde d'étain polycristallin. D'autre part, le phénomène d'EETS peut être observé pour un isolant à la condition que celui-ci ne présente pas une affinité électronique χ trop importante, typiquement de quelques dixièmes d'eV. L'affinité électronique de SnO_2 est de l'ordre de 4,3 - 4,5 eV [ISL86]; elle ne permet donc pas à des électrons de surface de quitter le matériau, dans nos conditions expérimentales.

3. Thermoluminescence du dioxyde d'étain

3.1 Préparation des échantillons

Pour l'étude en thermoluminescence, les échantillons se présentent de la façon suivante : quelques mg de poudre d'oxyde sont étuvés (385 K - 1 h) et désagglomérés à l'aide d'un mortier. Ensuite, cette masse est mise en suspension dans un *tube de sédimentation* rempli d'acétone. Ce tube n'est autre qu'un cylindre d'aluminium bouché à son ouverture inférieure par une coupelle métallique (de diamètre

10 mm) sur laquelle se dépose la poudre après évaporation de l'acétone. Cette technique assure un dépôt uniforme de la poudre sur toute la surface de la coupelle.

3.2 Nature de l'excitation

Pour observer le phénomène de luminescence, il est nécessaire de libérer des porteurs de charges dans le matériau, c'est-à-dire créer des paires électron-trou par irradiation. Pour ce faire, nous disposons de lampes à vapeur de mercure émettant dans l'UV ainsi que d'un tube de rayons X. Les radiations UV concernent les raies à 254 nm (4,9 eV) et 365 nm (3,4 eV). Le tube à rayons X présente un spectre d'énergies inférieures ou égale à 45 keV. Toutes ces sources permettent l'irradiation *in situ*.

Pour un même temps d'excitation ou d'irradiation, le signal de TL le plus intense est obtenu dans le cas du dioxyde d'étain avec la lampe émettant à 365 nm (3,4 eV) (Figure III.7). C'est donc ce rayonnement qui est choisi pour l'étude de la TL de SnO₂.

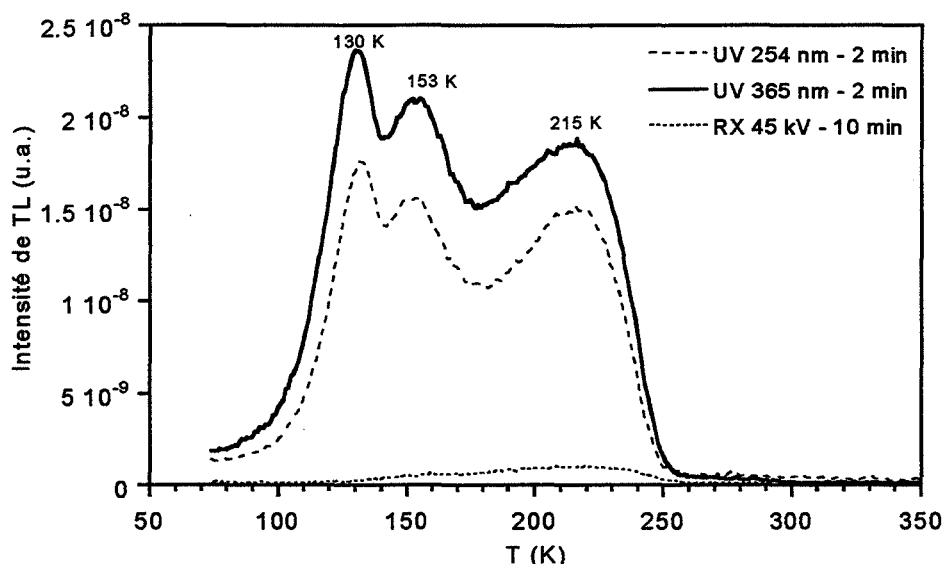


Figure III.7. Efficacité des sources d'irradiation (rayons X) et d'excitation (raies UV du mercure) relative à la TL du dioxyde d'étain PROLABO non recuit.

3.3 Protocole de thermoluminescence

Afin de réaliser les mesures de TL dans les meilleures conditions, il est nécessaire de respecter une procédure opératoire stricte. Celle-ci est résumée à la Figure III.8.

L'irradiation est réalisée à une température inférieure à la température d'apparition des pics de TL. Dans notre cas, nous irradiions à 77 K, durant un temps t_{irr} de 2 à 10 min. Ensuite, un temps t_{obs} s'écoule entre la fin de l'excitation et le début de la lecture du signal. Il est nécessaire de respecter cette durée, appelée temps d'obscurité, afin de placer l'échantillon en position de lecture ou bien pour s'affranchir d'un éventuel déclin de phosphorescence. Le temps de lecture t_{lect} est conditionné uniquement par le domaine

de température étudié et par la valeur de la vitesse de chauffage q . Cette dernière est fixée à $0,5 \text{ K.s}^{-1}$ pour toutes les mesures présentées dans le cadre de ce travail.

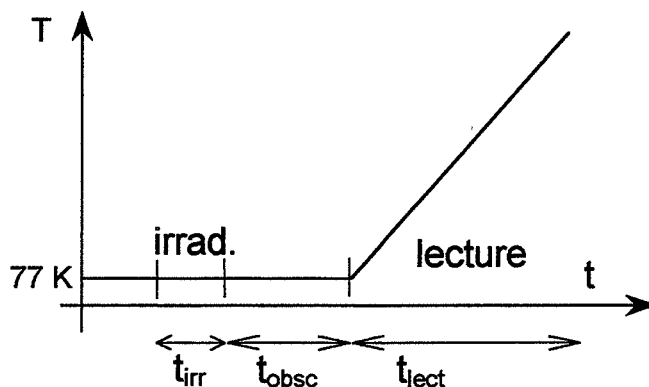


Figure III.8. Protocole d'irradiation et de lecture en TL.

3.4 Thermoluminescence de SnO_2 non-dopé

3.4.1 Thermogramme du dioxyde d'étain non-dopé

La mesure de la thermoluminescence de SnO_2 non-dopé (1175 K / 2h) est réalisée à l'aide du PM XP 2018B PHILIPS (réponse S13) en lumière totale. L'excitation à 365 nm pendant 2 min suffit pour donner un signal de thermoluminescence significatif (Figure III.9).

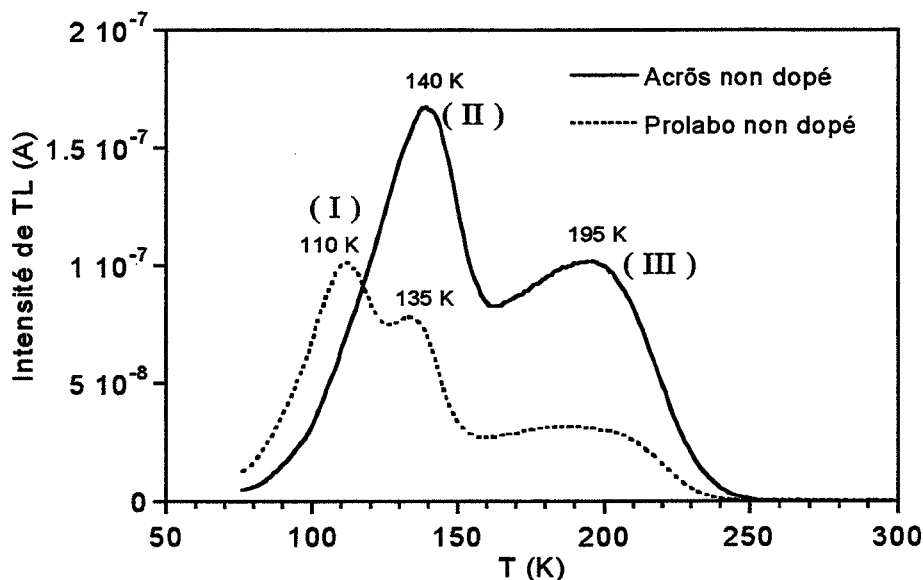


Figure III.9. Spectre de TL de SnO_2 ACRÖS et PROLABO non dopés, recuits à 1175 K.

Pour SnO_2 PROLABO, le thermogramme est constitué de trois maxima situés vers 110 K, 135 K et 195 K. Ces pics seront par la suite nommés I, II et III respectivement. Les pics apparaissent par ordre décroissant d'intensité. Pour l'échantillon ACRÖS, nous observons seulement deux maxima situés vers 140 K et 195 K. Le premier maximum, le plus intense, est en fait constitué de deux pics. En effet, un épaulement présent à plus basse température que le pic II est supposé correspondre au pic I. Une

phosphorescence importante est observée à la température de l'azote liquide, certainement due à la proximité du pic I. Elle se traduit au niveau du thermogramme par une courbe qui ne commence pas à 0 à la température de 77 K.

3.4.2 Domaine de température

3.4.2.1 Thermoluminescence haute température

Les pics de TL observés se trouvent dans le domaine de température allant de 77 K à 300 K. L'étude a été menée jusqu'à 675 K, et aucun signal n'est observé entre 300 K et 675 K. Pour explorer le domaine de températures supérieures, nous devons utiliser un autre dispositif dédié à l'étude de la TL jusqu'à 1170 K. Cependant, celui-ci met en œuvre un photomultiplicateur du type XP2262B (de réponse spectrale 280 nm à 620 nm). L'émission rouge et infrarouge du corps noir due au four est le facteur limitant de la détection de luminescence. Elle prend d'autant plus d'importance que la température augmente. Par conséquent, si l'échantillon étudié présente une émission dans le rouge, ce qui est le cas pour le dioxyde d'étain (maximum vers 650 nm), nous ne pouvons pas extraire le signal du bruit de fond. Aucun pic n'est donc enregistré entre 300 K et 1170 K.

3.4.2.2 Déconvolution expérimentale du pic double II

Suite aux précédentes mesures de thermoluminescence sur l'échantillon ACRÖS non dopé, un épaulement a été mis en évidence du côté basse température du pic II. La nature de cet épaulement étant supposée être liée au un pic (I), observé dans le cas de l'échantillon PROLABO, nous nous proposons de mettre en évidence ce pic. Pour ce faire, nous répétons les mesures dans des mêmes conditions d'irradiation et de lecture, mais en faisant varier la durée du temps d'obscurité. Etant donné la position en température de ce pic par rapport à la température d'excitation (77 K), ce dernier doit décroître rapidement en fonction du temps. Des temps d'obscurité courts doivent permettre de mettre en évidence ce pic. Les durées observées pour le temps d'obscurité s'étendent de 0 à 30 min. Nous avons reporté ci-dessous les thermogrammes correspondant à cette gamme de temps (Figure III.10).

La répétabilité des mesures (pour 0 et 15 min) est satisfaisante. Les premiers thermogrammes (pour les temps d'obscurité les plus courts) mettent en évidence de façon nette la présence d'un pic de thermoluminescence situé vers 120 K (pic I). Son intensité chute rapidement, ce qui traduit le vidage des pièges associés à ce pic en isotherme à 77 K (phénomène de « fading » thermique). Il s'en suit une recombinaison radiative des charges qui explique la phosphorescence de l'échantillon à cette température. Les pics II et III sont également atténués par le respect d'un temps d'obscurité plus long. Le pic III est malgré tout le moins affecté.

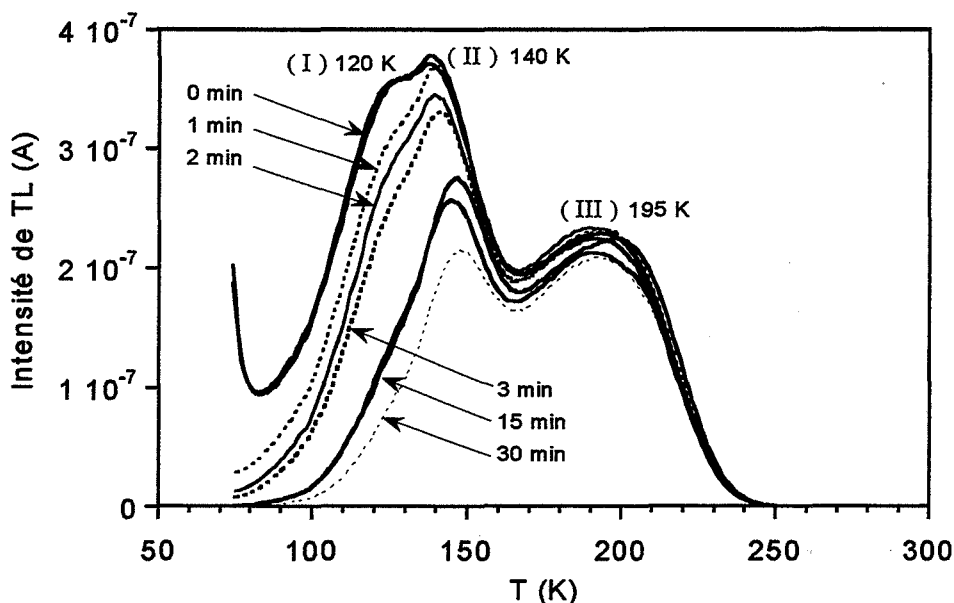


Figure III.10. Influence du temps d'obscurité sur le thermogramme de SnO₂ non dopé. Excitation 2 min à 365 nm à 77 K.

Ces résultats confirment la présence d'un pic situé vers 110 - 120 K (pic I). Ils mettent aussi en évidence l'importance du temps d'obscurité sur l'allure du thermogramme de SnO₂ et la nécessité de le maintenir constant afin de limiter les problèmes de répétabilité ou de reproductibilité. Une durée de 3 min est choisie. Elle est suffisamment courte pour mettre en évidence les trois pics, et assez longue pour ne pas perturber les mesures par la décroissance rapide de l'intensité du thermogramme.

3.4.3 Problèmes de répétabilité

Le protocole opératoire classique de la TL est scrupuleusement suivi. Les temps d'excitation, d'obscurité sont maintenus constants. Le vide secondaire dans l'enceinte (qui permet de descendre à la température de 77 K) est toujours maintenu dans une gamme 10^{-3} - 10^{-2} Pa.

Le vieillissement de l'échantillon est peu probable durant l'expérience. Cependant, le chauffage sous vide est supposé modifier l'état de surface et l'état d'oxydation des échantillons. Ceci est mis en évidence par la couleur grise que prennent les échantillons après quelques cycles de température. L'histoire du matériau est également un facteur à considérer. Le premier cycle de température *in situ* conditionne la répétabilité des mesures puisqu'il modifie la quantité relative des espèces en surface de l'échantillon. Compte tenu de la possible interaction de l'oxygène et des groupements hydroxyles avec les lacunes anioniques, ces espèces sont celles qui présentent le plus d'intérêt pour notre étude.

Le manque de répétabilité des mesures se traduit lors d'une expérience soit par une chute continue, soit par des variations désordonnées de l'intensité de TL. Toutes les mesures qui suivent sont réalisées après excitation 2 min à 365 nm à 77 K, en respectant un temps d'obscurité de 2 ou 3 min.

3.4.3.1 Répétabilité des mesures

Des mesures de répétabilité de la TL sont effectuées sur un échantillon ACRÖS non dopé recuit à 1175 K sous air. Six thermogrammes sont enregistrés les uns à la suite des autres après 2 min d'excitation à 365 nm (Figure III.11).

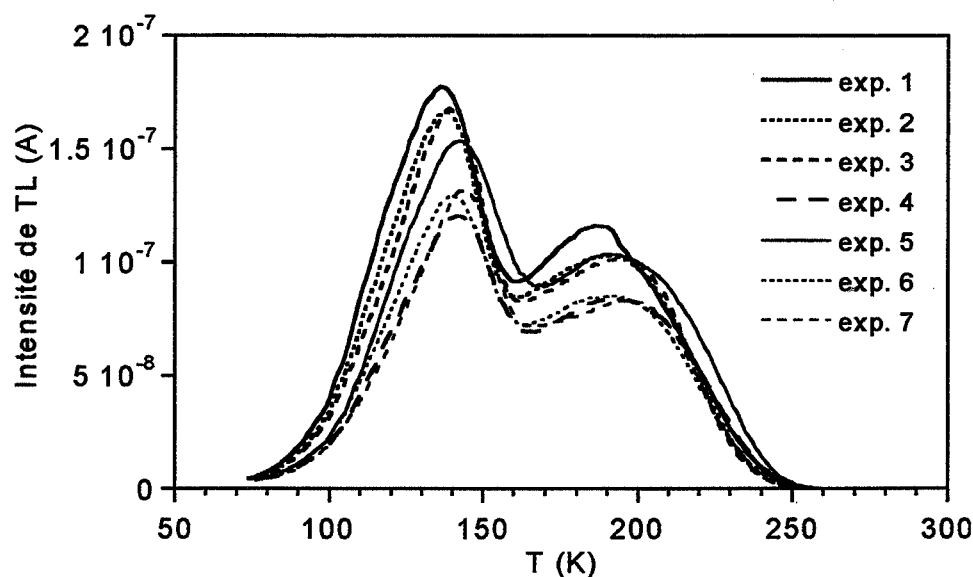


Figure III.11. Test de répétabilité de la TL de SnO₂ ACRÖS non dopé.

Les thermogrammes présentent les pics II et III. Au fur et à mesure des expérimentations, l'amplitude des deux pics diminue quasiment de façon continue. La répétabilité des mesures est faible.

3.4.3.2 Influence du vide dans l'enceinte de TL

La variation de la pression à laquelle sont effectuées les mesures de TL au fil des expérimentations peut être un paramètre expérimental contribuant au manque de répétabilité. Les mesures sont habituellement effectuées en vide secondaire (à quelques 10^{-3} Pa). Pour mettre en évidence cette possible influence de la pression, nous décidons de travailler en vide primaire ($\sim 3 \cdot 10^{-1}$ - $4 \cdot 10^{-1}$ Pa). Si la baisse de pression fait diminuer l'amplitude des pics, le fait de travailler sous vide primaire devrait la faire réaugmenter. Les thermogrammes sont présentés à la Figure III.12.

Le passage du vide secondaire au vide primaire fait toujours chuter l'intensité de tout le thermogramme au fur et à mesure des expériences. L'influence du vide n'est donc pas le principal paramètre responsable du manque de répétabilité. Son contrôle est néanmoins indispensable.

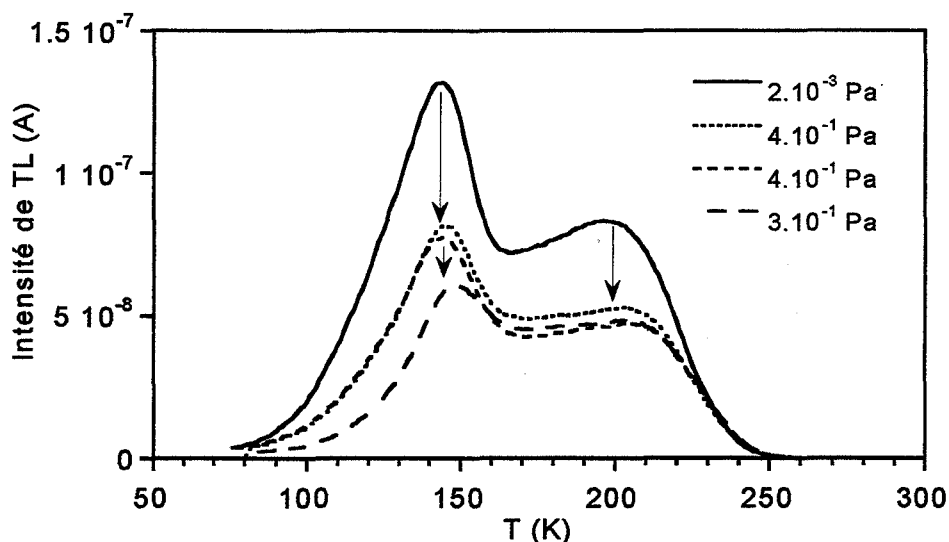


Figure III.12. Influence de la qualité du vide sur la TL de SnO₂ ACRÖS non dopé.

3.4.3.3 Influence de la remise à l'air

Jusqu'à présent, nous avons mené les mesures pour un même échantillon sans remise à l'air entre deux expériences. La diminution de l'intensité des pics peut être liée à la désorption d'espèces lors de cycles de température sous vide. Si tel est le cas, le fait de remettre à l'air l'échantillon devrait « régénérer » la thermoluminescence de l'échantillon. Nous avons donc remis à l'air l'échantillon ACRÖS avant de faire un vidage jusqu'à 675 K et d'enregistrer le signal de TL (Figure III.13).

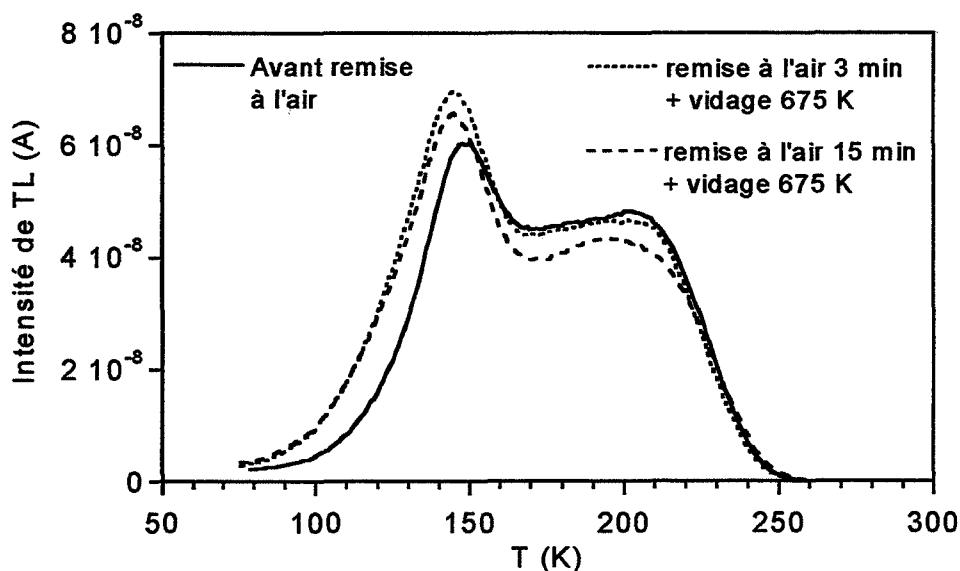


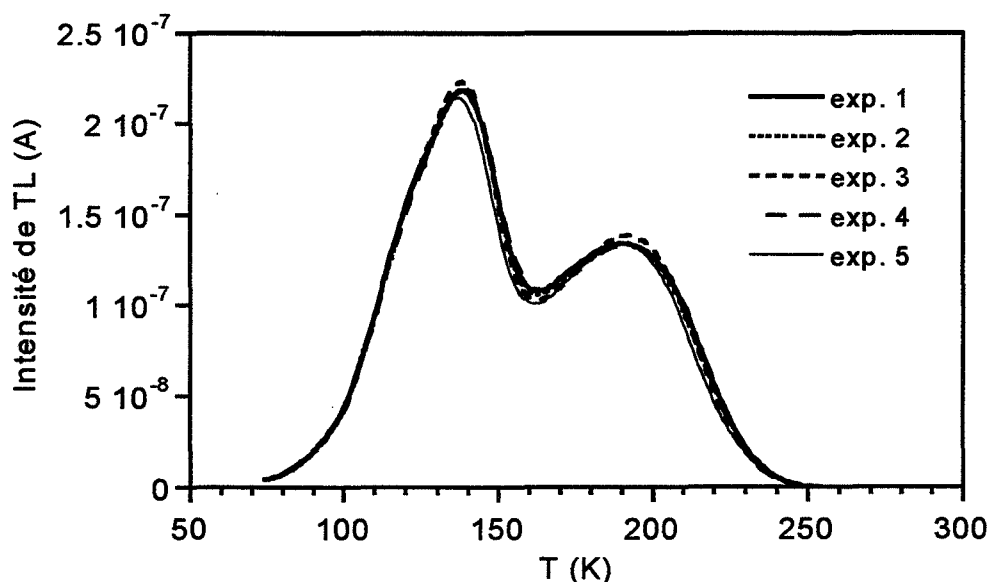
Figure III.13. Influence de la remise à l'air de SnO₂ ACRÖS non dopé.

Nous observons une légère remontée du pic II après 3 minutes à l'air. Le pic III est peu affecté. Ensuite, nous exposons SnO₂ 15 minutes à l'air. L'amplitude des deux pics rediminue. La remise à l'air affecte peu le comportement du thermogramme de SnO₂.

3.4.3.4 Influence de la zone de chauffage

La présence d'espèces gazeuses en surface du dioxyde d'étain est susceptible d'influer sur sa TL. Nous pouvons nous affranchir de cette influence en maintenant constante leur quantité. Pour cela, nous devons limiter leur désorption et leur réadsorption dans le domaine de température d'étude de la TL. Un chauffage préliminaire de l'échantillon sous vide à une température adéquate (675 K) permet de désorber une partie des espèces fixées à la surface de ce dernier.

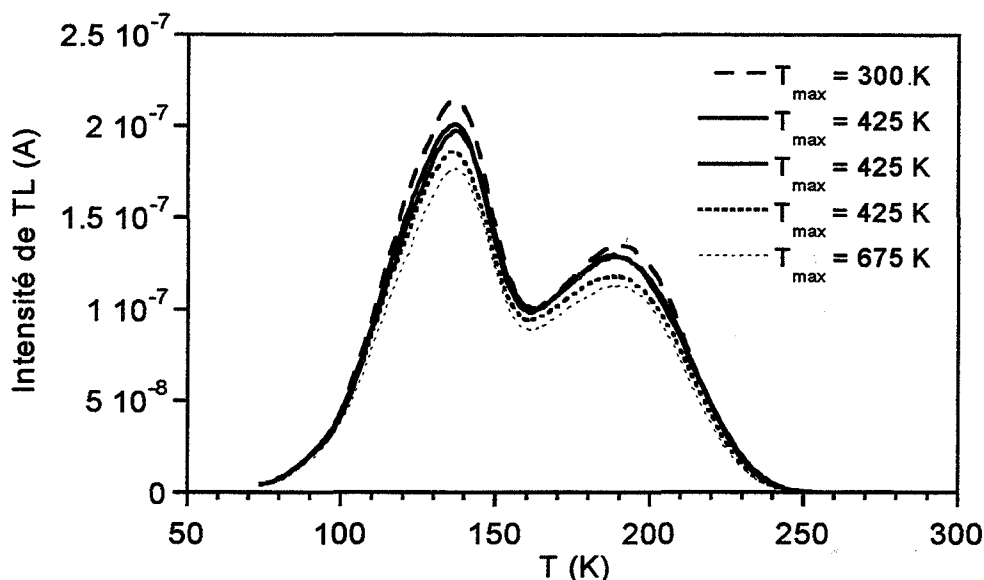
Afin de pouvoir procéder à des traitements thermiques de l'échantillon de SnO₂ ACRÖS, la poudre est déposée sur une coupelle en acier inoxydable. Ce support étant moins bon conducteur thermique que l'aluminium généralement utilisé, les températures des pics subissent un décalage vers les plus hautes températures. Le vide secondaire est de $4 \cdot 10^{-3}$ Pa dans l'enceinte et la température maximale de mesure de 300 K. Cette série d'expériences est cette fois concluante concernant la répétabilité des mesures (Figure III.14).



**Figure III.14. Seconde série d'expérimentations. Etude de répétabilité.
Température maximale de mesure de 300 K.**

Dès que nous changeons la température maximale des cycles pour adopter la valeur de 425 K ou 625 K, le signal diminue (Figure III.15). Ceci est également constaté lorsque l'on chauffe à une température maximale de 675 K.

En résumé, si nous ne dépassons pas la température de 300 K lors des mesures, les thermogrammes sont stables en intensité, signe d'une reproductibilité satisfaisante.



**Figure III.15. Influence de la zone de chauffage.
Température maximale de mesure de 300 K à 675 K.**

3.4.3.5 Conclusion sur la répétabilité des mesures

Les mesures de TL relatives au dioxyde d'étain non dopé (ACRÖS) sont sujettes à un manque de répétabilité. Le dispositif expérimental ainsi que les conditions opératoires ne sont pas en cause. Il apparaît, d'après les précédentes mesures, que la valeur de la pression affecte peu la répétabilité des mesures, entre 10^{-3} Pa et $4 \cdot 10^{-1}$ Pa. L'intensité globale du thermogramme diminuant sous vide, une remise à l'air de l'échantillon ne permet pas de la faire augmenter à nouveau. Le paramètre qui paraît le plus affecter cette intensité est la température maximale des cycles thermiques. En effet, lorsque cette température est fixée à 300 K, une relative stabilité est obtenue. Celle-ci est rompue dès que l'on chauffe au delà de 300 K.

Cette observation est à rapprocher à des mécanismes de désorption d'espèces de surface lors des cycles thermiques. Des pics de thermodésorption des groupements hydroxyles sont observés à 200 K, 300 K et 435 K par GERCHER et al. [GER95], à 425 K et 540 K d'après nos mesures (Chapitre II). Les pics à 200 K et 300 K attribués à de l'eau moléculaire, peu dépendants de l'état de surface, tandis que le pic à 425 K (correspondant au pic à 435 K pour GERCHER et al.) est attribué à un départ d'eau consécutif à un réarrangement de groupements hydroxyles en eau et oxygène de surface.

Les pics de thermodésorption observés par d'autres auteurs [YAM79, MOR80, EGA81, DUT95] au delà de 435 K ne sont pas mis en évidence dans nos échantillons.

Lors des mesures de TL, les espèces hydroxylées liées aux pics à 200 K et 300 K en thermodésorption (eau moléculaire) sont supposées être désorbées à la température de 300 K. Les groupements hydroxyles pouvant perturber la thermoluminescence correspondent aux pics situés à plus haute

température : 425 K et 540 K. Un cycle de température jusqu'à 425 K ou 675 K va désorber ces OH qui sont liés plus fortement au matériau. Un réarrangement de la surface de SnO_2 est alors possible et susceptible de modifier la TL des échantillons. Ces OH désorbant vers 425 K peuvent donc être responsables du manque de répétabilité de la TL, lorsqu'un traitement thermique jusqu'à cette température provoque leur départ.

3.5 Thermoluminescence de SnO_2 dopé à l'aluminium Al^{3+}

3.5.1 Résultats

Nous mettons en œuvre une gamme d'échantillons de dioxyde d'étain ACRÖS dopés à des concentrations en aluminium de 400, 1000, 2500, 4000, 7000 et 10000 ppm. Toutes les mesures de TL sont réalisées après 2 min d'excitation à 365 nm.

Les thermogrammes obtenus présentent une augmentation de l'intensité des trois pics avec la concentration en aluminium jusqu'à 4000 ppm, puis une redescente au delà (Figure III.16).

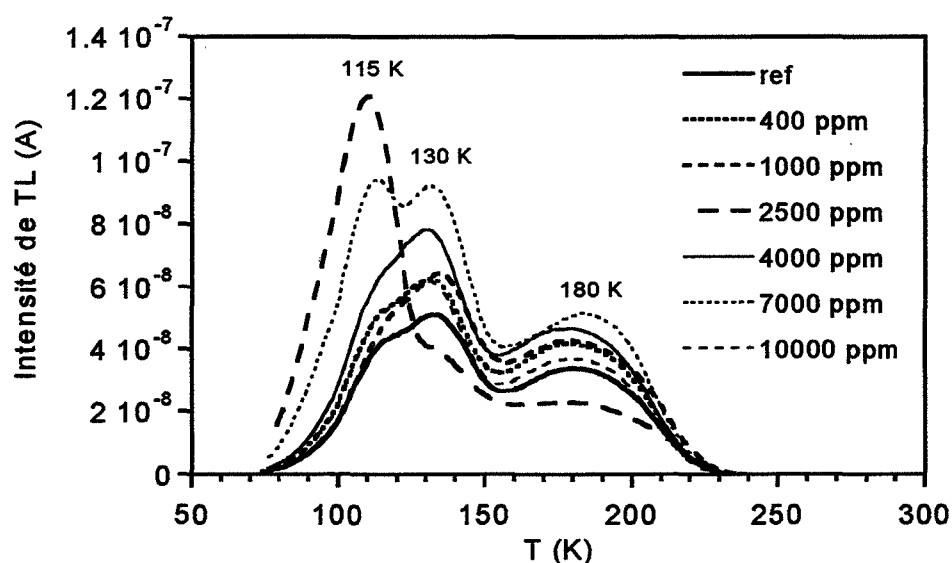


Figure III.16. Thermogrammes de SnO_2 ACRÖS dopé à l'aluminium obtenus après 2 min d'excitation à 365 nm.

Cependant, deux exceptions viennent pondérer cette constatation : le thermogramme de l'échantillon dopé à 2500 ppm présente une allure et une intensité qui ne s'accorde pas avec le comportement général des autres échantillons. Ceci est mis en évidence à la Figure III.17 qui traduit l'évolution de l'intensité des pics en fonction de la concentration en dopant. Il n'est donc pas tenu compte de cet échantillon, pour lequel une erreur de préparation a pu se produire.

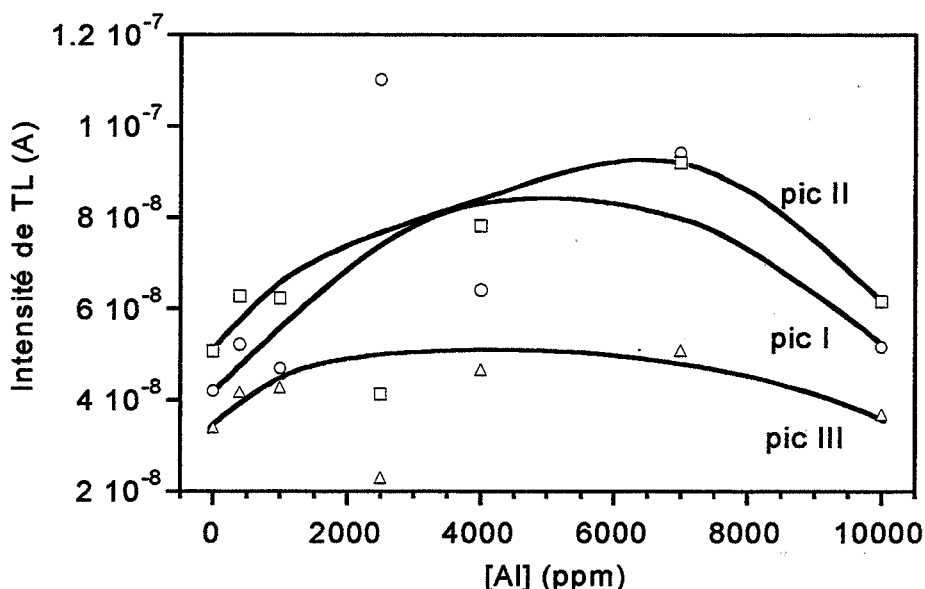


Figure III.17. Intensité des trois pics de TL de SnO₂:Al en fonction de la concentration en aluminium.

On note également que l'intensité du pic I devient du même ordre que celle du pic II pour un dopage à 7000 ppm.

3.5.2 Mise en évidence de l'effet de la vapeur d'eau

Considérons un nouvel échantillon de SnO₂ dopé à 400 ppm d'aluminium, et voyons le comportement de son thermogramme au fur et à mesure d'expériences identiques. Tout d'abord, l'échantillon subit avant la première expérience un vidage sous vide (10⁻² Pa) jusqu'à 675 K. Sept mesures de TL sont ensuite enchaînées les unes à la suite des autres, après 3 min d'excitation à 365 nm, et sans dépasser la température de 300 K (Figure III.18). Le vide dans l'enceinte est de l'ordre de 4.10⁻³ Pa.

Nous constatons une diminution continue de l'intensité de l'ensemble du thermogramme au fur et à mesure des expériences. Les pics I et II disparaissent les premiers, puis le pic III. Pour la dernière mesure (exp.7), la TL est quasiment inexistante.

Suite à ces observations, l'échantillon est sorti de l'enceinte de mesure et placé 3 heures à l'étuve à 355 K en présence d'un cristalliseur rempli d'eau.

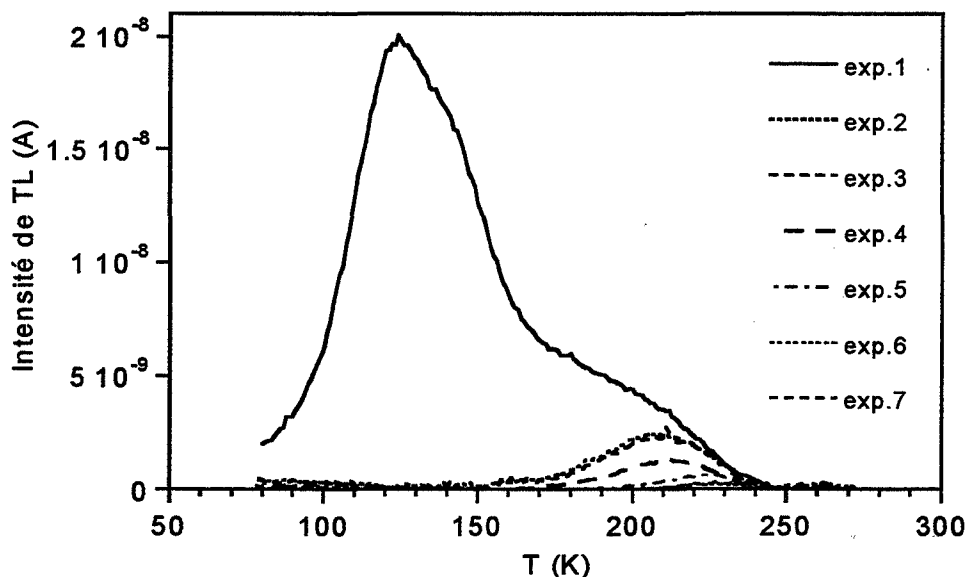


Figure III.18. Chute continue de l'intensité du thermogramme de SnO₂ ACRÖS dopé à 400 ppm d'aluminium. Vidage préalable à 675 K sous vide.

Il est ensuite replacé au sein du dispositif de TL et les mesures sont effectuées après un vidage à 675 K (Figure III.19). La lecture a lieu entre 77 K et 300 K.

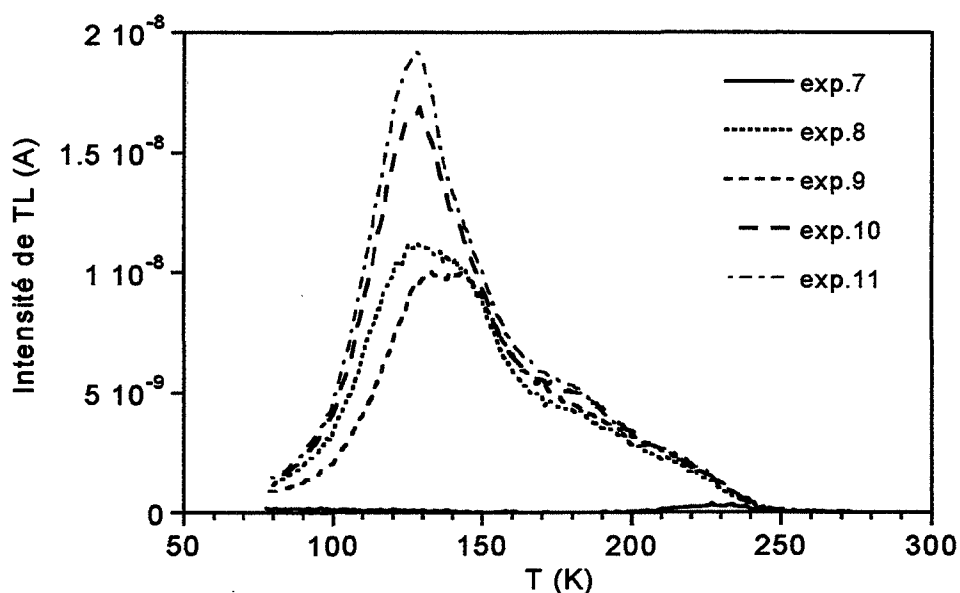


Figure III.19. Remontée de l'intensité du thermogramme de SnO₂ ACRÖS dopé à 400 ppm d'aluminium après 3 h d'étuvage à 355 K en atmosphère saturée en vapeur d'eau.

Nous observons une augmentation progressive de l'intensité du thermogramme en fonction de la chronologie des mesures. Dès la première expérience réalisée après étuvage (exp.8), le pic III a quasiment retrouvé son intensité maximale. Pour les autres pics, c'est le cas au bout de la dernière expérience. Après cette dernière expérience (exp.11), nous procédons à un vidage jusqu'à 675 K. Les thermogrammes suivant perdent à nouveau de leur intensité, surtout en ce qui concerne les pics I et II (Figure III.20).

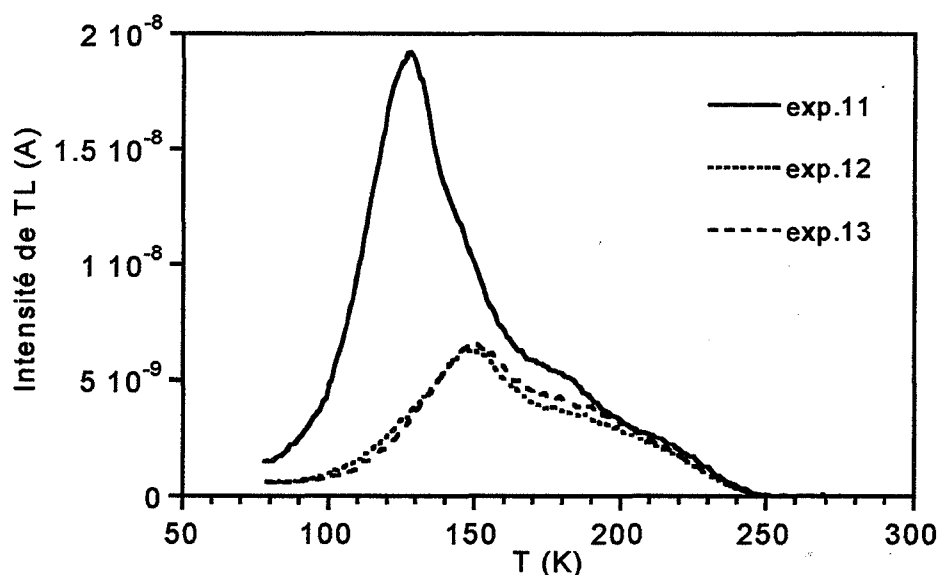


Figure III.20. Diminution de l'intensité du thermogramme de SnO₂ ACRÖS dopé à 400 ppm d'aluminium suite à un nouveau vidage in situ à 675 K.

3.5.3 Mise en place d'un « point froid »

Puisque la vapeur d'eau influe notablement sur les mesures de TL, nous réalisons une nouvelle série d'expériences en tentant de réduire son effet. Pour ce faire, nous réalisons un « point froid » dans l'enceinte du dispositif d'étude de la thermoluminescence, afin de piéger les vapeurs de gaz présentes dans celle-ci durant les mesures. Ce point froid consiste en un récipient en acier inoxydable rempli d'azote liquide. Les thermogrammes de nouveaux échantillons de SnO₂ ACRÖS dopés à l'aluminium sont présentés à la Figure III.21.

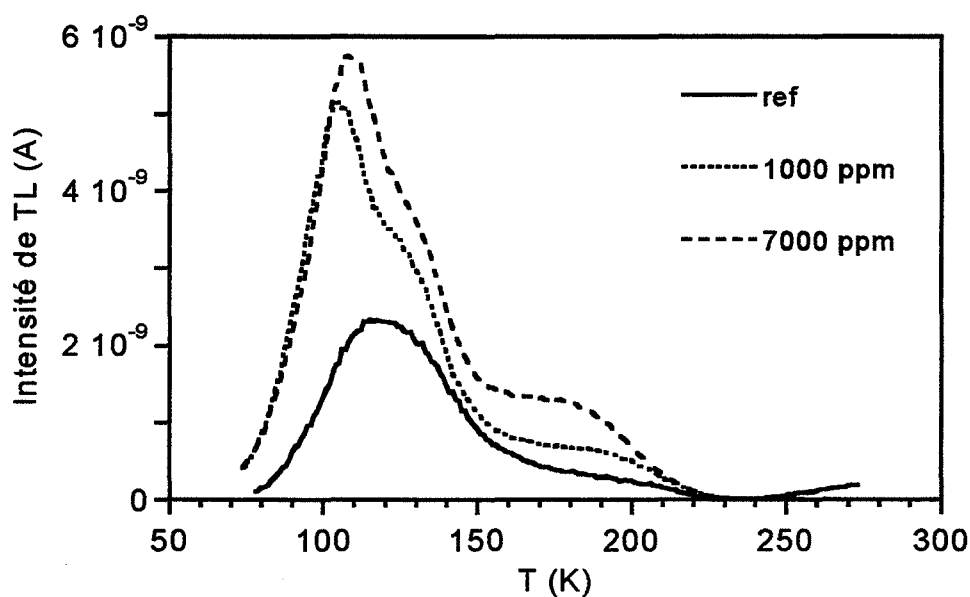


Figure III.21. Thermogrammes de SnO₂ ACRÖS dopé à l'aluminium obtenus après 3 min d'excitation à 365 nm, en présence d'un point froid.

Les mesures gagnent peu en répétabilité. De plus, l'intensité des pics est plus faible par rapport à la précédente série (Figure III.16). Cependant, il s'avère que la tendance d'une augmentation de l'intensité des pics avec la concentration en aluminium soit vérifiée.

3.5.4 Discussion

Lors d'un dopage du dioxyde d'étain ACRÖS par l'aluminium, nous observons d'après la première série de mesures, la tendance suivante : l'intensité des trois pics augmente entre 0 et 7000 ppm environ avant de rediminuer pour la concentration de 10000 ppm. L'augmentation de l'intensité des pics en fonction de la concentration en dopant entre 0 et 7000 ppm est confirmée par la seconde série d'expériences.

Par ailleurs, l'influence de la vapeur d'eau est mise en évidence. En effet, les échantillons semblent affectés par une baisse continue de l'intensité de leur spectre de TL avec la chronologie des expériences. Cependant, il est montré qu'un étuvage dans une atmosphère saturée en vapeur d'eau permet d'inverser cette tendance et de retrouver peu à peu l'intensité du thermogramme initial.

D'autre part, les mesures sont réalisées dans la gamme de température comprise entre 77 K et 300 K. Nous constatons une baisse d'intensité de la TL lorsque l'on procède à un vidage jusqu'à 675 K. Nous en déduisons donc que les espèces adsorbées en surface de l'oxyde perturbent notablement sa TL, donc interagissent avec les défauts du solide. Afin de limiter l'effet de la phase gazeuse, nous fixons les vapeurs (d'eau en particulier) dans l'enceinte du dispositif d'étude de la thermoluminescence par la mise en place d'un point froid (à 77 K). Toutefois, sa présence n'améliore pas sensiblement la répétabilité des mesures.

Ceci traduit le fait que le manque de répétabilité des mesures de TL n'est pas du à des variations de la pression partielle de vapeur d'eau que la mise en place d'un point froid permet d'imposer.

3.6 Thermoluminescence de SnO_2 dopé au niobium Nb^{5+}

3.6.1 Résultats

Quatre échantillons de dioxyde d'étain ACRÖS sont dopés à 20, 40, 100 et 200 ppm de niobium. Les mesures de TL sont réalisées après 3 min d'excitation à 365 nm à 77 K. Un point froid est mis en place. Les thermogrammes des quatre échantillons présentent une répétabilité satisfaisante, comme en témoigne la Figure III.22, représentant 5 mesures réalisées successivement sur l'échantillon dopé à 20 ppm de niobium. Un préchauffage à 675 K est effectué, et l'on ne dépasse pas ensuite 300 K.

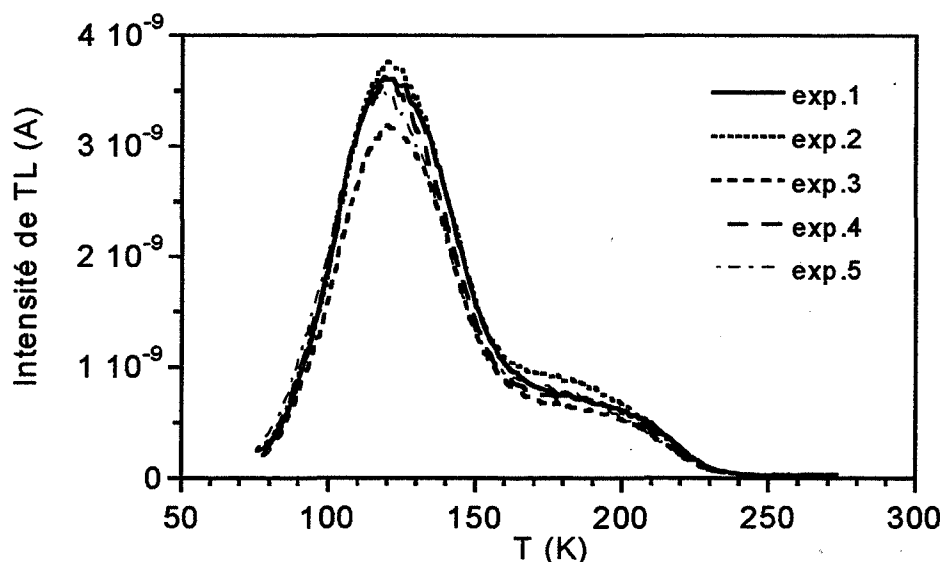


Figure III.22. Thermogramme de SnO₂ ACRÖS dopé à 40 ppm de niobium (répétabilité).

On donne l'évolution de la TL de SnO₂ ACRÖS en fonction de la concentration en niobium à la Figure III.23.

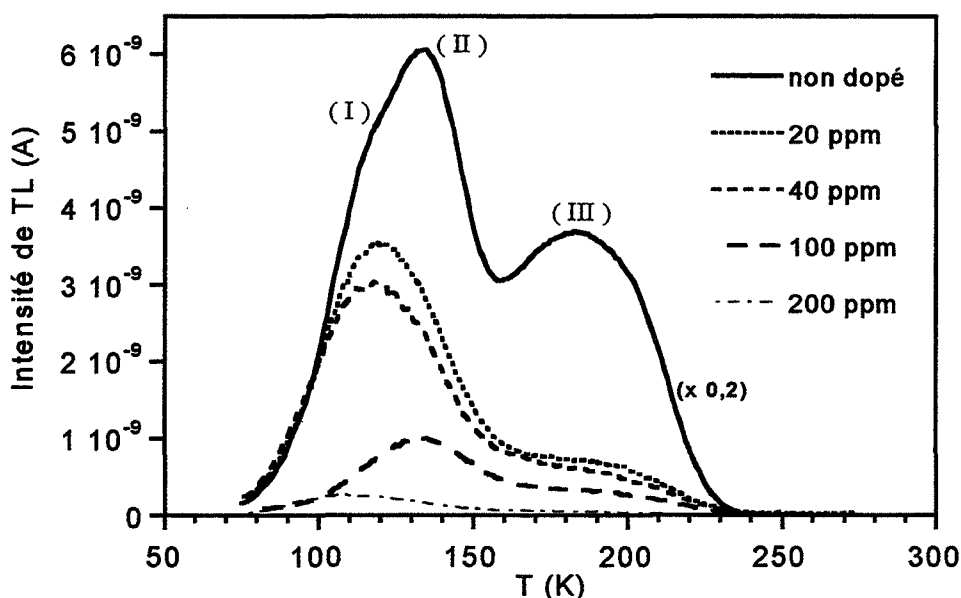


Figure III.23. Thermogrammes de SnO₂ ACRÖS dopés à diverses concentrations de niobium.

L'accroissement de la concentration de niobium dans le dioxyde d'étain ACRÖS se traduit par une diminution de son intensité de thermoluminescence (Figure III.24). L'intensité du pic III est la plus affectée par le dopage car elle commence à diminuer dès 20 ppm de dopant. D'autre part, nous mettons en évidence la présence d'un large pic de TL vers 325 K, de plus faible intensité que les autres pics, et reproductible (Figure III.25).

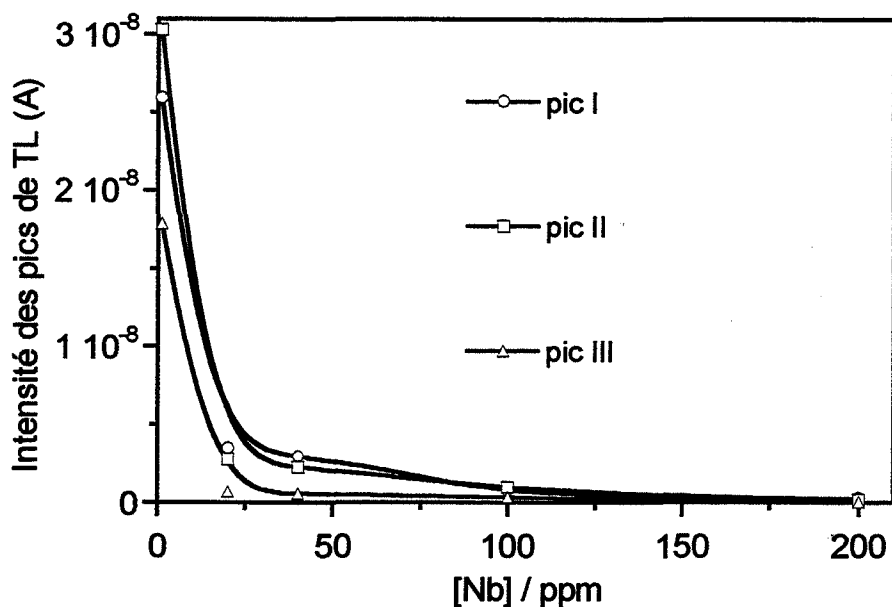


Figure III.24. Intensité des trois pics de TL de $\text{SnO}_2\text{:Nb}$ en fonction de la concentration en aluminium.

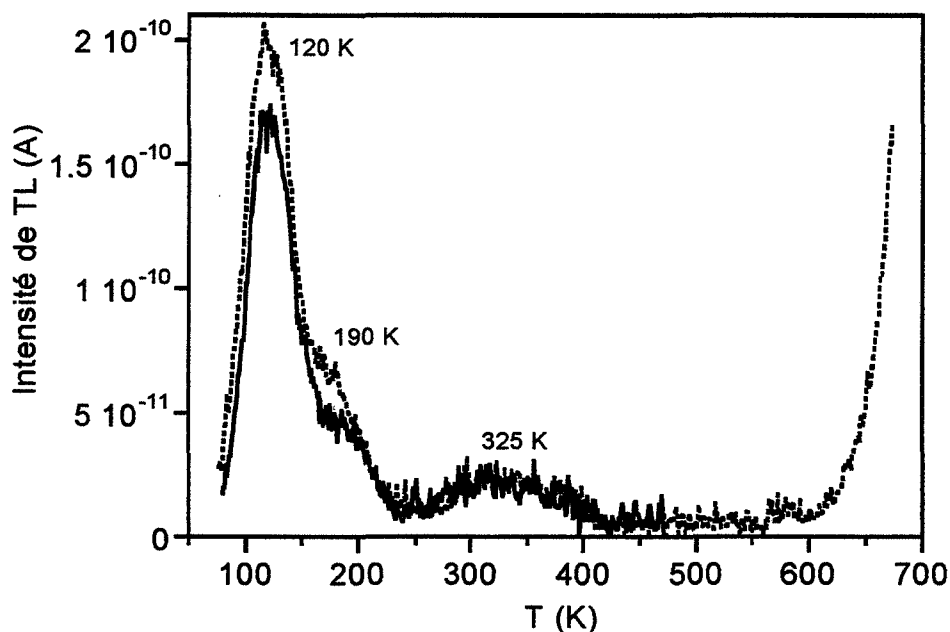


Figure III.25. Mise en évidence d'un pic vers 325 K dans le thermogramme de SnO_2 ACRÖS dopé à 200 ppm de niobium.

3.6.2 Discussion

Ce nouveau pic situé vers 325 K est probablement déjà présent sur les thermogrammes d'échantillons moins fortement dopés, mais sa faible intensité ne nous permet pas de l'extraire du bruit de fond. Il n'est pas observé dans les échantillons non dopé ou dopé à l'aluminium, mais se manifeste seulement dans le cas du dopage au niobium. Ceci nous laisse penser que le défaut ponctuel qui lui donne naissance est soit

le niobium lui-même, soit un défaut intrinsèque sur lequel agit indirectement le dopant pentavalent (par compensation de charge par exemple).

Cette observation est à rapprocher des résultats de réflexion diffuse du chapitre II, qui ont permis de mettre en évidence une bande d'absorption à 3 eV et un niveau piège situé à 0,6 eV de la bande de conduction. Nous avons attribué ce niveau au niobium en position substitutionnelle. L'énergie d'activation de ce piège étant la plus importante des défauts recensés, nous en déduisons que s'il donne naissance à un pic de TL, celui-ci doit être situé à plus haute température que les pics dus aux défauts intrinsèques. Ceci est bien le cas avec le pic de TL observé vers 325 K.

Il est donc légitime de poser comme hypothèse que ce pic est dû au niobium substitutionnel Nb_{Sn}° .

4. Détermination expérimentale des paramètres de piégeage

Nous nous intéressons à présent à la détermination des principaux paramètres permettant de caractériser quantitativement les défauts ponctuels. Ils sont l'ordre de cinétique b , l'énergie d'activation E et le facteur de fréquence s . La détermination de ces paramètres renseigne entre autres sur la stabilité d'un défaut, le mécanisme de dépiégeage. Nous allons passer en revue quelques méthodes expérimentales et théoriques permettant d'accéder à ces quantités.

4.1 Introduction

Les méthodes expérimentales mises en œuvre concernent la méthode de la montée initiale, la méthode de la variation de la vitesse de chauffe, la méthode basée sur les paramètres de forme du pic et la méthode du déclin isotherme.

Les méthodes théoriques sont basées sur l'ajustement d'un modèle numérique de TL aux courbes expérimentales (curve fitting) et sur l'identification des paramètres.

4.2 Méthode de la montée initiale (« initial rise »)

GARLICK et GIBSON [GAR48] ont suggéré une méthode, considérée comme très générale dite méthode de la montée initiale. Elle est basée sur le principe qu'au tout début d'un pic, la fraction de pièges qui se vident avec la température est faible (Figure III.26).

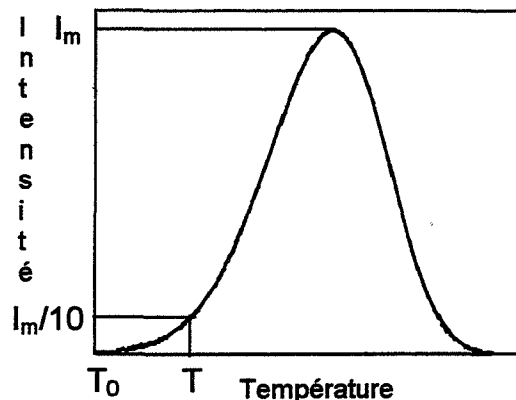


Figure III.26. Principe de la méthode de la montée initiale.

Dans ce cas précis, l'expression de l'intensité de thermoluminescence définie pour un ordre général par la relation :

$$I = s' n_0 \exp\left(\frac{E}{kT}\right) \left(\frac{(b-1)s'}{\beta} \int_{T_0}^T \exp\left(\frac{E}{kT}\right) dT + 1 \right)^{\frac{b}{b-1}}$$

peut se ramener à :

$$I \propto \exp\left(\frac{E}{kT}\right)$$

En effet, le terme intégral, représentatif de la fraction de pièges qui se vident est négligeable devant 1 dans l'expression générale de I. Ainsi, le tracé de $\log I$ en fonction de $\frac{1}{T}$ donne une droite de pente $-\frac{E}{k}$.

Mais ce qui fait son principal intérêt est le fait que cette méthode est applicable quel que soit l'ordre de cinétique du pic de TL, puisque l'expression simplifiée de I est indépendante de b. D'autre part, la démarche reste valable lorsque le pic n'est pas isolé.

4.3 Variation de la vitesse de chauffe

Un autre groupe important de méthodes concerne la mise en œuvre de diverses vitesses de chauffe q . BOHUN et PARFIANOVITCH [BOH64] ont suggéré que si un échantillon est chauffé à deux vitesses différentes q_1 et q_2 , la température du pic sera différente (T_{m1} et T_{m2} respectivement).

L'énergie d'activation est alors donnée par :

$$E = \frac{kT_{m1}T_{m2}}{(T_{m1} - T_{m2})} \ln \left[\left(\frac{q_1}{q_2} \right) \left(\frac{T_{m2}}{T_{m1}} \right)^2 \right]$$

HOOGENSTAATEN [HOO58] a suggéré l'utilisation de plusieurs vitesses de chauffe.

Le tracé de $\ln \left(\frac{T_m^2}{q} \right)$ en fonction de $\frac{1}{T}$ conduit à une droite de pente $-\frac{E}{k}$. Pour ces deux méthodes, il est cependant indispensable que les pics soient relativement résolus en température, afin de pouvoir déterminer la température de leur maximum.

4.4 Paramètres de forme du pic

LUSHCHIK [LUS56] a suggéré une méthode basée sur la mesure de la quantité $\delta = T_2 - T_m$ dans le cas d'un premier et d'un second ordre de TL (Figure III.27). HALPERIN et BRANER [HAL60] se sont basés sur la mesure de $\tau = T_m - T_1$. La somme de ces deux grandeurs donne la largeur à mi-hauteur du pic ω

($\omega = T_2 - T_1$). Ils ont introduit un facteur de symétrie $\mu_g = \frac{\delta}{\omega}$.

CHEN [CHE69] a proposé une méthode basée sur la mesure de la température au maximum T_m et de ω . Pour un pic d'ordre 1, $\mu_g = 0,42$ alors que pour un pic d'ordre 2, $\mu_g = 0,52$. Il a également calculé dans le cas d'un ordre général de cinétique, un graphe donnant μ_g dans la gamme 0,36 à 0,55 pour des valeurs de l'ordre de cinétique b variant de 0,7 à 2,5 (Figure III.28).

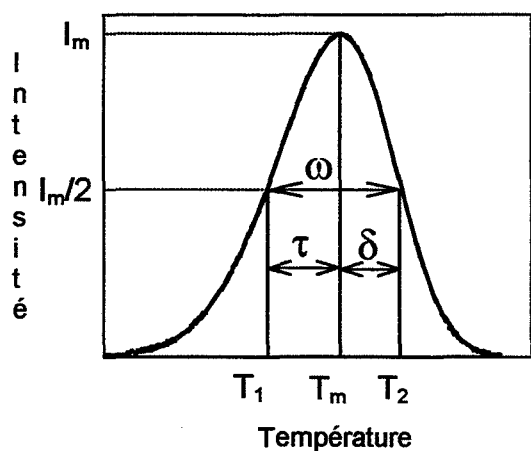


Figure III.27. Paramètres de forme d'un pic de TL isolé.

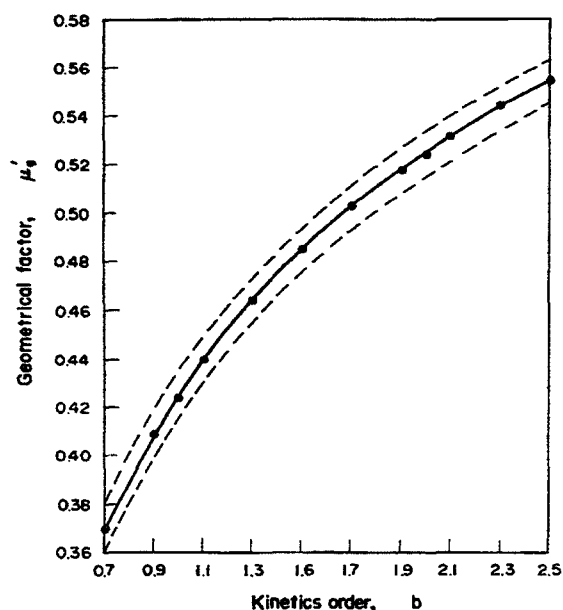


Figure III.28. Abaque de CHEN liant le facteur de forme à l'ordre de cinétique.

L'application des méthodes basées sur la forme des pics de thermoluminescence nécessite cependant de considérer un pic isolé du thermogramme.

4.5 Déclin isotherme

Cette méthode du déclin isotherme n'est pas à proprement parler une méthode de TL, mais elle permet néanmoins l'évaluation de E et s dans le cas d'une cinétique d'ordre 1.

Si l'on maintient à température constante (T_{amb}) un échantillon - préalablement excité à plus basse température - dans un domaine où l'on observe de la thermoluminescence ($kT_{amb} \cong E$), l'apport thermique dû à la température ambiante accroît la probabilité de dépiégeage de la charge (Figure III.29). On peut donc enregistrer en fonction du temps le déclin de luminescence (phosphorescence), qui n'est autre qu'une thermoluminescence à température constante.

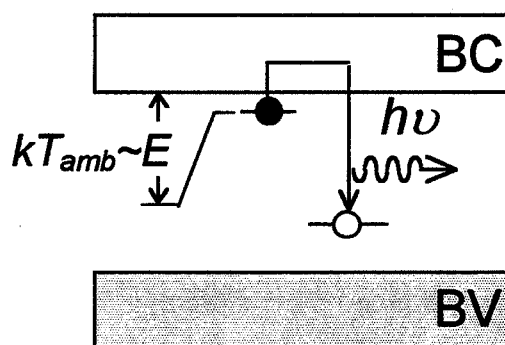


Figure III.29. Principe de la phosphorescence.

Ce déclin s'écrit, dans le cas d'un premier ordre :

$$I(t) = n s \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) \exp\left(-st \exp\left(-\frac{E}{kT}\right)\right) = I_0 \exp(-Mt)$$

En traçant $\ln [I(t)]$ en fonction de t , on trouve dans le cas du premier ordre une droite de pente M :

$$M = s \exp\left(-\frac{E}{kT}\right)$$

La connaissance de E donne la valeur de s , et vice-versa. On réitère l'expérience pour une seconde température. On se trouve alors en présence d'un système de deux équations à deux inconnues E et s , que l'on résout simplement.

4.6 Méthodes de déconvolution des thermogrammes de TL

Ces méthodes de déconvolution des thermogrammes de TL sont de nature numérique ou expérimentale. Dans le premier cas, leur principe est basé sur l'ajustement d'une courbe théorique issue d'un modèle mathématique (traduisant un phénomène physique) avec une courbe expérimentale. Leur finalité est l'identification des différents paramètres de piégeage associés à un défaut agissant en niveau piège. Ces méthodes sont appelées « méthode de RASHEEDY » et « méthode de CHEN généralisée ».

Du point de vue expérimental, nous mettons en œuvre un protocole destiné à mettre en évidence les différents pics constitutifs d'un thermogramme par effacement progressif du signal de TL.

Cette technique purement expérimentale appelée « méthode de vidage partiel » (ou méthode $T_{\text{start}} - T_{\text{stop}}$) n'est pas à proprement parler une méthode de détermination des paramètres de piégeage.

Elle renseigne essentiellement sur le nombre et la position des maxima, informations utiles pour la mise en œuvre des méthodes numériques. D'autre part, sa mise en œuvre est simple.

4.6.1 Méthode de RASHEEDY

RASHEEDY [RAS96a] décrit une méthode permettant d'obtenir les paramètres de piégeage des défauts de l'oxyde de béryllium BeO. Le thermogramme de TL du BeO inclue deux pics très distincts mais RASHEEDY précise que la méthode présentée est applicable dans le cas d'un thermogramme « complexe », c'est-à-dire présentant plusieurs pics non résolus. Nous nous intéressons à la validité de cette méthode dans le cas du thermogramme complexe du dioxyde d'étain. Cette méthode ne nécessite pas la connaissance *a priori* de l'ordre de cinétique du pic étudié.

4.6.1.1 hypothèses de base

Cette méthode est applicable en considérant les hypothèses suivantes : chaque pic de TL correspond à un défaut d'un seul type, tous les pièges sont vidés à la fin du thermogramme et la concentration des pièges peuplés à la température de départ T_0 (n_0), est proportionnelle à l'aire sous la courbe de TL.

De la même façon, la concentration des pièges peuplés à la température T_i , est proportionnelle à l'aire A_i qui est égale à l'aire sous la courbe entre T_i et la température finale T_f (Figure III.30).

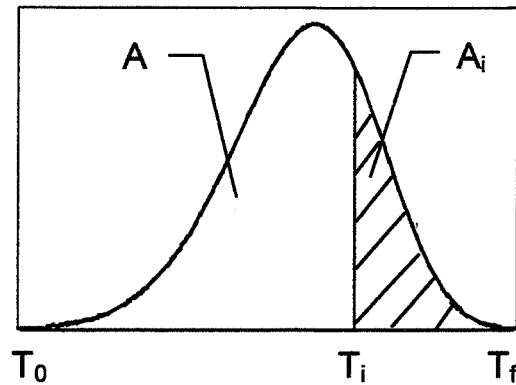


Figure III.30. Concentration des pièges peuplés à la température T_i : aire A_i sous la courbe de TL entre T_i et T_f .

L'hypothèse de base de cette méthode consiste à considérer, dans le cas d'un thermogramme contenant plusieurs pics, que la partie descendante du thermogramme à haute température est constituée par le front descendant du pic haute température isolé (partie grisée de la Figure III.31).

Cette hypothèse suppose que la zone grisée du thermogramme n'est pas perturbée par la présence d'un autre pic à plus basse température. La difficulté de l'application de la méthode réside dans la détermination de ce domaine de température.

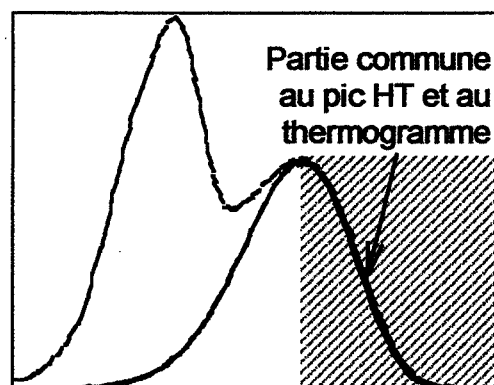


Figure III.31. Domaine d'application de la méthode de RASHEEDY : zone commune au thermogramme et au pic situé à haute température.

4.6.1.2 mise en œuvre

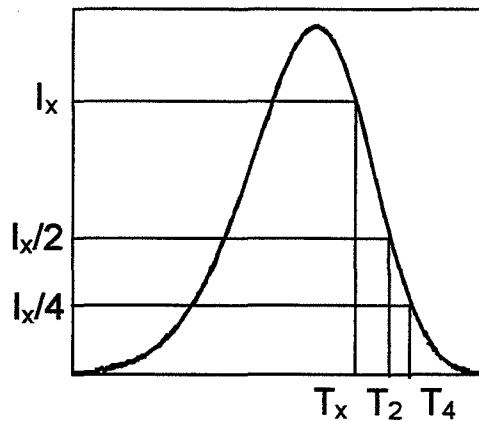
La méthode est mise en œuvre en considérant les points suivants :

A partir de la forme du thermogramme à haute température, on extrait les paramètres de piégeage (ordre de cinétique b , énergie d'activation E , facteur préexponentiel s). On injecte ces paramètres dans l'équation générale de la TL, ce qui permet de reconstruire le pic que l'on ajuste à la redescente du thermogramme. Puis on soustrait le pic du thermogramme. On obtient ainsi un nouveau thermogramme sur lequel on va réitérer la méthode jusqu'à la déconvolution du dernier pic (à plus basse température).

4.6.1.3 paramètres de piégeage

- ordre de cinétique b

Ce paramètre peut être déterminé pour le maximum du pic, mais aussi dans n'importe quelle portion de la partie descendante du pic (Figure III.32).



I_x : intensité référence
 I_2 : moitié de l'intensité référence
 I_4 : quart de l'intensité référence

T_x : température référence
 T_2 : température relative à I_2
 T_4 : température relative à I_4

A_x : surface sous la courbe entre T_x et T_f
 A_2 : surface sous la courbe entre T_2 et T_f
 A_4 : surface sous la courbe entre T_4 et T_f

Figure III.32. Grandeurs associées au pic de TL.

En effet, il est possible de prendre une autre intensité de référence I_x que celle du maximum I_m . L'ordre de cinétique b relatif à T_x est donné par :

$$b = \frac{T_2' (T_x - T_4') \ln 2 - T_4' (T_x - T_2') \ln 4}{T_2' (T_x - T_4') \ln(A_x / A_2) - T_4' (T_x - T_2') \ln(A_x / A_4)}$$

tandis que pour T_m , il est égal à :

$$b = \frac{T_2 (T_m - T_4) \ln 2 - T_4 (T_m - T_2) \ln 4}{T_2 (T_m - T_4) \ln(A_m / A_2) - T_4 (T_m - T_2) \ln(A_m / A_4)}$$

ou k est la constante de Boltzmann ($1,38 \cdot 10^{-23} \text{ J.K}^{-1}$). Les températures sont données en K, et les aires des surfaces A_i en unités arbitraires.

- énergie d'activation E

De même, on peut déterminer l'énergie d'activation E (eV) relativement à T_m ou T_x . En considérant l'intensité moitié, on obtient :

$$E = \frac{[\ln 2 - b \ln (A_m / A_2)] k T_m T_2}{(T_m - T_2)}$$

ou encore :

$$E = \frac{[\ln 2 - b \ln (A_x / A_2)] k T_x T_2'}{(T_x - T_2')}$$

tandis que par rapport au quart de l'intensité, on trouve :

$$E = \frac{[\ln 4 - b \ln (A_m / A_4)] k T_m T_4}{(T_m - T_4)}$$

ou bien :

$$E = \frac{[\ln 4 - b \ln (A_x / A_4)] k T_x T_4^2}{(T_x - T_4)}$$

- facteur préexponentiel S''

Dans le cas d'un premier ordre de cinétique, le facteur de fréquence S (s^{-1}) peut être estimé par la relation :

$$S = \frac{q E}{k T_m^2} \exp\left(\frac{E}{k T_m}\right)$$

q représente le taux de chauffe ($K.s^{-1}$).

Cependant, RASHEEDY souligne la difficulté, dans le cas d'un ordre général de cinétique, de déterminer ce facteur de fréquence S (s^{-1}) et attire l'attention sur l'intérêt d'introduire une autre grandeur plus évidente à évaluer, S'' (s^{-1}), appelé facteur préexponentiel.

Celui-ci est défini comme suit :

$$S'' = \frac{q E \exp[E/(k T_m)]}{b k T_m^2 - E (b - 1) \Phi \exp[E/(k T_m)]} \quad \text{avec} \quad \Phi = \int_{T_0}^{T_m} \exp\left(-\frac{E}{k T}\right) dT$$

On peut écrire :

$$S'' = S (n_0 / N)^{b-1}$$

q représente la vitesse de chauffe ($K.s^{-1}$), n_0 la valeur relative de la densité initiale d'électrons (u.a.), et N la densité de pièges (u.a.).

- intensité maximale du pic I_m

Celle-ci est donnée par la relation suivante :

$$I_m = \frac{n_0 S'' \exp[-E / k T_m]}{\{[b k T_m^2 / (q E)] S'' \exp[-E / k T_m]\}^{b/(b-1)}}$$

En fait, on a seulement accès au niveau expérimental au courant I_m (en A) par la mesure. On tire alors la valeur de n_0 (u.a) de cette expression.

- densité initiale d'électrons n_0

La quantité n_0 (u.a) représente la densité initiale d'électrons dans l'échantillon, à température T_0 .

$$n_0 = \frac{I_m \exp[E / k T_m]}{S''} \left(\frac{b k T_m^2 S''}{q E \exp[E / k T_m]} \right)^{b/(b-1)}$$

4.6.1.4 expression de I pour le pic considéré

A partir des paramètres de piégeage précédemment déterminés, il est possible de reconstruire le pic étudié en appliquant la formule suivante, qui donne l'intensité de thermoluminescence I (u.a) en fonction de la température T (K) :

$$I = \frac{n_0 S'' \exp[-E/kT]}{\left(1 + \left(\frac{(b-1)S''}{q} \int_{T_0}^T \exp\left(-\frac{E}{kT'}\right) dT'\right)\right)^{b/(b-1)}}$$

4.6.2 Méthode de CHEN généralisée

Nous écrivons la formule générale de l'intensité de TL, sous forme littérale et analytique :

$$I = s n_0 \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) \left[\frac{(b-1)s}{q} \int_{T_0}^T \exp\left(-\frac{E}{kT'}\right) dT' + 1 \right]^{-b/(b-1)} \quad (4.6.2-1)$$

avec

- | | | | |
|-----|---|------------------|---|
| E : | énergie d'activation du piège (eV ou J) | s : | facteur de fréquence (s ⁻¹) |
| b : | ordre de cinétique | n ₀ : | densité initiale de porteurs (m ⁻³ ou cm ⁻³) |
| q : | vitesse de chauffe (K.s ⁻¹) | T ₀ : | température de début de lecture (K) |

Cette relation générale peut s'écrire seulement pour un ordre de cinétique $b \neq 1$. Pour un premier ordre, CHEN [CHE69] a montré que l'équation (4.6.2-1) tend vers l'équation suivante :

$$I = s n_0 \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) \exp\left[-\frac{s}{q} \int_{T_0}^T \exp\left(-\frac{E}{kT'}\right) dT'\right] \quad (4.6.2-2)$$

qui est bien l'expression de l'intensité de TL dans le cas d'un premier ordre. La résolution des équations 4.6.2-1 et 4.6.2-2 consiste à évaluer l'intégrale sur le domaine de température par les premiers termes d'une série asymptotique :

$$\int_{T_0}^T \exp\left(-\frac{E}{kT'}\right) dT' \cong \left[T' \exp\left(-\frac{E}{kT'}\right) \sum_{n=1}^{\infty} \left(\frac{kT'}{E}\right)^n (-1)^{n-1} n! \right] \quad (4.6.2-3)$$

On peut raisonnablement limiter la suite aux trois voire aux deux premiers termes. Dans ce cas, l'erreur sur l'estimation de l'intégrale est faible. Il ne reste qu'à injecter l'expression approchée de l'intégrale 4.6.2-3 dans l'équation 4.6.2-1 ou 4.6.2-2 et à ajuster le modèle à une courbe expérimentale, en jouant sur les quatre paramètres E , s , b et n_0 . Le paramètre β est fixé lors de la mesure. La température T_0 n'a ici que peu d'importance, car l'intégrale sous le thermogramme est nulle pour $T < T_0$.

On choisit des valeurs initiales pour ces quatre paramètres de manière à faire converger le programme d'ajustement basé sur la méthode des moindres carrés. Les intervalles courants pour ces grandeurs sont donnés ci-dessous (à titre indicatif) :

$$\begin{array}{ll} E \in [0,1 ; 1,6] \text{ eV} & b \in [0,7 ; 2,5] \\ s \in [10^5 ; 10^{13}] \text{ s}^{-1} & n_0 \in [10^8 ; 10^{20}] \text{ cm}^{-3} \end{array}$$

Le terme n_0 dans l'expression de I (relations 4.6.2-1 4.6.2-2) n'est pas accessible en valeur absolue car l'intensité du photomultiplicateur (nombre de photons par seconde) est égale au produit de l'intensité de TL par la fonction de transfert du système de détection. Dans la mesure où l'on considère comme constante cette fonction, l'intensité mesurée est seulement proportionnelle à l'intensité réelle de TL.

4.6.3 Méthode du vidage partiel

Le principe de cette méthode, relativement simple à appliquer, est semblable sur plusieurs points à la méthode de la *montée initiale*. Un certain nombre de cycles de températures sont réalisés, durant lesquels on augmente progressivement la température de début de thermogramme (début de chauffage). Ceci va permettre « d'effacer » partiellement la partie basse température des pics, ce qui a pour but de mettre en évidence le déplacement du maximum d'un pic étudié. On procède ainsi sur tout le domaine d'étude. Le protocole opératoire est décrit Figure III.33.

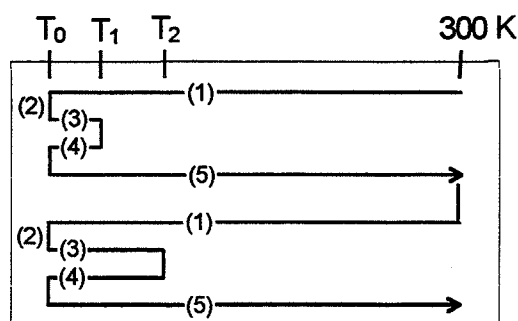


Figure III.33. Protocole opératoire du vidage partiel des pièges :
 (1) refroidissement ; (2) irradiation ; (3) chauffage $\rightarrow T_i$;
 (4) refroidissement ; (5) mesure.

L'irradiation de notre échantillon a lieu à la température T_0 , et le thermogramme de TL est enregistré. Nous revenons ensuite à température T_0 (1) pour une nouvelle irradiation (2), et nous chauffons cette fois jusqu'à $T_1 > T_0$ (3). On revient alors à T_0 (4), et l'on enregistre le nouveau thermogramme (5). L'échantillon est irradié de nouveau à T_0 , et l'on chauffe un peu plus jusqu'à $T_2 > T_1$. On revient alors à T_0 , et on enregistre le thermogramme. On procède ainsi jusqu'à la température du dernier pic.

5. Résultats : application des techniques de détermination des paramètres de piégeage au SnO_2

5.1 Montée initiale

Nous avons vu que la méthode de la montée initiale s'appuie sur l'intensité de TL au début d'un pic, c'est-à-dire lorsque la fraction de pièges qui se vident est faible. Expérimentalement, cela correspond aux mesures se situant sensiblement au dessous du dixième de l'intensité maximale du pic (Figure III.26).

5.1.1 Mesures

Les mesures de TL sont réalisées sur un échantillon de dioxyde d'étain PROLABO non dopé, recuit sous air à 1175 K durant 2 heures. La méthode est appliquée après excitation à 365 nm, à la température de 77 K. Nous procédons ensuite à une montée en température de l'échantillon, jusqu'à atteindre environ $1/10^{\circ}$ de l'intensité du pic. L'échantillon est alors refroidi, et l'on chauffe à nouveau.

Le domaine de température balayé s'étend de 77 K à 300 K, par pas variables de quelques degrés. Les valeurs d'intensité correspondant à ces « débuts de pics » sont alors reportés sur un graphe, en échelle

logarithmique, en fonction de $\frac{1}{T}$. Trois séries de mesures sont réalisées successivement, et reportées

Figure III.34, Figure III.35 et Figure III.36).

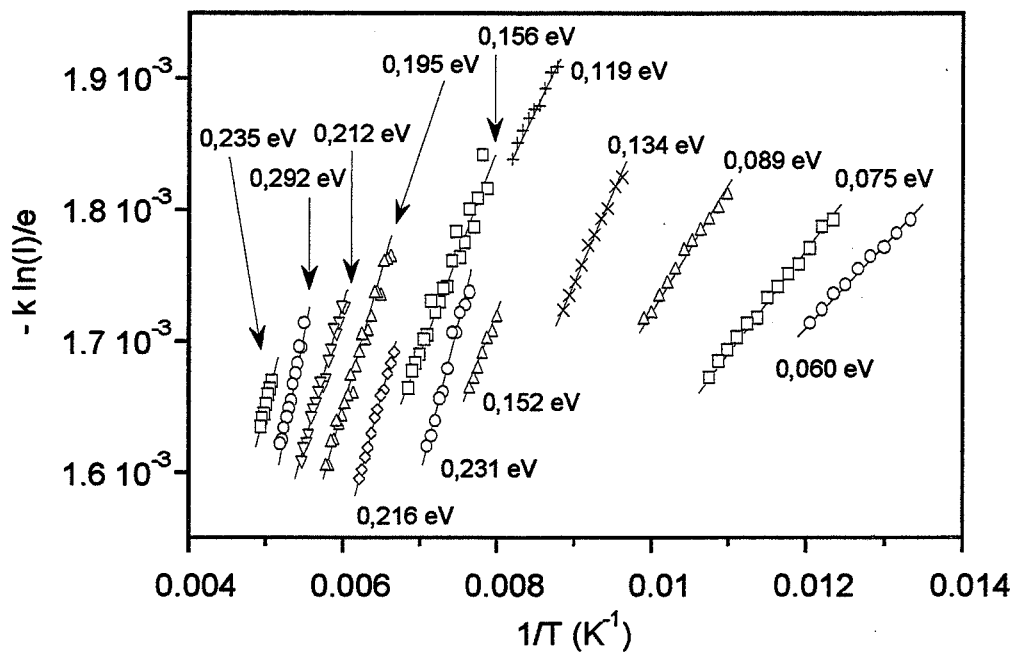


Figure III.34. Application de la méthode de la montée initiale à SnO_2 PROLABO non dopé. Première série de mesures.

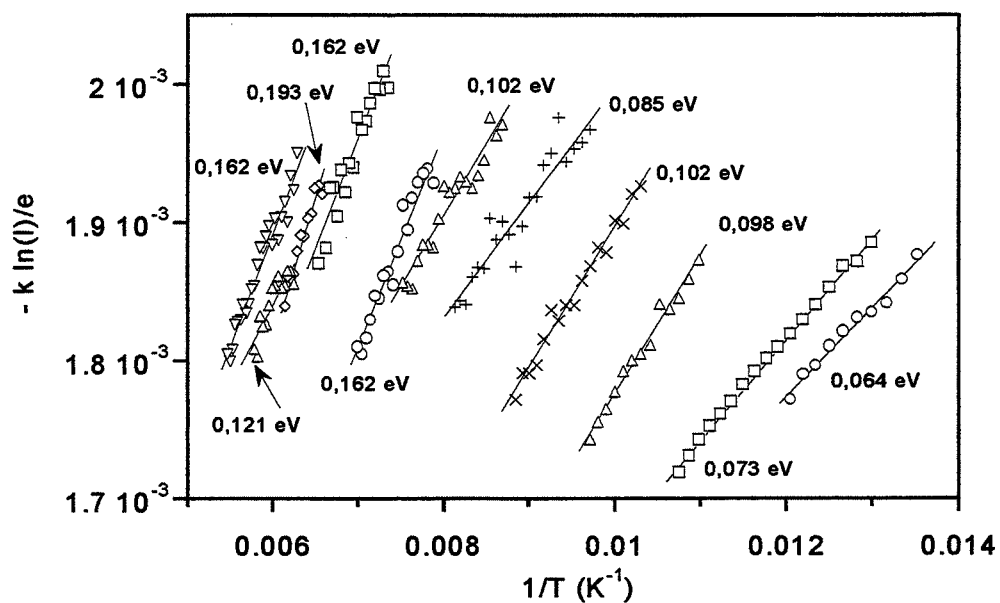


Figure III.35. Application de la méthode de la montée initiale à SnO_2 PROLABO non dopé. Seconde série de mesures.

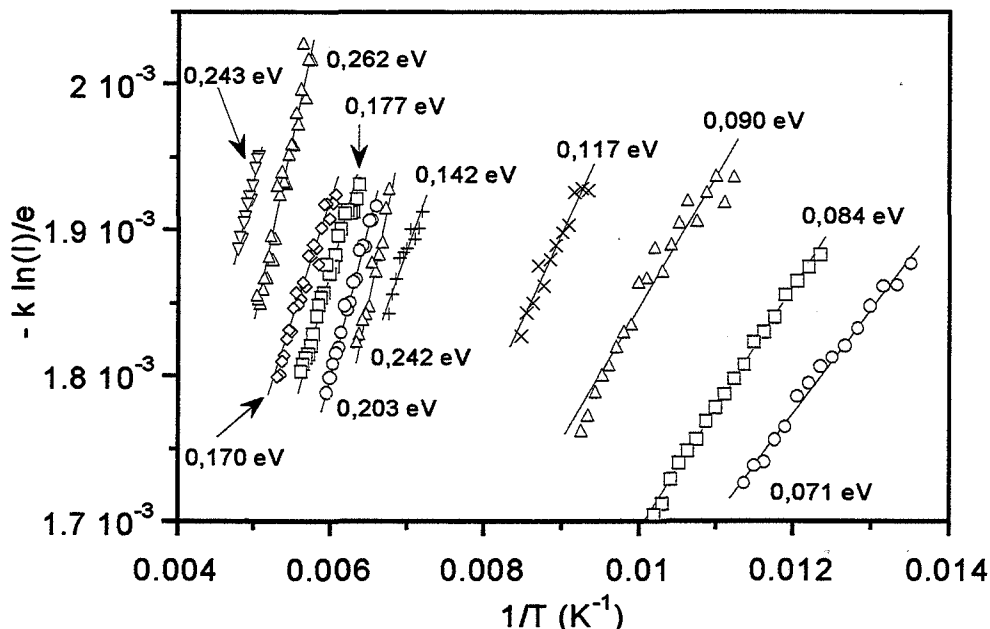


Figure III.36. Application de la méthode de la montée initiale à SnO_2 PROLABO non dopé. Troisième série de mesures.

5.1.2 Interprétation

Les valeurs de pente des segments de droite permettent de remonter jusqu'à l'énergie d'activation E , déterminée pour chaque zone de température. Cette énergie (représentée par de petits traits horizontaux) est reportée sur un graphe en regard du thermogramme de SnO_2 PROLABO non dopé (Figure III.37). Les valeurs de E présentent une dispersion importante avec la température pour un pic de TL donné. Au lieu d'obtenir un groupe de niveaux massés autour d'une valeur particulière d'énergie, nous trouvons une distribution continue de niveaux pièges pour chaque pic.

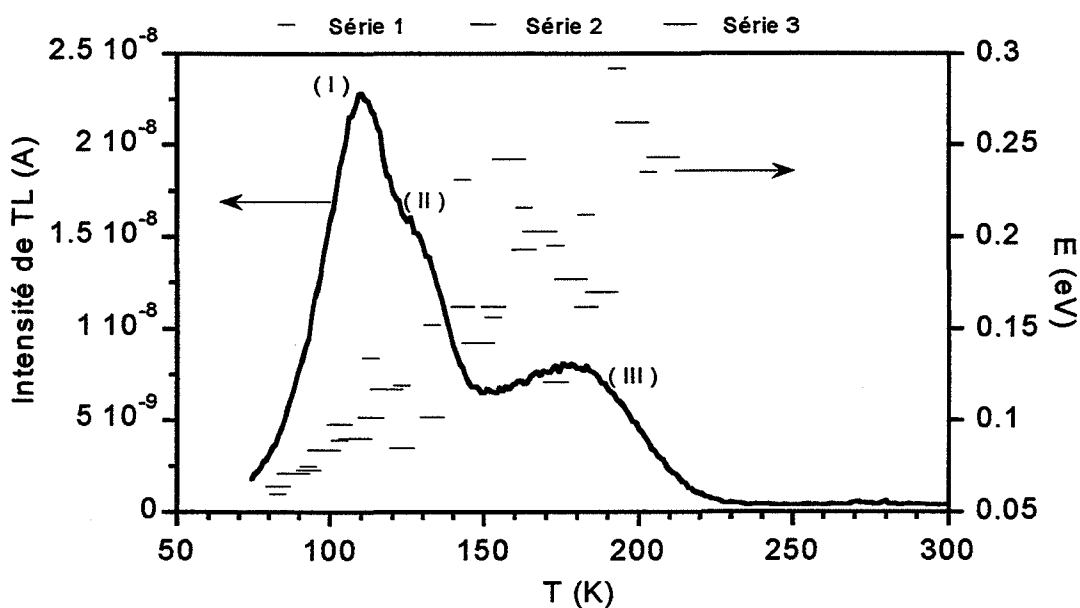


Figure III.37. Représentation des profondeurs de pièges en regard du thermogramme de SnO_2 PROLABO non dopé.

Pour le pic I, E est compris dans une fourchette énergétique allant de 0,06 eV à 0,1 eV environ. L'énergie relative au pic II est sensiblement située entre 0,1 eV et 0,15 eV, tandis que le pic III est représentatif de valeurs incluses dans la gamme 0,15 eV à 0,25 eV. Ces valeurs d'énergie sont faibles.

5.2 Déclin isotherme de phosphorescence

5.2.1 Mesures

L'évaluation de l'énergie d'activation E et du facteur de fréquence s à partir d'une courbe de déclin de phosphorescence est possible dans le cas d'une cinétique d'ordre 1. L'intensité de luminescence traduit alors un déclin exponentiel :

$$I(t) = n s \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) \exp\left(-t s \exp\left(\frac{E}{kT}\right)\right)$$

Dans le cas du dioxyde d'étain, le déclin du signal (à 77 K après 3 min d'excitation à 365 nm) est hyperbolique (Figure III.38) et son expression est la suivante :

$$\frac{I}{I_0} = \frac{32,3}{(t + 17,6)^{1,2}}$$

L'ajustement des points expérimentaux avec ce modèle est obtenu avec un coefficient de corrélation R satisfaisant de 0,99932.

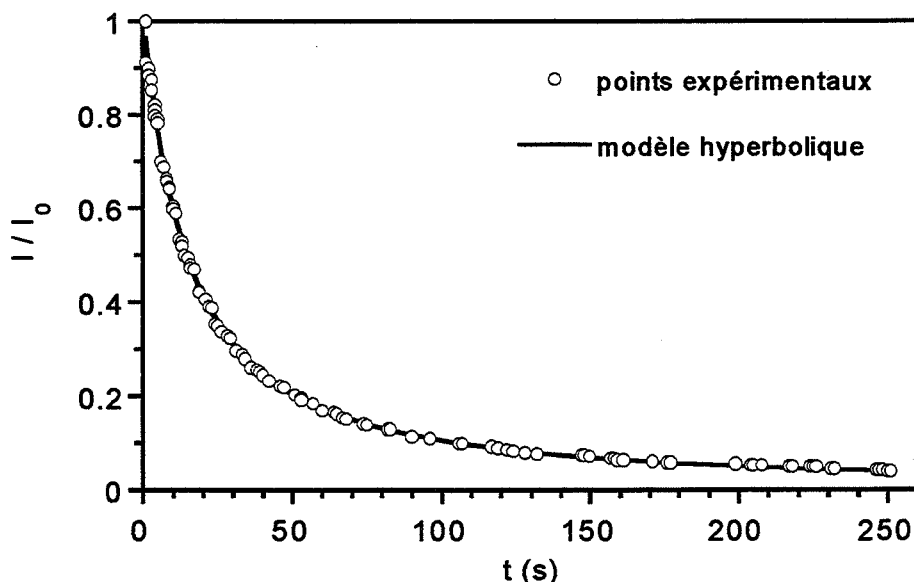


Figure III.38. Déclin de phosphorescence hyperbolique du dioxyde d'étain ACRÔS non dopé à 77 K.

Contrairement au modèle exponentiel, le modèle hyperbolique ne permet pas de remonter aux paramètres de piégeage du (des) centre(s) impliqués dans le mécanisme de phosphorescence à 77 K. La

cinétique hyperbolique caractérise malgré tout un déclin pour lequel le repiégeage est intense. C'est l'information principale que nous pouvons tirer de cette étude.

5.3 Méthodes de déconvolution

5.3.1 Méthode de RASHEEDY

5.3.1.1 résultats

Les équations définies pour cette méthode sont programmées afin de pouvoir extraire les valeurs numériques des paramètres de piégeage. Le point de départ est un thermogramme de dioxyde d'étain ACRÖS non dopé, obtenu après 2 min d'excitation à 365 nm à la température de 77 K. La déconvolution de ce thermogramme est illustrée Figure III.39. La vitesse de chauffe utilisée durant cette expérience est de $0,5 \text{ K.s}^{-1}$.

De prime abord, seuls deux maxima se distinguent d'après l'allure de ce thermogramme. Cependant, nous pouvons extraire quatre pics, notés I, II, II' et III, qui traduisent la présence de quatre défauts différents. Le pic III est très large, comparativement aux autres pics.

Les pics I, II et III sont de forme asymétrique, contrairement au pic II'. La présence de ce dernier demeure néanmoins hypothétique, car il est totalement inclus sous le pic III.

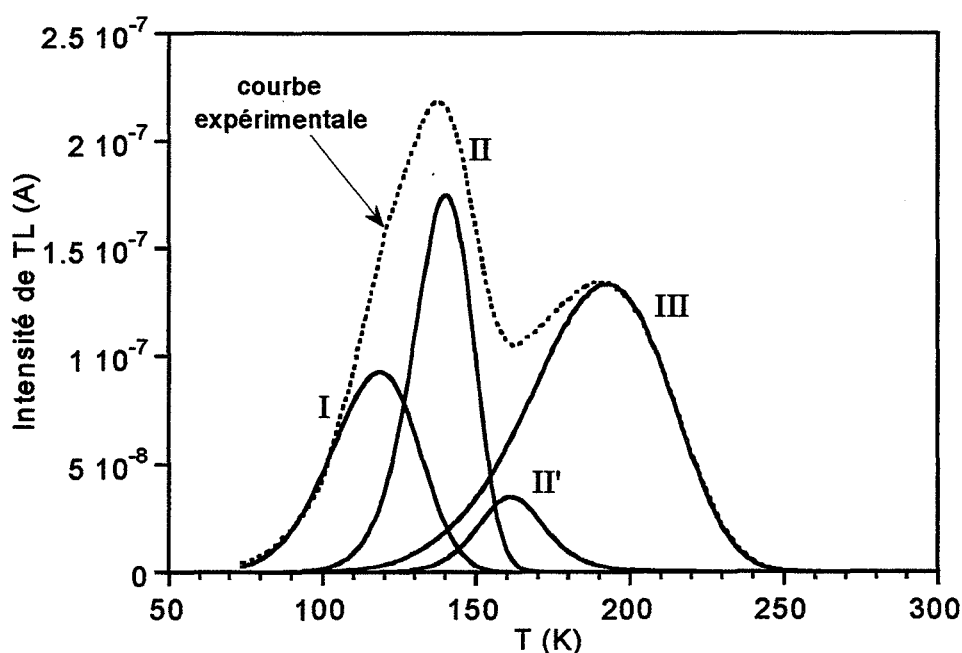


Figure III.39. Déconvolution du thermogramme de SnO_2 ACRÖS non dopé par la méthode de RASHEEDY.

La déconvolution permet ainsi d'identifier les paramètres de piégeage relatifs à chaque pic, reportés dans le Tableau III.1.

Paramètre \ Pic	I	II	II'	III
Ordre de cinétique b	1,00	1,08	1,80	0,94
Energie d'activation E (eV)	0,08	0,17	0,27	0,12
Facteur préexponentiel s''	48,3	$6,2 \cdot 10^4$	$1,4 \cdot 10^7$	28,6
Densité initiale d'électrons n_0 (u.a.)	$6,9 \cdot 10^{-6}$	$9,3 \cdot 10^{-6}$	$2,4 \cdot 10^{-6}$	$1,6 \cdot 10^{-5}$

Tableau III.1. Tableau récapitulatif des paramètres de piégeage relatifs à la TL du dioxyde d'étain ACRÖS non dopé, obtenus par la méthode de RASHEEDY.

5.3.1.2 interprétation

Nous nous intéressons maintenant à la validité des résultats obtenus.

Les valeurs de l'ordre de cinétique b sont proches de 1 pour les pics I, II et III, et de 2 pour le pic II'. De manière générale, les valeurs d'énergie d'activation associées aux différents pics sont faibles. On s'attend à trouver une progression des valeurs de E lorsque la température augmente. Ce n'est pas le cas puisque l'énergie associée au pic III est inférieure à celle du pic II.

Les valeurs numériques du facteur préexponentiel s'' varient dans des proportions considérables d'un pic à un autre. Nous ne pouvons pas les corrélérer au facteur de fréquence S, mais nous pensons que s'' devrait être du même ordre de grandeur que S. Les valeurs que nous obtenons ici sont très inférieures aux valeurs habituellement rencontrées en TL pour des isolants ou semiconducteurs. Nous ne commentons pas les valeurs de n_0 , qui ne représentent qu'un facteur de proportionnalité entre l'intensité de TL et l'amplitude du thermogramme (en A).

5.3.1.3 discussion

Le fait de trouver une valeur non entière pour b est concevable du point de vue du calcul. Ça l'est moins du point de vue de la réalité physique. Ceci peut traduire une limitation du modèle. Néanmoins, SUNTA et al [SUN97] se sont penchés sur ce problème et ont trouvé une corrélation entre b et le rapport R des probabilités de repiégeage et recombinaison. Puisque R peut varier continûment entre 0 et des valeurs supérieures à l'unité, b est donc susceptible de varier dans une fourchette allant de 1 à 2.

D'autre part, ils ont montré que dans certains cas de figure, il est possible d'ajuster un même pic de TL soit par un seul pic (d'ordre non entier), soit par deux pics (d'ordres 1 et 2 en général). De plus, le coefficient de corrélation est bien souvent meilleur dans le second cas.

Ce constat peut rejoindre les résultats obtenus pour le SnO_2 avec les pics II' et III, qui sont en fait peut-être un seul pic, d'ordre de cinétique intermédiaire. Ce qui ne semble cependant pas être le cas pour les pics I et II, qui sont discernables du point de vue expérimental.

Les valeurs d'énergie d'activation correspondant aux pics I et II (0,08 eV et 0,17 eV) sont de l'ordre de grandeur des valeurs d'enthalpie associées aux lacunes ionisées une ou deux fois (respectivement 0,03 eV et 0,15 eV). Ceci laisse donc supposer une éventuelle corrélation entre les pics à basse température et ces défauts. L'énergie associée au pic III est de l'ordre de 0,12 eV

La faiblesse des valeurs de s'' peut être liée aux faibles valeurs de E. En effet, afin d'obtenir à une température donnée une probabilité de dépiégeage suffisante, le terme $\exp(-E/kT)$ est compensé par s. A une faible valeur de E peut donc correspondre une faible valeur de s'' . Ceci est vrai pour les pics I, II et II', mais il paraît ne pas en être de même pour le pic III.

Cette méthode représente un outil efficace pour l'identification des paramètres de piégeage (ordre de cinétique, énergie d'activation, facteur préexponentiel) d'un thermogramme de TL. Le modèle a le mérite d'être simple à mettre en œuvre, même dans des cas où les pics ne sont pas résolus. Cette méthode est le complément logique d'une méthode expérimentale (telle que la montée initiale) par rapport à laquelle les résultats sont comparés.

5.3.2 Méthode de CHEN généralisée

Cette méthode est appliquée au même thermogramme que dans le cas précédent. Après ajustements, nous retenons deux schémas de déconvolution qui nous donnent le meilleur accord et le résidu (différence entre le thermogramme expérimental et la somme des pics déconvolués) le plus faible. Celui de la Figure III.40 ne prend en compte que des ordres de cinétiques entiers (1 ou 2), tandis que celui de la Figure III.41 considère des ordres quelconques de cinétique (entre 1 et 2).

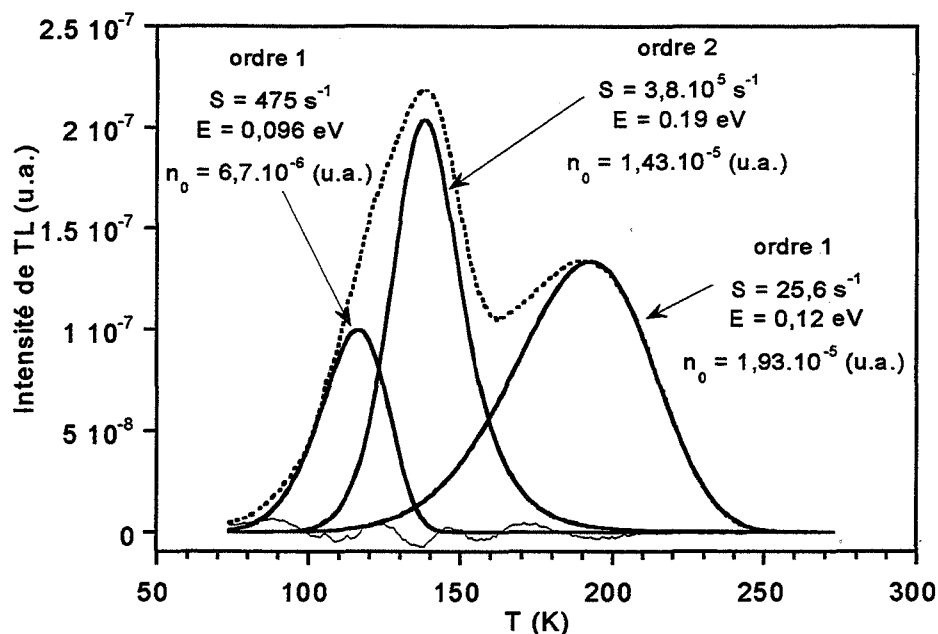


Figure III.40. Déconvolution du thermogramme de SnO_2 ACRÔS non dopé par la méthode de CHEN généralisée ; ordres de cinétique entiers.

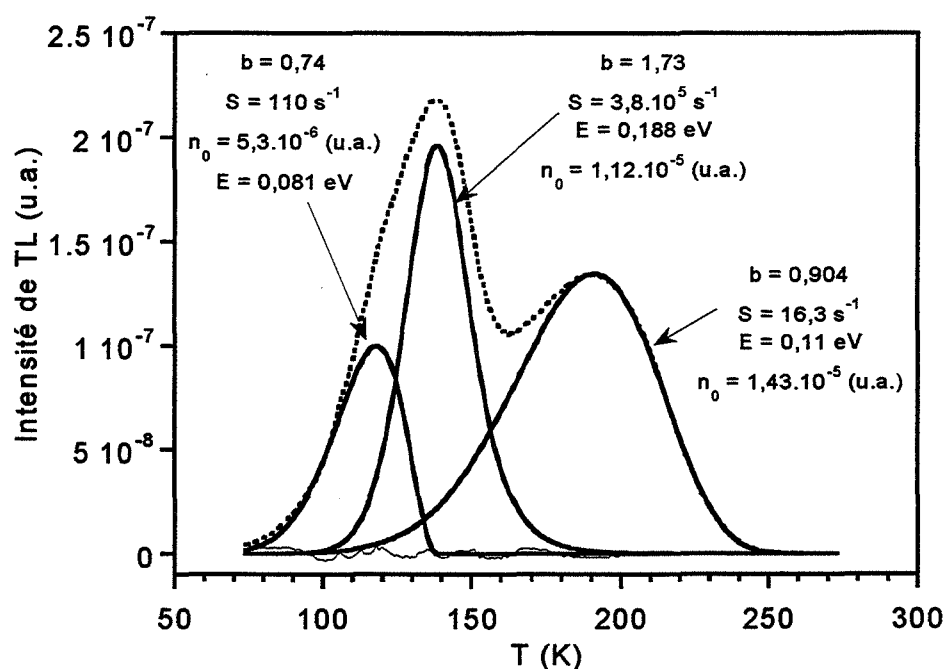


Figure III.41. Déconvolution du thermogramme de SnO_2 ACRÔS non dopé par la méthode de CHEN généralisée ; ordres de cinétique non entiers.

Les paramètres issus des courbes précédentes sont donnés dans le Tableau III.2.

<i>Paramètre</i>	<i>Pic</i>	<i>I</i>	<i>II</i>	<i>III</i>
ordres de cinétique entiers				
<i>position en température (K)</i>		116	138	193
<i>Ordre de cinétique b</i>		1	2	1
<i>Energie d'activation E (eV)</i>		0,096	0,19	0,12
<i>Facteur préexponentiel s''</i>		475	$3,8 \cdot 10^5$	25,6
<i>Densité initiale d'électrons n_0 (u.a.)</i>		$6,7 \cdot 10^{-6}$	$1,43 \cdot 10^{-5}$	$1,93 \cdot 10^{-5}$
ordres de cinétique non entiers				
<i>position en température (K)</i>		118	138	192
<i>Ordre de cinétique b</i>		0,74	1,73	0,904
<i>Energie d'activation E (eV)</i>		0,081	0,188	0,11
<i>Facteur préexponentiel s''</i>		110	$3,8 \cdot 10^5$	16,3
<i>Densité initiale d'électrons n_0 (u.a.)</i>		$5,3 \cdot 10^{-6}$	$1,12 \cdot 10^{-5}$	$1,43 \cdot 10^{-5}$

Tableau III.2. Tableau récapitulatif des paramètres de piégeage relatifs à la TL du dioxyde d'étain ACRÖS non dopé, obtenus par la méthode de CHEN généralisée.

- interprétation

Trois pics sont mis en évidence par cette méthode, vers 116-118 K (pic I), 138 K (pic II) et 192-193 K (pic III). Les positions des pics sont cohérentes pour les deux approches (ordres de cinétique entiers ou non). Le pic I correspond à un défaut dont l'énergie d'activation est de l'ordre de 0,081-0,096 eV et sa cinétique est du premier ordre. Les pics II et III sont liés à des pièges situés à une profondeur de 0,19 eV et 0,11-0,12 eV respectivement. Leurs cinétiques sont plutôt du second ou du premier ordre (pics II et III). Les valeurs d'énergie sont comparables entre les deux approches. Le facteur de fréquence présente de très faibles valeurs, assez différentes (surtout pour les pics I et III).

5.3.3 Méthode expérimentale du vidage partiel

La méthode du vidage partiel appliquée au dioxyde d'étain permet de mettre en évidence les trois pics que nous venons d'étudier par la méthode numérique de déconvolution (Figure III.42). Le pic I n'est visible que pour les premiers thermogrammes, sous forme d'un épaulement du pic II. Il disparaît dès la troisième mesure. Le pic II subit une baisse d'intensité et se déplace vers les plus hautes températures. Lors des six premières mesures, l'intensité et la position du pic III ne varient quasiment pas, alors que le

pic II est déjà très atténué, voire presque effacé. Ensuite, le comportement du pic III est identique au précédent (baisse d'intensité et simultanément décalage vers les plus hautes températures).

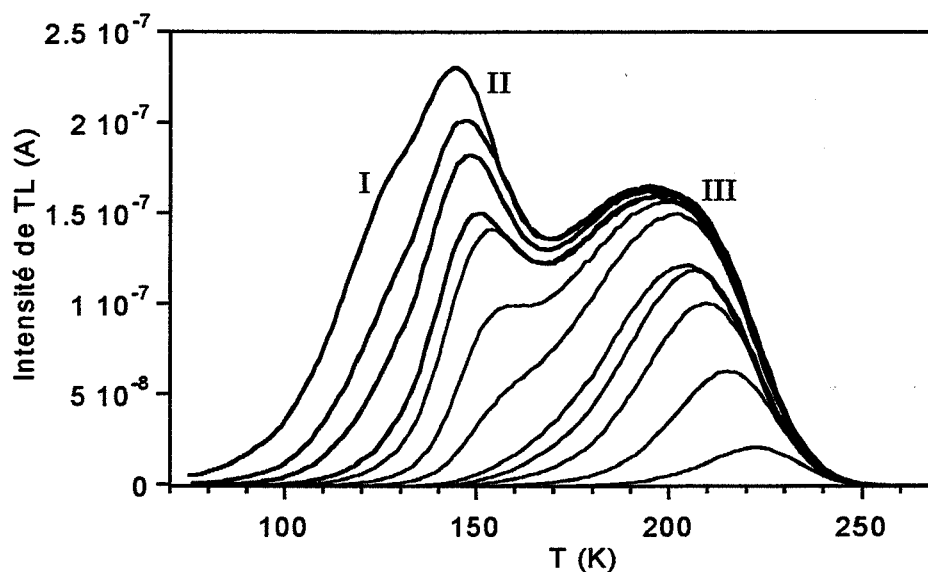


Figure III.42. Technique expérimentale de déconvolution : méthode du vidage partiel (dioxyde d'étain ACRÖS non dopé).

De ces observations, on peut déjà dire que le pic III est situé sensiblement à la même température que le maximum du thermogramme total (196 K dans le cas présent). La partie du thermogramme située à haute température semble être commune avec la redescende de ce pic. Un rapide calcul donne pour ce pic (non perturbé par le premier pic au neuvième thermogramme) un facteur de forme de 0,45 et ainsi un ordre de cinétique de l'ordre de 1,2 (par la méthode de CHEN basée sur la forme du pic, voir Figure III.27). Ce résultat n'est pas en désaccord avec les valeurs de 0,9 et 1 trouvées par la méthode numérique.

6. Discussion et conclusion

La thermoluminescence de SnO_2 non dopé recuit à 1175 K met en évidence trois pics situés vers 110 K (I), 140 K (II) et 195 K (III), lorsque l'échantillon est excité à 77 K par la raie à 365 nm du mercure. Les échantillons ACRÖS et PROLABO présentent sensiblement le même thermogramme ; seule change l'intensité relative des pics. Une phosphorescence importante est enregistrée à 77 K, due à la proximité du pic I. Ce mécanisme suit une cinétique de type hyperbolique.

De nombreux problèmes de répétabilité (et de reproductibilité) affectent les mesures de TL. L'intensité des pics semble diminuer au fur et à mesure des expériences. Nous montrons que la pression dans

l'enceinte de mesure n'est pas en cause, ni les temps d'excitation et d'obscurité qui sont maintenus constants et identiques pour toutes les expériences.

Le domaine de température considéré conditionne la répétabilité des mesures. Cette dernière est satisfaisante dans la gamme 77 K - 300 K ; elle est altérée au delà. Il en est de même de la reproductibilité, testée sur d'autres échantillons. Ces observations sont corrélées aux mécanismes de désorption des groupements hydroxyles depuis la surface de l'oxyde. Un pic de thermodésorption observé vers 425 K est attribué à un départ d'eau consécutif à un réarrangement de groupements hydroxyles en eau et oxygène de surface (OH_{425}). Un cycle de température jusqu'à cette température va désorber ces OH et provoquer un réarrangement de la surface de SnO_2 susceptible de modifier la TL. La désorption des espèces hydroxylées vers 425 K peut ainsi être responsable du manque de répétabilité de la TL du dioxyde d'étain.

La remise à l'air de l'échantillon dans une atmosphère saturée en vapeur d'eau va « régénérer » ces OH de surface et faire croître à nouveau l'intensité de tout le thermogramme.

D'autre part, dans la mesure où l'on ne chauffe pas au delà de 300 K, les groupements hydroxyles OH_{425} ne désorbent pas. La présence d'un point froid, qui a pour but de fixer la pression de vapeur d'eau à une faible valeur dans l'enceinte, est donc sans effet sur la stabilité des mesures de TL.

Pour obtenir des thermogrammes de TL reproductibles, il ne faut pas réaliser de cycles thermiques au delà de 300 K. Cependant, comme la désorption d'un type d'OH est possible à cette température (pic de thermodésorption vers 298 K [GER95]), il est nécessaire de s'en affranchir. D'autre part, il faut « effacer » un éventuel signal de TL résiduel de l'échantillon. Pour ces deux raisons, il convient de réaliser un chauffage préliminaire des échantillons au delà de 300 K. La température de 675 K est retenue ; c'est la température maximale que l'on peut atteindre avec le présent dispositif de TL.

Le manque de répétabilité des mesures de TL semble lié à la modification de l'état de surface de SnO_2 durant les expériences. Le problème de stabilité des mesures provient donc essentiellement de « l'histoire » du matériau puisque - si l'on reste dans la gamme 77 K à 300 K - on fige les défauts (OH_0° , V_0^x , V_0° , $\text{V}_0^{\circ\circ}$) à leur état d'équilibre à 77 K.

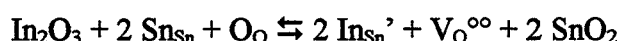
Par ailleurs, nous avons considéré dans ce travail la contribution d'un seul type de groupements hydroxyles, que nous avons nommés OH_0° . Ceci ne reflète vraisemblablement pas la réalité puisque nous avons vu que les spectres de thermodésorption des OH présentent plusieurs maxima entre la température ambiante et 1075 K. La présence de ces pics peut s'expliquer par la polycristallinité des échantillons.

En effet, l'état de surface des échantillons de dioxyde d'étain est dépendant de la configuration de la face cristalline considérée. Les sites d'adsorption des OH et leur énergie de liaison à l'oxyde seront différents pour les diverses faces cristallines ([110] et [100] par exemple). Chaque face est donc supposée présenter un spectre de désorption qui lui est propre. Dans notre travail, nous avons étudié des échantillons de SnO₂ polycristallins, c'est à dire ne présentant pas d'orientation cristalline particulière. Toutes les faces se trouvent exposées à la phase gazeuse. De ce fait, la richesse des spectres de thermodésorption des groupements OH du dioxyde d'étain polycristallin révèle la présence d'espèces de surface issues des différentes faces.

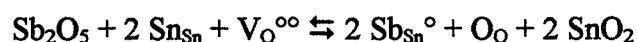
La prise en compte de ces différents groupements OH ne peut être considérée qu'après compréhension de leur mécanisme de désorption. Nous ne pouvons pas actuellement préciser la nature du (des) groupement(s) hydroxyle(s) responsable(s) du pic III de TL du dioxyde d'étain. Notre modélisation du comportement des défauts faisant l'objet du chapitre V tient seulement compte d'un type d'espèce hydroxylée.

L'influence du dopage trivalent et pentavalent de SnO₂ est mise en évidence. L'aluminium (Al³⁺) fait croître l'intensité des trois pics de TL pour des concentrations comprises entre 0 et 7000 ppm, tandis que le niobium (Nb⁵⁺) produit l'effet inverse. En effet, le thermogramme est diminué en intensité lorsque l'on dope progressivement jusqu'à 200 ppm.

Ces résultats sont à rapprocher de ceux de MAIER et al. [MAI88] qui ont montré que l'indium In³⁺, élément trivalent, augmente la concentration en lacunes d'oxygène doublement ionisées selon :



tandis que l'antimoine pentavalent (Sb⁵⁺) fait baisser la concentration en V_O^{°°} :



Selon eux, un ajout de dopant donneur augmente la concentration en électrons de conduction, mais ne modifie pas la concentration en lacunes d'oxygène.

CRABTREE [CRA75b] quant à lui, a observé que l'intensité de son pic A de TL (à 140 K) attribué aux lacunes d'oxygène augmente avec la concentration en terbium (Tb³⁺) introduite. Le pic B (à 230 K) attribué aux étains interstitiels voit son intensité augmenter avec l'ajout d'euporium (Eu³⁺) dans la matrice.

A ce stade, il donc légitime d'attribuer l'un de nos pics de TL aux lacunes d'oxygène doublement ionisées. Contrairement à CRABTREE, nous penchons cependant plutôt sur la présence de lacunes d'oxygène dans l'oxyde que sur celle d'ions étain en position interstitielle.

Par ailleurs, un faible pic de TL apparaît vers 325 K pour les plus fortes concentrations de niobium. Une corrélation est envisagée avec le pic à 3 eV observé en réflexion diffuse pour SnO₂ dopé au niobium, qui nous a permis de mettre en évidence un niveau situé à 0,6 eV sous la bande de conduction de SnO₂. Ce niveau donneur, attribué au niobium en substitution dans l'oxyde (Nb_{Sn}^o) est probablement responsable du présent pic de TL observé à 325 K. Celui-ci est cependant d'intensité trop faible pour pouvoir lui appliquer une quelconque méthode de détermination des paramètres de piège.

La mise en œuvre de méthodes expérimentales et numériques permet de déterminer les paramètres de piégeage associés aux pics de TL de SnO₂, et en particulier l'énergie d'activation E associée au défaut thermoluminescent. Soient E_I, E_{II} et E_{III} l'énergie d'activation relative aux pics I, II et III.

La montée initiale nous donne des valeurs de l'ordre de 0,06 - 0,1 eV ; 0,1 - 0,15 eV et 0,15 - 0,25 eV pour E_I, E_{II} et E_{III} respectivement. La méthode de déconvolution de RASHEEDY fait apparaître quatre pics de TL. Le quatrième pic, noté II' et situé vers 160 K est néanmoins hypothétique. Des valeurs de 0,08 eV, 0,17 eV et 0,12 eV sont calculées pour les pics I, II et III.

La déconvolution du thermogramme par la méthode de CHEN permet d'extraire trois pics correspondant à des défauts dont les énergies d'activation sont 0,08 - 0,096 eV (pic I), 0,19 eV (pic II) et 0,11 - 0,12 eV (pic III). Tous ces résultats sont rappelés dans le Tableau III.3.

	E _I (pic I)	E _{II} (pic II)	E _{III} (pic III)
Montée initiale	0,06 - 0,1 eV	0,1 - 0,15 eV	0,15 - 0,25 eV
RASHEEDY	0,08 eV	0,17 eV	0,12 eV
CHEN généralisée	0,08 - 0,096 eV	0,19 eV	0,11 - 0,12 eV

Tableau III.3. Récapitulatif des valeurs d'énergie d'activation associées aux pics de TL de SnO₂ ACRÖS non dopé, déterminées par différentes méthodes expérimentale et numériques.

Les valeurs de E obtenues par les différentes méthodes sont cohérentes entre elles. Les approches numériques donnent des résultats très proches. La technique de la montée initiale aboutit à des valeurs plus importantes pour le pic III. Mais il faut noter une dispersion importante des résultats par cette méthode.

La profondeur de piège E_{III} est inférieure à E_{II}, bien que le pic III soit situé à plus haute température. Les valeurs d'énergie d'activation sont cependant compensées par les facteurs de fréquence de façon à ce

que la probabilité de dépiégeage α ($\alpha = s.\exp[-E/kT]$ en s^{-1}) à une température donnée soit d'autant plus faible que l'on se trouve loin du maximum du pic de TL considéré. C'est bien le cas puisque si l'on se place à la température du maximum du pic I (~ 116 K), les probabilités de dépiégeage correspondant aux pics I, II et III sont respectivement de $32.10^{-3} s^{-1}$, $2,15.10^{-3} s^{-1}$ et $0,16.10^{-3} s^{-1}$.

Les valeurs d'énergie d'activation que nous déterminons sont à mettre en regard des valeurs trouvées dans la littérature. Dans un monocristal de dioxyde d'étain non dopé, un niveau piège à électrons est observé vers 0,21 - 0,22 eV sous la BC en CETS [HOU65], [FIL70]. SAMSON et al [SAM73] mettent en évidence par mesures de conductivité sous pression d'oxygène deux niveaux donneurs à 0,035 eV et 0,15 eV du bas de la BC, qu'ils attribuent respectivement aux premier et second état d'ionisation des lacunes d'oxygène (V_O / V_O° et $V_O^\circ / V_O^{\circ\circ}$). Cette hypothèse est reprise par MAÏER et al. [MAI88].

SASSOULAS [SAS94] a observé, pour des couches minces SnO_2 non dopé, trois pics de TL situés à 113 K, 133 K et 193 K. Par la méthode de la montée initiale, il a déterminé pour ces pics des valeurs d'énergie d'activation de 0,18 eV, 0,30 eV et 0,35 eV. CRABTREE [CRA75a] a mis en évidence par TL deux pics vers 140 K et 210 K, dont les énergies associées sont estimées à 0,19 eV et 0,40 eV. FILLARD et al. [FIL70] ont observé une émission à 120 K, liée au vidage d'un piège situé à 0,22 eV de la BC.

D'autres niveaux pièges sont mis en évidence par CETS à 0,44 eV / 0,47 eV / 0,56 eV / 0,70 eV [FIL70], à 0,23 eV / 0,52 eV / 0,60 eV / 0,74 eV / 1 eV / 1,3 eV / 1,8 eV [HOU65] sur des monocristaux. Même si la technique de CETS n'a pu être mise en œuvre dans notre étude du fait de contraintes expérimentales, ces valeurs devraient être les mêmes que celles que nous avons déterminées en TL. Il est possible que la pureté de nos échantillons ne permette pas de les mettre en évidence.

De plus, les auteurs ne sont pas tous d'accord quant au nombre de pics observés en TL. Nos résultats de déconvolution soulignent la complexité du thermogramme de SnO_2 . Néanmoins, nous confirmons la présence de trois pics par la méthode expérimentale du vidage partiel des pièges.

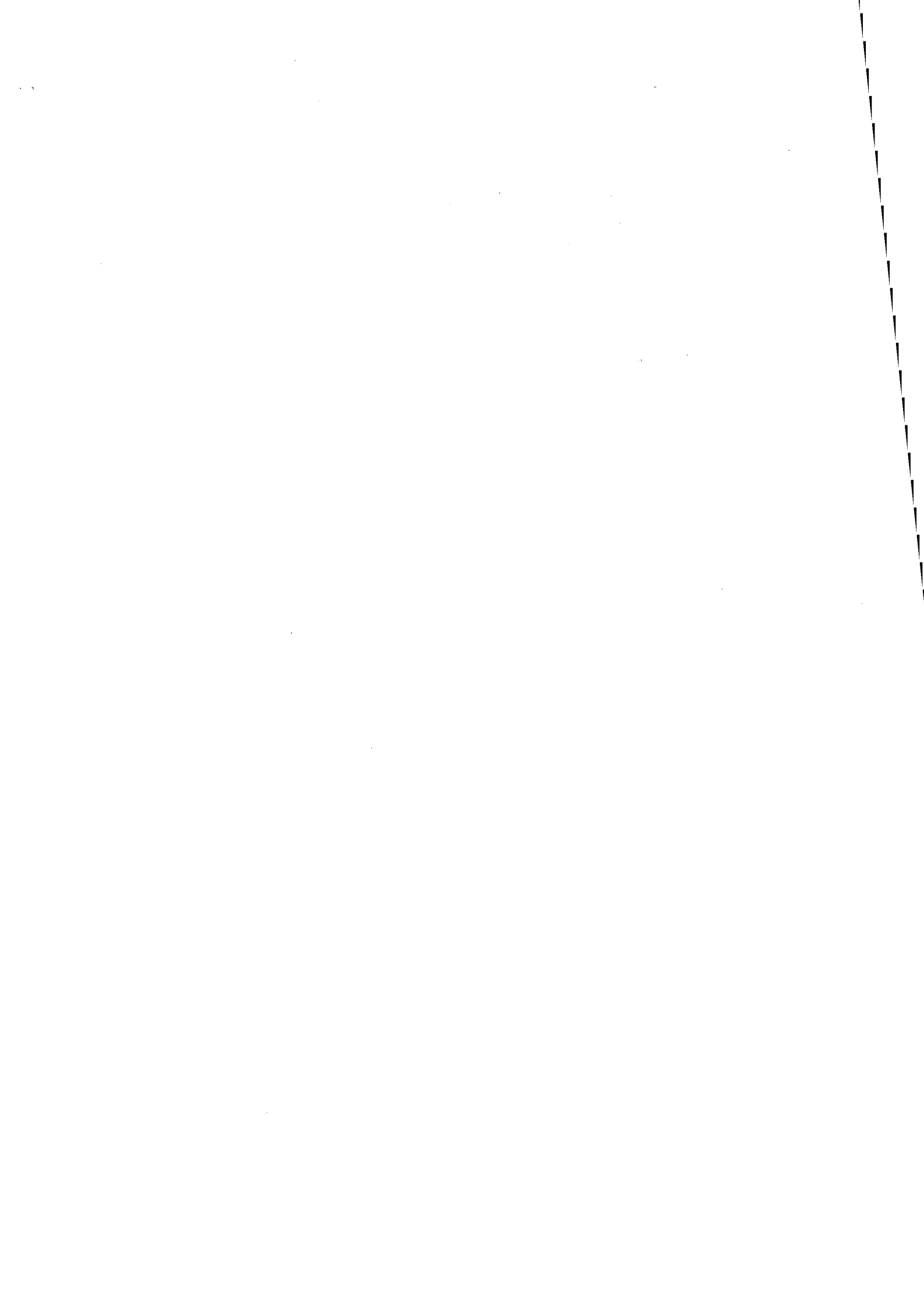
Les valeurs de SASSOULAS déterminées à partir de couches minces de SnO_2 déposé par CVD sont fortes par rapport à nos résultats obtenus par la méthode de la montée initiale. Les pics de TL sont néanmoins situés à la même position, à quelques degrés près. La profondeur de piège associée au pic II que nous avons déterminé (0,19 eV) est du même ordre que les valeurs de FILLARD, et CRABTREE pour ce même pic : respectivement 0,19 eV et 0,22 eV. Un niveau est estimé en CETS par HOUSTON [HOU65] à cette profondeur. Nous trouvons pour le pic III une énergie de 0,12 eV, valeur faible par rapport aux 0,40 eV de CRABTREE et aux 0,35 eV de SASSOULAS.

La faible valeur de 0,035 eV de SAMSON et al. obtenue en conductivité (attribuée à l'état d'ionisation V_O / V_O°) est à rapprocher des 0,081 à 0,09 eV de notre pic I, valeur la plus faible trouvée en TL pour nos échantillons non dopés. La valeur correspondant au second état d'ionisation de ces mêmes lacunes

(0,15 eV) est comprise entre les 0,12 eV de notre pic III et les 0,19 eV du pic II. Il est donc délicat de se prononcer sur le défaut associé.

Nous pouvons cependant supposer que le pic I est dû au premier état d'ionisation des lacunes d'oxygène.

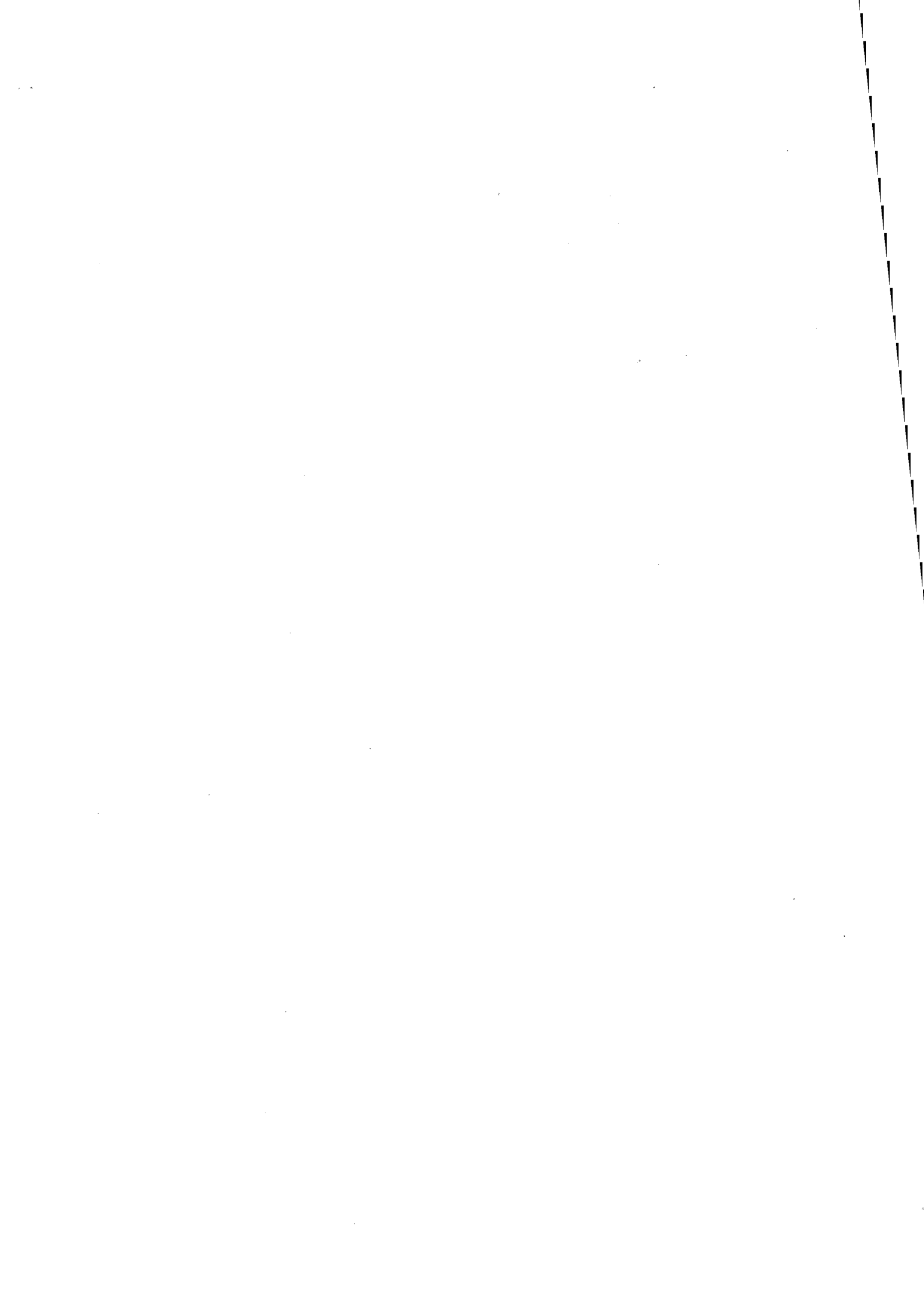
SASSOULAS, qui a étudié l'influence de l'atmosphère de recuit sur la TL de SnO_2 a abouti à l'hypothèse que les lacunes simplement, doublement ionisées et les groupements hydroxyles pouvaient être respectivement responsables des pics I, II et III. Sa vérification nécessite plus de renseignements concernant les défauts. Pour ce faire, nous allons donc mettre en œuvre dans le chapitre IV la conductivité électrique sous pression partielle d'oxygène afin d'obtenir des informations complémentaires visant à identifier les défauts de SnO_2 .



CHAPITRE IV

-

Conductivité électrique et lois de pression



1. Introduction

La mesure de conductivité électrique présente un grand intérêt pour l'étude de la détection des gaz par variation des propriétés électriques du dioxyde d'étain dopé ou non dopé. En effet, le suivi des variations de la conductance en fonction de paramètres tels que la température, la concentration de dopant ou bien encore suivant la phase gazeuse environnante (lois de pression) permet de confronter les résultats avec l'approche quasi-chimique de BROUWER.

Dans un premier temps, il convient de décrire le dispositif d'étude de la conductivité. Nous présenterons ensuite les principaux résultats obtenus sur les échantillons de SnO₂.

2. Dispositif expérimental de mesure de conductivité électrique sous pression partielle de gaz

Le dispositif de mesure de conductivité électrique sous pression partielle de gaz a été mis au point à l'Ecole des Mines de Saint-Etienne. Ce travail a permis d'informatiser la détection de façon à faciliter et systématiser les mesures.

2.1 Caractéristiques principales du dispositif

Un schéma synoptique du dispositif est donné à la Figure IV.1. L'enceinte réactionnelle est constituée d'une cellule tubulaire étanche en quartz (1) à l'intérieur de laquelle s'insère le porte-échantillons (2). Le vide dans l'enceinte réactionnelle est assuré par un groupe constitué d'une pompe primaire à palettes (3) de pression limite $\cong 1,33$ Pa, montée en cascade avec une pompe secondaire turbo-moléculaire (4) de pression limite $\cong 10^{-4}$ Pa. La mesure de vide dynamique est effectuée au niveau des pompes par deux jauges (5) à filament et à ionisation couvrant respectivement les gammes [10^{-1} ; 10^5 Pa] et [10^{-4} ; 1 Pa], tandis que la pression statique est déterminée au niveau de la cellule de mesure par deux jauges capacitives VARIAN (6) couvrant les gammes [13 ; $1,3 \cdot 10^5$ Pa] et [0,13 ; $1,3 \cdot 10^3$ Pa]. Celles-ci sont positionnées juste au-dessus de la cellule réactionnelle. Celle-ci étant chauffée, les jauges peuvent être sujettes à dérive. Il est donc prudent de réaliser un nouvel étalonnage au début de toute campagne de mesures, afin d'assurer la validité des résultats. Le protocole d'étalonnage est décrit à l'annexe III.

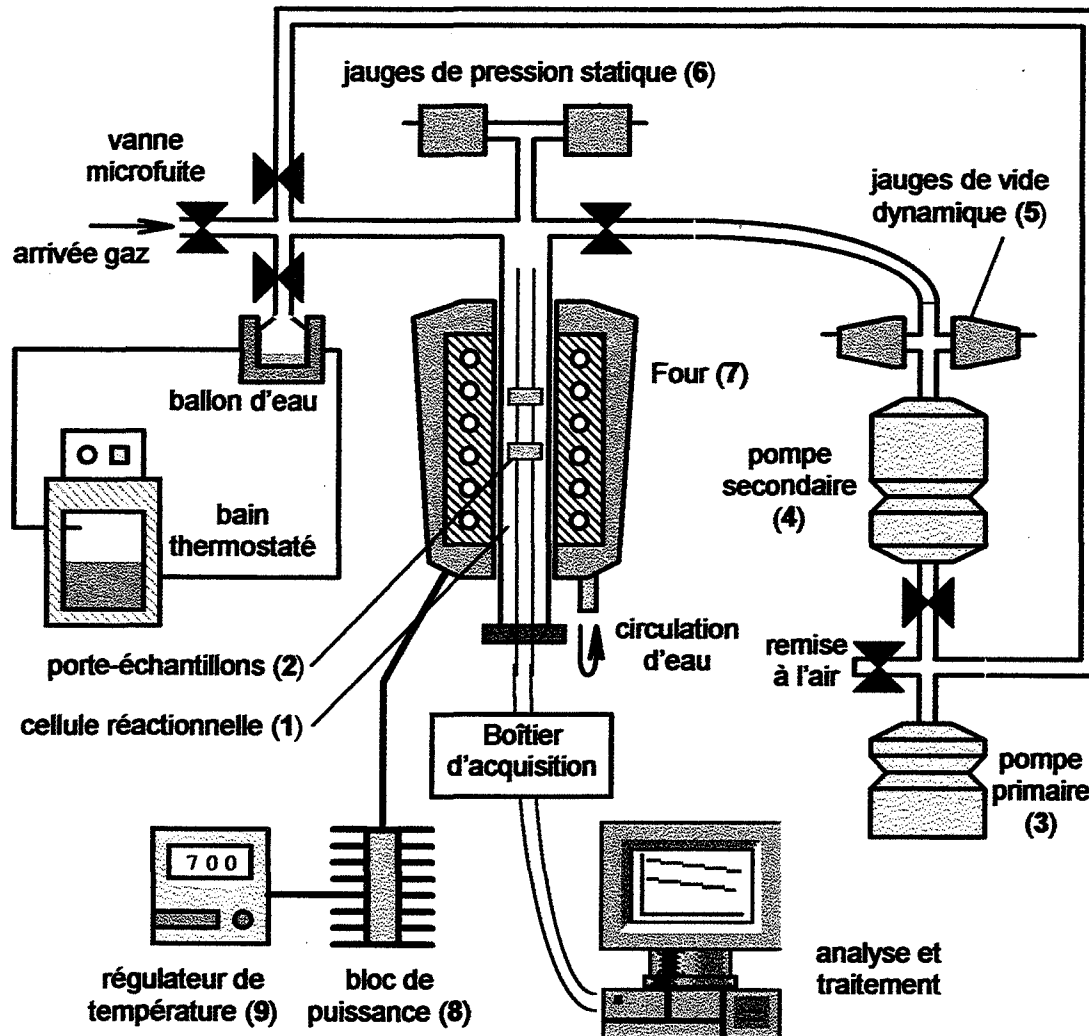


Figure IV.1. Schéma du banc de mesure de conductivité électrique sous atmosphère contrôlée.

Les échantillons sont portés à la température d'étude grâce à un four tubulaire (7), d'une hauteur de 400 mm environ pour 50 mm de diamètre intérieur utile. Le refroidissement est obtenu par circulation d'eau, tandis que l'alimentation électrique (220 V~) est fournie par un bloc de puissance (8) commandé par un régulateur de température (9). Les mesures sont essentiellement effectuées à 975 K.

Le porte-échantillons détaillé à la Figure IV.2 est situé dans la zone homogène du four. Il comprend deux « étages » où prennent place quatre échantillons. Le contact électrique est assuré par pression mécanique de petits plots en or (10) sur la surface des échantillons grâce à des masselottes (11). Des fils de platine guidés par des gaines d'alumine sont soudés côté échantillons aux plots d'or faisant office d'électrode et côté inférieur à des tiges en acier inoxydable qui traversent le bouchon isolant (12) de la cellule. Il est donc possible de réaliser la mesure des conductances des 4 échantillons à l'extérieur de l'enceinte réactionnelle.

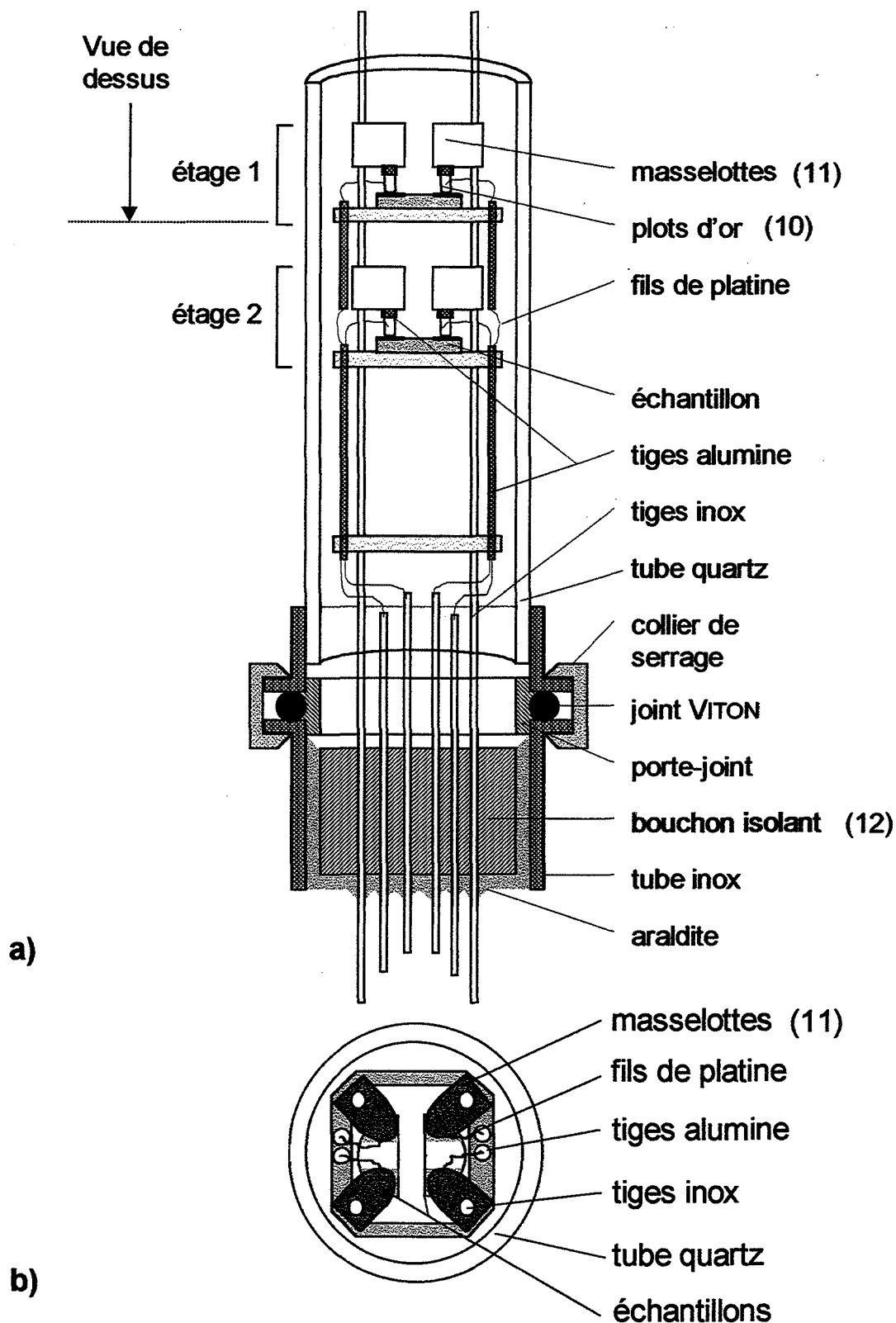


Figure IV.2. Schéma synoptique du porte-échantillon dédié à la mesure de conductivité sous pression partielle de gaz. Vue de profil (a) et vue de dessus (b).

Afin de fixer la valeur de la pression de vapeur d'eau dans la cellule de conductivité, on met en communication avec l'enceinte réactionnelle un ballon d'eau dont on impose la température par circulation d'un fluide cryothermique (13) (Figure IV.3). On utilise pour cela un bain thermostaté

(LAUDA) relié à la double paroi du ballon d'eau. Le fluide est une huile caloportrice qui permet de travailler dans le cas présent, dans une gamme de température s'étendant de 253 K à 293 K environ. Lorsque l'on a atteint la température voulue du fluide caloporteur au niveau du bain thermostaté, on met en communication le ballon avec l'enceinte de mesure de conductivité, afin de purger le ballon. On isole à nouveau le ballon, et on refait le vide dans la cellule de mesure. Cette opération est réalisée plusieurs fois, jusqu'à ce que la pression totale dans l'enceinte de mesure corresponde à la pression de vapeur d'eau souhaitée.

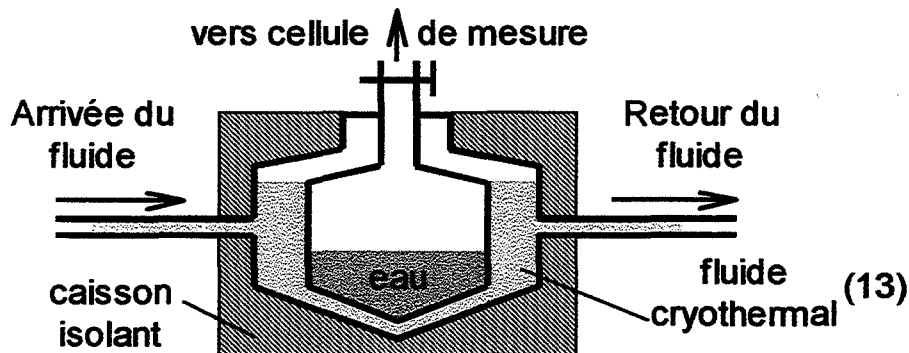


Figure IV.3. Schéma synoptique du ballon d'eau thermostatée.

Le Tableau IV.1 et la courbe de la Figure IV.4 donnent la correspondance entre la température de l'eau (en K) et la pression de vapeur au-dessus du liquide (en Pa).

T (K)	p_{H_2O} (Pa)
252,6	10^2
270,6	$5 \cdot 10^2$
280	10^3
290,6	$2 \cdot 10^3$
297,1	$3 \cdot 10^3$
302,0	$4 \cdot 10^3$
305,9	$5 \cdot 10^3$
318,9	10^4
327,0	$1,5 \cdot 10^4$
333,1	$2 \cdot 10^4$

Tableau IV.1. Correspondance température / p_{H_2O} .

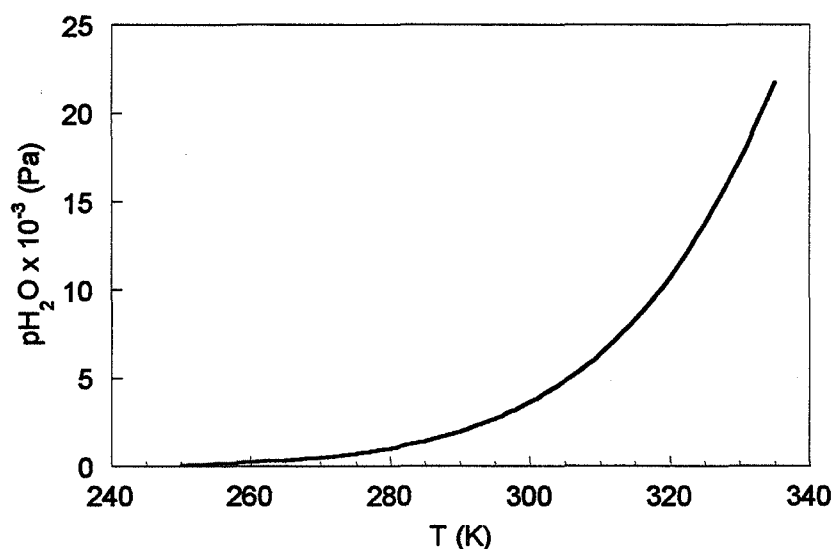


Figure IV.4. Courbe d'étalonnage du bain thermostaté.

La mesure de conductivité électrique se réduit au schéma équivalent de la Figure IV.5.

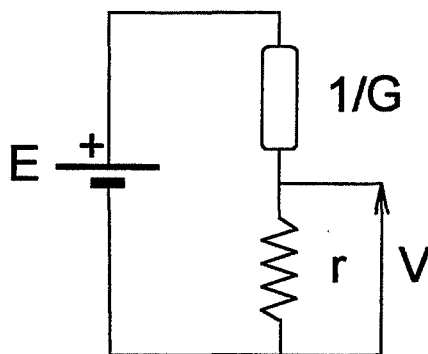


Figure IV.5. Schéma équivalent de mesure de conductance électrique.

Celui-ci fait intervenir une alimentation stabilisée de force électromotrice E , à laquelle sont raccordés en série un échantillon de conductance $G = G(T, pO_2, pH_2O)$ et une résistance de mesure r . La tension V prélevée aux bornes de cette dernière permet de remonter jusqu'à la valeur de la conductance.

Ainsi, l'expression de la conductance G de l'échantillon prend la forme :

$$G = \frac{1}{r} \left(\frac{V}{E - V} \right)$$

D'autre part, on définit l'erreur systématique de mesure sur l'estimation de la conductance G :

$$\frac{\Delta G}{G} = \left(\frac{2V}{E - V} + 1 \right) \frac{\Delta V}{V} + \frac{\Delta r}{r}$$

Au cours de la thèse, le dispositif de détection a été informatisé. L'interface est développée sous [®]LABVIEW et met en œuvre une carte d'acquisition CIO-DAS08Jr/16-AO COMPUTERBOARDS INC de grande dynamique (16 bits), à 8 entrées analogiques. Cette carte permet, au travers du programme d'acquisition, la mesure simultanée de la pression dans l'enceinte réactionnelle et des tensions mesurées aux bornes de l'alimentation et des 4 échantillons. A partir de ces dernières, on calcule les valeurs de conductance pour chaque échantillon, ainsi que l'erreur de mesure relative associée.

La grande dynamique de la carte est nécessaire pour accéder à la fois aux faibles et aux fortes valeurs de conductance des échantillons. Celle-ci varie en effet dans de très grandes proportions (4 ou 5 décades) lorsque l'on modifie la température et/ou la pression des gaz.

2.2 Caractéristiques des échantillons

La poudre d'oxyde d'origine commerciale (ACRÖS) est mise en forme par pressage uniaxial sous presse hydraulique manuelle à l'aide d'une matrice de 10 mm de diamètre et de feuilles de mica.

Dans le cas des échantillons dopés, la poudre est préalablement imprégnée soit d'une solution titrée de nitrate d'aluminium, soit d'une solution d'éthoxyde de niobium et étuvée. On prépare ainsi 1 g de poudre, dont on prélève au plus 700 mg pour réaliser un comprimé utilisable en conductivité, le reste permettant de réaliser d'autres études (thermodésorption, TL, etc.).

Les pastilles mises en forme sont recuites systématiquement à 1175 K durant 2 heures sous air ou sous atmosphère neutre (argon dans le cas des échantillons dopés au niobium). Ce recuit a pour but de donner aux pastilles une tenue mécanique suffisante à leur manipulation, sans toutefois trop réduire la surface spécifique, siège des échanges solide-gaz. La température de 1175 K est choisie comme compromis entre la température d'étude de 975 K et la température limite de 1275 K à partir de laquelle on commence à modifier le nombre et la nature des défauts dans l'oxyde. Lors du recuit, la montée en température est linéaire, à partir de la température ambiante.

Des contacts électriques ont été réalisés sur la surface des pastilles de dioxyde d'étain, par évaporation de 40 nm de fil d'or sous vide, afin d'obtenir une épaisseur métallisée de l'ordre de 400 nm. Les échantillons sont ensuite passés au four à 925 K durant 30 min afin de fixer la couche métallique à l'oxyde.

Afin de s'adapter à la configuration du porte-échantillon de conductivité qui permet de recevoir 4 échantillons, les pastilles sont coupées en deux (Figure IV.6). Deux échantillons sont ainsi placés sur un même « étage » du porte-échantillons (Figure IV.2).

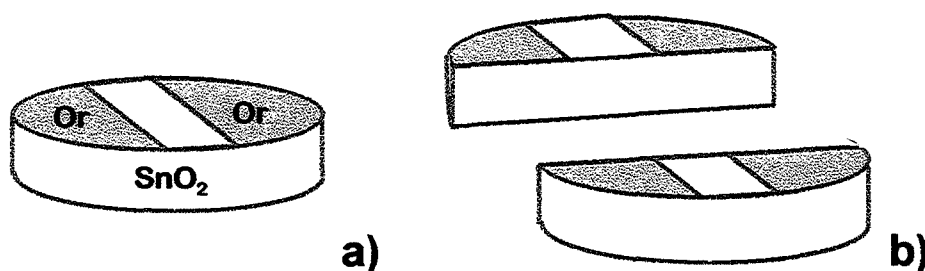


Figure IV.6. Pastille entière (a) et découpe pour le positionnement dans le porte-échantillon (b).

Les échantillons sont déposés sur des substrats d'alumine afin de les isoler du support métallique du porte-échantillons. Enfin, de petits morceaux de feuille d'or sont insérés entre la couche conductrice à la surface des échantillons et l'électrode de prise de contact (plot) qui vient reposer sur ces derniers. Cette feuille a pour rôle d'assurer la continuité électrique du montage en multipliant les points de contact entre l'électrode et la couche conductrice de l'échantillon (Figure IV.7).

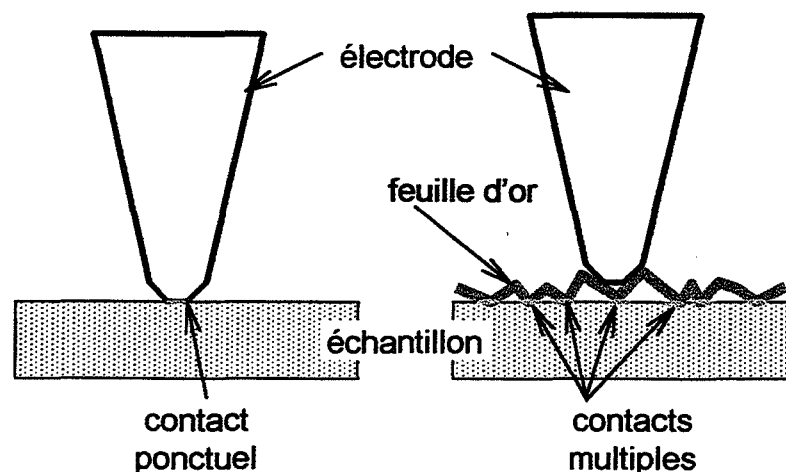


Figure IV.7. Répartition du contact électrique grâce à une feuille d'or.

2.3 Mesures et traitement des résultats : lois de pression

2.3.1 Protocole

Les mesures de conductivité sont réalisées simultanément sur 4 échantillons à 975 K. L'acquisition des valeurs de conductance peut être effectuée en montée ou en descente de pression, mais bien souvent, elle est réalisée en montée de pression de gaz.

Le protocole de mesure de conductance est le suivant : on commence par réaliser le vide dans l'enceinte à la température d'étude. Ceci permet de désorber les diverses espèces gazeuses susceptibles de perturber les sites d'adsorption lors de l'introduction du gaz d'étude (l'oxygène par exemple). Lorsque la conductance des échantillons est stable, on introduit un incrément de pression d'oxygène, et on enregistre la nouvelle valeur de conductance après stabilisation des signaux. Cette notion de stabilisation de la conductance est essentielle car elle conditionne en partie le déroulement de l'expérience. Elle fait donc l'objet d'une étude dont les résultats sont donnés au paragraphe 2.3.2.

Les valeurs de la durée de l'expérience, de la pression dans la cellule, de la conductance et des erreurs relatives de mesure concernant les quatre échantillons sont enregistrées dans un même fichier.

Le tracé du logarithme de la conductance G des échantillons en fonction du logarithme de la pression de gaz (pO_2 par exemple) est alors comparé au modèle de BROUWER issu de la résolution des équilibres quasi-chimiques de notre système. D'après celle-ci, la conductance G d'un échantillon va varier suivant :

$$G = k pO_2^{-1/n}$$

n est *a priori* entier ; il dépend de la nature du gaz d'étude et des défauts ponctuels mis en jeu dans l'oxyde.

En passant au logarithme décimal, nous obtenons :

$$\log G = \log k - \frac{1}{n} \cdot \log pO_2$$

qui représente l'équation d'une droite de pente : $A = -\frac{1}{n} = \frac{d \log G}{d \log pO_2}$

Nous allons donc, dans la mesure du possible, faire passer une droite par les points expérimentaux. Les droites reportées à la Figure IV.8 correspondent au cas d'une loi de pression d'oxygène. Dans cet exemple, nous avons pris l'exemple de quatre échantillons de SnO₂ dopés à différentes concentrations d'aluminium (0 (réf.), 1000, 4000 et 10000 ppm). Au tracé des droites de régression sont associées les valeurs des pentes et des coefficients de régression R.

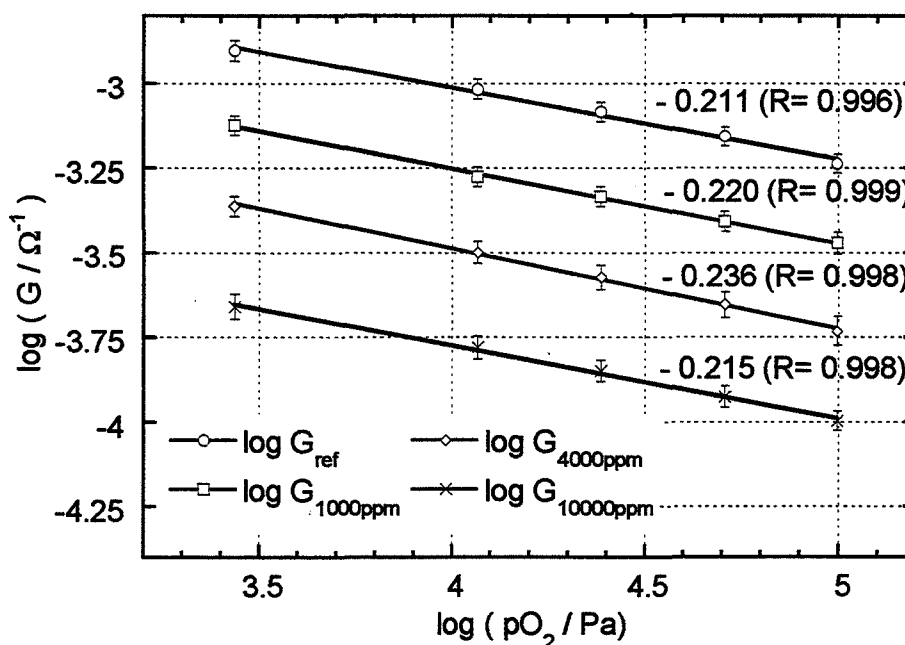


Figure IV.8. Exemple de tracé du logarithme de la conductance G de SnO₂ dopé à diverses concentrations d'Al en fonction du logarithme de la pression partielle d'oxygène.

Lorsque l'ajustement est significatif, il est possible d'évaluer la valeur de n et de remonter à la nature des défauts. Ceci sera développé au chapitre V.

2.3.2 Problème du temps d'établissement (ou de stabilisation) de la conductance

MAIER et GÖPEL [MAI88] ont étudié la dépendance temporelle de la mise en équilibre de l'oxygène dans le dioxyde d'étain polycristallin. Ceux-ci considèrent les électrons et les lacunes d'oxygène doublement ionisées comme étant les défauts mobiles dans l'oxyde. Ils expliquent la durée du temps d'établissement de la conductance par la faible valeur du coefficient de diffusion (ou la mobilité) des

lacunes d'oxygène. En effet, celui-ci est très inférieur à celui des électrons libres, et constitue donc le facteur limitant dans le temps. Les temps d'équilibrage donnés sont (environ) : 1 min à 1175 K, 1 heure à 975 K et un jour à 875 K.

De même, DUTRAIVE [DUT95] a mis en évidence ce problème lors de mesures de conductance d'échantillons non dopés de SnO₂ polycristallin. En étudiant l'influence de la température de recuit et de la température d'étude sur les réponses de ses échantillons, elle a observé des temps de stabilisation de la conductance de l'ordre de 20 heures à 575 K, et de l'ordre de 10 heures à 775 K. Ceci conditionne la durée totale de l'obtention d'une loi de pression qui est alors d'environ 7 jours...

Au vu de ces observations, il nous a paru intéressant de nous interroger sur les variations temporelles de la conductance G faisant suite à un incrément (ou décrement) de pression. Nous avons donc tout d'abord cherché à savoir si ces variations étaient dues à un phénomène cinétique propre au matériau (ou à son interaction avec la phase gazeuse) ou bien s'il s'agissait d'une évolution non contrôlée des paramètres expérimentaux.

Ainsi, nous nous sommes attachés à suivre les paramètres pouvant influencer sur la mesure de la conductance G : la tension d'alimentation, la température du four, la pression dans l'enceinte. Ceci est rendu possible par l'informatisation du banc de mesure de conductivité.

Tout d'abord, on considère que les variations de température dans l'enceinte en régime isotherme sont négligeables car la régulation est excellente et l'isolation thermique correcte.

Nous avons ensuite enregistré les variations de pression dans la cellule de mesure. Le passage d'une pression à une autre dans la cellule est réalisé manuellement à l'aide d'une vanne microfuite. Lorsque la valeur de pression est atteinte, celle-ci est maintenue pendant plusieurs minutes sans dérive appréciable (dans le domaine $1,3 \cdot 10^2$ à $1,3 \cdot 10^5$ Pa (1 à 10^3 torr)).

Cependant, il est montré que plus la pression est faible, plus cette dérive est rapide. Nous avons constaté des remontées de pression dans la cellule de l'ordre de 27 Pa/heure en vide statique à $1,3 \cdot 10^2$ Pa. Vers $1,3 \cdot 10^3$ Pa, les remontées de pression ne sont plus que de 13 Pa/heure environ. Ces valeurs permettent d'effectuer les mesures dans de bonnes conditions.

Enfin, les variations de conductance ont été suivies après introduction de gaz (oxygène) dans la cellule. La Figure IV.9 représente la réponse d'un échantillon de SnO₂ non dopé à un « échelon de pression » de 500 Pa. L'incrément est effectuée à partir de 200 Pa.

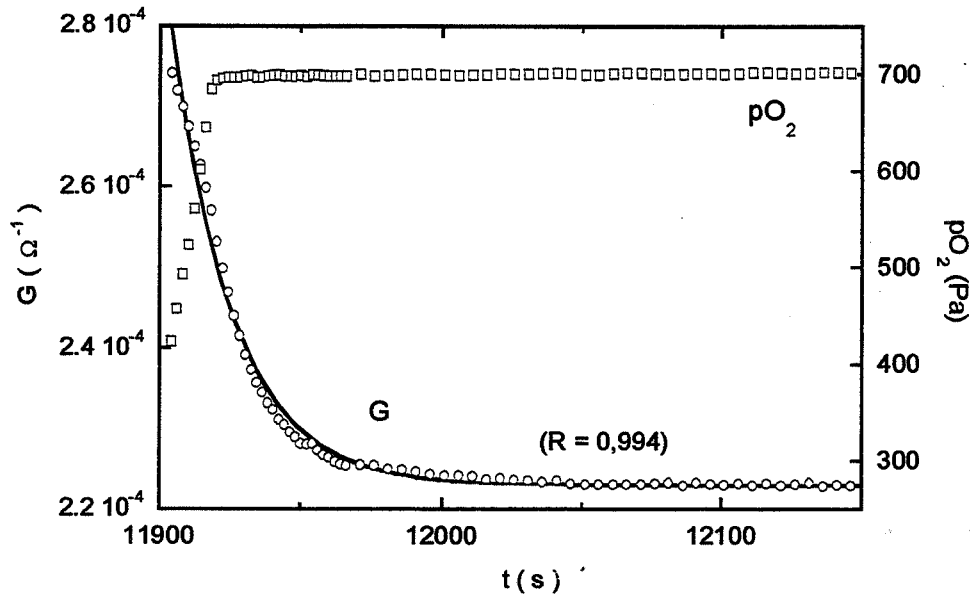


Figure IV.9. Cinétique de la conductance à faible pression d'un échantillon non dopé de dioxyde d'étain soumis à un échelon de pression d'oxygène.

Pour le domaine temporel considéré, les points expérimentaux sont ajustés correctement par un modèle exponentiel (cinétique du premier ordre) dont nous avons déterminé l'équation :

$$G = G_1 \exp\left(-\frac{t - t_0}{\tau}\right) + G_0$$

avec :

$$G_1 = 7,7 \cdot 10^{-5} \Omega^{-1} \quad ; \quad G_0 = 2,23 \cdot 10^{-4} \Omega^{-1}$$

$$t_0 = 11900 \text{ s} \quad ; \quad \tau = 19 \text{ s}$$

Ainsi, si l'on considère que l'équilibre est atteint lorsque la variation de G atteint 1% de sa valeur finale, on obtient la condition :

$$G_1 \cdot \exp\left(-\frac{t - t_0}{\tau}\right) \leq 0,01 G_0$$

Cela correspond à un temps $\Delta t = (t - t_0)$ de l'ordre de $3,5 \tau$, soit dans notre cas (975 K), un temps de l'ordre d'une minute. C'est cette durée que l'on appelle « temps d'établissement » ou encore « temps de stabilisation ».

En prenant le point de mesure au bout de 5 minutes, nous sommes donc assurés d'avoir atteint le palier de conductance. Pour des pressions supérieures à $1,3 \cdot 10^3$ Pa, la cinétique semble cependant s'écarter du premier ordre.

Enfin, nous avons cherché à évaluer l'erreur commise sur l'estimation de la pente $A = d(\log G) / d(\log pO_2)$. Pour cela, nous avons volontairement pris le point de mesure de conductance avant la stabilisation du signal.

Une autre façon de faire consiste à faire la mesure avant la stabilisation et à extrapoler le résultat. Dans les deux cas, nous avons calculé des écarts de l'ordre de 4 % par rapport à la valeur nominale de A obtenue par le protocole habituel.

Nous montrons donc que cette démarche n'induit pas d'erreurs grossières sur l'estimation de la pente, mais il est nécessaire toutefois de respecter la notion de temps de stabilisation.

En ce qui concerne l'origine de cette cinétique d'établissement de l'équilibre de la conductivité, il s'avère que celle-ci est bien un mécanisme propre au matériau, et non un artefact de mesure. Même si nous ne pouvons pas ici en préciser la nature, il est cependant probable que ce phénomène soit lié à la diffusion des charges ou encore à un mécanisme de désorption.

3. Mesures de conductance sur SnO₂:Al

Le protocole opératoire a évolué au fur et à mesure des expérimentations. L'apport de l'informatique au niveau de l'acquisition y est pour beaucoup. En effet, les premières séries de mesures, réalisées sans l'apport de l'informatique, sont entachées d'erreurs qu'il n'était pas simple de chiffrer. Un soin tout particulier a donc été pris par la suite afin d'évaluer et de limiter ces erreurs systématiques.

Ce paragraphe présente les résultats des mesures réalisées sur des échantillons de dioxyde d'étain dopés à l'aluminium. Le paragraphe suivant sera consacré au dopage au niobium. Le protocole expérimental est bien entendu identique dans les deux cas de dopage. De même, toutes les mesures sont effectuées à 975 K.

Dans un premier temps, nous allons définir et étudier les lois de pression. On appelle loi de pression la loi régissant la variation de la conductance électrique des échantillons en fonction de la variation de la pression partielle de la phase gazeuse. Etant donné la nature sous-stoechiométrique en oxygène du dioxyde d'étain, il paraît intéressant de suivre et comprendre l'effet de la phase gazeuse oxygénée sur la neutralité électrique de l'oxyde. D'autre part, nous nous sommes intéressés à l'influence de la vapeur d'eau sur le comportement électrique du dioxyde d'étain.

3.1 Lois de pression d'oxygène

3.1.1 Résultats

Nous donnons, dans les tableaux qui suivent, les valeurs numériques de la pente calculée $A = d(\log G) / d(\log pO_2)$. Nous portons également la valeur du coefficient de régression linéaire R et

lorsque c'est possible, celle de l'erreur relative maximale sur la mesure de la conductance ($\Delta G/G$). Ceux-ci permettent d'estimer le degré de confiance que l'on peut attribuer aux valeurs de G et de A respectivement. En effet, une valeur de pente peut être entachée d'une erreur importante, sans pour autant que l'erreur sur la conductance le soit également. Il faut donc, pour obtenir une valeur significative de la pente, que $\Delta G/G$ soit faible, et que le coefficient R soit très proche de 1.

• Dispositif expérimental non informatisé – première campagne de mesures

Le Tableau IV.2 regroupe les valeurs de la pente A déterminées lors d'une première campagne, pour les échantillons dopés à diverses concentrations d'aluminium. Les mesures ont été réalisées avant informatisation du dispositif.

Expérience Echantillon	1	2	3	4	5	Moyenne
référence	- 0,093	- 0,081	- 0,125	- 0,122	- 0,091	- 0,102
400 ppm d'Al	- 0,111	- 0,095	- 0,167	—	—	- 0,124
1000 ppm d'Al	—	—	—	- 0,19	- 0,152	- 0,171
2500 ppm d'Al	- 0,154	- 0,137	- 0,161	—	—	- 0,151
4000 ppm d'Al	- 0,167	- 0,135	- 0,167	—	—	- 0,156
7000 ppm d'Al	—	—	—	- 0,172	- 0,109	- 0,141
10000 ppm d'Al	—	—	—	- 0,294	- 0,185	- 0,238
Conditions exp.	↗	↗	↘	↗	↘	—

Tableau IV.2. Valeurs de la pente A pour les échantillons de SnO₂ dopés à différentes concentrations d'aluminium. Première campagne de mesures : dispositif non informatisé, p_{H₂O} non fixée, erreurs de mesure non minimisées.

↗ : mesures réalisées en montée de pression d'oxygène (13,3 à 1,3.10⁵ Pa)

↘ : mesures réalisées en descente de pression (1,3.10⁵ à 13,3 Pa).

L'échantillon référence est un échantillon de SnO₂ imprégné seulement d'une solution d'acide nitrique, sans aluminium. Ceci a pour but d'introduire la même quantité de nitrate dans tous les échantillons, dopés ou non. Les précédentes mesures présentent une dispersion des résultats d'une expérience à une autre pour une concentration donnée. Une valeur moyenne est néanmoins déterminée pour chaque concentration afin de dégager l'allure générale.

• Acquisition informatisée – seconde campagne de mesures

Nous étudions au cours d'une seconde campagne la validité des mesures lorsque l'on s'écarte du protocole expérimental habituel. En effet, plusieurs mesures sont réalisées lors de décréments de pression (expériences 3, 4 et 9 du Tableau IV.3). Les résultats diffèrent peu de ceux qui sont obtenus lors d'incrémentations de pression. Ceci tient sans doute à la réversibilité du phénomène de désorption.

Expérience Echantillon	1	2	3	4	8	9	Moyenne
référence	- 0,227	- 0,213	- 0,217	- 0,2	- 0,227	- 0,169	- 0,208
($\Delta G/G$)max (%)	2,6	1,6	1,8	1,3	1,6	1,1	
R	0,997	0,998	0,999	0,999	0,997	0,999	
400 ppm d'Al	- 0,37	- 0,25	- 0,222	- 0,286			- 0,278
($\Delta G/G$)max (%)	2,2	1,4	2	1,8			
R	0,996	0,999	0,954	0,999			
1000 ppm d'Al	- 0,169	- 0,189	- 0,217	- 0,159			- 0,184
($\Delta G/G$)max (%)	1,6	1,5	1	1			
R	0,990	0,999	0,994	0,999			
2500 ppm d'Al	- 0,189	mauvais	mauvais	- 0,172			- 0,181
($\Delta G/G$)max (%)	1,4	contacts	contacts	1,1			
R	0,999	—	—	0,999			
4000 ppm d'Al					- 0,208	- 0,167	- 0,188
($\Delta G/G$)max (%)					6,9	4,5	
R					0,997	0,999	
7000 ppm d'Al					- 0,278	- 0,204	- 0,241
($\Delta G/G$)max (%)					2	2	
R					0,999	0,999	
10000 ppm d'Al					- 0,294	- 0,222	- 0,258
($\Delta G/G$)max (%)					2,1	2,1	
R					0,999	0,997	
Conditions exp.	↗	↗	↘	↘	↗	↘	—

Tableau IV.3. Valeurs de la pente A pour les échantillons de SnO₂ dopés à différentes concentrations d'aluminium. Seconde campagne de mesures : acquisition informatisée, pression de vapeur d'eau non fixée, erreurs de mesure non minimisées.

D'autres mesures sont faites lors d'une variation continue de pO₂ dans l'enceinte (expériences 5 à 7).

Dans ce dernier cas, les valeurs de pente sont différentes de celles obtenues lors de paliers de pression. Ceci tient certainement au fait que le système étudié (échantillon et phase gazeuse) ne se trouve pas à l'équilibre lors de la mesure, puisque la pression partielle d'oxygène varie dans la cellule. De ce fait, les valeurs de pente ne sont plus le seul reflet du mécanisme de conduction électrique car un phénomène cinétique lié à l'adsorption se superpose à ce dernier. Dans ce cas, les valeurs de la pente A ne sont pas portées dans le tableau. Malgré l'intérêt que peut représenter cette manière de travailler, nous souhaitons conserver le mode opératoire « classique » (paliers de pression) afin de ne pas compliquer l'étude.

Il est intéressant de comparer les valeurs de la campagne de mesures du Tableau IV.3 à celles de la précédente campagne. Une valeur moyenne est calculée à partir des résultats des deux séries et reportée dans le Tableau IV.4.

<i>Echantillon</i>	<i>Moyenne campagne 1</i>	<i>Moyenne campagne 2</i>	<i>Moyenne</i>
référence	- 0,102	- 0,208	- 0,155
400 ppm d'Al	- 0,125	- 0,278	- 0,2
1000 ppm d'Al	- 0,171	- 0,184	- 0,178
2500 ppm d'Al	- 0,151	- 0,181	- 0,166
4000 ppm d'Al	- 0,156	- 0,188	- 0,172
7000 ppm d'Al	- 0,141	- 0,241	- 0,191
10000 ppm d'Al	- 0,238	- 0,258	- 0,248

Tableau IV.4. Récapitulatif des valeurs de pente relatives à la première campagne de mesure (acquisition non informatisée), à la seconde campagne (acquisition informatisée) et valeur moyenne. Pression de vapeur d'eau non-fixée et erreurs non minimisées.

Ces valeurs sont portées en ordonnée sur un graphe en fonction de la concentration en aluminium (Figure IV.10). Les courbes traduisant l'évolution de la pente A pour les deux dernières campagnes de mesure ne sont pas très reproductibles. Les valeurs des pentes se situent dans un intervalle compris sensiblement entre - 0,28 et - 0,1 pour une variation de concentration en aluminium de 0 à 10000 ppm. Malgré les écarts entre les 2 tracés, il est possible de donner une courbe moyenne des deux séries, afin de mettre en évidence une tendance générale. Globalement, il semblerait que la pente soit proche de - 1/6 pour de faibles concentrations de dopant (< 4000 ppm d'aluminium environ). Puis $d(\log G) / d(\log pO_2)$ paraît s'acheminer vers une valeur algébrique plus faible de l'ordre de - 1/4 (pour 10000 ppm d'aluminium).

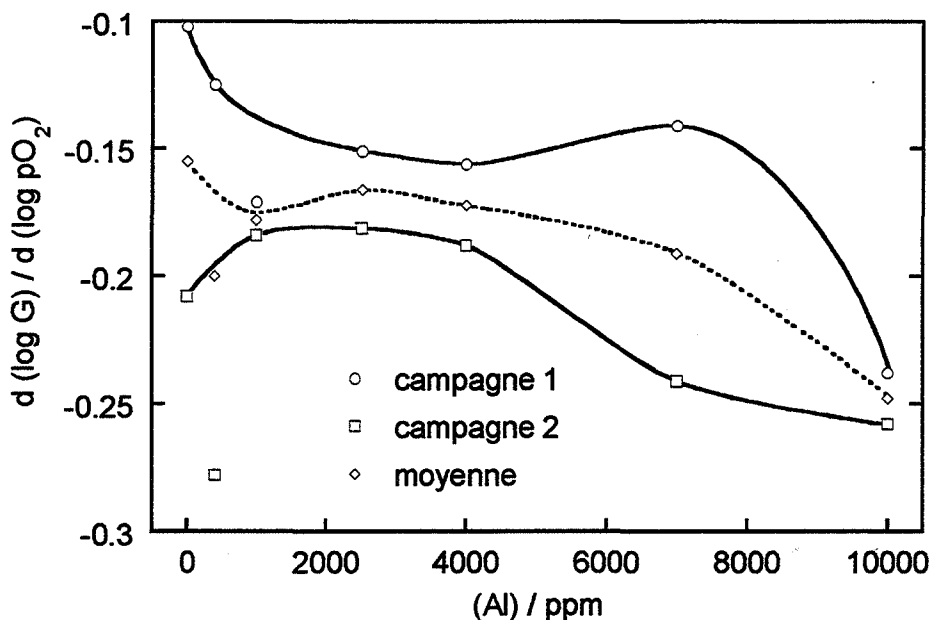


Figure IV.10. Variation de la pente A avec la concentration en aluminium. Campagnes de mesures 1 (acquisition non informatisée), 2 (acquisition informatisée) et courbe moyenne. Pression de vapeur d'eau non-fixée et erreurs de mesure non minimisées.

Dans les mesures à venir, nous allons nous attacher à fixer la pression de vapeur d'eau dans la cellule.

• Pression de vapeur d'eau fixée et minimisation des erreurs de mesure – troisième campagne de mesures

Cette campagne présente les résultats obtenus en conductivité en fixant la pression de vapeur d'eau dans l'enceinte réactionnelle. Le protocole opératoire est donné dans le § 2.1 de ce chapitre.

D'autre part, il faut souligner la nécessité de minimiser les erreurs de mesures sur la conductance afin d'obtenir des résultats fiables pour vérifier les lois de pression. La minimisation de l'erreur de mesure de la conductance passe essentiellement par l'adaptation de la résistance de mesure. Le calcul formel aboutissant aux conditions nécessaires à cette adaptation fait l'objet de l'annexe II.

Les erreurs systématiques sur les mesures réalisées lors de cette quatrième campagne sont présentées dans le Tableau IV.5. Elles sont faibles, ce qui augmente le degré de confiance des résultats obtenus. On note également que pour un même échantillon, l'erreur varie avec la pression d'oxygène dans la cellule. Ainsi, la valeur de la conductance qui minimise l'erreur doit être choisie dans le domaine de pression étudié. Si l'on s'arrange pour placer cette valeur au milieu du domaine de pO_2 , l'erreur relative passe par un minimum, et se trouve minimisée pour tous les points de mesure.

Les variations de la pente en fonction de la concentration en aluminium à pression de vapeur d'eau donnée sont présentées à la Figure IV.11.

p_{H_2O} (Pa)	360	373	467	657	933	1413	2400	2480
Expérience	1	2	3	4	5	6	7	8
Echantillon								
référence	-0,35	-0,18	-0,22	-0,13	-0,13	-0,21	-0,25	-0,21
($\Delta G/G$) max (%)	2,2	3	1,8	2,2	2,2	1,9	1,8	1,6
R	0,966	0,998	0,993	0,998	0,997	0,997	0,998	0,996
1000 ppm d'Al	-0,25	-0,19	-0,22	-0,20	-0,17	-0,17	-0,22	-0,22
($\Delta G/G$) max (%)	2	2,5	1,6	1,7	1,7	1,5	1,6	1,6
R	0,976	0,997	0,999	0,999	0,998	0,999	0,998	0,999
4000 ppm d'Al	-0,315	-0,22	-0,26	-0,185	-0,18	-0,23	-0,29	-0,24
($\Delta G/G$) max (%)	9	1,7	1,8	1,6	1,6	2	2,1	2,2
R	0,988	0,998	0,997	0,999	0,998	0,999	0,995	0,998
10000 ppm d'Al	-0,25	-0,22	-0,22	-0,26	-0,25	-0,22	-0,24	-0,215
($\Delta G/G$) max (%)	3,3	2,5	2,1	2,5	2,8	2,4	2,2	2
R	0,999	0,999	0,999	0,999	0,998	0,999	0,999	0,998

Tableau IV.5. Valeurs de la pente A pour les échantillons dopés aluminium. Troisième campagne de mesures : erreurs relatives associées aux mesures et coefficients de corrélation de régression linéaire. Acquisition informatisée, p_{H_2O} fixée, erreurs minimisées.

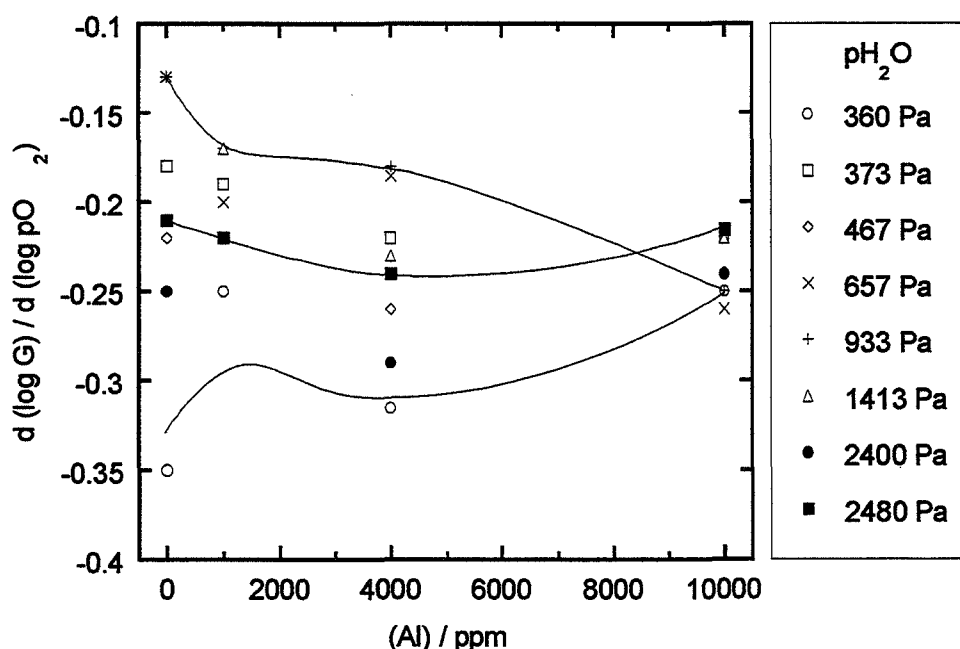


Figure IV.11. Evolution de la valeur de la pente A en fonction de la concentration en aluminium dans le dioxyde d'étain (à pression de vapeur d'eau fixée). Troisième campagne de mesures.

Nous avons cherché à mettre en évidence une éventuelle variation de la pente $d(\log G) / d(\log pO_2)$ avec la pression de vapeur d'eau. Ainsi, nous avons reporté sur le graphique de la Figure IV.12 la valeur de A en fonction de p_{H_2O} , pour les différents échantillons dopés.

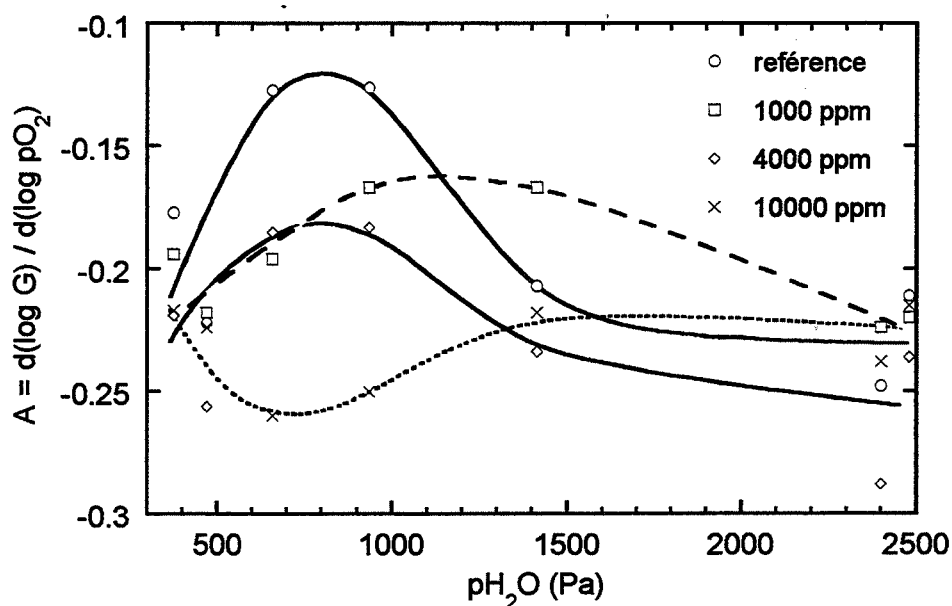


Figure IV.12. Evolution de la valeur de la pente $A = d(\log G) / d(\log pO_2)$ en fonction de la pression de vapeur d'eau (à concentration d'aluminium donnée). Quatrième campagne de mesures.

Aucune tendance ne se dégage des courbes. Les valeurs de pentes sont assez disparates pour de faibles pressions de vapeur d'eau, alors que pour une pression plus importante (2400 Pa) la pente A relative à tous les échantillons (dopés ou non) tend vers la même valeur de - 1/4 environ.

- Etude de reproductibilité – quatrième campagne de mesures

Afin de juger de la reproductibilité des résultats, nous réalisons une dernière campagne de mesures sur les précédents échantillons dopés à l'aluminium, à une pression de vapeur d'eau de 1300 Pa. Les valeurs de la pente A et leur moyenne sont données dans le Tableau IV.6 pour trois séries de mesure.

Ainsi, nous portons ces valeurs en fonction de la concentration en aluminium à la Figure IV.13.

p_{H_2O} (Pa)	1300	1300	1300	
Expérience	1	2	3	moyenne
Echantillon				
référence	-0,234	-0,206	-0,215	-0,218
($\Delta G/G$) max (%)	2,1	1,6	1,6	
R	0,992	0,999	0,999	
1000 ppm d'Al	-0,245	-0,222	-0,216	-0,228
($\Delta G/G$) max (%)	2,3	1,6	1,6	
R	0,992	0,999	0,998	
4000 ppm d'Al	-0,227	-0,198	-0,204	-0,210
($\Delta G/G$) max (%)	9,2	4,9	5,0	
R	0,993	0,999	0,999	
10000 ppm d'Al	X	-0,236	-0,286	-0,261
($\Delta G/G$) max (%)	2,2	1,5	5,0	
R		0,999	0,996	

Tableau IV.6. Valeurs de pentes A pour les échantillons dopés aluminium. Quatrième campagne de mesures (étude de reproductibilité) : erreurs relatives associées aux mesures et coefficients de corrélation de régression linéaire. Acquisition informatisée, p_{H_2O} fixée, erreurs minimisées.

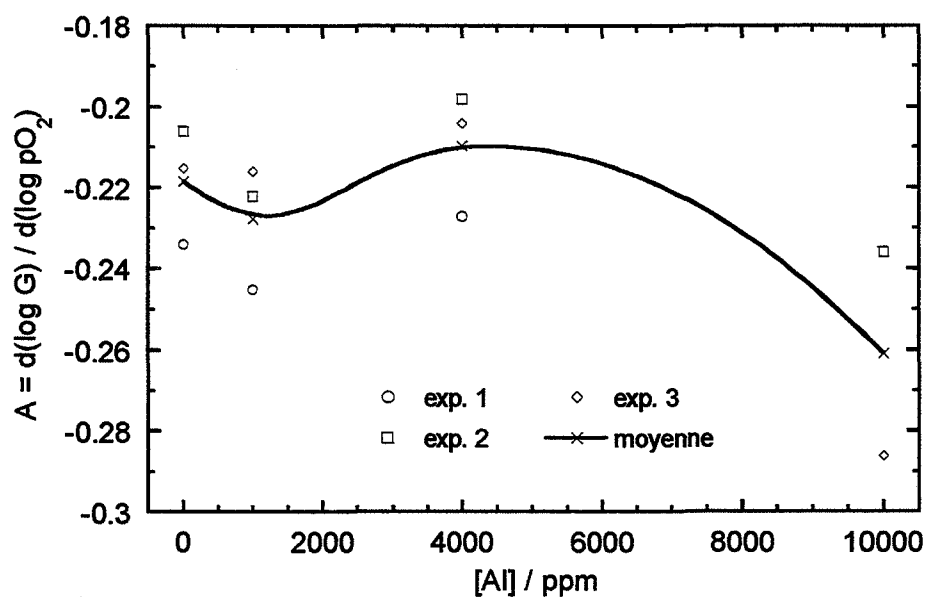


Figure IV.13. Evolution de la valeur de la pente A en fonction de la concentration en aluminium dans le dioxyde d'étain (à pression de vapeur d'eau fixée). Quatrième campagne de mesures.

- Récapitulatif des différentes campagnes

Un récapitulatif des résultats obtenus lors des précédentes campagnes de mesure est donné à la Figure IV.14. Chaque courbe est représentative de la moyenne des résultats de chaque campagne.

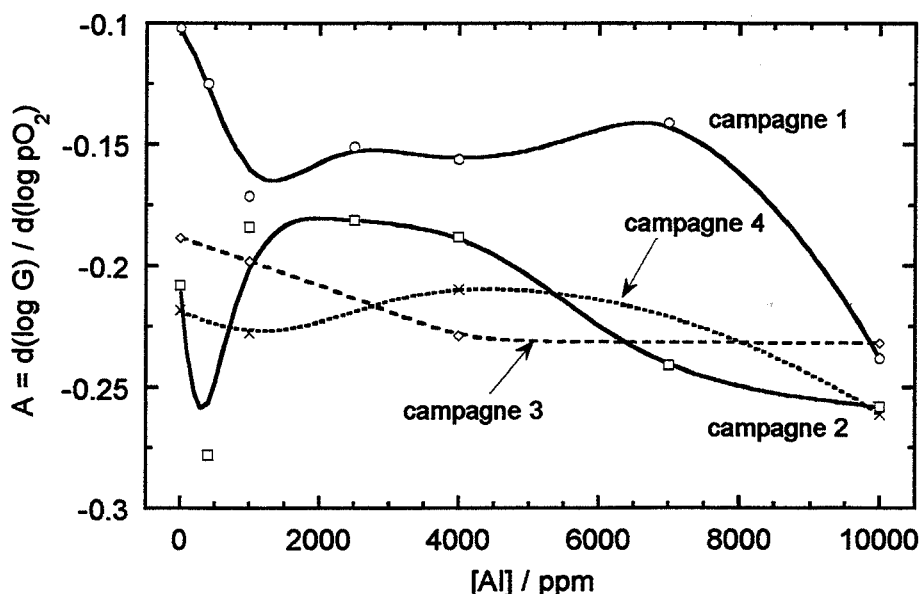


Figure IV.14. Récapitulatif de quatre campagnes de mesures donnant l'évolution de la valeur de la pente A en fonction de la concentration en aluminium dans le dioxyde d'étain. La pression de vapeur d'eau est fixée pour les campagnes 4 et 5.

Pour les deux premières campagnes, la pression de vapeur d'eau n'est pas fixée. Dans la troisième campagne, la moyenne des résultats est effectuée sans tenir compte de la pression de vapeur d'eau. Dans la quatrième campagne, p_{H_2O} est fixée à 1300 Pa.

Les tendances observées sont les suivantes : lorsque la pression de vapeur d'eau n'est pas fixée dans la cellule de mesure, il s'avère que les valeurs de la pente A présentent une dispersion importante d'une campagne à l'autre (entre $-0,1$ et $-0,25$ pour les campagnes 1 et 2 réalisées dans des conditions identiques). A l'inverse, on retrouve une meilleure reproductibilité lorsque la pression de vapeur d'eau est imposée (campagnes 3 et 4).

Par ailleurs, les variations de A en fonction de la concentration en aluminium sont minimisées lorsque p_{H_2O} est fixée. La pente passe sensiblement de $-0,2$ pour l'échantillon non dopé à $-0,25$ pour 10000 ppm d'aluminium introduit.

3.1.2 Interprétation

Tout d'abord, il faut rappeler que les mesures présentées dans le précédent paragraphe sont assez peu reproductibles. Afin d'interpréter les résultats relatifs aux lois de pression pour les échantillons dopé à l'aluminium, nous devons tout d'abord poser quelques hypothèses.

Dans un premier temps, supposons que, dans le domaine considéré de concentration en aluminium (de 0 à 10000 ppm), l'action du dopage se manifeste par un effet visible sur la conductance G . Ceci revient à admettre que Al est effectivement entré en site substitutionnel dans la matrice de SnO_2 , ce qui a pour conséquence de donner à l'oxyde un caractère accepteur (pente $-1/4$).

Les résultats précédents (Figure IV.14) montrent qu'il est difficile de déterminer une loi générale pour l'évolution de la pente A en fonction de la concentration en dopant. De ce fait, nous n'avons pas pu corréler les résultats obtenus en montée et les résultats obtenus en descente de pression de gaz. *A priori*, on s'attend à ce que les différences soient minimales, étant donné la réversibilité du phénomène de désorption.

Nous pouvons tout de même raisonnablement avancer des tendances. Celles-ci sont les suivantes, lorsque la pression de vapeur d'eau n'est pas fixée :

- aux faibles concentrations d'aluminium (< 4000 ppm) :
la valeur de la pente A se situe plutôt dans une zone $-1/6$ à $-1/5$ environ.
- aux fortes concentrations d'aluminium ($\cong 10000$ ppm) :
la valeur de A se situe cette fois nettement près de $-1/4$.
- aux concentrations intermédiaires d'aluminium :
la pente A conserve la valeur de $-1/6$ jusqu'à des concentrations de l'ordre de 4000 ppm, avant de tendre de manière relativement monotone vers $-1/4$.

A pression de vapeur d'eau fixée, la pente A varie de la manière suivante :

- aux faibles concentrations d'aluminium (< 4000 ppm) :
la valeur de la pente A est proche de $-1/5$.
- aux fortes concentrations d'aluminium ($\cong 10000$ ppm) :
 A est sensiblement égale à $-1/4$.
- aux concentrations intermédiaires d'aluminium :
 A passe de $-1/5$ à $-1/4$ pour des concentrations de l'ordre de 4000 ppm.

Un changement dans la valeur de A avec la concentration en aluminium peut traduire le passage d'un cas de BROUWER à un autre.

En effet, selon la valeur de la pente $A = \frac{d \log G}{d \log pO_2} = -\frac{1}{n}$, plusieurs cas peuvent se présenter :

$A = 0$ (n grand) : dopage donneur (exemple dopant +5)

$A = -1/6$ ($n = 6$) : SnO₂ non dopé

$A = -1/4$ ($n = 4$) : dopage accepteur (exemple +3)

Les observations précédentes paraissent traduire ces comportements.

Lorsque la pression partielle de vapeur d'eau n'est pas imposée, la pente passe de la valeur $-1/6$ (valeur habituellement rencontrée en régime intrinsèque) à $-1/4$ vers 4000 ppm. On peut alors considérer qu'en dessous de 4000 ppm, l'échantillon n'a pas encore subi les effets du dopage, ou du moins, ceux-ci ne sont pas encore visibles (pas/peu d'effet sur les concentrations des défauts natifs du dioxyde d'étain). Ensuite, aux plus fortes concentrations, l'oxyde tend vers un comportement accepteur pouvant traduire le début de l'influence de l'aluminium.

Par ailleurs, la dispersion des valeurs de la pente A est importante pour les faibles concentrations et diminue pour les fortes concentrations.

A pression de vapeur d'eau fixée, la pente varie de $-1/5$ à $-1/4$ environ dans le domaine considéré de concentrations (entre 0 et 10000 ppm). L'effet du dopage est moins marqué car la variation de A en fonction de la concentration est plus faible. La reproductibilité est satisfaisante sur l'ensemble du domaine de concentrations.

La variation d'un paramètre comme la concentration en dopant, la pression partielle de vapeur d'eau, est capable de faire basculer le système étudié (échantillon - phase gazeuse - dopant) d'un cas de BROUWER à un autre.

Une interprétation de la variation de A peut être celle que nous illustrons par le schéma de la Figure IV.15.

Lorsque la pression de vapeur d'eau n'est pas imposée (et supposée faible), l'augmentation de la concentration en aluminium fait passer du cas intrinsèque : $n = 2$ ($V_{O^{\circ\circ}}$) ($A = -1/6$) au cas extrinsèque : $(Al_{Sn}^{\cdot}) = 2$ ($V_{O^{\circ\circ}}$) ($A = -1/4$). L'influence de la vapeur d'eau est faible. Lorsque la pression de vapeur d'eau devient importante, les groupements hydroxyles sont prédominants : $n = (OH_{O^{\circ}})$ ($A = -1/8$). L'augmentation de la concentration en aluminium est susceptible de faire passer au cas : $(Al_{Sn}^{\cdot}) = (OH_{O^{\circ}})$ ($A = -1/4$).

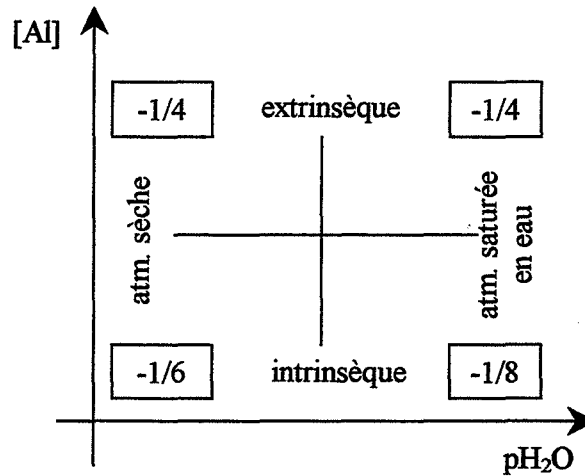


Figure IV.15. Schéma simplifié représentant la valeur de la pente A selon la concentration en aluminium et la pression partielle de vapeur d'eau.

Cette interprétation est compatible avec nos observations, sauf dans le cas de l'échantillon peu dopé, en présence d'une pression de vapeur d'eau imposée. Nous trouvons une pente de l'ordre de $-1/5$ alors qu'elle est de $-1/8$ si les groupements hydroxyles sont prédominants ($n = (\text{OH}_\text{O}^\ominus)$) ou bien de $-1/6$ si l'on reste dans le cas intrinsèque ($n = 2 (\text{V}_\text{O}^{\circ\circ})$).

Afin de pouvoir approcher la valeur de $-1/5$ (dans l'hypothèse où cette valeur est exacte, et le cas de BROUWER opportun), il est possible d'exprimer la conductance G par une combinaison linéaire des concentrations de plusieurs défauts. Il est logique de conserver n (du fait de la nature électronique prédominante de la conduction de SnO_2) et l'on fait intervenir un défaut supplémentaire. Il peut s'agir des lacunes d'oxygène ionisées une fois, dont la concentration varie pour le cas de BROUWER $n = (\text{OH}_\text{O}^\ominus)$ en $p\text{O}_2^{-3/8}$ (comme nous le verrons dans le chapitre V) ou bien des lacunes d'oxygène ionisées deux fois, qui varient comme $p\text{O}_2^{-1/4}$. Nous écrivons alors la conductance G comme :

$$G = \mu_e.n + \mu_{\text{VO}^\ominus} \cdot (\text{V}_\text{O}^\ominus) \quad \text{ou encore :} \quad G = \mu_e.n + \mu_{\text{VO}^{\circ\circ}} \cdot (\text{V}_\text{O}^{\circ\circ})$$

3.2 Lois de pression de vapeur d'eau

3.2.1 Résultats

Nous nous sommes intéressés aux variations de la conductance en fonction de la pression partielle de vapeur d'eau, la pression d'oxygène étant fixée. Les mesures sont toujours effectuées à 975 K, sous une pression d'oxygène de 670 Pa. La gamme de $p\text{H}_2\text{O}$ s'étend de 0 à 2670 Pa. Les valeurs de la pente $B = d(\log G) / d(\log p\text{H}_2\text{O})$ sont données dans le Tableau IV.7.

$(pO_2 = 670 \text{ Pa})$	<i>Pente B</i>	$(\Delta G/G)_{\text{max}} (\%)$	<i>R</i>
<i>échantillon</i>			
<i>pur</i>	+ 0,020	2,11	0,920
<i>1000 ppm d'Al</i>	+ 0,031	1,58	0,903
<i>4000 ppm d'Al</i>	+ 0,042	1,43	0,962
<i>10000 ppm d'Al</i>	+ 0,027	2,74	0,935

Tableau IV.7. Valeurs de la pente $B = d(\log G) / d(\log p_{H_2O})$ pour les échantillons dopés à l'aluminium. Erreurs relatives associées aux mesures et coefficients de régression linéaire.

3.2.2 Interprétation

Les erreurs de mesure sur la conductance sont faibles. La valeur positive de B augmente depuis les faibles concentrations et diminue pour les fortes concentrations (10000 ppm), en passant par un maximum à 4000 ppm. Les valeurs minimale et maximale de B sont respectivement de 1/50 (0,02) et 5/100 (0,042). Celles-ci traduisent donc une faible variation de G avec p_{H_2O} , ce qui laisse présager la quasi-indépendance de la conductance envers la pression de vapeur d'eau, dans nos conditions expérimentales.

3.3 Conclusion sur l'étude de la conductance de SnO_2 dopé à l'aluminium

Les valeurs de la pente $A = d(\log G) / d(\log p_{O_2})$ déterminées à partir des courbes des expériences précédentes (à 975 K) varient de - 1/6 pour des échantillons pas/peu dopés (à p_{H_2O} non fixée) ou bien - 1/5 (à p_{H_2O} imposée) à - 1/4 pour les échantillons dopés à 10000 ppm d'aluminium. Ces résultats ne sont pas en désaccord avec les calculs issus des cas de BROUWER qui prévoient un tel comportement, à savoir :

- - 1/6 dans le cas intrinsèque, où la concentration en électrons libres est déterminée uniquement par la concentration en lacunes d'oxygène ionisées.
- - 1/4 dans le cas extrinsèque d'un dopage de type accepteur du dioxyde d'étain, où la concentration en électrons libres est cette fois contrôlée par les ions aluminium en position substitutionnelle. Ici, la pression partielle de vapeur d'eau a peu d'importance.
- - 1/5 dans le cas de l'échantillon non dopé, en présence de vapeur d'eau si l'on considère la conductance dominée par les électrons et les lacunes d'oxygène (simplement ou doublement ionisées).

Ceci confirme, dans les conditions de mesures, la dépendance de la conductance avec la pression partielle d'oxygène.

Le comportement en $pO_2^{-1/4}$ correspond au cas extrinsèque du dopage à l'aluminium, en présence ou non de vapeur d'eau. Cette pente de $-1/4$ est aussi trouvée par DUTRAIVE [DUT96] dans le cas de l'étude d'échantillons non dopés. Cet auteur montre qu'à une température d'étude de 875 K, des échantillons recuits à 875 K ou 1475 K présentent une pente A de $-1/6$ sous pression d'oxygène seule, et de $-1/4$ sous pression d'oxygène additionnée d'une pression de vapeur d'eau.

Pour ce qui est des lois de pression de vapeur d'eau, les faibles valeurs de la pente $B = d(\log G) / d(\log pH_2O)$ traduisent l'indépendance de la conductance vis-à-vis de pH_2O . Lorsque les groupements hydroxyles ne sont pas les défauts prédominants dans le SnO_2 , la densité d'électrons dans le matériau, et ainsi la conductance (si G est proportionnel à $n = (e^-)$) ne sont pas liés à pH_2O .

Si les OH_O° deviennent maintenant majoritaires devant les lacunes d'oxygène, il est probable que la conductance suive une loi de pression de vapeur d'eau donnée si l'échantillon n'est pas ou peu dopé. Mais en cas de dopage, comme par exemple dans le cas de BROUWER : $(Al_{Sn}^\bullet) = (OH_O^\circ)$, la conductance sera insensible aux variations de pH_2O car celle-ci sera fixée par le dopant.

Ce point est examiné plus en détail dans le prochain chapitre.

DUTRAIVE a mis en évidence à 875 K l'indépendance des échantillons recuits à 875 K vis-à-vis d'une pression de vapeur d'eau additionnée d'oxygène. A l'opposé, elle a montré que les échantillons recuits à 1475 K dépendent de la pression de vapeur d'eau, en présence d'oxygène. Aucune explication n'est cependant avancée par l'auteur concernant les mécanismes mis en œuvre.

4. Mesures de conductance sur SnO₂:Nb

4.1 Loi de pression d'oxygène

Le protocole opératoire est identique à celui adopté pour les échantillons dopés à l'aluminium. Maintenant, ces mesures bénéficient de l'informatisation de l'acquisition, et de la minimisation des erreurs systématiques.

4.1.1 Résultats

Les valeurs de la pente $A = d(\log G) / d(\log pO_2)$ pour quatre échantillons dopés de 20 à 200 ppm de niobium sont données dans le Tableau IV.8. Nous portons ensuite ces valeurs sur le graphique de la Figure IV.16 afin de juger de l'évolution de la pente en fonction de la concentration en niobium, pour différentes valeurs de pression partielle de vapeur d'eau.

P_{H_2O} (Pa)	275	1315	530	655	670	1330
<i>Expérience</i>	311097-1	301097-2	081297-1	091297-1	091297-2	121297-1
<i>Echantillon</i>						
20 ppm de Nb	-0,15	-0,12	-0,13	-0,14	-0,155	-0,13
($\Delta G/G$) max %	1,7	1,7	1,5	1,9	1,5	1,5
R	0,999	0,998	0,997	0,998	0,997	0,996
40 ppm de Nb	-0,19	-0,20	-0,16	-0,15	-0,19	-0,18
($\Delta G/G$) max %	1,6	1,7	1,6	1,7	1,7	1,8
R	0,999	0,995	0,998	0,997	0,993	0,997
100 ppm de Nb	-0,25	-0,23	-	-0,205	-0,22	-0,22
($\Delta G/G$) max %	3,8	2,5	-	2	2,1	1,5
R	0,999	0,997	-	0,999	0,998	0,940
200 ppm de Nb	-0,26	-0,26	-0,28	-0,25	-0,205	-0,30
($\Delta G/G$) max %	7	5,7	4,8	5,4	1,7	5,9
R	0,999	0,997	0,995	0,999	0,999	0,996

Tableau IV.8. Récapitulatif des valeurs de pente obtenues pour les échantillons dopés au niobium, pour différentes pressions de vapeur d'eau. Erreurs de mesures relatives et coefficients de régression linéaire.

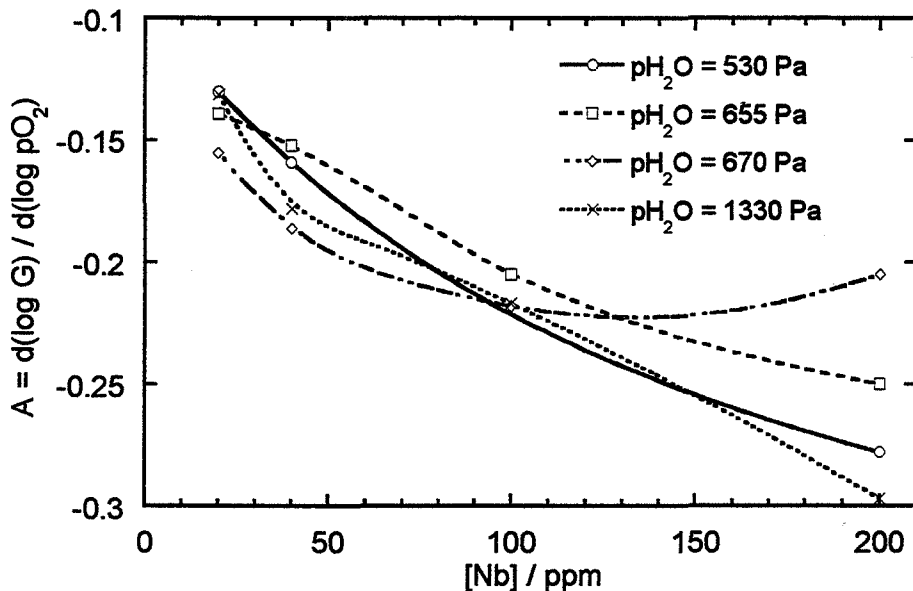


Figure IV.16. Pente $A = d(\log G) / d(\log pO_2)$ en fonction de la concentration en niobium dans SnO_2 pour différentes pressions de vapeur d'eau.

De même, on donne à la Figure IV.17 l'évolution de la pente A en fonction de la pression partielle de vapeur d'eau, pour différentes valeurs de concentration en niobium.

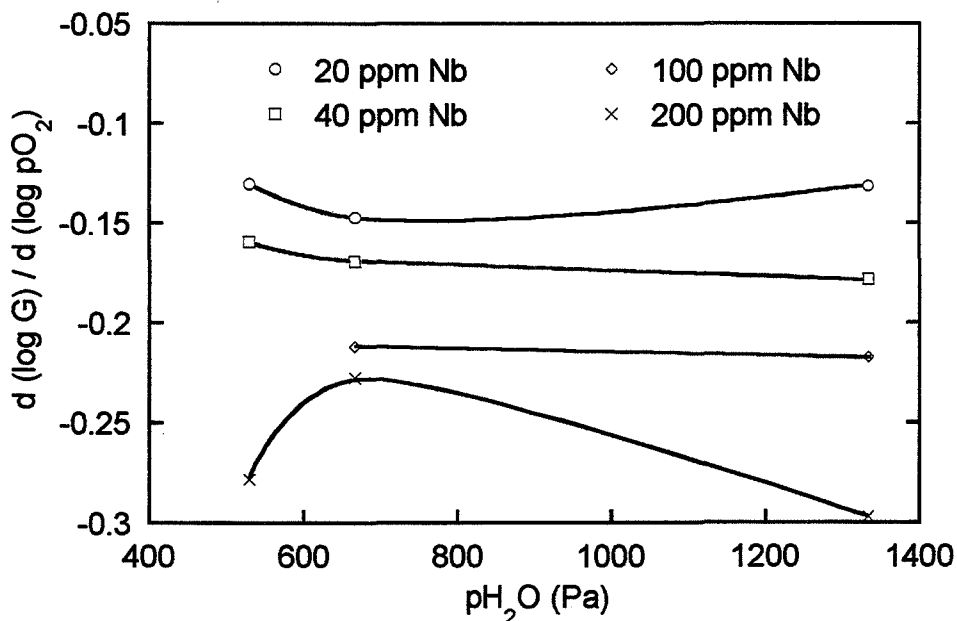


Figure IV.17. Pente $A = d(\log G) / d(\log pO_2)$ en fonction de la pression de vapeur d'eau pour différentes concentrations de niobium dans les échantillons de SnO_2 .

4.1.2 Interprétation

Les variations de la pente A suivent un comportement semblable pour les pressions de vapeur d'eau considérées (entre 280 et 1330 Pa). La tendance observée sur la Figure IV.16 est une chute de la

valeur de la pente de $-0,15$ ($\sim -1/6$) à $-1/4$ environ lorsque la concentration en niobium varie de 20 à 200 ppm.

La valeur $-1/6$ est couramment observée pour les échantillons non dopés ; cela semble cohérent avec le résultat obtenu pour l'échantillon dopé à 20 ppm de niobium.

Pour les plus fortes concentration, la pente devient égale à $-1/4$. C'est une valeur que l'on ne s'attend pas à trouver *a priori*. En effet, le niobium, à l'inverse de l'aluminium, est censé produire un effet donneur au niveau du dioxyde d'étain puisqu'il présente une charge effective positive quelle que soit sa position dans le réseau, du fait de sa valence 5. Les électrons restent donc les seuls porteurs de charge négative au niveau du matériau. De ce fait, le SnO_2 , qui présente un comportement donneur à l'état intrinsèque, le restera pour un dopage n tel que celui du niobium. Par conséquent, on ne s'attend pas à ce que la pression d'oxygène affecte plus l'échantillon dopé que le non-dopé. En d'autres termes, si une pente $A = d(\log G) / d(\log p_{\text{O}_2})$ de $-1/6$ est trouvée pour le SnO_2 non dopé, elle ne pourra qu'être égale ou supérieure en valeur algébrique (voire nulle) lorsque le dopant +5 sera introduit dans son réseau.

En ce qui concerne maintenant le comportement de la pente A avec la pression de vapeur d'eau dans l'enceinte, celle-ci ne semble pas présenter de dépendance (Figure IV.17). La variation de $p_{\text{H}_2\text{O}}$ entre 530 et 1330 Pa ne se traduit vraisemblablement pas par le passage d'un cas de BROUWER à un autre.

4.2 Lois de pression de vapeur d'eau

4.2.1 Résultats

Le Tableau IV.9 regroupe les valeurs de la pente $B = d(\log G) / d(\log p_{\text{H}_2\text{O}})$ pour les échantillons dopés au niobium. Nous travaillons en isotherme à 975 K, sous 670 Pa de pression d'oxygène.

$p_{\text{O}_2} =$ 670 Pa	20 ppm de Nb	$(\Delta G/G)_{\text{max}}$ (%)	R	40 ppm de Nb	$(\Delta G/G)_{\text{max}}$ (%)	R
	+ 0,00097	1,5	0,052	+ 0,0409	1,6	0,972
	100 ppm de Nb	$(\Delta G/G)_{\text{max}}$ (%)	R	200 ppm de Nb	$(\Delta G/G)_{\text{max}}$ (%)	R
	+ 0,143	1,9	0,627	- 0,178	1,6	0,810

Tableau IV.9. Valeurs de la pente $B = d(\log G) / d(\log p_{\text{H}_2\text{O}})$ pour les échantillons dopés au niobium. Erreurs relatives associées aux mesures et coefficients de régression linéaire.

4.2.2 Interprétation

Nous constatons que la valeur de la pente est faible (quasi nulle) pour l'échantillon dopé à 20 ppm de niobium, elle augmente jusqu'à + 0,143 pour 100 ppm et diminue ensuite en devenant négative (- 0,178) pour l'échantillon dopé à 200 ppm. Nous avons donc une quasi-indépendance de la conductance vis-à-vis de la pression de vapeur d'eau pour les échantillons faiblement dopés. Ceci est cohérent avec le comportement de SnO_2 intrinsèque.

Dans le cas d'un fort dopage ($n = (\text{Nb}_{\text{Sn}}^\circ)$ ou encore $n = (\text{Nb}_i^{5+})$), les groupements hydroxyles ne sont pas les défauts prédominants dans SnO_2 . De ce fait, $p\text{H}_2\text{O}$ n'intervient pas dans l'expression de la densité d'électrons n dans le matériau. En conséquence, la conductance qui est supposée être proportionnelle à n , ne dépend pas de la pression partielle de vapeur d'eau. Ce serait le cas seulement si les OH_O° devenaient majoritaires (cas de BROUWER : $n = (\text{OH}_\text{O}^\circ)$).

Les variations de la pente obtenues dans le cas des dopages à 100 et 200 ppm sont peu cohérentes. Il est donc possible que ce comportement traduise simplement l'indépendance de G par rapport à $p\text{H}_2\text{O}$.

Il est à noter enfin que dans le cas de l'échantillon dopé à 20 ppm, le coefficient de régression linéaire est très faible. Ceci vient vraisemblablement du fait que la pente est proche de 0. Les erreurs de mesure sur la conductance sont néanmoins très faibles.

4.3 Conclusion sur l'étude de la conductance de SnO_2 dopé au niobium

Les erreurs sur les mesures sont minimisées, et les résultats sont suffisamment fiables et reproductibles pour extraire des tendances qui servent de support à une interprétation des phénomènes observés.

Des contradictions apparaissent néanmoins entre l'évolution de la pente $A = d(\log G) / d(\log p\text{O}_2)$ en fonction de la concentration en niobium et les résultats expérimentaux. La valeur de - 1/4 observée pour les concentrations importantes de dopant ne semble pas confirmer le caractère donneur de l'oxyde, induit par le dopage.

D'autre part, au vu des valeurs de pente $B = d(\log G) / d(\log p\text{H}_2\text{O})$, il semble que nous n'ayons en effet pas de tendance notable lorsque la concentration en dopant augmente. La dépendance de la conductance des échantillons dopés au niobium avec la pression partielle de vapeur d'eau n'est donc pas mise en évidence.

5. Conclusion

Les mesures de conductance relatives à l'aluminium sont entachées d'assez faibles erreurs. Malgré cela, les valeurs de pente sont assez peu reproductibles. Cependant, dans les conditions de mesures (à 975 K), la dépendance de la conductance avec la pression partielle d'oxygène est confirmée. L'évolution de la pente $A = d(\log G) / d(\log pO_2)$ de $-1/6$ (ou $-1/5$ en présence de vapeur d'eau) à $-1/4$ avec la concentration d'aluminium traduit bien l'effet accepteur sur l'oxyde de l'introduction de ce dopant dans la matrice de SnO_2 . Cette dernière valeur de $-1/4$ est obtenue en présence ou non de vapeur d'eau.

D'autre part, les faibles valeurs de $B = d(\log G) / d(\log pH_2O)$ laissent présager la quasi-indépendance de la conductance envers la pression de vapeur d'eau.

Le dopage à l'aluminium apparaît donc comme un possible moyen de s'affranchir de l'effet de la vapeur d'eau sur la conductivité électrique de SnO_2 . En effet, même si nous avons vu que la conductance de $SnO_2:Al$ ne présente pas de dépendance avec pH_2O (dans nos conditions expérimentales), la pression de vapeur d'eau est cependant susceptible de faire basculer le système d'un cas de BROUWER à un autre. L'introduction d'aluminium permet de fixer la pente A en imposant le cas de BROUWER ($n = (Al_{Sn}')$) et ainsi de s'affranchir de pH_2O .

Les résultats relatifs au niobium sont quant à eux relativement reproductibles. La valeur expérimentale de la pente A aux fortes concentrations de niobium ($-1/4$) ne semble toutefois pas en accord avec le comportement donneur attendu de l'oxyde.

Enfin, tout comme dans le cas de l'aluminium, la conductance des échantillons dopés au niobium n'est pas affectée par la pression de vapeur d'eau, à pression d'oxygène fixée.

Dans son étude des lois de pression d'oxygène relative à des échantillons non dopés, DUTRAIVE [DUT96] a mis en évidence cette faible reproductibilité des résultats pour des expérimentations réalisées à 575 K et 775 K.

Le chapitre suivant, relatif à l'étude quasi-chimique des réactions mises en jeu, va nous permettre de mieux appréhender les phénomènes observés, et de confronter les résultats expérimentaux de conductance au modèle mis en œuvre.

CHAPITRE V

-

Discussion et interprétation



1. Introduction

Dans ce chapitre, nous mettons en place une modélisation numérique s'appuyant sur la formulation quasi-chimique, afin de prévoir et éventuellement confirmer l'évolution des concentrations des défauts en fonction de grandeurs telles que la pression de gaz (lois de pression) ou la teneur en dopant. L'originalité de cette approche réside dans sa capacité à traduire graphiquement et simplement l'évolution de ces concentrations, sans émettre d'hypothèses simplificatrices telles que celles normalement considérées dans l'approche classique de BROUWER. Cette dernière est également considérée, afin d'assurer la validité des résultats obtenus par le modèle.

2. Modélisation quasi-chimique : approche numérique et conventionnelle

Le modèle que nous allons développer dans le cadre du dioxyde d'étain est décrit par SPINOLO et al. [SPI95]. Ces auteurs exposent une méthode de résolution des équations décrivant les équilibres quasi-chimiques de défauts ponctuels, valable en particulier pour les oxydes binaires MO_2 . La méthode donne des solutions exactes, pour toutes les concentrations de défauts et pour l'activité de l'oxygène, exprimées en fonction de la concentration en électrons $n = (e^-)$. Par comparaison à une approche traditionnelle, la faisabilité de la méthode ne tient pas compte du nombre d'états d'ionisation de défauts de même nature.

2.1 Principe de la méthode

2.1.1 Considérations

Un certain nombre de points doivent être établis avant de donner le principe de cette méthode. Tout d'abord, les auteurs insistent sur le fait que l'on peut obtenir des solutions exactes pour un grand nombre de cas, et qu'aucune approximation particulière n'est nécessaire dans le domaine de pression d'oxygène étudié (si pO_2 est la variable). Ceci signifie qu'il n'est pas utile de définir des cas de BROUWER destinés à simplifier le calcul, comme c'est le cas pour l'approche traditionnelle. Il est néanmoins possible de retrouver ces cas par la présente méthode, comme nous allons le voir. Par ailleurs, on suppose l'approximation des solutions infiniment diluées vérifiée (c'est-à-dire que l'on considère la concentration en défauts comme très faible devant la concentration en atomes du solide).

2.1.2 Principe

Soit R la relation liant n (concentration en électrons) à la variable externe w (égale à $pO_2^{1/2}$ dans notre cas). L'approche classique de la solution d'un équilibre de défauts est basée sur le fait que la condition $R(n,w) = 0$ définit implicitement une fonction : $n = n(w)$.

Si l'on peut exprimer simplement la forme explicite de cette fonction, on peut alors exprimer les concentrations des autres défauts en fonction de w . Cependant, ceci dépend du type et du nombre d'équilibres mis en jeu. Pour un défaut d'un type donné, possédant des charges effectives allant de 0 à μ , la forme explicite de $n(w)$ est obtenue en résolvant un polynôme de degré $(\mu+1)$. La première étape de détermination de la solution consistera à résoudre dans un premier temps l'expression $n(w)$ car c'est une fonction qui est toujours *monotone* et *strictement décroissante*. On peut alors exploiter le rôle particulier de cette concentration électronique en considérant la fonction inverse $w = w(n)$.

Les auteurs démontrent la monotonie de cette fonction en se basant sur le théorème de la fonction implicite. En effet, la forme explicite de la fonction $w(n)$ peut être obtenue dans de plus nombreux cas que la fonction $n(w)$. Et cette possibilité, comme SPINOLO et al. l'ont précisé, ne dépend pas du nombre de défauts du même type différemment chargés.

2.1.3 Mise en équation des équilibres

On note par (A_s^v) la concentration en défauts de charge effective v , faisant intervenir l'espèce A sur un site s . On peut alors écrire :

$$(A_s^v) = C_{A,s,n} n^{-v} w^{m(A,s)}$$

$$A = V \text{ (lacune), } M \text{ (métal), } O \text{ (oxygène)}$$

$$s = M, O, i$$

$$w = (pO_2)^{1/2}$$

$$n = (e')$$

$C_{A,s,v}$: constante ou produit de constantes d'équilibre

m : nombre qui dépend du type de défaut, de la stœchiométrie de l'oxyde, mais pas de sa charge.

Les défauts de même type sont identifiés par : A,s . Ils sont liés les uns aux autres par un équilibre d'ionisation et diffèrent par leur charge, qui va de 0 à μ (charge du défaut le plus ionisé).

$$A^{v-1} = A^v + e' \quad (K_v)$$

$$v = 1 \text{ à } \mu$$

Soit l'expression des constantes d'équilibres :

$$K_v = (A^v) n (A^{v-1})^{-1}$$

On peut donc écrire les concentrations des différents défauts : $(A^v) = \left[\prod_{i=0}^v K_i \right] w^{-2} n^{-v}$

2.1.4 Cas des lacunes d'oxygène dans le dioxyde d'étain

Considérons une matrice de dioxyde d'étain que nous avons dopée avec un élément trivalent ou pentavalent. Passons en revue les différents défauts que l'on va prendre en compte pour le calcul :

<u>défauts</u>	<u>concentration</u>
e' : électrons libres	n
h° : trous libres	h
V_O : lacunes d'oxygène neutres	(V_O)
V_O° : lacunes d'oxygène simplement ionisées	(V_O°)
$V_O^{\circ\circ}$: lacunes d'oxygène doublement ionisées	$(V_O^{\circ\circ})$
OH_O° : groupements hydroxyles	(OH_O°)
<u>ou</u>	
A_{Sn}' : élément trivalent (A pour accepteur) substitutionnel	(A_{Sn}')
$A_i^{\circ\circ\circ}$: élément trivalent interstitiel	$(A_i^{\circ\circ\circ})$
<u>ou</u>	
D_{Sn}° : élément pentavalent (D pour donneur) substitutionnel	(D_{Sn}°)
$D_i^{5^\circ}$: élément pentavalent interstitiel	$(D_i^{5^\circ})$

Diverses réactions entre défauts intrinsèques et extrinsèques d'une part, et entre défauts et phases gazeuses d'autre part prennent place dans le système étudié. Ces réactions traduisent des équilibres entre porteurs libres (électrons et trous), des équilibres d'ionisation, entre phase solide et gazeuse, et des lois de conservation du dopant.

- équilibres entre porteurs libres : $0 = e' + h^\circ$ (K₀)
- équilibres d'ionisation entre les lacunes d'oxygène : $V_O = V_O^\circ + e'$ (K₁)
 et $V_O^\circ = V_O^{\circ\circ} + e'$ (K₂)
- équilibre entre le réseau et la phase vapeur d'eau : $H_2O + V_O^{\circ\circ} + O_O = 2 OH_O^\circ$ (K₃)
- équilibre entre le réseau et la phase gazeuse oxygénée : $O_O = V_O + \frac{1}{2} O_2$ (K_A)

- incorporation du dopant dans le réseau :

Au départ, nous ne préjugeons pas de la position du dopant dans le réseau de SnO₂ (substitutionnelle ou interstitielle). Les espèces extrinsèques chargées sont regroupées dans une équation faisant intervenir les défauts intrinsèques (lacunes cationiques ou anioniques) de l'oxyde. Il est parfois nécessaire d'introduire également l'équation de SCHOTTKY ($0 = V_{Sn}''' + 2 V_O^{\circ\circ}$) afin de faire apparaître l'espèce intrinsèque dont on souhaite étudier le comportement. Le dopage par élément trivalent ou pentavalent confère respectivement un comportement accepteur (A) et donneur (D) à l'oxyde.

- équation de conservation du dopant :

La somme des concentrations de dopant sous forme substitutionnelle et interstitielle est constante dans la matrice de SnO₂. Ainsi, on écrit :

$$c = (\text{dopant})_{\text{substitutionnel}} + (\text{dopant})_{\text{interstitiel}}$$

et on introduit une grandeur α telle que :

$$(\text{dopant})_{\text{substitutionnel}} = \alpha \cdot c \quad \text{et} \quad (\text{dopant})_{\text{interstitiel}} = (1 - \alpha) c$$

- neutralité électrique :

dans le cas d'un dopage accepteur : $n + (A_{Sn}^{\prime}) = (V_O^{\circ}) + 2 (V_O^{\circ\circ}) + (OH_O^{\circ}) + 3 (A_i^{\circ\circ\circ}) + h$

ou dans le cas d'un dopage donneur : $n = (V_O^{\circ}) + 2 (V_O^{\circ\circ}) + (OH_O^{\circ}) + (D_{Sn}^{\circ}) + 5 (D_i^{5\circ}) + h$

On exprime alors les différentes concentrations en fonction de la concentration en électrons libres n :

$$h, (V_O^{\circ}), (V_O^{\circ\circ}), (OH_O^{\circ}) = f(n)$$

et le paramètre α en fonction de n et de $w = pO_2^{1/2}$.

Enfin, on réintroduit α dans l'équation de neutralité électrique, qui prend la forme d'un polynôme en w :

$$\sum a_i(n) \cdot w^j = 0 \quad \text{soit :} \quad A(n) \cdot w^{-2} + B(n) \cdot w^{-1} + C(n) \cdot w^{-1/2} + D(n) + \dots = 0$$

qu'il faudra résoudre dans différents cas.

2.1.5 Estimation des constantes d'équilibre

Pour mener à bien le calcul, il est nécessaire de pouvoir accéder aux constantes d'équilibres des équations quasi-chimiques mises en jeu. Ces valeurs peuvent être obtenues dans la littérature (directement ou par un calcul thermodynamique à partir d'enthalpies de réactions), ou par l'expérience

(mesure d'enthalpies libres). Dans le premier cas, le risque est de trouver des valeurs éloignées des vraies valeurs du système étudié et ce, sans pouvoir bénéficier de moyen de contrôle. Dans le second cas, les valeurs correspondent bien au cas étudié, mais sont souvent difficilement accessibles. Souvent, on obtient seulement des quantités relatives.

Nous avons tenté de faire le lien entre les enthalpies de formation ΔH des défauts mis en jeu et les constantes d'équilibres mises en jeu dans la modélisation quasi-chimique :

$$K \cong K_0 \exp\left(\frac{\Delta H}{-kT}\right)$$

Les valeurs de ΔH proviennent de la littérature dans la majorité des cas ou sont choisies arbitrairement lorsqu'elles ne sont pas disponibles. Nous avons mené le calcul à 975 K, température d'étude en conductivité. D'autre part, la constante préexponentielle K_0 qui intervient dans l'expression de K a été prise arbitrairement égale à 1, car nous ne connaissons pas sa valeur.

L'objectif est d'obtenir par le calcul des valeurs représentatives autant que possible de la réalité physique. Cependant, étant donné les hypothèses formulées pour les constantes d'équilibres, les concentrations en défauts ne seront exprimées qu'en unités arbitraires. Conscients de la limite de cette approche, nous ne sommes pas à l'heure actuelle en mesure d'appréhender le problème de manière physiquement plus satisfaisante.

2.1.6 Méthodologie

La simulation numérique des variations des concentrations des différents défauts en fonction d'une variable donnée (pression partielle d'oxygène, pression partielle de vapeur d'eau, concentration en dopant, etc.) suit les étapes décrites ci-dessous.

- Etape (1) : on fixe une gamme de concentrations d'électrons n .
- Etape (2) : on calcule les différents paramètres $A(n)$, $B(n)$, $C(n)$, $D(n)$, etc. Ceux-ci dépendent de la température (via les constantes d'équilibre) et éventuellement de paramètres externes imposés (comme la pression de vapeur d'eau).
- Etape (3) : il faut résoudre l'équation de neutralité électrique. Nous avons la possibilité de faire varier une grandeur entrant en jeu dans les réactions : la pression partielle d'oxygène, la concentration en dopant, ou la pression de vapeur d'eau, en maintenant constantes les autres. La résolution de cette équation n'est pas toujours simple. En fonction de la variable choisie, elle peut prendre la forme d'un polynôme de degré élevé (6 par exemple), dont les solutions analytiques sont très difficiles à

exprimer. On cherche donc à apporter des simplifications quand c'est possible, sans pour autant limiter notre étude à celle des cas de BROUWER.

- Etape (4) : On peut tracer l'évolution de la concentration des défauts en fonction de la variable choisie.

2.2 Application à l'étude des défauts du dioxyde d'étain dopé

Nous avons dopé des échantillons de SnO_2 avec de l'aluminium d'une part (élément trivalent), et avec du niobium d'autre part (élément pentavalent). Les défauts intrinsèques que l'on prend en compte pour le calcul ont été énumérés plus haut ; ce sont : e' , h° , V_O , V_O° , $V_O^{\circ\circ}$. Quant aux défauts extrinsèques, on considère :

OH_O° : groupements hydroxyles	(OH_O°)
Al_{Sn}' : aluminium substitutionnel	(Al_{Sn}')
$\text{Al}_i^{\circ\circ\circ}$: aluminium interstitiel	$(\text{Al}_i^{\circ\circ\circ})$
<u>ou</u>	
$\text{Nb}_{\text{Sn}}^\circ$: niobium substitutionnel	$(\text{Nb}_{\text{Sn}}^\circ)$
$\text{Nb}_i^{5^\circ}$: niobium interstitiel	$(\text{Nb}_i^{5^\circ})$

2.2.1 Cas du dopage à l'aluminium

2.2.1.1 Ecriture des équilibres mis en jeu

Les équilibres d'ionisation entre les défauts sont caractérisés par leur constante d'équilibre :

- équilibres entre porteurs libres :

$$0 = e' + h^\circ \quad (\text{K}_0)$$

$$K_0 = K_{00} \exp\left(-\frac{\Delta H_0}{kT}\right) = n \cdot h \quad \text{avec } \Delta H_0 = 3,6 \text{ eV [ROB79]}$$

Cette valeur ΔH_0 est représentative du gap optique du dioxyde d'étain.

- équilibres d'ionisation entre les lacunes d'oxygène :

$$V_O = V_O^\circ + e' \quad (\text{K}_1)$$

$$K_1 = K_{10} \exp\left(-\frac{\Delta H_1}{kT}\right) = \frac{(V_O^\circ) \cdot n}{(V_O)} \quad \text{avec } \Delta H_1 = 0,03 \text{ eV [SAM73]}$$

et

$$V_{O^{\circ}} = V_{O^{\circ\circ}} + e^{-} \quad (K_2)$$

$$K_2 = K_{20} \exp\left(-\frac{\Delta H_2}{kT}\right) = \frac{(V_{O^{\circ\circ}}).n}{(V_{O^{\circ}})} \quad \text{avec } \Delta H_2 = 0,15 \text{ eV [SAM73]}$$

- équilibre entre le réseau et la phase vapeur d'eau :



$$K_3 = K_{30} \exp\left(-\frac{\Delta H_3}{kT}\right) = \frac{(OH_{O^{\circ}})^2}{(V_{O^{\circ\circ}}).pH_2O} \quad \text{avec } \Delta H_3 = 0,47 \text{ eV (d'après [DUT96])}$$

- équilibre entre le réseau et la phase gazeuse oxygénée :



$$K_A = K_{A0} \exp\left(-\frac{\Delta H_A}{kT}\right) = (V_O).pO_2^{1/2} \quad \text{avec } \Delta H_A = 1,1 \text{ eV [GOP89]}$$

- incorporation de l'aluminium dans le réseau :

Les deux cas de positionnement de l'aluminium III dans les sites Sn sont regroupés dans une équation faisant intervenir les lacunes cationiques ou anioniques de l'oxyde :



En combinant cette équation avec celle de SCHOTTKY :

$$0 = V_{Sn}^{\prime\prime\prime\prime} + 2 V_{O^{\circ\circ}}$$

nous obtenons :

$$Al_{Sn}^{\prime} + V_i^x + 2 V_{O^{\circ\circ}} = Al_i^{\circ\circ\circ} \quad (K_5)$$

$$K_5 = K_{50} \exp\left(-\frac{\Delta H_5}{kT}\right) = \frac{(Al_i^{\circ\circ\circ})}{(Al_{Sn}^{\prime}).(V_{O^{\circ\circ}})^2} \quad \text{avec } \Delta H_5 \text{ non connu}$$

- équation de conservation du dopant :

$$c = (Al_{Sn}^{\prime}) + (Al_i^{\circ\circ\circ}); \quad \text{avec : } (Al_{Sn}^{\prime}) = \alpha.c \quad \text{et : } (Al_i^{\circ\circ\circ}) = (1-\alpha)c$$

- La neutralité électrique s'écrit :

$$n + (Al_{Sn}^{\prime}) = (V_{O^{\circ}}) + 2 (V_{O^{\circ\circ}}) + (OH_{O^{\circ}}) + 3 (Al_i^{\circ\circ\circ}) + h$$

Exprimons les différentes concentrations en fonction de la concentration en électrons libres n :

$$h = K_0.n^{-1}$$

$$(V_O) = K_A.pO_2^{-1/2} = K_A.w^{-1} \quad \text{en posant : } w = pO_2^{1/2}$$

$$(V_{O^{\circ}}) = K_1.K_A.n^{-1}.w^{-1}$$

$$(V_{O^{\circ\circ}}) = K_2.n^{-1}.(V_{O^{\circ}}) = K_1.K_2.K_A.n^{-2}.w^{-1}$$

$$(OH_{O^{\circ}}) = [K_3.(V_{O^{\circ\circ}}).pH_2O]^{1/2} = [K_1.K_2.K_3.K_A.pH_2O]^{1/2} n^{-1}.w^{-1/2}$$

Calcul de α :

$$K_5 = \frac{(Al_i^{\circ\circ\circ})}{(Al_{Sn}^{\circ})}.(V_{O^{\circ\circ}})^2} = \frac{\alpha.c}{(1-\alpha)c.(V_{O^{\circ\circ}})^2} = \frac{\alpha.c}{(1-\alpha)c.(K_1.K_2.K_A)^2.n^{-4}.w^{-2}}$$

En réarrangeant cette relation, on tire α :

$$\alpha = \frac{1}{1 + K_5.(K_1.K_2.K_A)^2.n^{-4}.w^{-2}} = [1 + K_5.(K_1.K_2.K_A)^2.n^{-4}.w^{-2}]^{-1}$$

Les concentrations en aluminium s'écrivent donc :

$$(Al_{Sn}^{\circ}) = \alpha.c = [K_5.(K_1.K_2.K_A)^2.n^{-4}.w^{-2} + 1]^{-1} c = [K_5.(K_1.K_2.K_A)^2.n^{-4}.w^{-2} + 1]^{-1} c$$

$$(Al_i^{\circ\circ\circ}) = (1-\alpha) c = \{1 - [K_5.(K_1.K_2.K_A)^2.n^{-4}.w^{-2} + 1]^{-1}\} c$$

L'équation de neutralité électrique prend donc la forme :

$$n + \alpha.c = K_1.K_A.n^{-1}.w^{-1} + 2 K_1.K_2.K_A.n^{-2}.w^{-1} + (K_1.K_2.K_3.K_A.pH_2O)^{1/2} n^{-1}.w^{-1/2} + 3 (1-\alpha)c + K_0.n^{-1}$$

ou encore :

$$n + [K_5.(K_1.K_2.K_A)^2.n^{-4}.w^{-2} + 1]^{-1} c = K_1.K_A.n^{-1}.w^{-1} + 2 K_1.K_2.K_A.n^{-2}.w^{-1} \\ + [K_1.K_2.K_3.K_A.pH_2O]^{1/2} n^{-1}.w^{-1/2} + 3 [1 - [K_5.(K_1.K_2.K_A)^2.n^{-4}.w^{-2} + 1]^{-1}] c + K_0.n^{-1}$$

qui devient :

$$\boxed{n + \alpha.c = B(n).w^{-1} + C(n).w^{-1/2} + 3 (1-\alpha)c + D(n)}$$

avec :

$$B(n) = K_1.K_A.n^{-1} (1 + 2.K_2.n^{-1})$$

$$C(n) = [K_1.K_2.K_3.K_A.pH_2O]^{1/2} n^{-1}$$

$$D(n) = K_0.n^{-1}$$

En posant : $A(n) = K_5.(K_1.K_2.K_A)^2.n^{-4}$ (puisque $\alpha = [A(n).w^{-2} + 1]^{-1}$),

la relation d'électroneutralité se note encore :

$$n + [A(n).w^{-2} + 1]^{-1}.c = B(n).w^{-1} + C(n).w^{-1/2} + 3 \{1 - [A(n).w^{-2} + 1]^{-1}\} c + D(n)$$

2.2.1.2 Variation de la concentration des défauts en fonction de la pression partielle d'oxygène

Si l'on prend w ($= pO_2^{1/2}$) comme variable, l'obtention de la solution passe par la résolution d'un polynôme en w , en maintenant constants les autres paramètres (pH_2O , c) :

$$n + c.[A(n).w^{-2} + 1]^{-1} = B(n).w^{-1} + C(n).w^{-1/2} + 3 \{1 - [A(n).w^{-2} + 1]^{-1}\}c + D(n)$$

$$n + 4c [A(n).w^{-2} + 1]^{-1} = B(n).w^{-1} + C(n).w^{-1/2} + D(n) + 3c$$

ainsi :

$$n + \frac{4c}{[A(n).w^{-2} + 1]} = B(n).w^{-1} + C(n).w^{-1/2} + D(n) + 3c$$

La résolution de cette équation n'est pas simple, mais on peut apporter des simplifications dans des cas particuliers, pour les valeurs limites de α (0 et 1) :

Cas 1 : $A(n).w^{-2} \gg 1$ ($\alpha \cong 0$, c'est-à-dire : $[Al_{Sn}'] \ll [Al_i^{ooo}]$)

$$n + 4c.A^{-1}(n).w^2 = B(n).w^{-1} + C(n).w^{-1/2} + D(n) + 3c$$

$$4c.A^{-1}(n).w^2 - B(n).w^{-1} - C(n).w^{-1/2} + [n - 3c - D(n)] = 0$$

on pose $w = X^2$, ainsi :

$$4c.A^{-1}(n).X^4 - B(n).X^{-2} - C(n).X^{-1} + [n - 3c - D(n)] = 0$$

et $4c.A^{-1}(n).X^6 + [n - 3c - D(n)].X^2 - C(n).X - B(n) = 0$

Pour simplifier, on peut éliminer le terme relatif à (Al_{Sn}') , ce qui revient à égaler l'expression : $4c.A^{-1}(n).X^6$ à 0. Ainsi, le problème revient à résoudre le binôme :

$$[n - 3c - D(n)].X^2 - C(n).X - B(n) = 0$$

ou : $E(n).X^2 - C(n).X - B(n) = 0$

en posant : $E(n) = [n + 3c - D(n)]$

Cas 2 : $A(n).w^{-2} \ll 1$ ($\alpha \cong 1$, c'est-à-dire : $[Al_{Sn}'] \gg [Al_i^{ooo}]$)

Comme précédemment, nous prenons le cas extrême qui permet de formuler l'électroneutralité selon :

$$n + c = B(n).w^{-1} + C(n).w^{-1/2} + D(n)$$

$$B(n).w^{-1} + C(n).w^{-1/2} = n + c - D(n)$$

avec $w = X^2$,

$$B(n).X^{-2} + C(n).X^{-1} = n + c - D(n)$$

$$B(n) + C(n).X = [n + c - D(n)]$$

$$[n + c - D(n)] X^2 - C(n).X - B(n) = 0$$

soit : $E(n).X^2 - C(n).X - B(n) = 0$

En posant cette fois : $E(n) = [n + c - D(n)]$.

Il est possible d'estimer les racines de ce polynôme du second ordre. Le discriminant vaut :

$$\Delta = C^2(n) + 4.E(n).B(n) = C^2(n) \left[1 + \frac{4.E(n).B(n)}{C^2(n)} \right]$$

Evaluons le signe de Δ :

$$C^2(n) > 0 ; \quad B(n) > 0 ;$$

Dans le premier cas ($\alpha = 0$), nous avons : $E(n) = n + 3c - D(n) = n + 3c - h$.

étant donné que : $n \gg h$, on peut écrire : $E(n) \cong n + 3c > 0$

Dans le second cas ($\alpha = 1$), l'expression de $E(n)$ devient : $E(n) = n + c - h \cong n + c > 0$. (étant donné que : $n \gg h$)

Puisque Δ est positif dans ces deux cas, le polynôme $E(n).X^2 - C(n).X - B(n) = 0$ admet comme solutions deux racines réelles, qui s'écrivent :

$$X = \frac{C(n) \pm \sqrt{\Delta}}{2.E(n)} = \frac{C(n)}{2.E(n)} \left[1 \pm \sqrt{1 + \frac{4.E(n).B(n)}{C^2(n)}} \right]$$

Pour les 2 solutions, nous avons :

$$\frac{4.E(n).B(n)}{C^2(n)} > 0 \quad \Rightarrow \quad 1 + \frac{4.E(n).B(n)}{C^2(n)} > 1 \quad \Rightarrow \quad \sqrt{1 + \frac{4.E(n).B(n)}{C^2(n)}} > 1$$

puisque $\frac{C(n)}{2.E(n)} > 0$, l'expression : $1 \pm \sqrt{1 + \frac{4.E(n).B(n)}{C^2(n)}}$ sera > 0 ou < 0 . Ainsi :

$$X_1 = \frac{C(n)}{2.E(n)} \left[1 + \sqrt{1 + \frac{4.E(n).B(n)}{C^2(n)}} \right] > 0 \quad \text{et} \quad X_2 = \frac{C(n)}{2.E(n)} \left[1 - \sqrt{1 + \frac{4.E(n).B(n)}{C^2(n)}} \right] < 0$$

Puisque X est égal à $pO_2^{1/4}$ ($= w^{1/2}$), on ne gardera que la racine positive X_1 .

L'expression de $w = X_1^2$ devient alors :

$$w = \frac{C^2(n)}{4.E^2(n)} \left[1 + \sqrt{1 + \frac{4.E(n).B(n)}{C^2(n)}} \right]^2$$

w est homogène à $pO_2^{1/2}$. Nous avons donc déterminé l'expression analytique de $w(n)$ pour le cas où l'aluminium s'incorpore dans le réseau en position interstitielle ou substitutionnelle. Il reste à introduire cette relation dans le calcul quasi-chimique afin d'évaluer la variation des concentrations des défauts chargés en fonction de la pression partielle d'oxygène.

2.2.1.3 Variation de la concentration des défauts en fonction de la concentration en dopant

C'est en fait le cas le plus simple, puisque si l'on travaille à pO_2 et pH_2O fixées, on peut aisément déterminer les concentrations des différents défauts, dont les expressions prennent la forme (pour un domaine de n donné) :

$$h = K_0 \cdot n^{-1}$$

$$(V_O) = K_A \cdot pO_2^{-1/2} = K_A \cdot w^{-1} \quad \text{en posant : } w = pO_2^{1/2}$$

$$(V_O^\circ) = K_1 \cdot K_A \cdot n^{-1} \cdot w^{-1}$$

$$(V_O^{\circ\circ}) = K_2 \cdot n^{-1} \cdot (V_O^\circ) = K_1 \cdot K_2 \cdot K_A \cdot n^{-2} \cdot w^{-1}$$

$$(OH_O^\circ) = [K_3 \cdot (V_O^{\circ\circ}) \cdot pH_2O]^{1/2} = [K_1 \cdot K_2 \cdot K_3 \cdot K_A \cdot pH_2O]^{1/2} \cdot n^{-1} \cdot w^{-1/2}$$

$$\alpha = \frac{1}{1 + K_5 \cdot (V_O^{\circ\circ})^2} = [1 + K_5 \cdot (K_1 \cdot K_2 \cdot K_A \cdot n^{-2} \cdot w^{-1})^2]^{-1}$$

$$(Al_{Sn}^\cdot) = \alpha \cdot c = [K_5 \cdot (K_1 \cdot K_2 \cdot K_A \cdot n^{-2} \cdot w^{-1})^2 + 1]^{-1} \cdot c = [K_5 \cdot (K_1 \cdot K_2 \cdot K_A)^2 \cdot n^{-4} \cdot w^{-2} + 1]^{-1} \cdot c$$

$$(Al_i^{\circ\circ}) = (1 - \alpha) \cdot c = \{1 - [K_5 \cdot (K_1 \cdot K_2 \cdot K_A)^2 \cdot n^{-4} \cdot w^{-2} + 1]^{-1}\} \cdot c$$

2.2.1.4 Variation de la concentration des défauts en fonction de la pression de vapeur d'eau

$$n + \alpha \cdot c = B(n) \cdot w^{-1} + C(n) \cdot w^{-1/2} + 3(1 - \alpha)c + D(n)$$

$$C(n) \cdot w^{-1/2} = (K_1 \cdot K_2 \cdot K_3 \cdot K_A)^{1/2} \cdot n^{-1} \cdot pH_2O^{1/2} \cdot w^{-1/2}$$

et d'après la relation de neutralité électrique ci-dessus,

$$C(n) \cdot w^{-1/2} = n - (3 - 4\alpha) \cdot c - B(n) \cdot w^{-1} - D(n)$$

posons : $G(n, w) = C(n) \cdot w^{-1/2}$

$$pH_2O^{1/2} = (K_1 \cdot K_2 \cdot K_3 \cdot K_A)^{-1/2} \cdot n \cdot w^{1/2} \cdot G(n, w)$$

d'où :

$$pH_2O = \frac{n^2 \cdot w \cdot G^2(n, w)}{(K_1 \cdot K_2 \cdot K_3 \cdot K_A)}$$

ou, en détaillant un peu le calcul :

$$pH_2O = \frac{n^2 \cdot w}{(K_1 \cdot K_2 \cdot K_3 \cdot K_A)} \cdot [n - (3 - 4\alpha) \cdot c - B(n) \cdot w^{-1} - h]^2$$

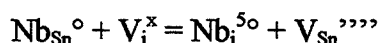
2.2.2 Cas du dopage au niobium

2.2.2.1 Ecriture des équilibres mis en jeu

Les réactions entre les défauts intrinsèques sont les mêmes que dans le cas de l'aluminium (voir §2.2.1.1). La notation des constantes reste la même. Les équilibres faisant intervenir le niobium sont les suivants :

- incorporation du niobium dans le réseau :

Tout comme l'aluminium, le niobium prend place dans la matrice en site substitutionnel ou interstitiel. La relation faisant intervenir les 2 espèces comprend également la contribution des lacunes cationiques ou anioniques de l'oxyde :



En combinant cette équation avec celle de SCHOTTKY :

$$\text{V}_{\text{Sn}}{}^{''''} + 2 \text{V}_O^{\circ\circ} = 0$$

nous en déduisons :

$$\text{Nb}_{\text{Sn}}^{\circ} + \text{V}_i^{\times} + 2 \text{V}_O^{\circ\circ} = \text{Nb}_i^{5\circ} \quad (\text{K}_6)$$

$$K_6 = K_{60} \exp\left(-\frac{\Delta H_6}{kT}\right) = \frac{(\text{Nb}_i^{5\circ})}{(\text{Nb}_{\text{Sn}}^{\circ}) \cdot (\text{V}_O^{\circ\circ})^2} \quad \text{avec} \quad \Delta H_6 = \text{non connu}$$

- équation de conservation du dopant :

$$c = (\text{Nb}_{\text{Sn}}^{\circ}) + (\text{Nb}_i^{5\circ}) \quad \text{avec} : (\text{Nb}_{\text{Sn}}^{\circ}) = \alpha \cdot c \quad \text{et} \quad (\text{Nb}_i^{5\circ}) = (1-\alpha) c$$

- La neutralité électrique s'écrit :

$$n = (\text{V}_O^{\circ}) + 2 (\text{V}_O^{\circ\circ}) + (\text{OH}_O^{\circ}) + (\text{Nb}_{\text{Sn}}^{\circ}) + 5 (\text{Nb}_i^{5\circ}) + h$$

$$n = (\text{V}_O^{\circ}) + 2 (\text{V}_O^{\circ\circ}) + (\text{OH}_O^{\circ}) + h + (5 - 4\alpha) \cdot c$$

Les différentes concentrations s'expriment, en fonction de n :

$$h = K_0 \cdot n^{-1}$$

$$(\text{V}_O) = K_A \cdot p\text{O}_2^{-1/2} = K_A \cdot w^{-1} \quad \text{avec} : w = p\text{O}_2^{1/2}$$

$$(\text{V}_O^{\circ}) = K_1 \cdot K_A \cdot n^{-1} \cdot w^{-1}$$

$$(\text{V}_O^{\circ\circ}) = K_2 \cdot n^{-1} \cdot (\text{V}_O^{\circ}) = K_1 \cdot K_2 \cdot K_A \cdot n^{-2} \cdot w^{-1}$$

$$(\text{OH}_O^{\circ}) = [K_3 \cdot (\text{V}_O^{\circ\circ}) \cdot p\text{H}_2\text{O}]^{1/2} = [K_1 \cdot K_2 \cdot K_3 \cdot K_A \cdot p\text{H}_2\text{O}]^{1/2} n^{-1} \cdot w^{-1/2}$$

Calcul de α :

$$K_6 = \frac{(\text{Nb}_i^{5o})}{(\text{Nb}_{\text{Sn}}^o) \cdot (\text{V}_O^{\circ\circ})^2} = \frac{(1-\alpha)}{\alpha \cdot (\text{V}_O^{\circ\circ})^2}$$

Par réarrangement, on tire α :

$$\alpha = \frac{1}{1 + K_6 \cdot (\text{V}_O^{\circ\circ})^2} = [1 + K_6 \cdot (\text{K}_1 \cdot \text{K}_2 \cdot \text{K}_A \cdot n^{-2} \cdot w^{-1})^2]^{-1}$$

Les concentrations en niobium s'écrivent donc :

$$(\text{Nb}_{\text{Sn}}^o) = \alpha \cdot c = [1 + K_6 \cdot (\text{K}_1 \cdot \text{K}_2 \cdot \text{K}_A \cdot n^{-2} \cdot w^{-1})^2]^{-1} c = \frac{c}{[1 + K_6 \cdot (\text{K}_1 \cdot \text{K}_2 \cdot \text{K}_A)^2 \cdot n^{-4} \cdot w^{-2}]}$$

$$(\text{Nb}_i^{5o}) = (1-\alpha) c = \left\{ 1 - \frac{1}{[1 + K_6 \cdot (\text{K}_1 \cdot \text{K}_2 \cdot \text{K}_A)^2 \cdot n^{-4} \cdot w^{-2}]} \right\} c = \left\{ \frac{K_6 \cdot (\text{K}_1 \cdot \text{K}_2 \cdot \text{K}_A)^2 \cdot n^{-4} \cdot w^{-2}}{1 + K_6 \cdot (\text{K}_1 \cdot \text{K}_2 \cdot \text{K}_A)^2 \cdot n^{-4} \cdot w^{-2}} \right\} c$$

et l'équation de neutralité électrique prend ainsi la forme :

$$n = \text{K}_1 \cdot \text{K}_A \cdot n^{-1} \cdot w^{-1} + 2 \text{K}_1 \cdot \text{K}_2 \cdot \text{K}_A \cdot n^{-2} \cdot w^{-1} + (\text{K}_1 \cdot \text{K}_2 \cdot \text{K}_3 \cdot \text{K}_A \cdot \text{pH}_2\text{O})^{1/2} n^{-1} \cdot w^{-1/2} + \text{K}_0 \cdot n^{-1} + 5 \cdot c - 4 \cdot [1 + K_6 \cdot (\text{K}_1 \cdot \text{K}_2 \cdot \text{K}_A \cdot n^{-2} \cdot w^{-1})^2]^{-1} c$$

qui devient :

$$n = \text{B}(n) \cdot w^{-1} + \text{C}(n) \cdot w^{-1/2} + \text{D}(n) + (5 - 4 \cdot \alpha) \cdot c$$

et $\alpha = [\text{A}(n) \cdot w^{-2} + 1]^{-1}$

avec :

$$\text{A}(n) = K_6 \cdot (\text{K}_1 \cdot \text{K}_2 \cdot \text{K}_A)^2 \cdot n^{-4}$$

$$\text{B}(n) = \text{K}_1 \cdot \text{K}_A \cdot n^{-1} (1 + 2 \cdot \text{K}_2 \cdot n^{-1})$$

$$\text{C}(n) = [\text{K}_1 \cdot \text{K}_2 \cdot \text{K}_3 \cdot \text{K}_A \cdot \text{pH}_2\text{O}]^{1/2} n^{-1}$$

$$\text{D}(n) = \text{K}_0 \cdot n^{-1}$$

2.2.2.2 Variation de la concentration des défauts en fonction de la pression partielle d'oxygène

Cette fois, la variable d'étude est $w (= \text{pO}_2^{1/2})$ dans la relation d'électroneutralité :

$$n + \frac{4 \cdot c}{[\text{A}(n) \cdot w^{-2} + 1]} = \text{B}(n) \cdot w^{-1} + \text{C}(n) \cdot w^{-1/2} + 5 \cdot c + h$$

Les solutions sont obtenues par résolution d'un polynôme en w , tandis que les autres paramètres (pH_2O , c) sont maintenus constants. De la même manière que pour l'aluminium, nous allons considérer les deux cas correspondant aux valeurs limites de α (0 et 1) qui mettent en avant la prédominance d'un site plutôt qu'un autre.

Cas 1 : $A(n).w^2 \gg 1$ ($\alpha \cong 0$, c'est-à-dire : $[Nb_{Sn}^{\circ}] \ll [Nb_i^{5\circ}]$)

$$n + 4.c.A^{-1}(n).w^2 = B(n).w^{-1} + C(n).w^{-1/2} + 5.c + h$$

$$[4.c.A^{-1}(n)].w^3 + [n - 5.c - h].w - C(n).w^{-1/2} - B(n).w^{-1} = 0$$

$$w = X^2$$

$$[4.c.A^{-1}(n)].X^6 + [n - 5.c - h].X^2 - C(n).X - B(n) = 0$$

en considérant $4c.A^{-1}(n).X^6 \cong 0$, et en posant $F(n) = [n - 5.c - h]$, nous nous ramenons à :

$$\boxed{F(n).X^2 - C(n).X - B(n) = 0}$$

Cas 2 : $A(n).w^2 \ll 1$ ($\alpha \cong 1$, c'est-à-dire : $[Nb_{Sn}^{\circ}] \gg [Nb_i^{5\circ}]$)

$$n = B(n).w^{-1} + C(n).w^{-1/2} + h + c$$

$$[n - c - h] - C(n).w^{-1/2} - B(n).w^{-1} = 0$$

soit $\boxed{F(n).X^2 - C(n).X - B(n) = 0}$

avec : $F(n) = [n - c - h]$

Etant donné que le dioxyde d'étain est un semi-conducteur de type n, il est clair que : $n \gg h$. D'autre part, la concentration c de dopant ne dépassera vraisemblablement jamais la densité d'électrons n . Par conséquent, en simplifiant l'expression de $F(n)$ dans le premier cas par $F(n) \cong (n - 5c)$, et dans le second par $F(n) \cong (n - c)$, on peut affirmer que $F(n)$ est une quantité positive.

Ainsi, nous obtenons dans les deux cas une expression de w similaire à celle déjà obtenue pour le dopage à l'aluminium :

$$\boxed{w = \frac{C^2(n)}{4.F^2(n)} \left[1 + \sqrt{1 + \frac{4.F(n).B(n)}{C^2(n)}} \right]^2}$$

2.2.2.3 Variation de la concentration des défauts en fonction de la concentration en dopant

On fixe maintenant pO_2 et pH_2O et, pour un domaine de n donné, on étudie la variation de concentration des différents défauts en fonction de la concentration c en dopant :

$$h = K_0.n^{-1}$$

$$(V_O) = K_A.pO_2^{-1/2} = K_A.w^{-1} \quad \text{en posant : } w = pO_2^{1/2}$$

$$(V_{O^{\circ}}) = K_1.K_A.n^{-1}.w^{-1}$$

$$(V_{O^{\circ\circ}}) = K_2.n^{-1}.(V_{O^{\circ}}) = K_1.K_2.K_A.n^{-2}.w^{-1}$$

$$(OH_{O^{\circ}}) = [K_3.(V_{O^{\circ\circ}}).pH_2O]^{1/2} = [K_1.K_2.K_3.K_A.pH_2O]^{1/2} n^{-1}.w^{-1/2}$$

$$\alpha = \frac{1}{1 + K_6.(V_{O^{\circ\circ}})^2} = [1 + K_6.(K_1.K_2.K_A.n^{-2}.w^{-1})^2]^{-1}$$

$$(Nb_{Sn^{\circ}}) = \alpha.c = [K_6.(K_1.K_2.K_A.n^{-2}.w^{-1})^2 + 1]^{-1} c = [K_6.(K_1.K_2.K_A)^2.n^{-4}.w^{-2} + 1]^{-1} c$$

$$(Nb_i^{5^{\circ}}) = (1-\alpha) c = \{1 - [K_6.(K_1.K_2.K_A)^2.n^{-4}.w^{-2} + 1]^{-1}\} c$$

2.2.2.4 Variation de la concentration des défauts en fonction de la pression de vapeur d'eau

$$C(n) = (K_1.K_2.K_3.K_A)^{1/2}.n^{-1}.pH_2O^{1/2}$$

La neutralité électrique : $n = B(n).w^{-1} + C(n).w^{-1/2} + h + (5 - 4.\alpha).c$

permet d'écrire :

$$C(n) = [n - B(n).w^{-1} - h - (5 - 4.\alpha).c].w^{1/2}$$

En égalant les expressions de C(n), on obtient :

$$pH_2O^{1/2} = n.[n - B(n).w^{-1} - h - (5 - 4.\alpha).c].w^{1/2}.(K_1.K_2.K_3.K_A)^{-1/2}$$

$$\text{et } pH_2O = \frac{n^2.w.[n - B(n).w^{-1} - h - (5 - 4.\alpha).c]^2}{(K_1.K_2.K_3.K_A)} = \frac{n^2.w.I^2(n, w)}{(K_1.K_2.K_3.K_A)}$$

avec $I(n) = n - B(n).w^{-1} - h - (5 - 4.\alpha).c$

Cas particuliers : $\alpha = 0$ ou $\alpha = 1$:

Cas 1 : ($\alpha \cong 0$)

$$I(n, w) = n - 5.c - D(n) - B(n).w^{-1}$$

Cas 2 : ($\alpha \cong 1$)

$$I(n, w) = n - c - D(n) - B(n).w^{-1}$$

2.3 Mise en œuvre de la modélisation : résultats

Afin de ne pas surcharger les graphiques qui vont suivre, nous avons choisi d'uniformiser les représentations des courbes conformément Tableau V.1.









							
$n = (e')$	V_O°	$V_O^{\circ\circ}$	OH_O°	Al_{Sn}' ou Nb_{Sn}°	$Al_i^{\circ\circ\circ}$ ou $Nb_i^{5^\circ}$	$h = (h^\circ)$	α

Tableau V.1. Légende adoptée pour la représentation graphique des concentrations des défauts.

La concentration h en trous n'est pas systématiquement reportée dans les figures, car elle est de moindre importance par rapport aux autres concentrations (SnO_2 : semi-conducteur de type N).

2.3.1 Conditions de travail

Les équilibres qui interviennent dans le modèle sont rappelés ci-dessous, avec leur constante d'équilibre calculée ou choisie arbitrairement. La température est fixée à $T = 975$ K.

$$0 = e' + h^\circ \quad : K_0 \approx \exp\left(-\frac{\Delta H_0}{RT}\right) = 1,8 \cdot 10^{-19} ; \Delta H_0 = 3,6 \text{ eV [ROB79]} (350 \text{ kJ.mol}^{-1})$$

$$V_O = V_O^\circ + e' \quad : K_1 \approx \exp\left(-\frac{\Delta H_1}{RT}\right) = 0,7 ; \Delta H_1 = 0,03 \text{ eV [SAM73]} (2,9 \text{ kJ.mol}^{-1})$$

$$V_O^\circ = V_O^{\circ\circ} + e' \quad : K_2 \approx \exp\left(-\frac{\Delta H_2}{RT}\right) = 0,17 ; \Delta H_2 = 0,15 \text{ eV [SAM73]} (14,5 \text{ kJ.mol}^{-1})$$

$$H_2O + V_O^{\circ\circ} + O_O = 2 OH_O^\circ \quad : K_3 \approx \exp\left(-\frac{\Delta H_3}{RT}\right) = 3,6 \cdot 10^{-3} ; \Delta H_3 = 0,47 \text{ eV (45,5 kJ.mol}^{-1} \text{ [DUT96])}$$

$$O_O = V_O^{\circ\circ} + 2e' + \frac{1}{2} O_2 \quad (\Delta H_4 = 1,1 \text{ eV [GOP89])}$$

$$O_O = V_O + \frac{1}{2} O_2 \quad : K_A \approx \exp\left(-\frac{\Delta H_A}{RT}\right) = 2,6 \cdot 10^{-7} ; \Delta H_A = 1,28 \text{ eV (1,1+0,03+0,15 eV)} (123 \text{ kJ.mol}^{-1})$$

$$Al_{Sn}' + V_i^x + 2 V_O^{\circ\circ} = Al_i^{\circ\circ\circ} \quad : K_5 \approx \exp\left(-\frac{\Delta H_5}{RT}\right) = ? ; \Delta H_5 \text{ non connu}$$

Toutes ces constantes, ainsi que les paramètres du modèle (pressions partielles de gaz p_{O_2} , p_{H_2O} et concentration c en dopant) sont reportés dans le Tableau V.2. Notons ici qu'il est intéressant de paramétrer ces valeurs afin d'estimer leurs influences respectives sur les résultats du modèle. Cela a été réalisé pour la constante K_3 régissant l'équilibre entre $V_O^{\circ\circ}$ et les OH. Ceci fait l'objet de l'annexe IV.

Dopage	Etude	pO ₂ (atm)	pH ₂ O (atm)	c (u.a.)	K ₀	K ₁	K ₂	K ₃	K _A	K _{5/6}
non - dopé	[] = f(pO ₂)		10 ⁻⁶	X	1,8.10 ⁻¹⁹	0,7	0,17	3,6.10 ⁻³	2,6.10 ⁻⁷	X
	[] = f(pH ₂ O)	10 ⁻⁶								
Aluminium	[] = f([Al])	0,2	10 ⁻⁶		1,8.10 ⁻¹⁹	0,7	0,17	3,6.10 ⁻³	2,6.10 ⁻⁷	5.10 ⁻²
	[] = f(pO ₂) α = 1 ou 0		10 ⁻⁶	10 ⁻²						
	[] = f(pH ₂ O)	10 ⁻⁶		10 ⁻²						
Niobium	[] = f([Nb])	0,2	10 ⁻⁶		1,8.10 ⁻¹⁹	0,7	0,17	3,6.10 ⁻³	2,6.10 ⁻⁷	5.10 ¹⁰
	[] = f(pO ₂) α = 1 ou 0		10 ⁻⁶	10 ⁻²						
	[] = f(pH ₂ O)	0,2		10 ⁻²						

Tableau V.2. Récapitulatif des valeurs des constantes et des paramètres choisis pour effectuer les calculs du modèle, selon les dopages et les variables étudiés.

Les valeurs de ce tableau sont introduites dans les équations développées dans le paragraphe précédent et permettent de déterminer l'évolution de la concentration des défauts en fonction de la pression de gaz ou de la concentration en dopant.

Les courbes présentées ci-après permettent de juger de la nature des défauts prédominants et des variations de la concentration des différentes espèces en fonction de pO₂, pH₂O ou de la concentration c en dopant. On porte également les courbes dérivées afin d'estimer l'évolution de la pente :

$$d(\log \text{concentration en défauts}) / d(\log \text{variable}) \quad \text{où la variable représente : pO}_2, \text{ pH}_2\text{O ou c.}$$

Dans la mesure où l'on considère la conductance G comme étant proportionnelle à la concentration en électrons libres n, les pentes $d(\log n) / d(\log \text{variable})$ nous renseignent sur les lois de variation de la conductance G de l'oxyde. Il est à noter que ceci reste valable si G est une combinaison linéaire des concentrations de plusieurs défauts.

A titre indicatif, on reporte sur chaque figure les cas de BROUWER mis en jeu dans le domaine de variation de la quantité portée en abscisse.

2.3.2 Echantillon non dopé

2.3.2.1 Variation de la concentration des défauts en fonction de la pression d'oxygène

Les courbes donnant l'évolution de la concentration des différents défauts en fonction de la pression partielle d'oxygène et leurs dérivées sont données respectivement à la Figure V.1 et à la Figure V.2.

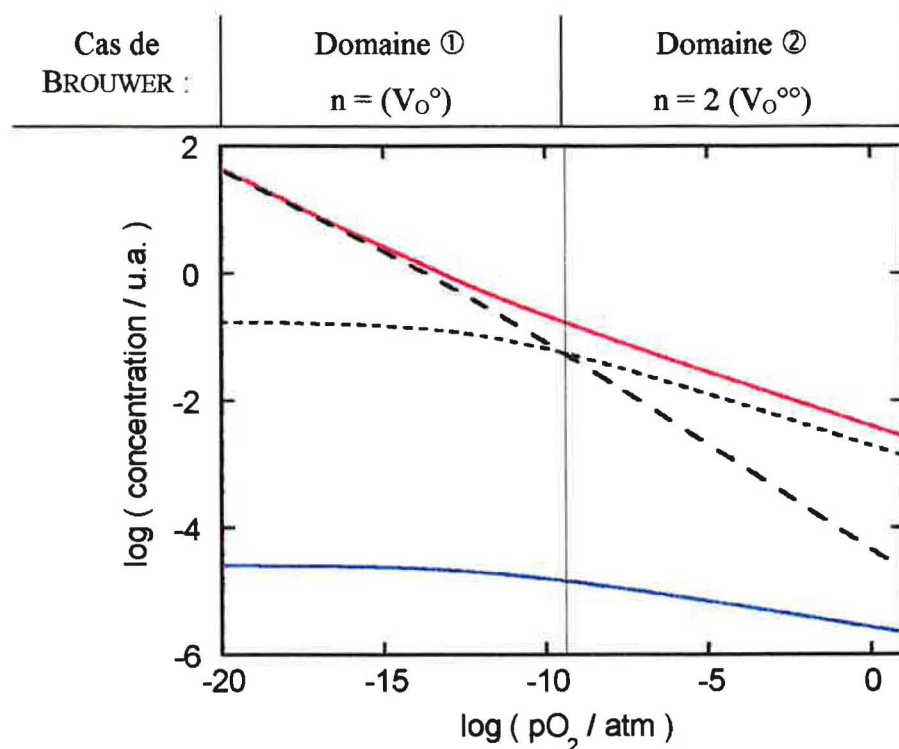


Figure V.1. Concentrations de défauts en fonction de la pression partielle d'oxygène - échantillon non dopé.

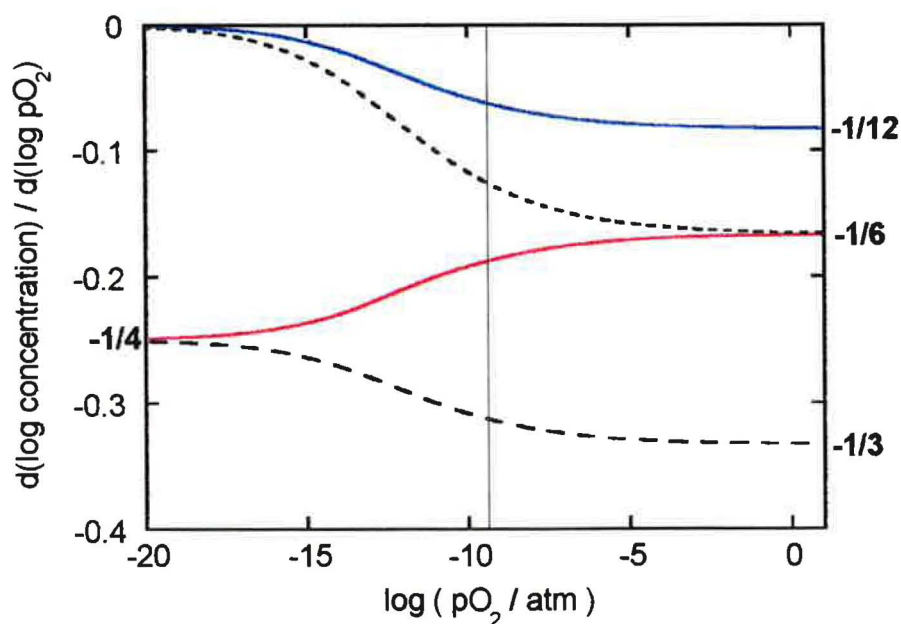


Figure V.2. Pente $A' = d(\log \text{concentration})/d(\log pO_2)$ en fonction de la pression partielle d'oxygène - échantillon non dopé.

Nous pouvons distinguer plusieurs domaines de pression d'oxygène correspondant chacun à un cas de BROUWER. Pour les plus faibles valeurs de pO_2 , l'équilibre entre la phase gazeuse déficitaire en oxygène et le solide tend à favoriser la création de lacunes anioniques dans le réseau. Les défauts chargés prédominants sont alors e' et V_O° (domaine ①). Ceux-ci suivent une loi de pression en $pO_2^{-1/4}$. Les concentrations en $V_O^{\circ\circ}$ et OH_O° ne varient pas avec la pression. Si l'on continue à augmenter pO_2 , les lacunes d'oxygène doublement ionisées deviennent prédominantes devant les lacunes simplement ionisées. La concentration en électrons libres est ainsi contrôlée par $V_O^{\circ\circ}$ (domaine ②). Ces deux défauts suivent une loi de pression en $pO_2^{-1/6}$. Les lacunes d'oxygène simplement ionisées varient en $pO_2^{-1/3}$ et les groupements hydroxyles en $pO_2^{-1/12}$.

2.3.2.2 Variation de la concentration des défauts en fonction de la pression de vapeur d'eau

Les courbes donnant l'évolution de la concentration des différents défauts en fonction de la pression partielle de vapeur d'eau et leurs dérivées sont données respectivement à la Figure V.3 et à la Figure V.4.

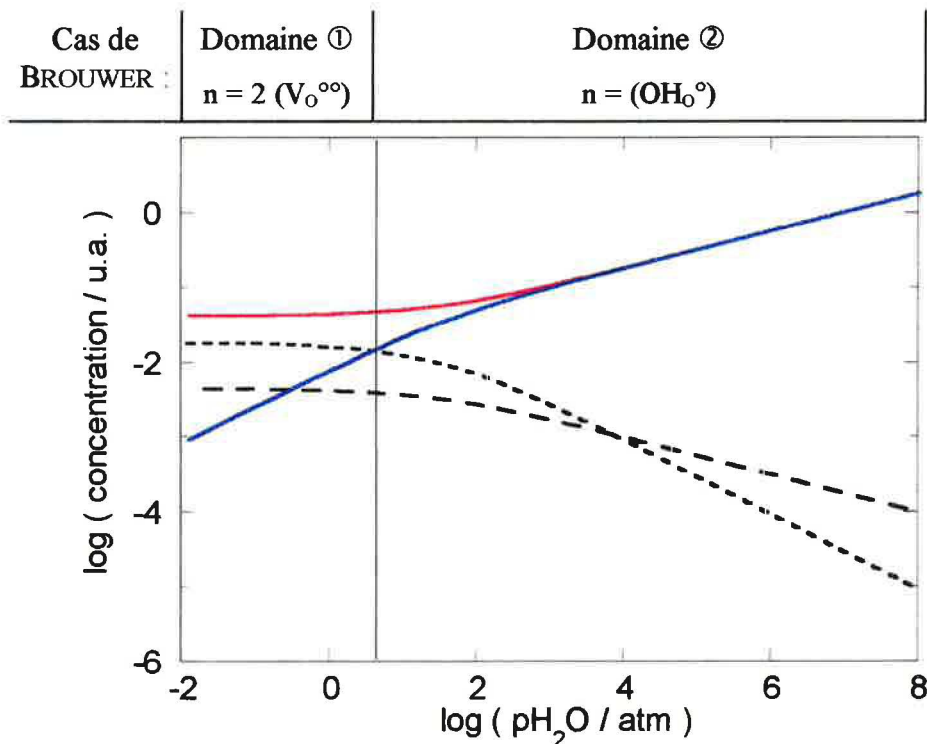


Figure V.3. Concentrations de défauts en fonction de la pression partielle de vapeur d'eau - échantillon non dopé.

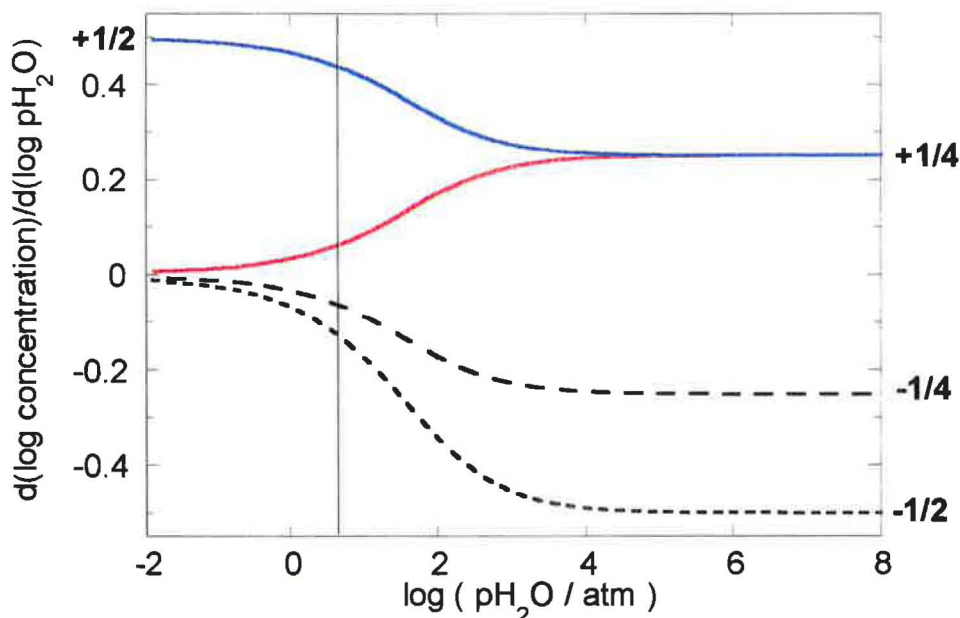


Figure V.4. Pente $B' = d(\log \text{concentration})/d(\log p_{\text{H}_2\text{O}})$ en fonction de la pression partielle de vapeur d'eau - échantillon non dopé.

Le domaine ① correspond au cas intrinsèque classique où les espèces prédominantes sont les lacunes d'oxygène doublement ionisées et les électrons. Dans le domaine ②, les groupements hydroxyles prennent l'avantage sur ces lacunes et imposent une variation de n en $p_{\text{H}_2\text{O}}^{1/4}$.

2.3.3 Dopage à l'aluminium

Nous cherchons à estimer les variations de concentrations de défauts en fonction d'une part de l'ajout de dopant dans la matrice de dioxyde d'étain et, d'autre part, de la pression partielle d'oxygène.

2.3.3.1 Variation de la concentration des défauts en fonction de la concentration en aluminium

On trace l'évolution des concentrations des différents défauts en fonction de la concentration c en aluminium incorporé dans le dioxyde d'étain sous forme Al_{Sn}' et/ou $\text{Al}_i^{\circ\circ}$ (Figure V.5). La Figure V.6 représente les valeurs de $d(\log \text{concentration})/d(\log c)$ en fonction de la concentration c en aluminium.

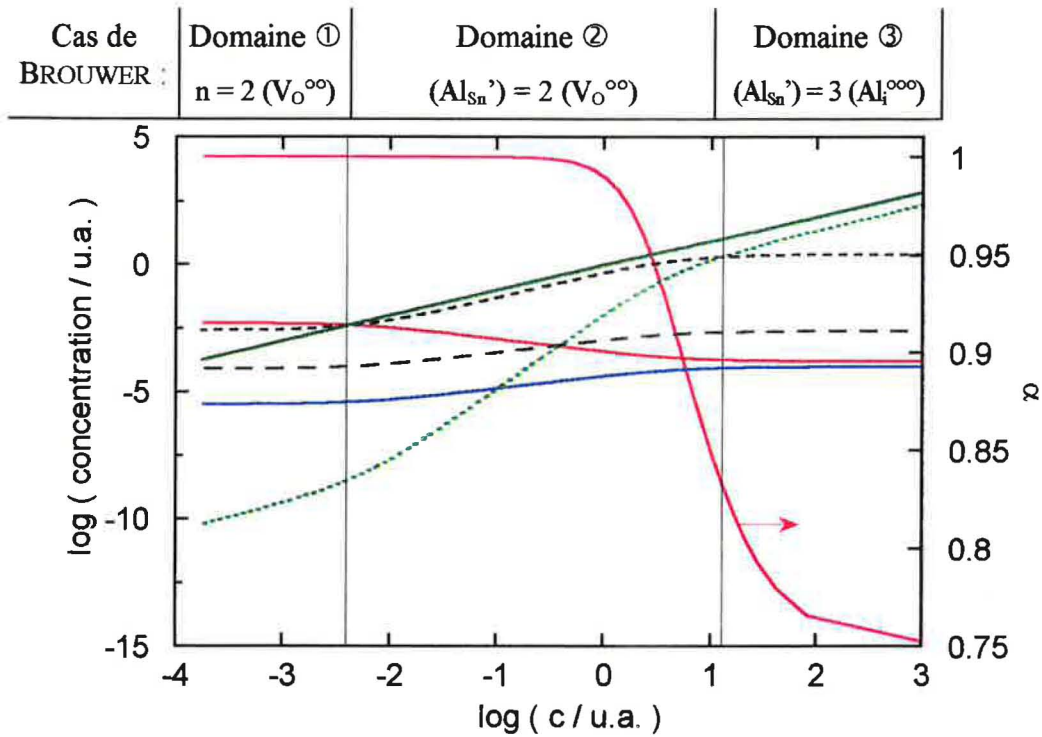


Figure V.5. Evolution de la concentration des défauts en fonction de la concentration en aluminium c.

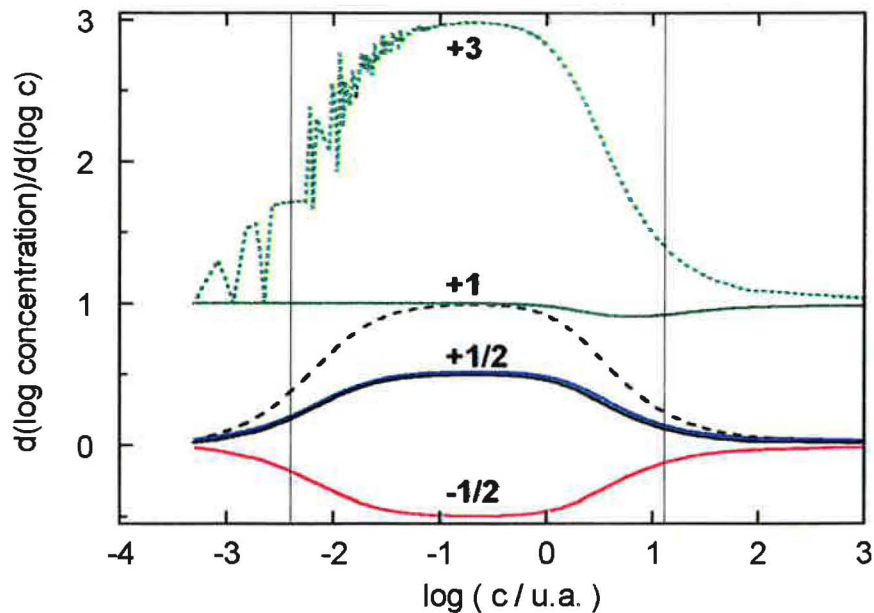


Figure V.6. Pente $d(\log \text{ concentration})/d(\log c)$ en fonction de la concentration en aluminium c.

Nous pouvons distinguer trois domaines de concentrations qui correspondent chacun à un cas de BROUWER.

- **Domaine ① : régime intrinsèque**

Pour les faibles valeurs de c , les défauts prédominants sont e' et $V_{O^{\circ\circ}}$. Le dopage n'a pas encore d'effet visible sur les défauts intrinsèques de SnO_2 . Les variations des défauts intrinsèques sont imperceptibles.

- **Domaine ② : contrôle par le dopage**

Pour les valeurs de c intermédiaires, les défauts prédominants sont Al_{Sn}' et $V_{O^{\circ\circ}}$. Les concentrations en défauts chargés varient avec l'ajout d'aluminium. Une augmentation de c se traduit par une augmentation de $(V_{O^{\circ}}$), $(V_{O^{\circ\circ}})$, $(\text{OH}_{O^{\circ}})$ et h , et conjointement par une diminution de n . Les lacunes d'oxygène doublement ionisées sont les défauts intrinsèques pour lesquels la variation en fonction de c est la plus importante (pente +1). Les lacunes d'oxygène simplement ionisées se comportent de la même manière que les groupements hydroxyles en fonction de c , avec une pente de +1/2. Les défauts intrinsèques de SnO_2 sont contrôlés par le dopant.

- **Domaine ③ : saturation**

Pour les fortes valeurs de c , Al_{Sn}' et $\text{Al}_i^{\circ\circ\circ}$ prédominent. L'ajout de dopant n'induit alors plus de variations des défauts intrinsèques chargés du dioxyde d'étain. Le contrôle des défauts par le dopant est inefficace. On peut penser que la limite de solubilité de l'aluminium dans la matrice de dioxyde d'étain a été dépassée.

2.3.3.2 *Variation de la concentration des défauts en fonction de la pression d'oxygène*

- **Cas $(\text{Al}_{\text{Sn}}') \gg (\text{Al}_i^{\circ\circ\circ})$; $\alpha = 1$**

Les courbes donnant l'évolution de la concentration des différents défauts en fonction de la pression partielle d'oxygène et leurs dérivées sont données respectivement à la Figure V.7 et à la Figure V.8, dans le cas où l'aluminium est présent dans la matrice de SnO_2 principalement en position substitutionnelle (cas $\alpha = 1$).

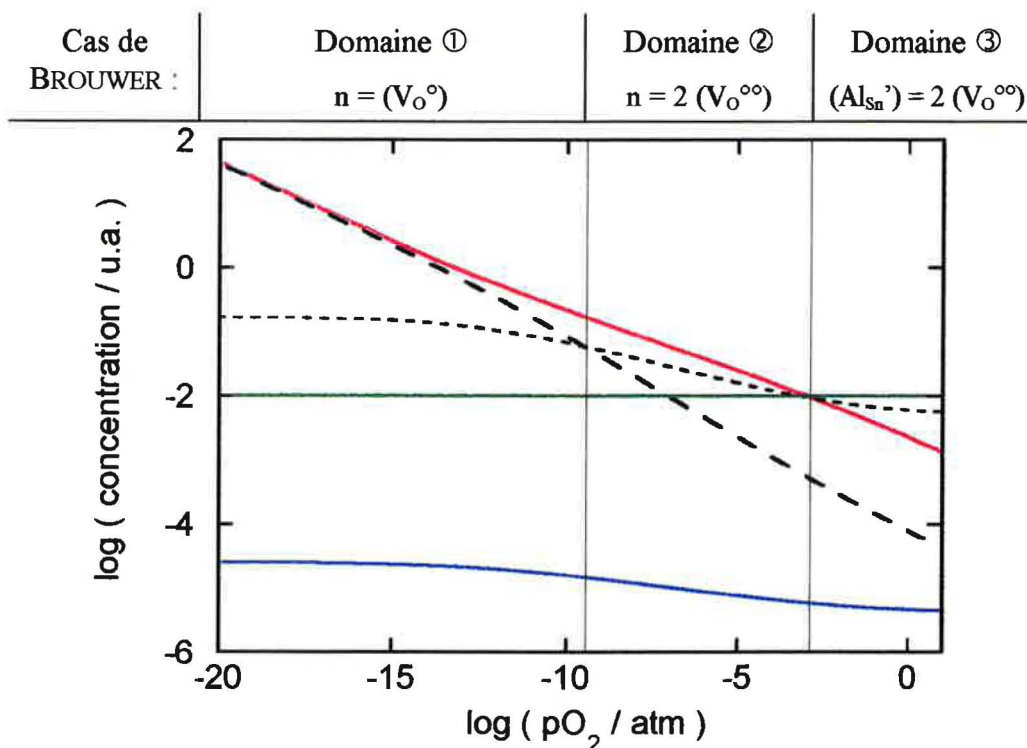


Figure V.7. Evolution des concentrations des défauts en fonction de la pression partielle d'oxygène (cas $\alpha = 1$) - dopage à l'aluminium.

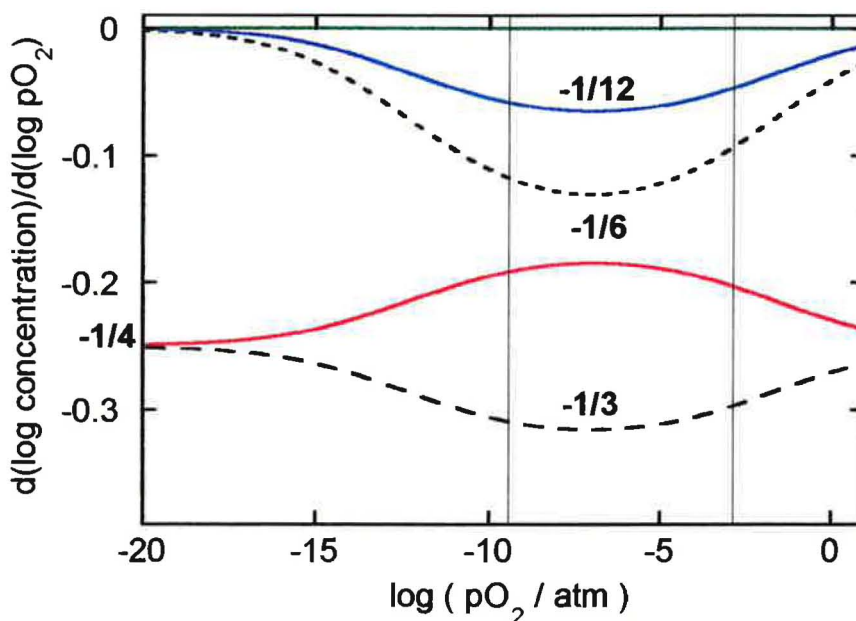


Figure V.8. Pente $A' = d(\log \text{concentration})/d(\log pO_2)$ en fonction de la pression partielle d'oxygène (cas $\alpha = 1$) - dopage à l'aluminium.

Trois domaines de pression sont mis en évidence lorsque l'aluminium substitutionnel est favorisé. Le cas où la concentration n en électrons est supérieure à la concentration c en dopant correspond aux cas intrinsèques dominés par les lacunes d'oxygène simplement ionisées (domaine ①) et doublement ionisées (domaine ②). Lorsque la valeur de la concentration n en électrons devient inférieure à la valeur

de la concentration en aluminium, la concentration en lacunes d'oxygène doublement ionisées est imposée par le dopant ; le régime est extrinsèque (domaine ③).

On remarque que dans le domaine ②, les valeurs de pente indiquées sur le graphique ne sont pas atteintes ; ce sont des valeurs limites. Ceci vient de la faible étendue du domaine de pression.

- Cas (Al_i^{ooo}) \gg (Al_{sn}') ; $\alpha = 0$

Dans le cas opposé ou l'aluminium est en position interstitielle (cas $\alpha = 0$), on donne la concentration des différents défauts en fonction de la pression partielle d'oxygène à la Figure V.9 et leurs dérivées à la Figure V.10.

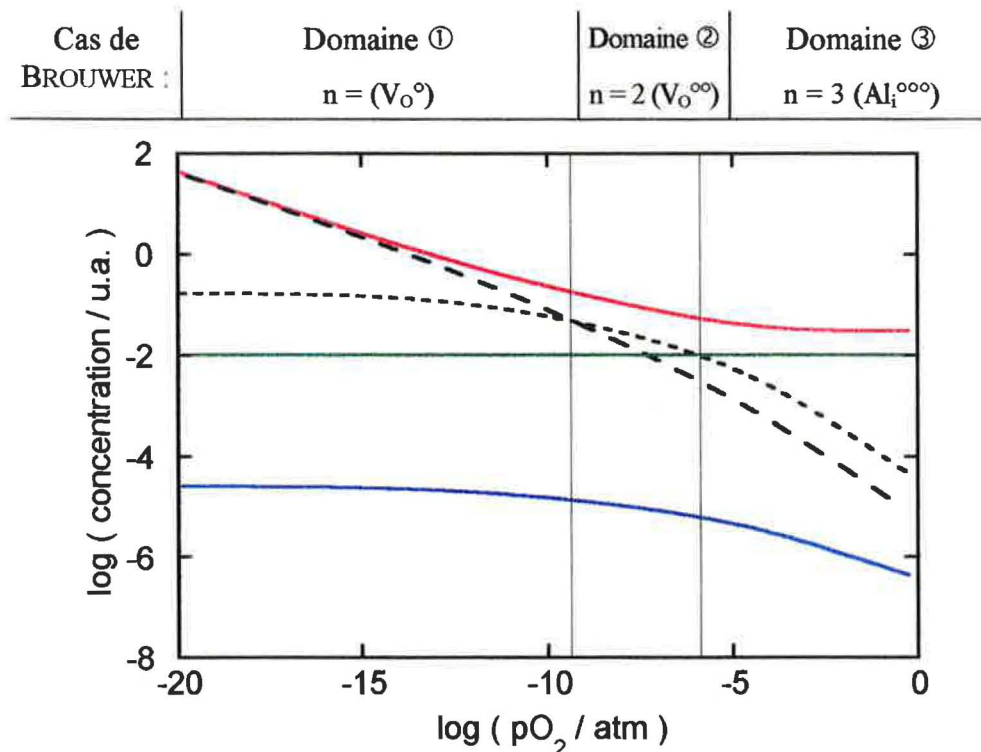


Figure V.9. Evolution des concentrations des défauts en fonction de la pression partielle d'oxygène (cas $\alpha = 0$) - dopage à l'aluminium.

Les deux premiers domaines de pressions (régime intrinsèque) sont identiques au cas précédent ($\alpha = 1$). Au delà de la pression pour laquelle la concentration en aluminium devient supérieure à la concentration des lacunes, la concentration n en électrons est imposée par le dopant (domaine ③). Par ailleurs, la concentration n en électrons reste majoritaire sur tout le domaine de pression d'oxygène (des domaines ① à ③).

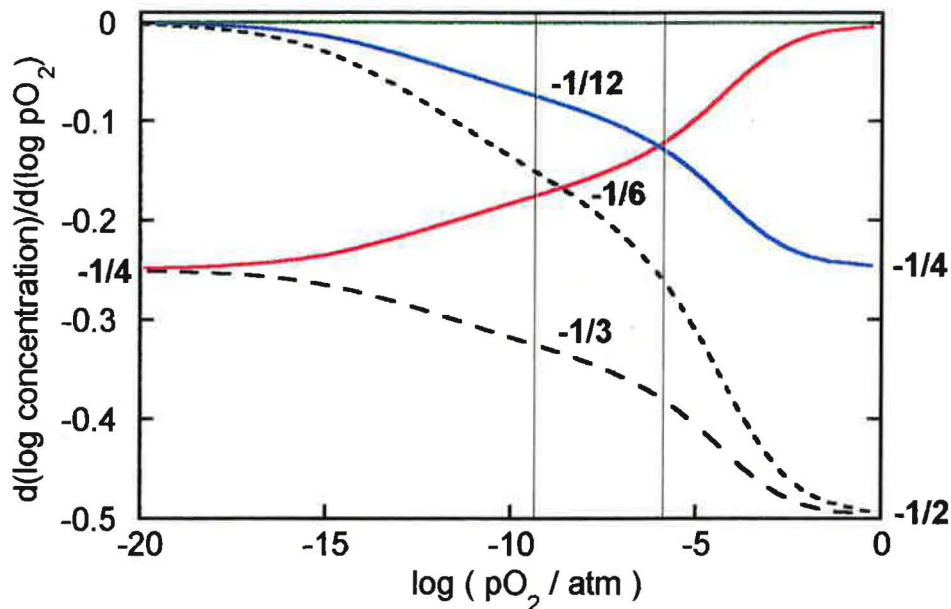


Figure V.10. Pente $A' = d(\log \text{concentration})/d(\log pO_2)$ en fonction de la pression partielle d'oxygène (cas $\alpha = 0$)- dopage à l'aluminium.

2.3.3.3 Variation de la concentration des défauts en fonction de la pression de vapeur d'eau

Les concentrations des défauts sont cette fois portés en fonction de la pression partielle de vapeur d'eau, dans le cas de l'aluminium substitutionnel (Figure V.11), et les courbes dérivées à la Figure V.12.

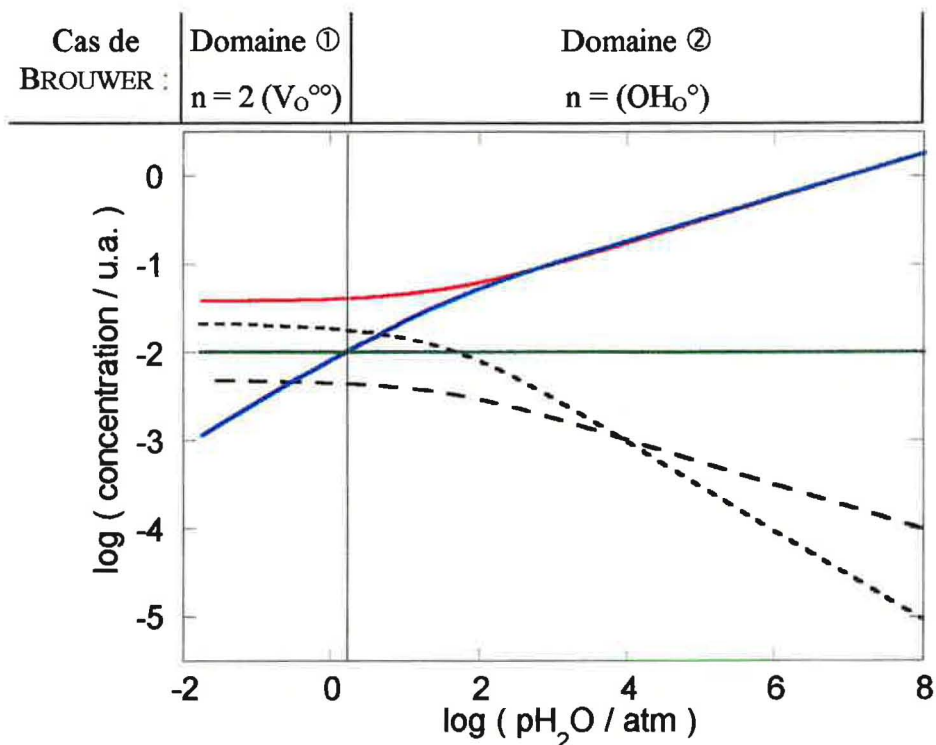


Figure V.11. Evolution des concentrations des défauts en fonction de la pression de vapeur d'eau (cas $\alpha = 1$) - dopage à l'aluminium.

Deux domaines de pression de vapeur d'eau sont mis en évidence. Lorsque celle-ci est faible, on retrouve le cas intrinsèque $n = 2$ ($V_O^{\circ\circ}$) (domaine ①). Puis la pression de vapeur d'eau augmentant, les groupements hydroxyles sont favorisés et leur concentration égale celle des électrons (domaine ②). Ces deux concentrations suivent alors une variation en $p_{H_2O}^{1/4}$.

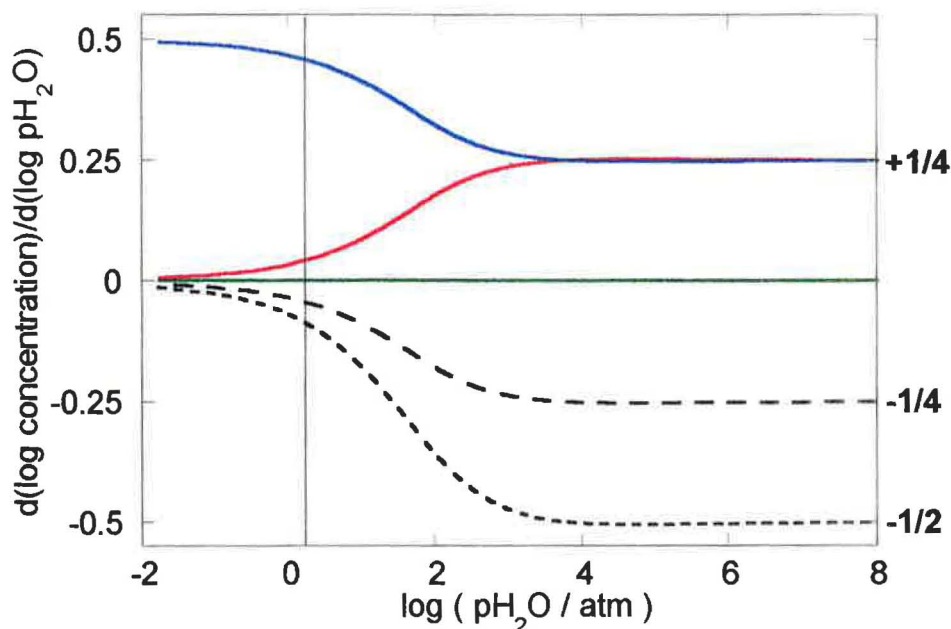


Figure V.12. Pente $B' = d(\log \text{concentration})/d(\log p_{H_2O})$ en fonction de la pression partielle de vapeur d'eau (cas $\alpha = 1$) - dopage à l'aluminium.

Si nous avons choisi une concentration en aluminium plus importante, nous aurions remplacé le domaine ① par le domaine extrinsèque $(Al_{Sn'}) = 2$ ($V_O^{\circ\circ}$). Les variations des concentrations en défauts auraient été en tout point identiques au cas intrinsèque.

2.3.4 Dopage au niobium

Envisageons maintenant le cas d'un dopage pentavalent tel que celui du niobium.

2.3.4.1 Variation de la concentration des défauts en fonction de la concentration en niobium

Nous portons à la Figure V.13 la concentration des défauts dans le dioxyde d'étain en fonction de la concentration de niobium introduit (en position substitutionnelle ou interstitielle). Les courbes dérivées traduisant les variations de concentration sont représentées à la Figure V.14.

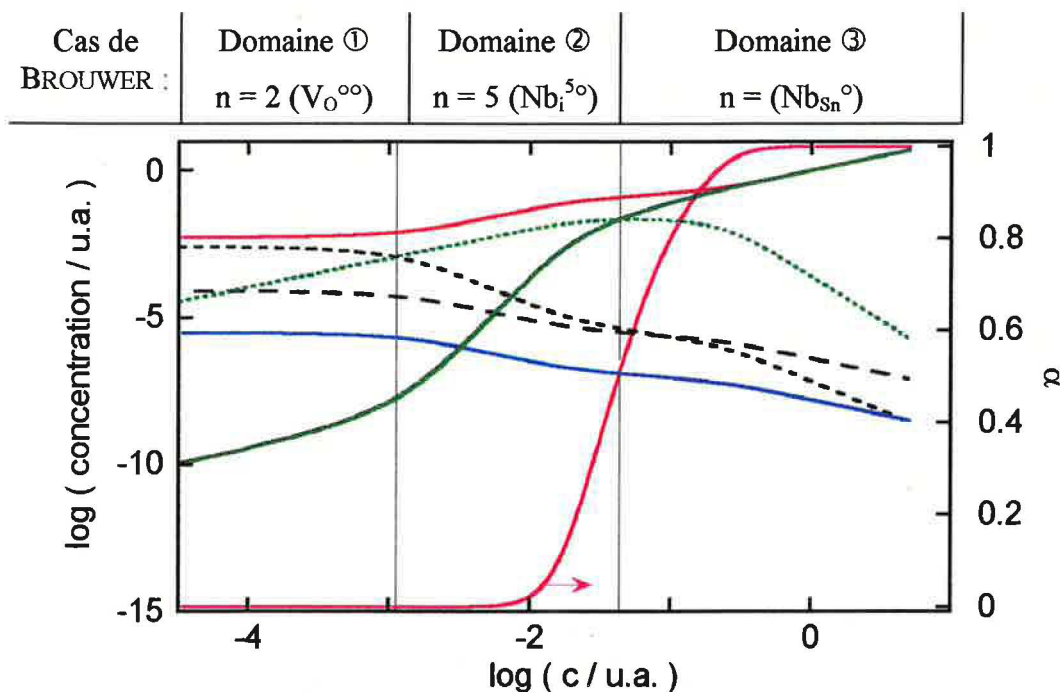


Figure V.13. Evolution de la concentration des défauts en fonction de la concentration en niobium.

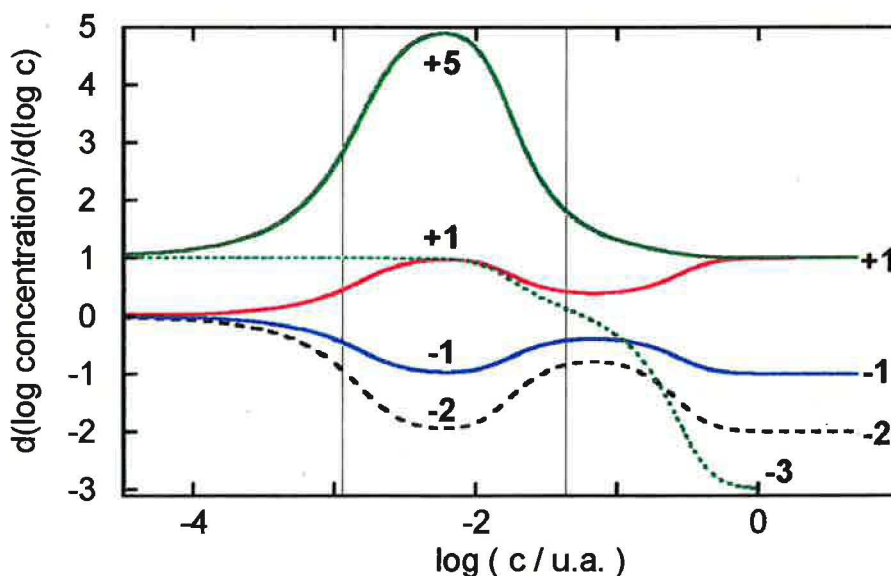


Figure V.14. Pente $d(\log \text{ concentration})/d(\log c)$ en fonction de la concentration en niobium c .

De la même manière que pour l'aluminium, le dopage de SnO_2 par le niobium fait apparaître trois domaines de BROUWER. Le domaine intrinsèque ① est marqué par l'inefficacité du dopant à contrôler les défauts natifs de l'oxyde. Le niobium interstitiel impose ensuite la variation de la concentration n en électrons en fonction de c (pente +1 dans le domaine ②). Et, enfin, le niobium substitutionnel devient prédominant dans le domaine ③. C'est lui qui contrôle n pour les fortes concentrations, et varie en c^1 .

2.3.4.2 Variation de la concentration des défauts en fonction de la pression partielle d'oxygène

- Cas $(\text{Nb}_{\text{Sn}}^{\circ}) \gg (\text{Nb}_i^{5\circ})$; $\alpha = 1$

Les Figure V.15 et Figure V.16 indiquent l'évolution de la concentration des défauts dans le dioxyde d'étain dopé au niobium en fonction de la pression partielle d'oxygène, ainsi que leur dérivée (dans le cas où la position substitutionnelle de l'impureté est prédominante ; cas $\alpha = 1$).

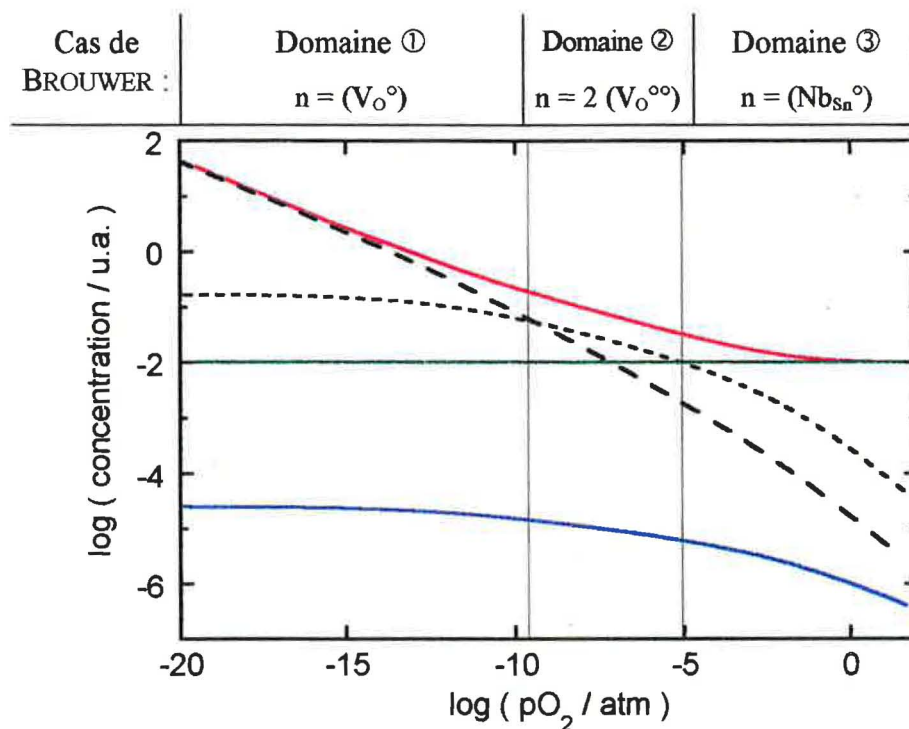


Figure V.15. Evolution des concentrations des défauts en fonction de la pression partielle d'oxygène (cas $\alpha = 1$) - dopage au niobium.

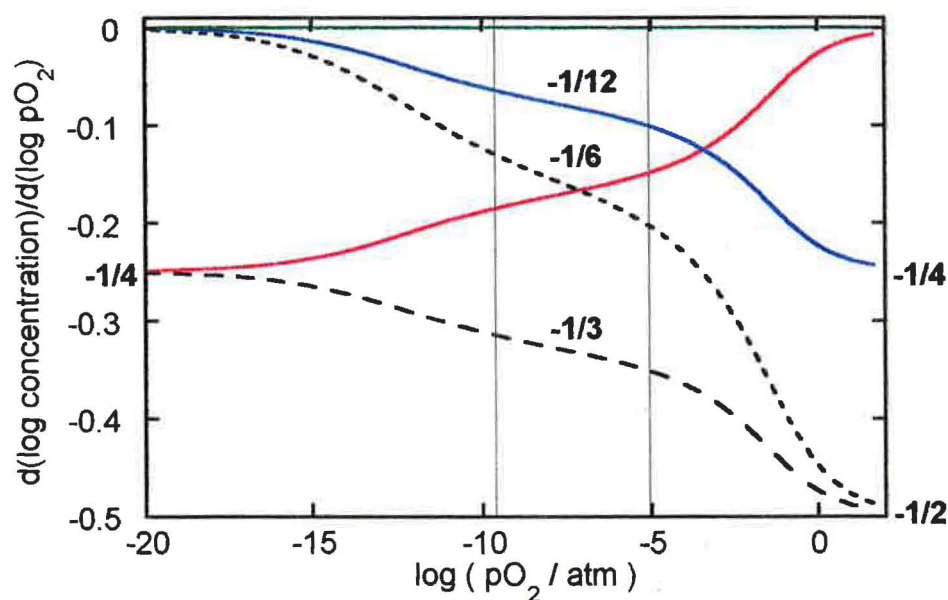


Figure V.16. Pente $A' = d(\log \text{concentration})/d(\log p\text{O}_2)$ en fonction de la pression partielle d'oxygène (cas $\alpha = 1$) - dopage au niobium.

- Cas $(\text{Nb}_i^{5+}) \gg (\text{Nb}_{\text{sa}}^{\circ}) ; \alpha = 0$

On représente cette fois l'évolution des concentrations de défauts et leurs variations en fonction de $p\text{O}_2$ lorsque le niobium est en position interstitielle (Figure V.17 et Figure V.18).

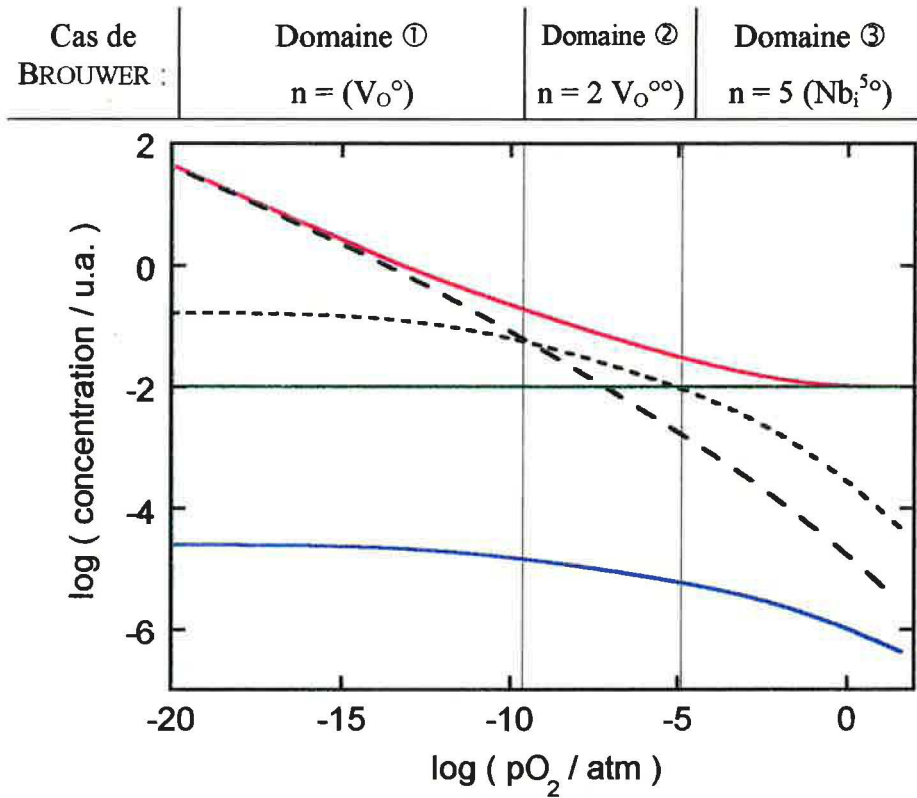


Figure V.17. Evolution des concentrations des défauts en fonction de la pression partielle d'oxygène (cas $\alpha = 0$) - dopage au niobium.

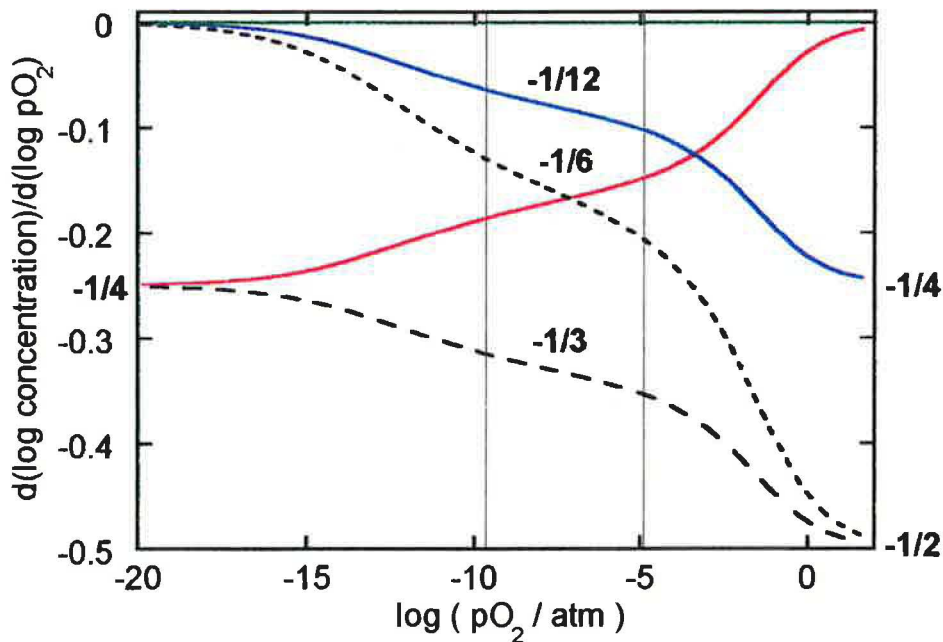


Figure V.18. Pente $A' = d(\log \text{concentration})/d(\log p\text{O}_2)$ en fonction de la pression partielle d'oxygène (cas $\alpha = 0$) - dopage au niobium.

Les deux cas $\alpha = 1$ ou $\alpha = 0$ (Figure V.16 et Figure V.18) font apparaître les mêmes variations des concentrations de défauts en fonction de la pression d'oxygène. Pour les faibles valeurs de pO_2 , les cas intrinsèques $n = (V_O^\circ)$ (domaine ①) et $n = 2 (V_O^{\circ\circ})$ (domaine ②) indiquent respectivement une variation de n en $pO_2^{-1/4}$ et $pO_2^{-1/6}$. Ensuite, le dopant devient prédominant (Nb_{Sn}° pour $\alpha = 1$ ou $Nb_i^{5\circ}$ pour $\alpha = 0$) et impose la valeur de la concentration n en électrons à une constante. De ce fait, celle-ci est indépendante de pO_2 dans le domaine ③.

2.3.4.3 Variation de la concentration des défauts en fonction de la pression de vapeur d'eau

Cette variation est donnée sans tenir compte cette fois de la position de l'impureté dans la matrice de SnO_2 à la Figure V.19. Les courbes dérivées sont représentées à la Figure V.20.

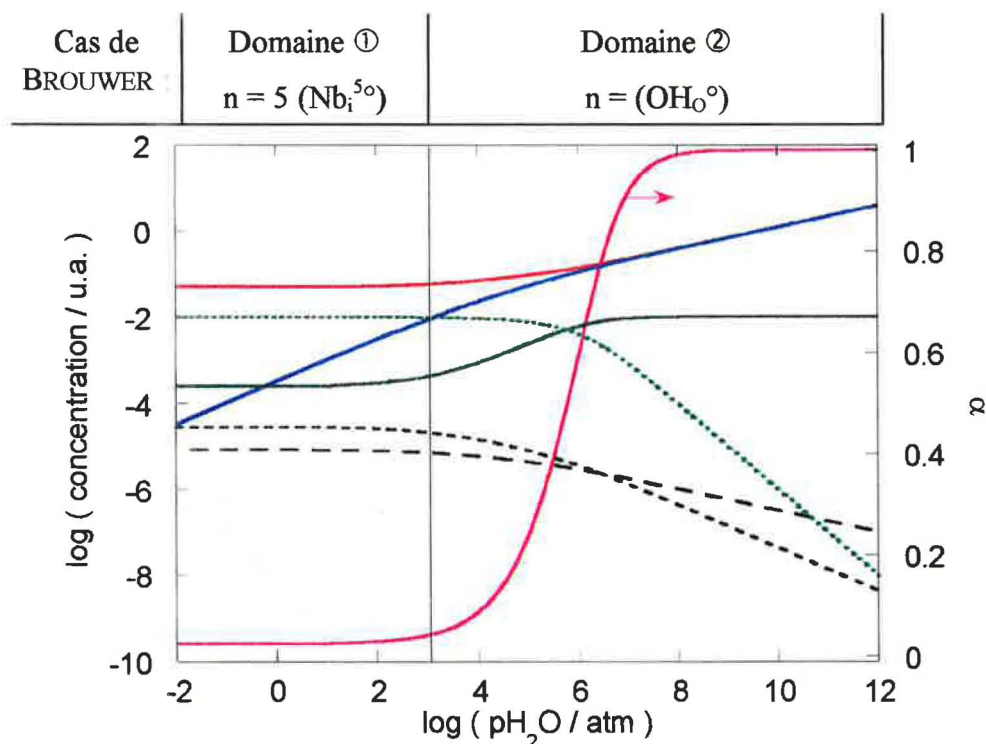


Figure V.19. Evolution des concentrations des défauts en fonction de la pression de vapeur d'eau - dopage au niobium.

La variation de la concentration des défauts en fonction de la pression de vapeur d'eau fait apparaître deux domaines extrinsèques. Le domaine ① est dominé par le niobium et les électrons dont la concentration ne varie pas avec pH_2O . La concentration en groupements hydroxyles varie en $pH_2O^{1/2}$. Lorsque celle-ci devient supérieure à celle du niobium, elle impose sa variation en $pH_2O^{1/4}$ à la concentration n en électrons (domaine ②).

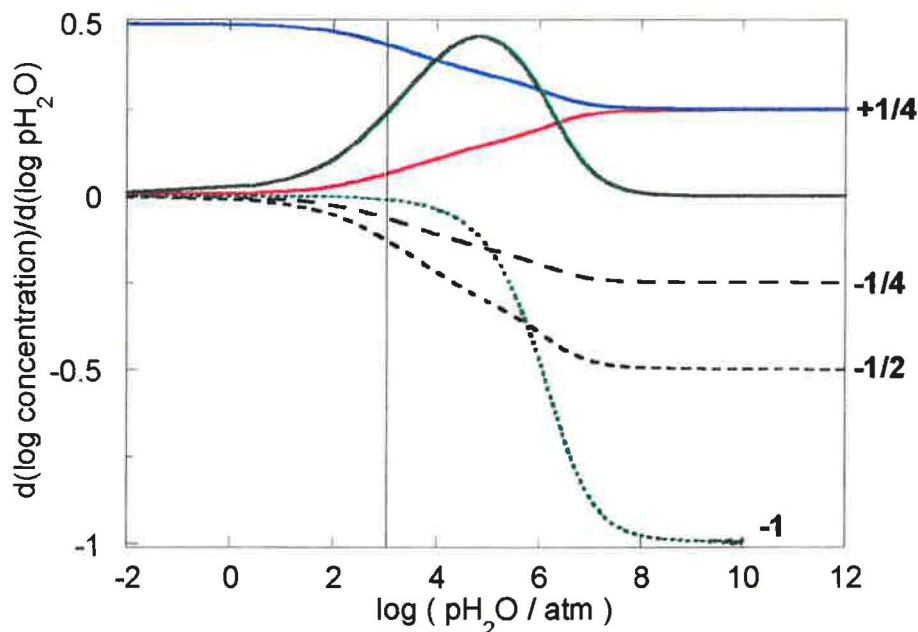


Figure V.20. Pente $B' = d(\log \text{concentration})/d(\log \text{pH}_2\text{O})$ en fonction de la pression partielle de vapeur d'eau - dopage au niobium.

2.4 Approche traditionnelle de BROUWER

Lorsqu'on cherche à étudier le comportement de défauts chargés dans un solide en fonction de la phase gazeuse environnante, la démarche habituelle consiste à recenser les défauts éventuels, à établir les équilibres quasi-chimiques et la relation de neutralité électrique.

Dans l'approche traditionnelle de BROUWER, on considère comme prédominant un terme de chaque membre de l'équation de neutralité et on résout le système d'équations qui permet d'exprimer la concentration d'un défaut donné en fonction des paramètres expérimentaux (pression partielle de gaz, concentration en dopant).

2.4.1 Dopage à l'aluminium

Dans le cas d'un dopage avec un élément trivalent tel que l'aluminium, on considère sept défauts : deux de charge efficace négative (e' , Al_{Sn}'), et cinq de charge efficace positive ($\text{V}_{\text{O}}^\circ$, $\text{V}_{\text{O}}^{\circ\circ}$, $\text{OH}_{\text{O}}^\circ$, h° , $\text{Al}_i^{\circ\circ\circ}$). Ceci définit $2 \times 5 = 10$ cas possibles. Ensuite, on écrit les relations donnant la concentration de chaque espèce :

$$h = K_0 \cdot n^{-1}$$

$$(\text{V}_{\text{O}}) = K_A \cdot p\text{O}_2^{-1/2}$$

$$(\text{V}_{\text{O}}^\circ) = K_1 \cdot K_A \cdot n^{-1} \cdot p\text{O}_2^{-1/2}$$

$$(V_{O^{\circ\circ}}) = K_2 \cdot n^{-1} \cdot (V_{O^\circ}) = K_1 \cdot K_2 \cdot K_A \cdot n^{-2} \cdot pO_2^{-1/2}$$

$$(OH_{O^\circ}) = K_3^{1/2} \cdot (V_{O^{\circ\circ}})^{1/2} \cdot pH_2O^{1/2} = (K_1 \cdot K_2 \cdot K_3 \cdot K_A \cdot pH_2O)^{1/2} \cdot n^{-1} \cdot pO_2^{-1/4}$$

$$\alpha = [K_5 \cdot (V_{O^{\circ\circ}})^2 + 1]^{-1} = [K_5 \cdot (K_1 \cdot K_2 \cdot K_A \cdot n^{-2} \cdot w^{-1})^2 + 1]^{-1} = [K_5 \cdot (K_1 \cdot K_2 \cdot K_A)^2 \cdot n^{-4} \cdot pO_2^{-1/4} + 1]^{-1}$$

$$(Al_{Sn'}) = \alpha \cdot c = [K_5 \cdot (K_1 \cdot K_2 \cdot K_A)^2 \cdot n^{-4} \cdot pO_2^{-1/4} + 1]^{-1} c$$

$$(Al_i^{\circ\circ\circ}) = (1-\alpha) c = [1 - [K_5 \cdot (K_1 \cdot K_2 \cdot K_A)^2 \cdot n^{-4} \cdot pO_2^{-1/4} + 1]^{-1}] c$$

A partir de l'équation de neutralité électrique :

$$n + (Al_{Sn'}) = (V_{O^\circ}) + 2 (V_{O^{\circ\circ}}) + (OH_{O^\circ}) + 3 (Al_i^{\circ\circ\circ}) + h$$

nous définissons les 10 cas suivants :

$$n = (V_{O^\circ}) \quad ; \quad (Al_{Sn'}) = (V_{O^\circ})$$

$$n = 2 (V_{O^{\circ\circ}}) \quad ; \quad (Al_{Sn'}) = 2 (V_{O^{\circ\circ}})$$

$$n = (OH_{O^\circ}) \quad ; \quad (Al_{Sn'}) = (OH_{O^\circ})$$

$$n = 3 (Al_i^{\circ\circ\circ}) \quad ; \quad (Al_{Sn'}) = 3 (Al_i^{\circ\circ\circ})$$

$$n = h \quad ; \quad (Al_{Sn'}) = h$$

Parfois, le cas de BROUWER est divisé en deux « sous-cas », privilégiant un site du réseau pour le dopant plutôt qu'un autre (substitutionnel ou interstitiel). Cela revient à faire tendre la quantité α vers 0 ou 1. Souvent, l'expression exacte de α n'est pas accessible, car trop complexe. On préfère ainsi prendre ses valeurs extrêmes (0 ou 1). On donne alors l'expression - simplifiée - de la concentration en aluminium (Tableau V.3).

α	0	1
$[Al]$		
$(Al_{Sn'})$	$\frac{c}{K_5 \cdot (V_{O^{\circ\circ}})^2}$	c
$(Al_i^{\circ\circ\circ})$	c	$K_5 \cdot (V_{O^{\circ\circ}})^2 \cdot c$

Tableau V.3. Valeurs extrêmes de α et concentrations en aluminium correspondantes.

Pour chaque cas, on reporte dans le Tableau V.4 l'expression des concentrations des différents défauts mis en jeu, en fonction de la pression d'oxygène, de la pression de vapeur d'eau, ou encore de la concentration en dopant. Les cas portés dans les tableaux qui suivent n'ont pas tous de réalité physique. La mention « peu probable » traduit une incompatibilité entre les défauts prédominants et la valeur de la constante α . Ces cas, non représentatifs, ne sont donc pas à considérer. Ils apparaissent tout de même, par soucis d'unité du calcul. Enfin, les cases grisées soulignent les concentrations des défauts prédominants.

2.4.2 Dopage au niobium

Dans le cas du dopage au niobium (élément pentavalent), sept défauts sont pris en compte, mais cette fois, un seul est de charge efficace négative (e') et six de charge efficace positive (V_O° , $V_O^{\circ\circ}$, OH_O° , h° , Nb_{Sn}° , $Nb_i^{5\circ}$). Ceci définit alors 6 cas possibles. Les relations donnant la concentration de chaque espèce sont :

$$h = K_0 \cdot n^{-1}$$

$$(V_O) = K_A \cdot pO_2^{-1/2}$$

$$(V_O^\circ) = K_1 \cdot K_A \cdot n^{-1} \cdot pO_2^{-1/2}$$

$$(V_O^{\circ\circ}) = K_2 \cdot n^{-1} \cdot (V_O^\circ) = K_1 \cdot K_2 \cdot K_A \cdot n^{-2} \cdot pO_2^{-1/2}$$

$$(OH_O^\circ) = K_3^{1/2} \cdot (V_O^{\circ\circ})^{1/2} \cdot pH_2O^{1/2} = (K_1 \cdot K_2 \cdot K_3 \cdot K_A \cdot pH_2O)^{1/2} \cdot n^{-1} \cdot pO_2^{-1/4}$$

$$\alpha = [K_6 \cdot (V_O^{\circ\circ})^2 + 1]^{-1} = [K_6 \cdot (K_1 \cdot K_2 \cdot K_A \cdot n^{-2} \cdot w^{-1})^2 + 1]^{-1} = [K_6 \cdot (K_1 \cdot K_2 \cdot K_A)^2 \cdot n^{-4} \cdot pO_2^{-1/4} + 1]^{-1}$$

$$(Nb_{Sn}^\circ) = \alpha \cdot c = [K_6 \cdot (K_1 \cdot K_2 \cdot K_A)^2 \cdot n^{-4} \cdot pO_2^{-1} + 1]^{-1} c$$

$$(Nb_i^{5\circ}) = (1-\alpha) c = [1 - [K_6 \cdot (K_1 \cdot K_2 \cdot K_A)^2 \cdot n^{-4} \cdot pO_2^{-1} + 1]^{-1}] c$$

nous pouvons définir les 6 cas de BROUWER suivants :

$$n = (V_O^\circ) \quad ; \quad n = (Nb_{Sn}^\circ)$$

$$n = 2 (V_O^{\circ\circ}) \quad ; \quad n = (Nb_i^{5\circ})$$

$$n = (OH_O^\circ) \quad ; \quad n = h$$

correspondant à l'équation de neutralité électrique qui s'écrit :

$$n = (V_O^\circ) + 2 (V_O^{\circ\circ}) + (OH_O^\circ) + (Nb_{Sn}^\circ) + 5 (Nb_i^{5\circ}) + h$$

L'expression des concentrations des différents défauts est donnée pour chaque cas de BROUWER dans le Tableau V.5.

Cas de Brouwer	n	(V _O [°])	(V _O ^{oo})	(OH _O [°])
n = (V_O[°])	$(K_1.K_A)^{1/2} . pO_2^{-1/4}$	$(K_1.K_A)^{1/2} . pO_2^{-1/4}$	K_2	$(K_2.K_3)^{1/2} . pH_2O^{1/2}$
n = 2 (V_O^{oo}) ↓	$(2K_1.K_2.K_A)^{1/3} . pO_2^{-1/6}$	$(2K_2)^{-1/3} . (K_1.K_A)^{2/3} . pO_2^{-1/3}$	$(K_1.K_2.K_A)^{1/3} . 2^{-2/3} . pO_2^{-1/6}$	$2^{-1/3} . (K_1.K_2.K_A)^{1/6} . K_3^{1/2} . pH_2O^{1/2} . pO_2^{-1/12}$
$K_5.(V_O^{oo})^2 \gg 1$	"	"	"	"
$K_5.(V_O^{oo})^2 \ll 1$	"	"	"	"
n = (OH_O[°]) ↓	$(K_1.K_2.K_3.K_A)^{1/4} . pH_2O^{1/4} . pO_2^{-1/8}$	$(K_2.K_3)^{-1/4} . (K_1.K_A)^{3/4} . pH_2O^{-1/4} . pO_2^{-3/8}$	$(K_1.K_2.K_A.K_3^{-1})^{1/2} . pH_2O^{-1/2} . pO_2^{-1/4}$	$(K_1.K_2.K_3.K_A)^{1/4} . pH_2O^{1/4} . pO_2^{-1/8}$
$K_5.(V_O^{oo})^2 \gg 1$	"	"	"	"
$K_5.(V_O^{oo})^2 \ll 1$	"	"	"	"
n = 3 (Al_i^{ooo}) ↓	$3(1-\alpha)c^1$	$K_1.K_A.3^{-1} . (1-\alpha)^{-1} . c^{-1} . pO_2^{-1/2}$	$K_1.K_2.K_A.3^{-2} . (1-\alpha)^{-2} . c^{-2} . pO_2^{-1/2}$	$(K_1.K_2.K_3.K_A)^{1/2} . 3^{-1} . (1-\alpha)^{-1} . c^{-1} . pH_2O^{1/2} . pO_2^{-1/4}$
$K_5.(V_O^{oo})^2 \gg 1$	$3.c^1$	$3^{-1} . K_1.K_A . c^{-1} . pO_2^{-1/2}$	$3^{-2} . K_1.K_A.K_2 . c^{-2} . pO_2^{-1/2}$	$(K_1.K_2.K_3.K_A)^{1/2} . 3^{-1} . c^{-1} . pH_2O^{1/2} . pO_2^{-1/4}$
$K_5.(V_O^{oo})^2 \ll 1$ (PEU PROBABLE)	$(K_1.K_2.K_A)^{2/5} . (3.K_3)^{1/5} . c^{1/5} . pO_2^{-1/5}$	$(K_1.K_A)^{3/5} . K_2^{-2/5} . (3.K_3)^{-1/5} . pO_2^{-3/10} . c^{-1/5}$	$(K_1.K_2.K_A)^{1/5} . (3.K_3)^{-2/5} . pO_2^{-1/10} . c^{-2/5}$	$(K_1.K_2.K_A)^{1/10} . (K_3 . pH_2O)^{1/2} . (3.K_3)^{-1/5} . pO_2^{-1/20} . c^{-1/5}$
n = h ↓	$K_0^{1/2}$	$K_1.K_A.K_0^{-1/2} . pO_2^{-1/2}$	$K_1.K_2.K_A.K_0^{-1} . pO_2^{-1/2}$	$(K_1.K_2.K_3.K_A)^{1/2} . K_0^{-1/2} . pH_2O^{1/2} . pO_2^{-1/4}$
$K_5.(V_O^{oo})^2 \gg 1$	"	"	"	"
$K_5.(V_O^{oo})^2 \ll 1$	"	"	"	"
(Al_{sn}[']) = (V_O[°]) ↓	$K_1.K_A.pO_2^{-1/2} . \alpha^{-1} . c^{-1}$	αc^1	$K_2.(K_1.K_A)^{-1} . \alpha^2 . c^2 . pO_2^{1/2}$	$(K_2.K_3)^{1/2} . (K_1.K_A)^{-1/2} . \alpha . c^1 . pH_2O^{1/2} . pO_2^{1/4}$
$K_5.(V_O^{oo})^2 \gg 1$ (PEU PROBABLE)	$(K_1.K_A)^{3/5} . K_2^{2/5} . K_5^{1/5} . c^{-1/5} . pO_2^{-3/10}$	$(K_1.K_A)^{2/5} . K_2^{-2/5} . K_5^{-1/5} . c^{1/5} . pO_2^{-1/5}$	$(K_1.K_A)^{-1/5} . K_2^{1/5} . K_5^{-2/5} . c^{2/5} . pO_2^{1/10}$	$(K_1.K_A)^{-1/10} . K_5^{-1/5} . K_2^{1/10} . K_3^{1/2} . c^{1/5} . pH_2O^{1/2} . pO_2^{1/20}$
$K_5.(V_O^{oo})^2 \ll 1$	$K_1.K_A.c^{-1} . pO_2^{-1/2}$	c^1	$(K_1.K_A)^{-1} . K_2.c^2 . pO_2^{1/2}$	$(K_2.K_3)^{1/2} . (K_1.K_A)^{-1/2} . c^1 . pH_2O^{1/2} . pO_2^{1/4}$

Tableau V.4. Concentrations des défauts chargés pour chaque cas de BROUWER - dopage aluminium.

(Al_{Sn}')	(Al_i^{ooo})	h	α	Cas de Brouwer
$(K_5.K_2^2 + 1)^{-1} c^1$	$[1 - (K_5.K_2^2 - 1)^{-1}] c^1$	$K_0.(K_1.K_A)^{-1/2} \cdot pO_2^{1/4}$	$(K_5.K_2^2 + 1)^{-1}$	$n = (V_O^o)$
αc^1	$(1-\alpha) c^1$	$(2.K_1.K_2.K_A)^{-1/3} \cdot K_0.pO_2^{1/6}$	$[(K_1.K_2.K_A)^{2/3} \cdot 2^{-4/3} \cdot K_5.pO_2^{-1/3} + 1]^{-1}$	$n = 2 (V_O^{oo})$ ↓
$2^{4/3} \cdot (K_1.K_2.K_A)^{-2/3} \cdot K_5^{-1} \cdot c^1 \cdot pO_2^{1/3} \cong 0$	c^1	"	$(K_1.K_2.K_A)^{-2/3} \cdot 2^{4/3} \cdot K_5^{-1} \cdot pO_2^{1/3} \rightarrow 0$	$K_5.(V_O^{oo})^2 \gg 1$
c^1	$2^{-4/3} \cdot (K_1.K_2.K_A)^{2/3} \cdot K_5 \cdot c^1 \cdot pO_2^{-1/3} \cong 0$	"	$\rightarrow 1$	$K_5.(V_O^{oo})^2 \ll 1$
αc^1	$(1-\alpha) c^1$	$(K_1.K_2.K_3.K_A)^{-1/4} \cdot K_0.pH_2O^{-1/4} \cdot pO_2^{1/8}$	$(K_5.K_1.K_2.K_A.K_3^{-1} \cdot pH_2O^{-1} \cdot pO_2^{-1/2} + 1)^{-1}$	$n = (OH_O^o)$ ↓
$(K_5.K_1.K_2.K_A)^{-1} \cdot K_3 \cdot c^1 \cdot pH_2O \cdot pO_2^{1/2} \cong 0$	c^1	"	$(K_5.K_1.K_2.K_A)^{-1} \cdot K_3 \cdot pH_2O^1 \cdot pO_2^{1/2} \rightarrow 0$	$K_5.(V_O^{oo})^2 \gg 1$
c^1	$K_5.K_1.K_2.K_A.K_3^{-1} \cdot c^1 \cdot pH_2O^{-1} \cdot pO_2^{-1/2} \cong 0$	"	$\rightarrow 1$	$K_5.(V_O^{oo})^2 \ll 1$
αc^1	$(1-\alpha) c^1$	$3^{-1} \cdot K_0 \cdot (1-\alpha)^{-1} \cdot c^{-1}$	<i>eqn d° 5</i>	$n = 3 (Al_i^{ooo})$ ↓
$(K_1.K_A.K_2)^{-2} \cdot K_5^{-1} \cdot 3^4 \cdot c^5 \cdot pO_2^1 \cong 0$	c^1	$K_0 \cdot 3^{-1} \cdot c^{-1}$	$(K_1.K_A.K_2)^{-2} \cdot K_5^{-1} \cdot 3^4 \cdot c^4 \cdot pO_2^1 \rightarrow 0$	$K_5.(V_O^{oo})^2 \gg 1$
c^1	$(K_1.K_A.K_2)^{2/5} \cdot 3^{-4/5} \cdot (K_5)^{1/5} \cdot c^{-1/5} \cong 0$	$K_0 \cdot (K_1.K_2.K_A)^{-2/5} \cdot (3 \cdot K_5)^{-1/5} \cdot pO_2^{1/5} \cdot c^{-1/5}$	$\rightarrow 1$	$K_5.(V_O^{oo})^2 \ll 1$ (PEU PROBABLE)
αc^1	$(1-\alpha) c^1$	$K_0^{1/2}$	$(K_5 \cdot (K_1.K_2.K_A)^2 \cdot K_0^{-2} \cdot pO_2^{-1} + 1)^{-1}$	$n = h$ ↓
$(K_1.K_2.K_A)^{-2} \cdot K_5^{-1} \cdot K_0^2 \cdot c^1 \cdot pO_2^1 \cong 0$	c^1	"	$(K_1.K_2.K_A)^{-2} \cdot K_5^{-1} \cdot K_0^2 \cdot pO_2^1 \rightarrow 0$	$K_5.(V_O^{oo})^2 \gg 1$
c^1	$K_5 \cdot (K_1.K_2.K_A)^2 \cdot K_0^{-2} \cdot c^1 \cdot pO_2^{-1} \cong 0$	"	$\rightarrow 1$	$K_5.(V_O^{oo})^2 \ll 1$
αc^1	$(1-\alpha) c^1$	$(K_1.K_A)^{-1} \cdot \alpha \cdot c^1 \cdot pO_2^{1/2}$	<i>eqn d° 5</i>	$(Al_{Sn}') = (V_O^o)$ ↓
$(K_1.K_A)^{2/5} \cdot K_2^{-2/5} \cdot K_5^{-1/5} \cdot c^{1/5} \cdot pO_2^{-1/5} \cong 0$	c^1	$K_0 \cdot (K_1.K_A)^{-3/5} \cdot K_2^{-2/5} \cdot K_5^{-1/5} \cdot c^{1/5} \cdot pO_2^{3/10}$	$(K_1.K_A)^{2/5} \cdot K_2^{-2/5} \cdot K_5^{-1/5} \cdot c^{-4/5} \cdot pO_2^{-1/5} \rightarrow 0$	$K_5.(V_O^{oo})^2 \gg 1$ (PEU PROBABLE)
c^1	$K_5 \cdot (K_1.K_A)^{-2} \cdot K_2^2 \cdot c^5 \cdot pO_2^1 \cong 0$	$K_0 \cdot (K_1.K_A)^{-1} \cdot c^1 \cdot pO_2^{1/2}$	$\rightarrow 1$	$K_5.(V_O^{oo})^2 \ll 1$

Tableau V.4 (suite). Concentrations des défauts chargés pour chaque cas de Brouwer - dopage aluminium.

Cas de Brouwer	n	(V _o [°])	(V _o [∞])	(OH _o [°])
(Al _{Sn} [']) = 2 (V _o [∞]) ↓	$(2.K_1.K_2.K_A)^{1/2} \cdot \alpha^{-1/2} \cdot c^{-1/2} \cdot pO_2^{-1/4}$	$(2.K_2)^{-1/2} \cdot (K_1.K_A)^{1/2} \cdot \alpha^{1/2} \cdot c^{1/2} \cdot pO_2^{-1/4}$	$2^{-1} \cdot \alpha \cdot c^1$	$2^{-1/2} \cdot K_3^{1/2} \cdot \alpha^{1/2} \cdot c^{1/2} \cdot pH_2O^{1/2}$
$K_5 \cdot (V_o^{\infty})^2 \gg 1$ (PEU PROBABLE)	$(K_1.K_2.K_A)^{1/2} K_5^{1/6} \cdot 2^{1/6} \cdot c^{-1/6} \cdot pO_2^{-1/4}$	$(K_1.K_A.K_2^{-1})^{1/2} (2.K_5)^{-1/6} \cdot c^{1/6} \cdot pO_2^{-1/4}$	$(2.K_5)^{-1/3} \cdot c^{1/3}$	$K_3^{1/2} \cdot (2.K_5)^{-1/6} \cdot c^{1/6} \cdot pH_2O^{1/2}$
$K_5 \cdot (V_o^{\infty})^2 \ll 1$	$(2.K_1.K_2.K_A)^{1/2} \cdot c^{-1/2} \cdot pO_2^{-1/4}$	$(2.K_2)^{-1/2} \cdot (K_1.K_A)^{1/2} \cdot c^{1/2} \cdot pO_2^{-1/4}$	$2^{-1} \cdot c^1$	$2^{-1/2} \cdot K_3^{1/2} \cdot c^{1/2} \cdot pH_2O^{1/2}$
(Al _{Sn} [']) = (OH _o [°]) ↓	$(K_1.K_2.K_3.K_A)^{1/2} \cdot \alpha^{-1} \cdot c^{-1} \cdot pH_2O^{1/2} \cdot pO_2^{-1/4}$	$(K_2.K_3)^{-1/2} \cdot (K_1.K_A)^{1/2} \cdot \alpha \cdot c^1 \cdot pH_2O^{-1/2} \cdot pO_2^{-1/4}$	$K_3^{-1} \cdot \alpha^2 \cdot c^2 \cdot pH_2O^{-1}$	$\alpha \cdot c^1$
$K_5 \cdot (V_o^{\infty})^2 \gg 1$ (PEU PROBABLE)	$(K_1.K_A.K_2)^{1/2} \cdot K_3^{1/10} \cdot K_5^{-1/5} \cdot c^{-1/5} \cdot pH_2O^{1/10} \cdot pO_2^{-1/4}$	$(K_1.K_A)^{1/2} \cdot K_2^{-1/2} \cdot K_3^{-1/10} \cdot K_5^{1/5} \cdot c^{1/5} \cdot pH_2O^{-1/10} \cdot pO_2^{-1/4}$	$K_3^{-1/5} \cdot K_5^{2/5} \cdot c^{2/5} \cdot pH_2O^{-1/5}$	$K_3^{2/5} \cdot K_5^{1/5} \cdot c^{1/5} \cdot pH_2O^{2/5}$
$K_5 \cdot (V_o^{\infty})^2 \ll 1$	$(K_1.K_2.K_3.K_A)^{1/2} \cdot c^{-1} \cdot pH_2O^{1/2} \cdot pO_2^{-1/4}$	$(K_1.K_A)^{1/2} \cdot (K_2.K_3)^{-1/2} \cdot c^1 \cdot pH_2O^{-1/2} \cdot pO_2^{-1/4}$	$K_3^{-1} \cdot c^2 \cdot pH_2O^{-1}$	c^1
(Al _{Sn} [']) = 3 (Al _i [∞])	$(K_1.K_2.K_A)^{1/2} \cdot (3.K_5)^{1/4} \cdot pO_2^{-1/4}$	$(K_1.K_A)^{1/2} \cdot K_2^{-1/2} \cdot (3.K_5)^{-1/4} \cdot pO_2^{-1/4}$	$(3.K_5)^{-1/2}$	$K_3^{1/2} \cdot (3.K_5)^{-1/4} \cdot pH_2O^{1/2}$
(Al _{Sn} [']) = h ↓	$K_0 \cdot \alpha^{-1} \cdot c^{-1}$	$K_0^{-1} \cdot K_1 \cdot K_A \cdot \alpha \cdot c^1 \cdot pO_2^{-1/2}$	$K_0^{-2} \cdot K_1 \cdot K_2 \cdot K_A \cdot \alpha^2 \cdot c^2 \cdot pO_2^{-1/2}$	$(K_1.K_2.K_3.K_A)^{1/2} \cdot K_0^{-1} \cdot \alpha \cdot c^1 \cdot pH_2O^{1/2} \cdot pO_2^{-1/4}$
$K_5 \cdot (V_o^{\infty})^2 \gg 1$ (PEU PROBABLE)	$(K_1.K_2.K_A)^{2/5} \cdot (K_0.K_5)^{1/5} \cdot c^{-1/5} \cdot pO_2^{-1/5}$	$(K_1.K_A)^{3/5} \cdot (K_0.K_5)^{-1/5} \cdot K_2^{-2/5} \cdot c^{1/5} \cdot pO_2^{-3/10}$	$(K_1.K_A.K_2)^{1/5} \cdot (K_0.K_5)^{-2/5} \cdot c^{2/5} \cdot pO_2^{-1/10}$	$(K_1.K_2.K_A)^{1/5} \cdot K_3^{1/2} \cdot (K_0.K_5)^{-1/5} \cdot c^{1/5} \cdot pH_2O^{1/2} \cdot pO_2^{-1/20}$
$K_5 \cdot (V_o^{\infty})^2 \ll 1$	$K_0 \cdot c^{-1}$	$K_0^{-1} \cdot K_1 \cdot K_A \cdot c^1 \cdot pO_2^{-1/2}$	$K_0^{-2} \cdot K_1 \cdot K_2 \cdot K_A \cdot c^2 \cdot pO_2^{-1/2}$	$(K_1.K_2.K_3.K_A)^{1/2} \cdot K_0^{-1} \cdot c^1 \cdot pH_2O^{1/2} \cdot pO_2^{-1/4}$

Tableau V.4 (suite). Concentrations des défauts chargés pour chaque cas de Brouwer - dopage aluminium.

(Al_{Sn}')	(Al_i^{ooo})	h	α	Cas de Brouwer
αc^1	$(1-\alpha) c^1$	$(2.K_1.K_2.K_A)^{-1/2} \alpha^{1/2} \cdot c^{1/2} \cdot pO_2^{1/4}$	<i>eqn d° 5</i>	$(Al_{Sn}') = 2(V_O^{oo})$ ↓
$2^{2/3} \cdot K_5^{-1/3} \cdot c^{1/3} \cong 0$	c^1	$(K_1.K_2.K_A)^{-1/2} \cdot K_5^{-1/6} \cdot K_0 \cdot 2^{-1/6} \cdot c^{1/6} \cdot pO_2^{1/4}$	$2^{2/3} \cdot K_5^{-1/3} \cdot c^{-2/3} \rightarrow 0$	$K_5 \cdot (V_O^{oo})^2 \gg 1$ <u>(PEU PROBABLE)</u>
c^1	$2^{-2} \cdot K_5 \cdot c^3 \cong 0$	$(2.K_1.K_2.K_A)^{-1/2} \cdot K_0 \cdot c^{1/2} \cdot pO_2^{1/4}$	$\rightarrow 1$	$K_5 \cdot (V_O^{oo})^2 \ll 1$
αc^1	$(1-\alpha) c^1$	$(K_1.K_2.K_3.K_A)^{-1/2} \cdot \alpha^1 \cdot c^1 \cdot pH_2O^{-1/2} \cdot pO_2^{1/4}$	<i>eqn d° 5</i>	$(Al_{Sn}') = (OH_O^o)$ ↓
$K_3^{2/5} \cdot K_5^{1/5} \cdot c^{1/5} \cdot pH_2O^{2/5} \cong 0$	c^1	$K_0 \cdot (K_1.K_A.K_2)^{-1/2} \cdot K_3^{-1/10} \cdot K_5^{1/5} \cdot c^{1/5} \cdot pH_2O^{-1/10} \cdot pO_2^{1/4}$	$K_3^{2/5} \cdot K_5^{1/5} \cdot c^{-4/5} \cdot pH_2O^{2/5} \rightarrow 0$	$K_5 \cdot (V_O^{oo})^2 \gg 1$ <u>(PEU PROBABLE)</u>
c^1	$K_3^{-2} \cdot K_5 \cdot c^5 \cdot pH_2O^{-2} \cong 0$	$(K_1.K_2.K_3.K_A)^{-1/2} \cdot K_0 \cdot c^1 \cdot pH_2O^{-1/2} \cdot pO_2^{1/4}$	$\rightarrow 1$	$K_5 \cdot (V_O^{oo})^2 \ll 1$
$3 \cdot 4^{-1} \cdot c^1$	$4^{-1} \cdot c^1$	$K_0 \cdot (K_1.K_2.K_A)^{-1/2} \cdot (3 \cdot K_5)^{-1/4} \cdot pO_2^{1/4}$	$3/4$	$(Al_{Sn}') = 3(Al_i^{ooo})$
αc^1	$(1-\alpha) c^1$	αc^1	<i>eqn d° 5</i>	$(Al_{Sn}') = h$ ↓
$(K_1.K_2.K_A)^{-2/5} \cdot K_0^{4/5} \cdot K_5^{-1/5} \cdot c^{1/5} \cdot pO_2^{1/5} \cong 0$	c^1	$K_0 \cdot (K_1.K_2.K_A)^{-2/5} \cdot (K_0.K_5)^{-1/5} \cdot c^{1/5} \cdot pO_2^{1/5}$	$(K_1.K_2.K_A)^{-2/5} \cdot K_0^{4/5} \cdot K_5^{-1/5} \cdot c^{-4/5} \cdot pO_2^{1/5} \rightarrow 0$	$K_5 \cdot (V_O^{oo})^2 \gg 1$ <u>(PEU PROBABLE)</u>
c^1	$K_5 \cdot (K_1.K_2.K_A)^2 \cdot K_0^{-4} \cdot c^5 \cdot pO_2^{-1} \cong 0$	c^1	$\rightarrow 1$	$K_5 \cdot (V_O^{oo})^2 \ll 1$

Tableau V.4 (suite). Concentrations des défauts chargés pour chaque cas de Brouwer - dopage aluminium.

Cas de Brouwer	n	(V _O [°])	(V _O ^{oo})	(OH _O [°])
n = (V _O [°])	$(K_1.K_A)^{1/2} . pO_2^{-1/4}$	$(K_1.K_A)^{1/2} . pO_2^{-1/4}$	K ₂	$(K_2.K_3)^{1/2} . pH_2O^{1/2}$
n = 2 (V _O ^{oo}) ↓	$(2K_1.K_2.K_A)^{1/3} . pO_2^{-1/6}$	$(2K_2)^{-1/3} . (K_1.K_A)^{2/3} . pO_2^{-1/3}$	$(K_1.K_2.K_A)^{1/3} . 2^{-2/3} . pO_2^{-1/6}$	$2^{-1/3} . (K_1.K_2.K_A)^{1/6} . K_3^{1/2} . pH_2O^{1/2} . pO_2^{-1/12}$
K ₆ .(V _O ^{oo}) ² >> 1	"	"	"	"
K ₆ .(V _O ^{oo}) ² << 1	"	"	"	"
n = (OH _O [°]) ↓	$(K_1.K_2.K_3.K_A)^{1/4} . pH_2O^{1/4} . pO_2^{-1/8}$	$(K_2.K_3)^{-1/4} . (K_1.K_A)^{3/4} . pH_2O^{-1/4} . pO_2^{-3/8}$	$(K_1.K_2.K_A.K_3^{-1})^{1/2} . pH_2O^{-1/2} . pO_2^{-1/4}$	$(K_1.K_2.K_3.K_A)^{1/4} . pH_2O^{1/4} . pO_2^{-1/8}$
K ₆ .(V _O ^{oo}) ² >> 1 (PEU PROBABLE)	"	"	"	"
K ₆ .(V _O ^{oo}) ² << 1	"	"	"	"
n = (Nb _{Sn} [°]) ⇔				
K ₆ .(V _O ^{oo}) ² >> 1 (PEU PROBABLE)	$K_6^{1/3} . (K_1.K_2.K_A)^{2/3} . c^{-1/3} . pO_2^{-1/3}$	$(K_1.K_A)^{1/3} . K_2^{-2/3} . K_6^{-1/3} . c^{1/3} . pO_2^{-1/6}$	$(K_1.K_2.K_A)^{-1/3} . K_6^{-2/3} . c^{2/3} . pO_2^{1/6}$	$(K_1.K_2.K_A)^{-1/6} . K_3^{1/2} . K_6^{-1/3} . c^{1/3} . pH_2O^{1/2} . pO_2^{1/12}$
K ₆ .(V _O ^{oo}) ² << 1	c ¹	$(K_1.K_A)^{1/2} . c^{-1} . pO_2^{-1/2}$	$K_1.K_2.K_A . c^{-2} . pO_2^{-1/2}$	$(K_1.K_2.K_3.K_A)^{1/2} . c^{-1} . pH_2O^{1/2} . pO_2^{-1/4}$
n = 5 (Nb _i ^{5o}) ⇔				
K ₆ .(V _O ^{oo}) ² >> 1	5.c ¹	$K_1.K_A.5^{-1} . c^{-1} . pO_2^{-1/2}$	$K_1.K_2.K_A.5^{-1} . c^{-2} . pO_2^{-1/2}$	$(K_1.K_2.K_3.K_A)^{1/2} . 5^{-1} . c^{-1} . pO_2^{-1/4}$
K ₆ .(V _O ^{oo}) ² << 1 (PEU PROBABLE)	$(K_1.K_2.K_A)^{2/5} . (5.K_6)^{1/5} . c^{1/5} . pO_2^{-1/5}$	$(K_1.K_A)^{3/5} . (5.K_6)^{-1/5} . K_2^{-2/5} . c^{-1/5} . pO_2^{-3/10}$	$(K_1.K_2.K_A)^{1/5} . (5.K_6)^{-2/5} . c^{-2/5} . pO_2^{-1/10}$	$(K_1.K_2.K_A)^{1/10} . K_3^{1/2} . (5.K_6)^{-1/5} . c^{-1/5} . pH_2O^{1/2} . pO_2^{-1/20}$
n = h ↓	K ₀ ^{1/2}	$K_1.K_A.K_0^{-1/2} . pO_2^{-1/2}$	$K_1.K_2.K_A.K_0^{-1} . pO_2^{-1/2}$	$(K_1.K_2.K_3.K_A)^{1/2} . K_0^{-1/2} . pH_2O^{1/2} . pO_2^{-1/4}$
K ₆ .(V _O ^{oo}) ² >> 1	"	"	"	"
K ₆ .(V _O ^{oo}) ² << 1	"	"	"	"

Tableau V.5. Concentrations des défauts chargés pour chaque cas de Brouwer - dopage niobium.

$(\text{Nb}_{\text{Sn}}^{\circ})$	$(\text{Nb}_i^{5\circ})$	h	α	Cas de Brouwer
$(K_6.K_2^2 + 1)^{-1} c^1$	$[1 - (K_6.K_2^2 - 1)^{-1}] c^1$	$K_0.(K_1.K_A)^{-1/2}.pO_2^{1/4}$	$(K_6.K_2^2 + 1)^{-1}$	$n = (V_O^{\circ\circ})$
αc^1	$(1-\alpha).c^1$	$(2.K_1.K_2.K_A)^{-1/3}.$ $K_0.pO_2^{1/6}$	$[(K_1.K_2.K_A)^{2/3}.2^{-4/3}.$ $K_5.pO_2^{-1/3} + 1]^{-1}$	$n = 2 (V_O^{\circ\circ})$ ↓
$(K_1.K_2.K_A)^{-2/3}.2^{4/3}.$ $K_6^{-1}.c^1.pO_2^{1/3} \cong 0$	c^1	"	$(K_1.K_2.K_A)^{-2/3}.$ $2^{4/3}.K_6^{-1}.pO_2^{1/3} \rightarrow 0$	$K_6.(V_O^{\circ\circ})^2 \gg 1$
c^1	$2^{-4/3}.(K_1.K_2.K_A)^{2/3}.$ $K_6.c^1.pO_2^{-1/3} \cong 0$	"	$\rightarrow 1$	$K_6.(V_O^{\circ\circ})^2 \ll 1$
αc^1	$(1-\alpha) c^1$	$(K_1.K_2.K_3.K_A)^{-1/4}.$ $K_0.pH_2O^{-1/4}.pO_2^{1/8}$	$(K_6.K_1.K_2.K_A.K_3^{-1}.$ $pH_2O^{-1}.pO_2^{-1/2} + 1)^{-1}$	$n = (OH_O^{\circ})$ ↓
$(K_6.K_1.K_2.K_A)^{-1}.K_3.$ $c^1.pH_2O^1.pO_2^{1/2} \cong 0$	c^1	"	$(K_6.K_1.K_2.K_A)^{-1}.$ $K_3.pH_2O^1.pO_2^{1/2} \rightarrow 0$	$K_6.(V_O^{\circ\circ})^2 \gg 1$ (PEU PROBABLE)
c^1	$K_6.K_1.K_2.K_A.K_3^{-1}.$ $c^1.pH_2O^{-1}.pO_2^{-1/2} \cong 0$	"	$\rightarrow 1$	$K_6.(V_O^{\circ\circ})^2 \ll 1$
			<i>eqn d° 4</i>	$n = (\text{Nb}_{\text{Sn}}^{\circ}) \rightleftharpoons$
$K_6^{1/3}.(K_1.K_2.K_A)^{2/3}.$ $c^{-1/3}.pO_2^{-1/3} \cong 0$	c^1	$(K_1.K_2.K_A)^{2/3}.K_0.$ $K_6^{1/3}.c^{-1/3}.pO_2^{-1/3}$	$K_6^{1/3}.(K_1.K_2.K_A)^{2/3}.$ $c^{-4/3}.pO_2^{-1/3} \rightarrow 0$	$K_6.(V_O^{\circ\circ})^2 \gg 1$ (PEU PROBABLE)
c^1	$K_6.(K_1.K_2.K_A)^2.$ $c^4.pO_2^{-1} \cong 0$	$K_0.c^{-1}$	$\rightarrow 1$	$K_6.(V_O^{\circ\circ})^2 \ll 1$
			<i>eqn d° 5</i>	$n = 5 (\text{Nb}_i^{5\circ}) \rightleftharpoons$
$5^2.K_6^{-1}.(K_1.K_2.K_A)^{-2}.$ $c^5.pO_2^1 \cong 0$	c^1	$K_0.5^{-1}.c^{-1}$	$\rightarrow 0$	$K_6.(V_O^{\circ\circ})^2 \gg 1$
c^1	$5^{-4/5}.K_6^{1/5}.$ $(K_1.K_2.K_A)^{2/5}.$ $c^{1/5}.pO_2^{-1/5}$	$K_0.(K_1.K_2.K_A)^{-2/5}.$ $(5.K_6)^{-1/5}.$ $c^{-1/5}.pO_2^{1/5}$	$\rightarrow 1$	$K_6.(V_O^{\circ\circ})^2 \ll 1$ (PEU PROBABLE)
αc^1	$(1-\alpha) c^1$	$K_0^{1/2}$	$(K_6.(K_1.K_2.K_A)^2.$ $K_0^{-2}.pO_2^{-1} + 1)^{-1}$	$n = h$ ↓
$(K_1.K_2.K_A)^{-2}.K_6^{-1}.$ $K_0^2.c^1.pO_2^1 \cong 0$	c^1	"	$(K_1.K_2.K_A)^{-2}.$ $K_6^{-1}.K_0^2.pO_2^1 \rightarrow 0$	$K_6.(V_O^{\circ\circ})^2 \gg 1$
c^1	$K_6.(K_1.K_2.K_A)^2.$ $K_0^{-2}.c^1.pO_2^{-1} \cong 0$	"	$\rightarrow 1$	$K_6.(V_O^{\circ\circ})^2 \ll 1$

Tableau V.5 (suite). Concentrations des défauts chargés pour chaque cas de Brouwer - dopage niobium.

2.5 Conclusion sur la modélisation

Nous avons mis en œuvre une méthode numérique de résolution des équations décrivant les équilibres quasi-chimiques des défauts ponctuels, dans le cas du dioxyde d'étain sous-stœchiométrique en oxygène et dopé. Les exemples traités mettent en évidence la variation de la concentration des différents défauts en fonction du dopant ou/et de la pression partielle (d'oxygène ou de vapeur d'eau). Cette approche est assez différente de l'approche traditionnelle. Elle nous a permis d'étudier le comportement électrique de SnO_2 . Le Tableau V.6 établit un parallèle entre les deux approches, et met en évidence leurs avantages et inconvénients.

	Méthode numérique	Approche traditionnelle
avantages	<ul style="list-style-type: none"> - résultats tirés de la représentation graphique en fonction d'un paramètre donné - limites entre cas de BROUWER faciles à déterminer - études possibles en fonction d'autres paramètres que la pression partielle d'oxygène (concentration de dopant, pression de vapeur d'eau, température) 	<ul style="list-style-type: none"> - simplification des expressions par élimination des défauts dits minoritaires dans le système - accès possible à des paramètres physiques (produits de constantes d'équilibres)
inconvénients	<ul style="list-style-type: none"> - mise en équation parfois très complexe, d'où limitation de la méthode - nécessité de connaître les constantes d'équilibre des réactions mises en jeu 	<ul style="list-style-type: none"> - calculs laborieux pour des systèmes complexes mettant en jeu beaucoup de défauts - difficulté de « joindre » les différents domaines de pression correspondant à chaque cas de BROUWER pour des systèmes complexes

Tableau V.6. Comparatif des approches par méthodes numérique et traditionnelle.

Dans le cas concret du dopage du dioxyde d'étain par l'aluminium ou le niobium, il est clair que l'approche traditionnelle par les cas de BROUWER est laborieuse et complexe. Cependant, il est important de la réaliser ici, afin de valider la modélisation quasi-chimique. Celle-ci s'avère un outil prédictif très intéressant pour l'étude des défauts dans un matériau tel que SnO_2 .

Nous allons maintenant revenir sur les résultats expérimentaux exposés dans les précédents chapitres afin de tenter d'apporter des interprétations.

3. Corrélation du modèle avec les résultats expérimentaux

3.1 Corrélation du modèle avec la thermoluminescence

La thermoluminescence de SnO_2 non dopé recuit à 1175 K met en évidence trois pics situés vers 110 K (I), 140 K (II) et 195 K (III).

Posons par hypothèse que l'intensité d'un pic de TL doit varier avec la concentration du défaut responsable du piège associé. Dans ce cas, la corrélation entre les courbes donnant la variation de la concentration d'un défaut en fonction de la concentration en dopant et les courbes donnant la variation de l'intensité de TL doit donner des indications sur la nature du défaut piège.

3.1.1 Influence du dopage à l'aluminium ou au niobium sur les défauts de SnO_2

L'influence du dopage trivalent et pentavalent a été mise en évidence sur la thermoluminescence de l'oxyde d'étain. L'aluminium (Al^{3+}) fait croître l'intensité des trois pics de TL pour des concentrations comprises entre 0 et 7000 ppm.

Comparons les courbes reportées à la Figure V.5 avec celles de la Figure V.21 et essayons de dégager les tendances.

Pour les faibles et les fortes concentrations (respectivement domaines ① et ③ de la Figure V.5), la concentration des défauts natifs ne varie pas. Dans le domaine ②, zone contrôlée par l'aluminium, (V_O°), ($\text{V}_\text{O}^{\circ\circ}$) et (OH_O°) varient théoriquement et respectivement en $c^{1/2}$, c^1 et $c^{1/2}$.

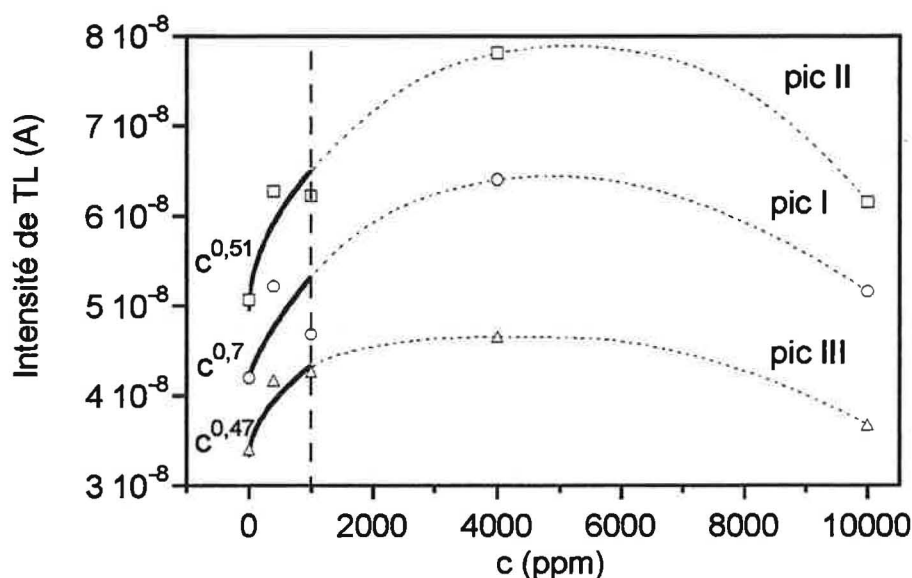


Figure V.21. Variation de l'intensité des pic I, II et III de TL du dioxyde d'étain en fonction de la concentration c en aluminium (rappel des résultats du chapitre III).

Entre 0 et 1000 ppm d'aluminium, on montre que l'intensité des pics I, II et III varie sensiblement dans ce domaine de concentrations en $c^{0,7}$, $c^{0,5}$ et $c^{0,5}$ respectivement.

L'interprétation que nous donnons est la suivante :

Pour les fortes concentrations ($c > 2000$ ppm), on peut admettre que l'intensité de TL est indépendante de c . Cependant, elle décroît à nouveau au delà de 5000 ppm. Ce phénomène est probablement dû à un mécanisme d'extinction de la TL par le dopant introduit en excès dans la matrice.

La zone intrinsèque, correspondant au domaine ①, n'est pas observée. Elle est sans doute associée à des valeurs de c très faibles et non atteintes expérimentalement. Une rapide comparaison entre théorie et expérience, basée sur la comparaison des domaines $2000 < c < 5000$ ppm permet de supposer que le domaine où la concentration est faible correspond sensiblement à : $c < 2$ ppm.

Le niobium (Nb^{5+}) produit l'effet inverse. En effet, les intensités de TL diminuent lorsque la concentration en Nb augmente jusqu'à 200 ppm.

Dans ce cas, la Figure V.13 fait apparaître dans la région de contrôle des concentrations des défauts par le niobium, une variation théorique de (V_O°), ($V_O^{\circ\circ}$) et (OH_O°) en c^{-1} , c^{-2} et c^{-1} .

Par ailleurs, les intensités des pics de TL I, II et III suivent une loi en $c^{-0,7}$, $c^{-0,8}$ et c^{-1} en fonction de la concentration c en niobium dans SnO_2 (Figure V.22).

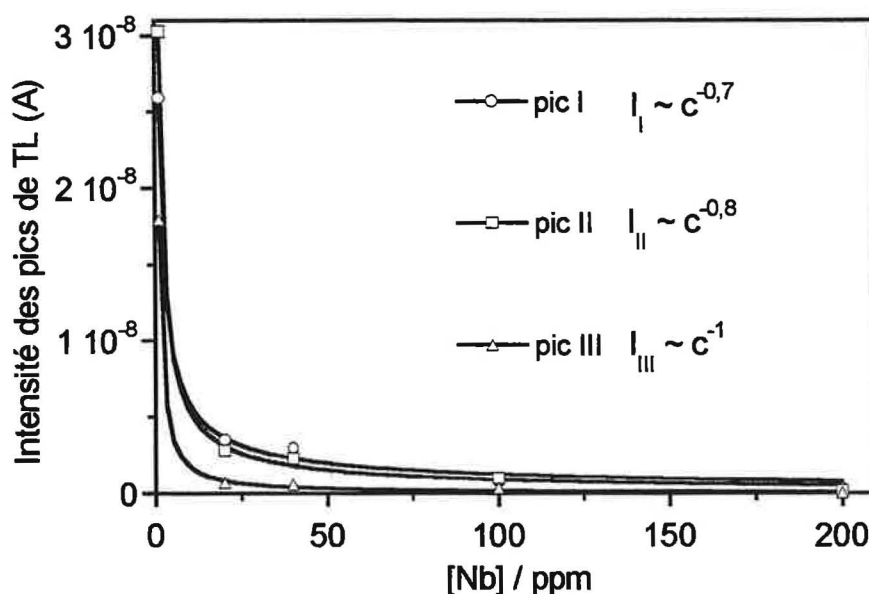


Figure V.22. Variation de l'intensité des pic de TL I, II et III du dioxyde d'étain en fonction de la concentration c en niobium.

Le Tableau V.7 récapitule les variations de concentration de V_O° , $V_O^{\circ\circ}$, OH_O° et de l'intensité des trois pics de TL de SnO_2 en fonction de la concentration c en dopant.

Dopage Al ³⁺	(V _O [°])	(V _O ^{°°})	(OH _O [°])
	c ^{0,5}	c ¹	C ^{0,5}
	Intensité Pic II	Intensité Pic I	Intensité Pic III
	c ^{0,51}	c ^{0,7}	c ^{0,47}
Dopage Nb ⁵⁺	(V _O [°])	(V _O ^{°°})	(OH _O [°])
	c ⁻¹	c ⁻²	c ⁻¹
	Intensité Pic I	Intensité Pic II	Intensité Pic III
	c ^{-0,7}	c ^{-0,8}	c ⁻¹

Tableau V.7. Comparaison entre les variations de concentration de (V_O[°]), (V_O^{°°}), (OH_O[°]) et les variations de l'intensité des trois pics de TL de SnO₂ en fonction de la concentration c en dopant.

Dans le cas du dopage par Al³⁺, les variations théoriques de (V_O[°]) et (OH_O[°]) sont semblables aux variations des intensités des pics II et III et proches de celle du pic I.

Lors du dopage par Nb⁵⁺, l'intensité du pic III varie comme la concentration de V_O[°] ou de OH_O[°].

En procédant par recoupement, on constate donc que la concentration du défaut OH_O[°] varie comme l'intensité du pic III en fonction de la concentration en dopant (aluminium ou niobium). Il reste ensuite une ambiguïté concernant les lacunes d'oxygène. D'après les précédentes observations, celles-ci sont responsables de l'apparition des pics I et II ou II et I. Cependant, il n'est pas possible de trancher entre ces deux possibilités en se basant sur la seule influence du dopage sur la TL de SnO₂.

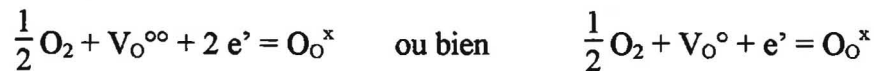
Le pic de TL apparaissant vers 325 K pour les fortes concentrations de niobium n'a pu être étudié en fonction de la concentration de dopant. Il est de trop faible intensité pour que les mesures soient exploitables. Consécutivement aux mesures de réflexion diffuse, nous avons attribué sa présence au niobium en substitution de Sn dans de dioxyde d'étain (Nb_{Sn}[°]). C'est une hypothèse qui reste valable car ce défaut (de type donneur) est prédominant pour les fortes concentrations de niobium (cas : n = (Nb^{Sn°}) de la Figure V.13).

3.1.2 Influence de la vapeur d'eau

De nombreux problèmes de répétabilité (et de reproductibilité) ont affecté les mesures de TL. Nous avons remarqué que lors d'une exposition de l'échantillon à l'air à température ambiante ou encore lors d'un chauffage à 475 K sous vide, les intensités des pics de TL diminuent (Figures III.12 et III.13).

Le pic III semble toutefois le moins affecté. Ensuite, une exposition à une atmosphère saturée en vapeur d'eau tend à « régénérer » la TL des trois pics du dioxyde d'étain.

L'exposition à l'air suivie de cycles de température (jusqu'à 675 K) dans l'enceinte de TL se traduit par l'incorporation de l'oxygène dans le réseau selon :



Les lacunes d'oxygène sont consommées et par conséquent, l'intensité des pics de TL qu'on leur associe doit diminuer.

Après une exposition à la vapeur d'eau et des montées en température successives à 675 K sous vide en TL, les pics I et II retrouvent leurs intensités nominales. Le pic III demeure peu sensible à ce traitement. On peut expliquer ce comportement par le déplacement de l'équilibre entre les groupements hydroxyles et les lacunes d'oxygène de manière à favoriser la création de $\text{V}_{\text{O}^{\circ\circ}}$ selon :



L'effet du vide sur les échantillons après une exposition à la vapeur d'eau conduirait ainsi à la formation de lacunes d'oxygène, et à la consommation de groupements OH. Les pics de TL associés à $\text{V}_{\text{O}^{\circ}}$ et $\text{V}_{\text{O}^{\circ\circ}}$ devraient augmenter et le pic associé à $\text{OH}_{\text{O}^{\circ}}$ devrait diminuer en intensité.

Ceci n'est pas en désaccord avec les mesures de thermodésorption qui nous ont permis de mettre en évidence un pic vers 425 K attribué à un départ d'eau consécutif à un réarrangement de groupements hydroxyles en vapeur d'eau et oxygène de surface. Un cycle de température à 675 K doit donc provoquer la désorption de ces OH. Le réarrangement de la surface de SnO_2 qui s'ensuit est susceptible de modifier la thermoluminescence.

Le pic de thermodésorption à 425 K (Figure II.36) est favorisé par les deux types de dopage (aluminium ou niobium). Le niobium fait croître le pic situé vers 525 K, alors que l'aluminium est sans effet sur celui-ci.

Dans le cas du dopage par l'aluminium, la concentration en groupements hydroxyles varie en $c^{1/2}$ avec la concentration c en dopant. A l'inverse, celle-ci diminue en fonction de la concentration en niobium (en c^{-1}). Par conséquent, le modèle quasi-chimique ne peut traduire l'effet du dopage sur la variation du signal de thermodésorption. Ceci tient vraisemblablement de la complexité du spectre de thermodésorption des groupements hydroxyles représentatif des mécanismes de surface du dioxyde d'étain, et de l'incapacité du modèle de traduire les phénomènes observés.

La modélisation quasi-chimique développée permet d'établir un certain nombre de corrélations avec les résultats expérimentaux. Dans le cas de la thermoluminescence, le comportement des pics du dioxyde

d'étain lors d'un ajout de dopant trivalent ou pentavalent est en partie expliqué par le modèle. Cette conclusion confirme la capacité du modèle à traduire des mécanismes de volume comme ceux de la thermoluminescence. La modélisation permet d'avancer des hypothèses sur l'identité des défauts ponctuels responsables de la TL. En revanche, l'influence d'une exposition préalable de l'échantillon à la vapeur d'eau sur la TL de l'oxyde n'est pas interprétée par le modèle. Il en est de même des résultats de thermodésorption, pour lesquels la modélisation mise en œuvre ne semble pas adaptée.

3.2 Corrélation du modèle avec la conductivité électrique (§3.3 et 4.3, chapitre IV)

A 975 K, l'évolution de la pente $A = d(\log G) / d(\log pO_2)$ de $-1/6$ (ou $-1/5$ en présence de vapeur d'eau) à $-1/4$ avec la concentration d'aluminium traduit bien l'effet accepteur de Al^{3+} . Cette tendance est confirmée par la variation de $d(\log n) / d(\log pO_2)$ entre les cas : $n = 2 (V_{O^{\circ\circ}})$ et $(Al_{Sn}^{\cdot}) = 2 (V_{O^{\circ\circ}})$, c'est-à-dire entre les domaines ② et ③ de la Figure V.7. Dans ce cas, la conductance est bien représentative de la variation de n .

Dans le cas du dopage au niobium, la valeur expérimentale de la pente A passe de la valeur $-1/6$ pour les faibles concentrations de dopant à $-1/4$ aux fortes concentrations. Par ailleurs, d'après la Figure V.15, la valeur de $d(\log n)/d(\log pO_2)$ varie de $-1/6$ (cas : $n = 2 (VO^{\circ\circ})$) à 0 (dans le cas $n = (Nb_{Sn}^{\circ})$). Pour les fortes concentrations de niobium, la variation de la conductance ne correspond pas à la variation de n .

D'autre part, les faibles valeurs de $B = d(\log G) / d(\log pH_2O)$ pour les deux types de dopages (Al et Nb) laissent présager la quasi-indépendance de la conductance envers la pression de vapeur d'eau. D'après la Figure V.11 ou la Figure V.19, la concentration n en électron ne dépend de la pression de vapeur d'eau que lorsque les groupements hydroxyles deviennent prédominants. Si la conductance est corrélée à n , cela signifie que les OH_O° ne sont pas les défauts prédominants dans nos conditions de mesures. La concentration n est fixée par le biais des lacunes d'oxygène, ou par le dopant quand sa concentration est suffisante.

Pour ce qui est de la conductivité électrique, le modèle permet d'accéder aux variations de la concentration des défauts répertoriés (et en particulier la concentration n en électrons) en fonction de la pression d'oxygène ou de vapeur d'eau.

En exprimant la conductance G par une combinaison linéaire des concentrations de porteurs de charges, nous pouvons ajuster les courbes expérimentales en fonction de la pression de gaz. En général, seule la concentration n en électrons est prise en compte puisque le dioxyde d'étain est considéré comme un semi-conducteur de type N, quelle que soit la nature du dopant.

Cette approche est satisfaisante pour expliquer les variations de G en fonction de pO_2 dans le cas d'un **dopage à l'aluminium**. La concentration n varie bien de $-1/6$ à $-1/4$ en fonction de la pression partielle d'oxygène. La valeur de $-1/5$ trouvée pour G en présence de vapeur d'eau est une valeur intermédiaire entre deux cas de BROUWER. En effet, la transition d'un cas à un autre étant continue, il est possible de trouver une pente de $-1/5$ pour un domaine de pression déterminé.

La loi de pression de vapeur d'eau trouve aussi une explication par ce modèle, que ce soit pour un dopage trivalent ou pentavalent comme avec le niobium (Figure V.11 et Figure V.19). En effet, le modèle traduit l'indépendance de la concentration n en électrons en fonction de pH_2O lorsque les groupements OH ne sont pas prédominants (pour les faibles valeurs de pression de vapeur d'eau).

Cependant, dans le cas du **dopage par le niobium**, la variation de la concentration n en électron en fonction de pO_2 ne suffit pas à traduire les variations de la conductance de l'échantillon. En effet, le comportement donneur (pente $d(\log G)/d(\log pO_2)$ nulle) attendu (Figure V.15) n'est pas mis en avant expérimentalement (Figure IV.16).

Pour les fortes valeurs de pO_2 , la concentration en électrons ne présente pas de variation en fonction de la pression d'oxygène, alors que les lacunes V_{O° , $V_{O^{\circ\circ}}$ et les groupements hydroxyles OH_{O° varient respectivement en $pO_2^{-1/2}$ et $pO_2^{-1/4}$.

Afin d'interpréter la variation de G (dans le cas de $SnO_2:Nb$) en fonction de la pression partielle d'oxygène (en $-1/4$), il est nécessaire d'introduire une combinaison linéaire de deux de ces défauts : les électrons et les lacunes d'oxygène ionisées ou les groupements hydroxyles. Ainsi, la conductance prendrait la forme d'une de ces combinaisons :

$$G \propto [|e| \mu_e n] + [|e| \mu_{V_{O^\circ}} (V_{O^\circ})] = A_1 n + A_2 (V_{O^\circ}) \propto \alpha_1 pO_2^0 + \alpha_2 pO_2^{-1/2} \quad (1)$$

$$\text{ou } G \propto [|e| \mu_e n] + [|e| \mu_{V_{O^{\circ\circ}}} (V_{O^{\circ\circ}})] = A_1 n + A_3 (V_{O^{\circ\circ}}) \propto \alpha_1 pO_2^0 + \alpha_3 pO_2^{-1/2} \quad (2)$$

$$\text{ou } G \propto [|e| \mu_e n] + [|e| \mu_{OH_{O^\circ}} (OH_{O^\circ})] = A_1 n + A_4 (OH_{O^\circ}) \propto \alpha_1 pO_2^0 + \alpha_4 pO_2^{-1/4} \quad (3)$$

La combinaison pouvant traduire au mieux la variation la conductance en fonction de pO_2 s'avère être la combinaison (3), c'est-à-dire e^- et OH_{O° . Cette variation de G est représentée à la Figure V.23 (en trait noir épais), avec $A_4 = 10^6 A_1$.

Celle-ci est proche de $-1/6$ pour les faibles valeurs de pO_2 (domaine ②) et de $-1/4$ pour les valeurs plus importantes (domaine ③).

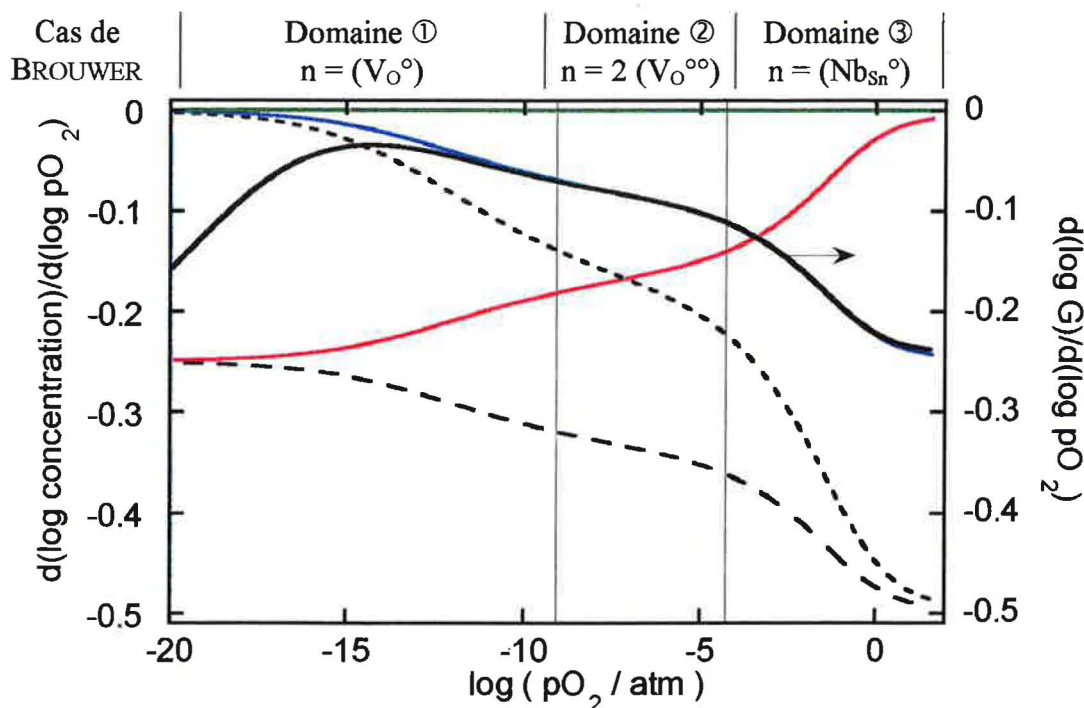


Figure V.23. Valeurs de $d(\log \text{concentration})/d(\log pO_2)$ et $d(\log [A_1 n + A_4 (OH_o^\circ)])$ (trait noir épais) en fonction de la pression partielle d'oxygène - dopage au niobium.

Le modèle peut donc traduire correctement la variation de G en fonction de pO_2 , mais il est cependant difficile de justifier l'intervention des groupements OH dans l'expression de la conductance.

Une interprétation possible consiste à dire que la modélisation développée n'est peut-être pas adaptée pour traduire les mécanismes prenant en compte essentiellement la surface de l'oxyde. Le modèle convient pour la TL, phénomène de volume, et dans une certaine mesure, pour la conductance lorsque la pression de vapeur d'eau intervient peu. Dans le cas contraire, le modèle atteint ses limites.

Un constat similaire a été mis en avant par DUTRAIVE [DUT96] dans une étude des lois de pression d'oxygène relative à des échantillons de SnO_2 non dopés pour lesquels elle a interprété les pentes obtenues par les lois de pression grâce à un modèle de volume et un modèle de surface. Elle a montré que son modèle de volume convient aux échantillons recuits à 875 K, tandis que son second modèle faisant intervenir les défauts de surface est plus adapté au comportement électrique des échantillons recuits à 1475 K. Ces derniers ne contiendraient pas d'espèces hydroxylées qui désorbent à 650°C (« $OH_o^\circ_{650}$ ») en surface, à l'inverse des échantillons recuits à 875 K.

4. Conclusion

La mise en place de la modélisation quasi-chimique et sa confrontation aux résultats expérimentaux de thermoluminescence et de conductivité électrique nous permet d'une part de proposer une identification des défauts ponctuels dans le dioxyde d'étain et d'autre part de tirer des enseignements relatifs à la stabilité électrique du matériau.

4.1 identification des défauts ponctuels dans le dioxyde d'étain

La mise en œuvre de méthodes expérimentales et numériques permet de déterminer les paramètres de piégeage associés aux pics de TL de SnO₂, et en particulier l'énergie d'activation E_I , E_{II} et E_{III} relative aux pics I, II et III (situés respectivement à 110, 140 et 195 K).

En comparant les variations des intensités des pics de TL avec les variations des concentrations de V_O° , $V_O^{\circ\circ}$ et OH_O° déterminées par le modèle, nous avons montré que les groupements hydroxyles sont vraisemblablement responsables du pic III de TL.

De la même façon, les lacunes d'oxygène ionisées deux fois $V_O^{\circ\circ}$ ont été associées au pic II. Ceci conforte et précise les observations formulées au chapitre III dans lequel nous montrions que - compte tenu de considérations énergétiques - le pic I était lié aux lacunes d'oxygène ionisées une fois et qu'une ambiguïté subsistait pour l'attribution des lacunes ionisées deux fois.

La modélisation quasi-chimique permet également d'expliquer en partie le comportement électrique du dioxyde d'étain. Ceci signifie que les défauts que nous avons pris en compte pour établir le modèle sont bien les principaux défauts ponctuels de SnO₂.

En conclusion, il est possible de donner un schéma de bandes simplifié représentatif des défauts du dioxyde d'étain et des principales valeurs énergétiques qui leur sont associées (Figure V.24).

Le premier état d'ionisation des lacunes d'oxygène constitue un centre piège à électrons situé à 0,08 eV du bas de la bande de conduction (BC). Le second état d'ionisation de ces mêmes lacunes apparaît comme un niveau donneur à 0,17 eV. Entre ces deux niveaux vient s'intercaler un piège à électrons attribué aux groupements hydroxyles. Enfin, vers le milieu du gap, c'est-à-dire vers 1,9 eV en dessous du bas de la bande de conduction, nous situons un niveau centre de recombinaison, responsable de la couleur de la luminescence du dioxyde d'étain. Sans que nous puissions en approcher la nature par nos

techniques expérimentales, il est vraisemblable que les lacunes d'étain soient à l'origine des centres de recombinaison [CRA75b].

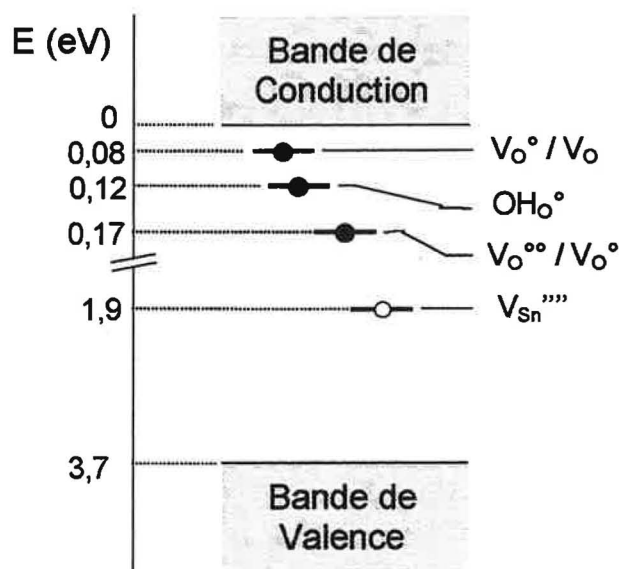


Figure V.24. Schéma de bandes simplifié représentatif des défauts du dioxyde d'étain, et valeurs des niveaux énergétiques dans la bande interdite.

4.2 Conséquences sur la stabilité électrique du dioxyde d'étain

Nous avons mis en évidence dans ce chapitre la complexité des mécanismes liés aux défauts ponctuels et l'intérêt de modéliser les variations de leur concentration en fonction de différents paramètres. L'étude en fonction de la concentration en dopant permet de réaliser un parallèle avec les variations de l'intensité des pics de TL du SnO₂. Le suivi de la concentration des défauts en fonction de la pression partielle de gaz (oxygène ou vapeur d'eau) valide ou non les lois de pression en conductivité et nous renseigne sur l'effet possible des groupements hydroxyles sur la concentration en lacunes d'oxygène et en électrons libres dans nos conditions expérimentales (en TL et en conductivité).

Une connaissance approfondie des valeurs de constantes d'équilibre mises en jeu dans les réactions entre la phase solide et gazeuse doit permettre d'affiner le modèle quasi-chimique et de prévoir plus précisément les domaines de pression ou de concentration en dopant. Il est donc a priori possible d'imposer, dans les conditions de fonctionnement d'un capteur à base de SnO₂, un cas de BROUWER afin de fixer les concentrations des défauts intrinsèques (lacunes d'oxygène) et des groupements OH. L'intérêt est de pouvoir s'affranchir des effets de la vapeur d'eau sur la concentration en électrons libres et ainsi sur la conductivité du matériau.

Un des moyens pour y parvenir est de doper le matériau convenablement, par le choix judicieux d'un cation et de sa concentration dans la matrice. L'aluminium est un candidat intéressant de par sa charge efficace négative en position substitutionnelle si l'on peut fixer expérimentalement le cas de BROUWER : $(Al_{Sn}^{\prime}) = (OH_{O}^{\circ})$ (Figure V.25). Le contrôle des groupements hydroxyles est alors réalisable. En contrepartie, les électrons ne sont plus les défauts prédominants et la conductivité risque de devenir très faible (problème de détection).

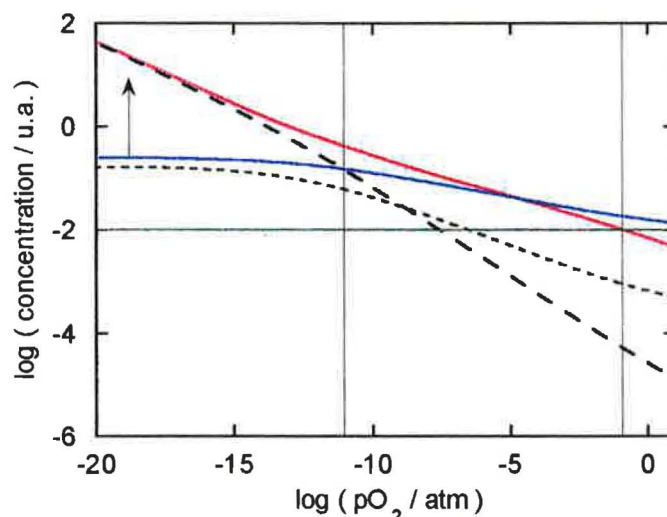


Figure V.25. Evolution des concentrations des défauts de $SnO_2:Al$ en fonction de la pression d'oxygène. Pour les fortes valeurs de pO_2 : cas de Brouwer $(Al_{Sn}^{\prime}) = (OH_{O}^{\circ})$.

Le niobium quant à lui, impose la variation de la concentration en électrons dans le cas : $n = (Nb_{Sn}^{\circ})$. Lorsque sa concentration augmente, il devient prédominant vis-à-vis de l'espèce OH_{O}° , même pour des pressions de vapeur d'eau importantes (Figure V.26).

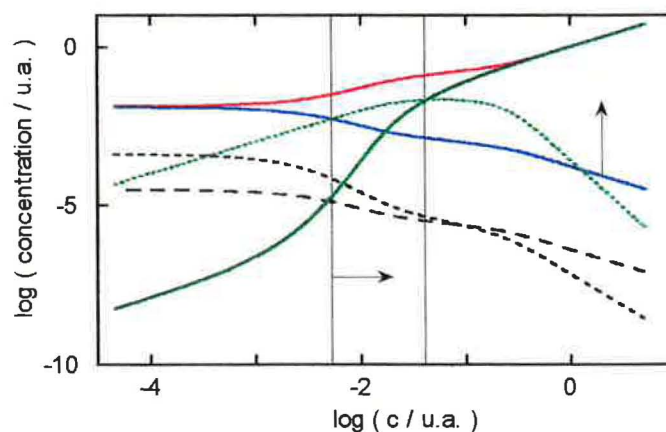


Figure V.26. Evolution des concentrations des défauts de SnO_2 en fonction de la concentration c en niobium. Pour les fortes valeurs de c : cas de Brouwer $n = (OH_{O}^{\circ})$.

Cependant, la concentration en électrons étant fixée par cette impureté pentavalente ne sera plus sensible aux variations de pression de vapeur d'eau (intéressant pour nous), mais aussi aux autres gaz (comme l'oxygène dans notre cas).

Il est donc vraisemblable que le dopage puisse constituer une alternative au problème de stabilité électrique du SnO_2 , à condition d'accepter de perdre en sensibilité vis-à-vis des gaz. Un compromis est nécessaire.

Par ailleurs, la conductivité électrique du dioxyde d'étain est en général supposée gérée par les électrons libres. Cependant, nous avons mis en avant la possibilité d'une contribution des groupements hydroxyles à la conductivité électrique du matériau, par combinaison linéaire des concentrations en e^- et OH^\ominus dans le cas du dopage par le niobium. La question d'un mécanisme de conduction ionique dans SnO_2 reste donc posée. Nous penchons plutôt par un mécanisme mixte dans lequel interviennent les électrons et dans une moindre mesure, les groupements hydroxyles. Une manière de lever l'ambiguïté serait éventuellement de mener des mesures de conductivité sous pression partielle d'hydrogène, pour mettre en évidence l'influence des OH.

Il faut enfin noter que nous n'avons considéré qu'un seul type d'OH dans la modélisation, alors que les mesures de thermodésorption nous ont indiqué la présence de plusieurs groupements désorbant entre 300 K et 1175 K. Il serait donc souhaitable d'en tenir compte dans une perspective d'amélioration du modèle.

CONCLUSION

Conclusion

Afin d'identifier les défauts ponctuels du dioxyde d'étain, nous avons mis en œuvre diverses techniques expérimentales et développé plusieurs modèles.

Des poudres commerciales de SnO_2 dopé par la technique d'imprégnation ou utilisées telles quelles ont été caractérisées du point de vue de leur microstructure. L'étude de leurs propriétés optiques a permis de vérifier la largeur de la bande interdite (3,73 eV), de caractériser le centre de recombinaison (1,9 eV) et d'associer la présence de niobium à une bande d'absorption optique vers 3 eV.

Les groupements hydroxyles à la surface du dioxyde d'étain sont étudiés par la technique de thermodésorption programmée en température. Ils présentent essentiellement deux pics à 425 K et 540 K. Le pic à 425 K est indifféremment favorisé par Al ou Nb, le pic à 540 K seulement par le niobium. Le dopage permet donc de contrôler l'effet de la vapeur d'eau sur la physico-chimie de surface du SnO_2 .

Les pics de thermoluminescence du dioxyde d'étain à 110 K, 140 K et 195 K traduisent la présence de trois défauts agissant en centres pièges à électrons. Les paramètres de piégeage de ces centres sont obtenus par la méthode de la montée initiale ou par ajustement des courbes grâce à un modèle représentatif de la TL. Les valeurs d'énergie d'activation ainsi obtenues sont faibles et valent respectivement 0,08 eV, 0,17 eV et 0,12 eV pour les pics à 110 K, 140 K et 195 K.

Par ailleurs, nous montrons que les dopages à l'aluminium et au niobium ont des effets antagonistes sur la thermoluminescence de SnO_2 puisque Al favorise la TL alors que Nb tend à faire chuter l'intensité de tout le thermogramme.

Le comportement de la conductivité électrique en fonction de la pression partielle d'oxygène ou de vapeur d'eau est étudié à 975 K par l'acquisition simultanée des signaux de quatre échantillons grâce à un dispositif original amélioré pour la circonstance. Là encore, les impuretés introduites semblent permettre de contrôler la conductivité des échantillons en fixant la concentration d'un des défauts intrinsèques de l'oxyde. Le caractère accepteur de l'aluminium est nettement mis en évidence, alors que le comportement donneur du niobium n'est pas observé. Les lois de pression de vapeur d'eau à pression partielle d'oxygène fixée témoignent de l'indépendance de la conductance vis-à-vis de pH_2O , même en présence de dopant.

Une modélisation originale basée sur les équations quasi-chimiques faisant intervenir les défauts ponctuels de SnO_2 a été développée. Cette nouvelle approche permet de s'affranchir des approximations de BROUWER. L'intérêt et la particularité de notre travail résident dans la confrontation de tous les résultats expérimentaux avec ce modèle. Les corrélations qui en découlent aboutissent à des hypothèses nous permettant de caractériser les défauts du dioxyde d'étain. En procédant par recoupements, nous identifions les lacunes d'oxygène ionisées une et deux fois et les groupements hydroxyles. Ainsi, un schéma situant les niveaux énergétiques discrets associés à ces défauts a pu être proposé.

L'influence de la vapeur d'eau est largement soulignée grâce aux résultats de TL et de conductivité. Le manque de reproductibilité rencontré lors des mesures de thermoluminescence semble lié à la désorption de groupements hydroxyles lors de cycles de température sous vide au delà de 300 K. Par conséquent, il est impératif de fixer la pression de vapeur d'eau dans la cellule de mesure de TL ou de conductivité. Les problèmes de stabilité des capteurs à leur température de fonctionnement (675 K) trouvent donc probablement leur origine dans l'interaction de la vapeur d'eau avec les défauts de l'oxyde, et en particulier les lacunes d'oxygène. Le dopage peut constituer un moyen efficace de contrôle de l'état de la surface de SnO_2 .

Dans le présent travail, nous avons mis en évidence l'action des défauts ponctuels sur les propriétés électriques et électroniques du dioxyde d'étain. Nous avons également montré qu'il est possible d'agir sur les défauts natifs grâce à l'introduction d'une impureté trivalente ou pentavalente. L'état de surface s'en trouve alors modifié. Il s'avère cependant que notre modèle quasi-chimique est plus adapté pour décrire les mécanismes de volume comme le phénomène de thermoluminescence ou la conductivité volumique que les mécanismes de surface. Une extension vers une approche prenant plus en compte la surface affinerait la modélisation. Les réactions quasi-chimiques gagneraient aussi à être étudiées dans le détail par des techniques permettant d'accéder à l'enthalpie de formation des défauts, comme la technique de thermogravimétrie. De plus, la souplesse d'utilisation du modèle a rendu sa mise en œuvre possible sans avoir recours à des hypothèses simplificatrices. Il est également transposable à d'autres matériaux cristallins au sein desquels on cherche à comprendre les mécanismes de transport de charge. Ce peut être le cas par exemple des oxydes tels que TiO_2 , ZrO_2 et CeO_2 pour lesquels nous avons projeté d'étendre notre étude.

REFERENCES

Références bibliographiques

- [ANT92] : ANTONAIA A., MENNA P., ADDONIZIO M. L., CROCCHIOLO M.
Transport properties of polycrystalline tin oxide films
Solar Energy Materials and Solar Cells, 28 (1992) 167-173
- [BEH95] : BEHR G., FLIEGEL W.
Electrical properties and improvement of the gas sensitivity in multiple-doped SnO₂
Sensors and Actuators B 26-27 (1995) 33-37
- [BOH64] : BOHUN A.
Thermoemission und photoemission von natriumchlorid
Czechoslov. J. Phys., 1954, 4, p. 91-96
- [BRA79] : BRAÜNLICH P.
Thermally stimulated relaxation in solids
Topics in Applied Physics Vol 37, Springer-Verlag, 1979
- [BRU91] : BRUNEAUX J., CACHET H., FROMENT M., MESSAD A.
Correlation between structural and electrical properties of sprayed tin oxide films with and without fluorine doping
Thin solid films, 197 (1991) 129-142
- [CAS90] : CASEY V., STEPHENSON M. I.
A study of undoped and molybdenum doped, polycrystalline, tin oxide thin films produced by a simple reactive evaporation technique
J. Phys. D : Appl. Phys. 23 (1990) 1212-1215
- [CAT82] : CATLOW C. R. A., JAMES R.
Disorder in TiO_{2-x}
Proc. R. Soc. Lond. A. 384, 157-173, 1982
- [CHAT79] : CHATELAIN J.D.
Dispositifs à semiconducteur, chapitre 9, p.257
Traité d'électronique et d'électrotechnique, Dunod, 1979

- [CHA89] : CHAUDHURI U. R., RAMKUMAR K., SATYAM M.
 Degradation of characteristics of tin oxide films deposited by spray pyrolysis
 J. Phys. D : Appl. Phys. 22 (1989) 1413-1414
- [CHE81] : CHEN R., KIRSH Y.
 Analysis of thermally stimulated phenomena
 Pergamon Press, 1981
- [CHE76] : CHEN R.
 Methods for kinetic analysis of thermally stimulated processes
 J. Materials Science 11 (1976) 1521-1541
- [CHE69] : CHEN R.
 Glow curves with general order kinetics
 J. Electrochem. Soc., 116, 1254, 1969
- [CRA76] : CRABTREE D. F.
 Luminescence and charge compensation in $\text{SnO}_2 : \text{Eu}^{3+}$
 phys. stat. sol (a) 38, 217 (1976)
- [CRA75a] : CRABTREE D. F.
 The luminescence of $\text{SnO}_2 : \text{Eu}^{3+}$
 J. Phys. D : Appl. Phys. 8 (1975) 107-116
- [CRA75b] : CRABTREE D. F.
 Luminescence and charge compensation in $\text{SnO}_2 - \text{Tb}^{3+}$
 J. Phys. D : Appl. Phys. 8 (1975) 2097-2102
- [CRA74a] : CRABTREE D. F.
 Cathodoluminescence of tin oxide doped with Terbium
 J. Phys. D : Appl. Phys. 7 (1974) L22-L26
- [CRA74b] : CRABTREE D. F.
 Cathodoluminescence of tin oxide doped with Europium
 J. Phys. D : Appl. Phys. 7 (1974) L17-L21

- [CUR63] : CURIE D.
Luminescence in crystals
Methuen and Co Ltd, London, 1963
- [DAW93] : DAWAR A.L., KUMAR A., SHARMA S., TRIPATHI K. N., MATHUR P.C.
Effect of laser irradiation on structural, electrical and optical properties of SnO₂ films
Journal of material science, 28 (1993) 639-644
- [DEC82] : DECKER F., MELSHEIMER J., GERISCHER H.
Semi-conductor-oxide heterojunction as electrodes in photoelectrochemical cells
Israel Journal of Chemistry, Vol.22 (1982) pp. 195-198
- [DEF82] : DE FRESART E., DARVILLE J., GILLES J. M.
Influence of the surface reconstruction on the work function and surface conductance of (110) SnO₂
Applications of Surface Science, 11/12 (1982) 637-651
- [DEM84] : DEMICHELIS F., MINETTI-MEZZETTI E., TAGLIAFERRO A., TRESSO E.
Determination of optical properties of SnO₂ films
Il Nuovo Cimento, Vol. 4 D, No.1 (1984) 68-78
- [DIN93] : DI NOLA P., MORAZZONI F., SCOTTI R., NARDUCCI D.
Paramagnetic point defects in SnO₂ and their reactivity with the surrounding gases
J. Chem. Soc. Faraday. Trans., 1993, 89 (20), 3711-3713
- [DUT95] : DUTRAIVE M. S., LALAUZE R., PIJOLAT C.
Sintering, catalytic effects and defect chemistry in polycrystalline tin dioxide
Sensors and Actuators B 26-27 (1995) 38-44
- [DUT96] : DUTRAIVE M. S.
Etude des propriétés électriques du dioxyde d'étain. Nature des défauts et influence du mode d'élaboration
Thèse de Génie des procédés, Ecole des Mines de Saint-Etienne, 236 pages, 1996
- [EGA81] : EGASHIRA M., NAKASHIMA M., KAWASUMI S.
Temperature programmed desorption study of water on metal oxides.
II. Tin oxide surfaces
J. Phys. Chem., Vol.85, pp. 4125-4130, 1981

- [EGD86] : EGDELL R. G., ERIKSEN S., FLAVELL W. R.
Oxygen deficient SnO₂ (110) and TiO₂ (110) : a comparative study by photoemission
Solid State Communications, Vol.60, No. 10, pp. 835-838, 1986
- [ERI87] : ERICKSON J. W., SEMANCIK S.
Surface conductivity changes in SnO₂ (110) : effect of oxygen
Surface Science 187 (1987) L658-L668
- [FIL72] : FILLARD J. P., GASLOT J., DE MURCIA M., TRAN TRONG QUYNH
Stimulated light emission in SnO₂ high resistivity monocrystals
phys. stat. sol (a) 9, K169 (1972)
- [FIL70] : FILLARD J. P., GASLOT J., DE MURCIA M.
Thermally stimulated emission from traps and related problems in SnO₂ monocrystals
phys. stat. sol (a) 3, 893 (1970)
- [FON69] : FONSTADT C. G., LINZ A., REDIKER R. H.
Vapor phase growth of stannic oxide single crystals
J. Electrochem. Soc. Vol. 116, n° 9, 1269-1271 (1969)
- [FON71] : FONSTAD C. G., REDIKER R. H.
Electrical properties of high-quality stannic oxide crystals
J. Appl. Phys. 42 (7) 2911-2918, 1971
- [GAR48] : GARLICK G. F. J., GIBSON A. F.
The electron trap mechanism of luminescence in sulphide and silicate phosphors
Proc. Phys. Soc. 1948, 60, 574-590
- [GEA91] : GEATCHES R. M., CHADWICK A. V., WRIGHT J. D.
Characterization of the defect sites in SnO₂
Radiation Effects and Defects in Solids, Vols. 119-121, pp. 141-146, 1991
- [GER95] : GERCHER V. A., COX D. F.
Water adsorption on stoichiometric and defective SnO₂ (110) surfaces
Surface Science 322 (1995) 177-184

- [GIL76] : GILLOT B., FEY C.
Propriétés superficielles du dioxyde d'étain selon son mode de préparation
J. Chim. Phys. 73 (1) 19-24 (1976)
- [GOP89] : GÖPEL W., SCHIERBAUM K., WIEMHÖFER H. D., MAIER J.
Defect Chemistry of tin (IV)-oxide in bulk and boundary layers
Solid State Ionics, 32/33 (1989) 440-443
- [HAL60] : HALPERIN A., BRANER A. A.
Evaluation of thermal activation energies from glow curves
Phys. Rev. 1960, 117, 2, 408-415
- [HAM84] : HAMBERG I., GRANQVIST C.G., BERGGREN K.-F., SERNELIUS B.E., ENGSTRÖM L.
Band-gap widening in heavily Sn-doped In_2O_3
Phys. Rev. B, Vol. 30, No. 6 (1984) pp. 3240-3249
- [HEI85] : HEILAND G., KOHL D.
Problems and possibilities of oxidic and organic semiconductor gas sensors
Sensors and Actuators, 8 (1985) 227-233
- [HOO58] : HOOGENSTRAATEN W.
Electron traps in zinc sulphide phosphors
Philips Res. Rep. 1958, 13, 515-693
- [HOU65] : HOUSTON J. E., KOHNKE E. E.
Photoelectronic analysis of imperfections in grown stannic oxide single crystals
J. Appl. Phys., 36 (12), 3931-3938, 1965
- [IAC96] : IACCONI P.
Méthodes d'étude physique des défauts ponctuels dans les solides
cours DEA GP St Etienne, 1996
- [IPP91] : IPPOMMATSU M., OHNISHI H., SASAKI H., MATSUMOTO T.
Study on the sensing mechanism of tin flammable gas sensors using the Hall effect
J. Appl. Phys., 69 (12), 8368-8374, 1991

- [ISL86] : ISLAM M. N., HAKIM M. O.
Electron affinity and work function of polycrystalline SnO₂ thin film
Journal of Material Science Letters 5 (1986) 63-65
- [ISL85] : ISLAM M. N., HAKIM M. O.
Tentative energy-band parameters of SnO₂ thin films prepared by the pyrosol process
Journal of Material Science Letters (?) 1985, pp.1125-1130
- [JAR76a] : JARZEBSKI Z. M., MARTON J. P.
Physical properties of SnO₂ materials : I. Preparation and defect structure
J. Electrochem. Soc., Vol. 123, No. 7, pp. 199C-205C, 1976
- [JAR76b] : JARZEBSKI Z. M., MARTON J. P.
Physical properties of SnO₂ materials : II. Electrical properties
J. Electrochem. Soc., Vol. 123, No. 9, pp. 299C-310C, 1976
- [JAR76c] : JARZEBSKI Z. M., MARTON J. P.
Physical properties of SnO₂ materials : II. Optical properties
J. Electrochem. Soc., Vol. 123, No. 10, pp. 333C-346C, 1976
- [JAR82] : JARZEBSKI Z. M.
Preparation and physical properties of transparent conducting oxide films
phys. stat. sol. (a) 71, 13-41 (1982)
- [KLA46] : KLASSENS H. E., WISE M.E.
The decay of ZnS phosphors
Nature 158, 306 (1946)
- [KOH62] : KOHNKE E. E.
Electrical and Optical properties of natural stannic oxide crystals
Journal Phys. Chem. Solids, Vol. 23, pp. 1557-1562, 1962
- [KOJ88] : KOJIMA M., KATO H., IMAI A.
Electronic conduction of tin oxide thin films prepared by chemical vapor deposition
J. Appl. Phys. 64 (4), 1902-1905, 1988

- [KOF72] : KOFSTAD (Central Institute for Industrial Research Blidern, Oslo, Norway)
Nonstoichiometry, diffusion and electrical conductivity in binary metal oxides
Ed. John Wiley & Sons, Inc. New-York, London, Sydney, Toronto, 1972
- [KRY71] : KRYLOVA I. V.
The role of adsorption layers in Exo-Electron Emission from oxides surfaces
phys. stat. sol. (a), 7, 359 (1971)
- [LAL84] : LALAUZE R., PIJOLAT C.
A new approach to selective detection of gas by a SnO₂ solid state sensor
Sensors and Actuators, Vol. 5, pp. 55-63, 1984
- [LEV95] : LEVY F.
Physique et technologie des semiconducteurs
Traité des Matériaux, vol.18, chap.4, p.103, Presses scientifiques et universitaires romandes, 1995
- [LOM85] : LOMBOS B. A.
Deep levels in semiconductors
Can. J. Chem. 63, 1666 (1985)
- [LUS56] : LUSHCHIK Ch. B.
The investigation of trapping centers in crystals by the method of thermal bleaching
Sov. Phys., JETP, 3, 390 (1956)
- [MAE85] : MAENHOUT-VAN DER VORST W.
Thermostimulated exoelectron emission from oxide monocrystals in UHV
Proc. 8th Intern. Symp. on Exoelectron Emission and Applications, Osaka, 1985
Jap. J. Appl. Phys., Vol. 24 (1985) Supplement 24-4, pp. 159-161
- [MAI88] : MAIER J., GÖPEL W.
Investigations of the bulk Defect Chemistry of polycrystalline Tin (IV) oxide
Journal of Solid State Chemistry, 72, 293-302 (1988)
- [MAN95] : MANASSIDIS I., GONIAKOWSKI J., KANTOROVICH L. N., GILLAN M. J.
The structure of the stoichiometric and reduced SnO₂ (110) surface
Surface Sciences 339 (1995) 258-271

- [MAT68] : MATTHEWS H. E., KOHNKE E. E.
 Effect of the chemisorbed oxygen on the electrical conductivity of Zn-doped polycrystalline SnO₂
 J. Phys. Chem. Solids, 29 (1968) 653-661
- [MAY64] : MAY C. E., PARTRIDGE J. A.
 Thermoluminescence in solids and applications
 J. Chem. Phys., 1964, 40, p. 1401-1409
- [MEL83] : MELSHEIMER J., ZIEGLER D.
 Thin tin oxide films of low conductivity prepared by chemical vapour deposition
 Thin solid films, 109 (1983) 71-83
- [MOR80] : MORISHIGE K., KITAKA S., MORIMOTO T.
 The thermal desorption of surface hydroxyls on tin IV oxide
 Bull. Chem. Soc. Jpn, Vol. 53, n° 8, pp. 2128-2132, 1980
- [MUN87] : MUNNIX S., SCHMEITS M.
 Electronic structure of oxygen vacancies on TiO₂ (110) and SnO₂ (110) surfaces
 J. Vac. Sci. Technol. A 5 (4) 1987
- [MUN83] : MUNNIX S., SCHMEITS M.
 Surface electronic structure of rutile-type semiconductors : SnO₂ (110) and TiO₂ (110)
 Surface Science 126 (1983) 20-24
- [NAG65] : NAGASAWA M., SHIONOYA S., MAKISHIMA S.
 Vapor reaction growth of SnO₂ single crystals and their properties
 Jap. J. Appl. Phys., Vol. 4, No. 3, pp.195-202, 1965
- [NAN82] : L. NANIS, G. ADVANI
 Effect of sorbed oxygen on tin oxide conductance
 Int. J. Electronics, 1982, Vol. 52, No.4, 345-349
- [PAS63] : PASCAL P.
 Nouveau traité de chimie minérale, 1963

- [PFA94] : PFAFF G.
Effect of powder preparation and sintering on the electrical properties of tin dioxide-based ceramic gas sensors
Sensors and Actuators B, 20 (1994) 43-48
- [RAN45] : RANDALL J. T., WILKINS M. H. F.
Phosphorescence and electron traps
Proc. R. Soc. a., 1945, 184, p. 366-407
- [RAS96a] : RASHEEDY M. S.
A new method for obtaining the trap parameters of complex thermoluminescence glow peaks
J. Phys. D: Appl. Phys. 29 (1996) 1340-1344
- [REI98] : REINMANN K., STEUBE M.
Experimental determination of the electronic band structure of SnO₂
Solid State Com., Vol.105, No.10, pp. 649-652, 1998
- [ROB79] : ROBERTSON J.
Electronic structure of SnO₂, GeO₂, PbO₂, TeO₂ and MgF₂
J. Phys. C : Solid State Phys., 12 (1979) 4767-4776
- [SAM73] : SAMSON S., FONSTAD C. G.
Defect structure and electronic donor levels in stannic oxide crystals
J. Appl. Phys., 44 (10), 4618-4621, 1973
- [SAN91] : SANON G., RUP R., MANSINGH A.
Band-gap narrowing and band structure in degenerate tin oxide (SnO₂) films
Phys. Rev. B, Vol. 44, No. 11 (1991) pp. 5672-5680
- [SAP90] : SAPOVAL B., HERMANN C.
Physique des semi-conducteurs, chap.V, p.117-134
Ed. Ellipses, 1990
- [SAS94] : SASSOULAS P. O.
Etude des défauts ponctuels dans les couches d'oxyde d'étain
Rapport de stage de D.E.A. de Génie des procédés, Université de Nice, 1994

- [SBE93] : SBERVEGLIERI G., FAGLIA G., GROPELLI S., NELLI P., PEREGO C.
 Oxygen gas sensing properties of undoped and Li-doped SnO₂ thin films
 Sensors and Actuators B, 13-14 (1993) 117-120
- [SCH88] : SCHIERBAUM K. D., WIEMHÖFER H. D., GÖPEL W.
 Defect structure and sensing mechanism of SnO₂ gas sensors : comparative electrical and spectroscopic studies
 Solid State Ionics, 28-30 (1988) 1631-1636
- [SHA80] : SHANTHI E., DUTTA V., BANERJEE A., CHOPRA K. L.
 Electrical and optical properties of undoped and antimony-doped tin oxide films
 J. Appl. Phys. 51 (12) 6243-6251, 1980
- [SHAM97] : SHAMBHUNATH SINGH W., DORENDRAJIT SINGH S., DEB N. C., MAZUMDAR P. S.
 Activation energy of thermoluminescence glow curves in a hyperbolic heating scheme
 J. Phys. D : Appl. Phys. 30 (1997) 1146-1150
- [SOU90] : SOUSTELLE M.
 Modélisation macroscopique des transformations physico-chimiques
 Ed. Masson, Paris, 1990
- [SPI95] : SPINOLO G., ANSELMINI-TAMBURINI U.,
 On the calculation of point defect equilibria,
 Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 99, No. 1, 87-90 (1995)
- [SUN81a] : SUNDARAM K. B., BHAGAVAT G. K.
 Optical absorption studies on tin oxide films
 J. Phys. D : Appl. Phys., 14 (1981) 921-925
- [SUN81b] : SUNDARAM K. B., BHAGAVAT G. K.
 Chemical vapour deposition of tin oxide films and their electrical properties
 J. Phys. D : Appl. Phys., 14 (1981) 333-338
- [SUNT97] : SUNTA C. M., FERIA AYTA W. E., KULKARNI R. N., PITERS T. M., WATANABE S.
 General-order kinetics of thermoluminescence and its physical meaning
 J. Phys. D : Appl. Phys. 30 (1997) 1234-1242

- [TAV95] : TAVERNER A. E., RAYDEN C., WARREN S., GULINO A., COX P. A., EGDELL R. G.
Comparison of the energies of vanadium donor levels in doped SnO₂ and TiO₂
Phys. Rev. B, 51 (11), 6833-6837, 1995
- [VAS91] : VASU V., SUBRAHMANYAM A.
Physical properties of sprayed SnO₂ films
Thin solid films, 202 (1991) 283-288
- [WOL89] : WOLFE C. M., HOLONYAK Jr N., STILLMAN G. E.
Physical properties of semiconductors, chap.5, p.170
Ed. Prentice Hall, Englewood Cliffs, New Jersey, 1989
- [YAM92] : YAMAZOE N., MIURA N.
Some basic aspects of semiconductor gas sensors
Chemical sensor technology, Kodansha LTD, Vol.4, pp. 19-42, 1992
- [YAM79] : YAMAZOE N., FUCHIGAMI J., KISHIKAWA M., SEIYAMA T.
Interactions of tin oxide surface with O₂, H₂O and H₂
Surface Science 86, pp. 335-344, 1979

ANNEXES

Annexe I. Technique de dopage par imprégnation

La technique de dopage par imprégnation consiste à imprégner une quantité donnée d'oxyde à doper par une solution contenant le dopant en concentration connue. Après étuvage, l'échantillon subit un traitement thermique destiné à éliminer l'anion du sel dopant et à faire diffuser l'impureté dans le réseau de la matrice de SnO₂.

Nous déterminons tout d'abord le *volume de rétention* V_r de la poudre. C'est le volume maximal de solution que peut absorber une masse donnée d'un échantillon pulvérulent. Il est le rapport d'un volume sur une masse, et s'exprime donc en ml/g de solide par exemple. On dépose goutte à goutte de l'eau sur une masse connue de poudre jusqu'à saturation de l'espace inter-granulaire. Nous avons alors ce volume V_r , qui correspond donc au volume de solution à introduire dans la poudre, et ainsi la quantité de solution à préparer.

Une fois imprégnées, les poudres sont placées à l'étuve pour faire évaporer le solvant (l'eau dans le cas présent) durant 2 heures. Après broyage modéré, un recuit est alors nécessaire pour éliminer l'anion associé au dopant d'une part, et pour faire diffuser le cation dans le réseau cristallin. Les conditions de ce recuit doivent tenir compte de la température de désorption des nitrates, et d'éventuelles contraintes de température liées à la stabilité de la structure de l'oxyde.

Une température de 900°C a été adoptée, et maintenue durant 2 heures dans le four. Des mesures de thermodésorption ont conforté ce choix, en indiquant un départ de NO₂ vers les 300°C.

1. Dopage à l'aluminium Al³⁺

Etant donné que l'on introduit l'aluminium sous forme de nitrate, il est important de travailler à concentration fixe et connue de NO₃, afin de minimiser son effet dans le solide. En effet, même si on l'élimine lors du recuit, on sait que son passage a pu perturber la structure et les propriétés de l'oxyde. Le volume de solution préparée contiendra donc le dopant à concentration voulue, mais aussi éventuellement un volume d'acide nitrique HNO₃. C'est la concentration maximale d'aluminium qui fixe la concentration de nitrate.

Un échantillon de *référence* est réalisé en imprégnant le solide avec une solution titrée de nitrate ne contenant pas d'aluminium.

Nous préparons quatre échantillons de SnO₂ dopés à 400, 1000, 4000 et 10000 ppm d'aluminium, et d'un échantillon référence. Les concentrations indiquées ici sont en fait des fractions atomiques. En

fait, il n'entre dans la matrice une faible proportion de la concentration dans la solution. La concentration effective du dopant dans le dioxyde d'étain sera inférieure à celle supposée.

La concentration constante de nitrate $[\text{NO}_3]$ est fixée par la concentration maximale du cation, soit $[\text{Al}] = 10000 \text{ ppm}$. Nous avons donc : $[\text{NO}_3] = 3 [\text{Al}]_{\text{max}} = 30000 \text{ ppm}$ (3%).

Masse de nitrate d'aluminium à peser

<i>nitrate d'aluminium « sec »</i>	
masse molaire	$M [\text{Al} (\text{NO}_3)_3] = 213 \text{ g.mol}^{-1}$
masse	$m [\text{Al} (\text{NO}_3)_3] = M [\text{Al} (\text{NO}_3)_3] \cdot n [\text{Al} (\text{NO}_3)_3]$
<i>nitrate d'aluminium hydraté</i>	
masse molaire	$M [\text{Al} (\text{NO}_3)_3 \cdot 9 \text{ H}_2\text{O}] = 375 \text{ g.mol}^{-1}$
masse	$m [\text{Al} (\text{NO}_3)_3 \cdot 9 \text{ H}_2\text{O}] = M [\text{Al} (\text{NO}_3)_3 \cdot 9 \text{ H}_2\text{O}] \cdot n [\text{Al} (\text{NO}_3)_3 \cdot 9 \text{ H}_2\text{O}]$

on a : $n [\text{Al} (\text{NO}_3)_3] = n [\text{Al} (\text{NO}_3)_3 \cdot 9 \text{ H}_2\text{O}]$

d'où : $m [\text{Al} (\text{NO}_3)_3 \cdot 9 \text{ H}_2\text{O}] = \frac{M [\text{Al} (\text{NO}_3)_3 \cdot 9 \text{ H}_2\text{O}]}{M [\text{Al} (\text{NO}_3)_3]} \cdot m [\text{Al} (\text{NO}_3)_3]$

fraction atomique d'aluminium : $\% \text{ Al} = \frac{n \text{ Al}}{n \text{ Sn}} = \frac{n \text{ Al}}{n \text{ SnO}_2}$

d'où : nombre de moles d'aluminium : $n \text{ Al} = \% \text{ Al} \cdot \frac{m \text{ SnO}_2}{M \text{ SnO}_2} = n [\text{Al} (\text{NO}_3)_3 \cdot 9 \text{ H}_2\text{O}]$

donc masse de nitrate d'aluminium hydraté à peser :

$$m [\text{Al} (\text{NO}_3)_3 \cdot 9 \text{ H}_2\text{O}] = M [\text{Al} (\text{NO}_3)_3 \cdot 9 \text{ H}_2\text{O}] \cdot \frac{m \text{ SnO}_2}{M \text{ SnO}_2} \cdot \% \text{ Al}$$

masse molaire du dioxyde d'étain : $M \text{ SnO}_2 = 150,69 \text{ g.mol}^{-1}$

Volume d'acide nitrique à ajouter

$(\% \text{ NO}_3)_{\text{tot}} = (\% \text{ NO}_3)_{\text{H}} + (\% \text{ NO}_3)_{\text{Al}}$

$(n \text{ NO}_3)_{\text{Al}} = 3 [n \text{ Al} (\text{NO}_3)_3] = 3 n \text{ Al} = 3 (\% \text{ Al}) n \text{ Sn}$

$(\% \text{ NO}_3)_{\text{tot}} = (\% \text{ NO}_3)_{\text{H}} + 3 (\% \text{ Al}) = \frac{(n \text{ NO}_3)_{\text{H}}}{n \text{ Sn}} + 3 (\% \text{ Al})$

d'où nombre de moles d'acide nitrique : $(n \text{ NO}_3)_{\text{H}} = [(\% \text{ NO}_3)_{\text{tot}} - 3 (\% \text{ Al})] n \text{ Sn}$

or : $n \text{ Sn} = n \text{ SnO}_2$ donc : $(n \text{ NO}_3)_{\text{H}} = [(\% \text{ NO}_3)_{\text{tot}} - 3 (\% \text{ Al})] n \text{ SnO}_2$

$$\text{et : } n \text{ SnO}_2 = \frac{m \text{ SnO}_2}{M \text{ SnO}_2} \quad \text{soit : } (n \text{ NO}_3)_H = [(\% \text{ NO}_3)_{\text{tot}} - 3 (\% \text{ Al})] \frac{m \text{ SnO}_2}{M \text{ SnO}_2}$$

$$\text{L'acide nitrique est à 65\% de pureté en masse. Donc : } \frac{m \text{ HNO}_3}{m \text{ HNO}_3 + m \text{ H}_2\text{O}} = 0,65$$

$$\text{masse d'acide nitrique à prélever : } m_p = \frac{m \text{ HNO}_3}{0,65} ; \quad m_p = V_p \cdot \rho_T$$

$$\text{volume d'acide nitrique à prélever : } V_p = \frac{m_p}{\rho_T} = \frac{m \text{ HNO}_3}{0,65 \rho_T} = \frac{1}{0,65 \rho_T} \cdot M \text{ HNO}_3 \cdot n \text{ HNO}_3$$

$$\text{et : } V_p = \frac{1}{0,65 \rho_T} \cdot M \text{ HNO}_3 \cdot [(\% \text{ NO}_3)_{\text{tot}} - 3 (\% \text{ Al})] \frac{m \text{ SnO}_2}{M \text{ SnO}_2}$$

d'où :

$$V_p = \frac{1}{0,65 \rho_T} \cdot [(\% \text{ NO}_3)_{\text{tot}} - 3 (\% \text{ Al})] \frac{M \text{ HNO}_3}{M \text{ SnO}_2} \cdot m \text{ SnO}_2$$

$$\text{masse molaire d'acide nitrique : } M \text{ HNO}_3 = 63 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\text{masse volumique de l'acide nitrique à 65\% : } \rho_T = 1,4 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$$

$$(\% \text{ NO}_3)_{\text{tot}} = 30000 \text{ ppm} = 3 \cdot 10^{-2} (3 \%)$$

Calcul & Valeurs numériques

Le volume de rétention du dioxyde d'étain ACRÖS broyé est de l'ordre de $336 \mu\text{g}^{-1}$. (environ 8 gouttes par gramme de poudre). Afin d'imprégner 0,5 g de poudre, on prélèvera $\frac{336}{2}$ soit 168 μl d'une solution de 168 ml de solution de nitrate d'aluminium 1000 fois plus concentrée, afin de manipuler de plus grandes quantités pour plus de précision. Le Tableau A.1 récapitule l'ensemble des valeurs calculées.

taux de dopant	400 ppm	1000 ppm	4000 ppm	10 000 ppm	0 (référence)
m [Al (NO ₃) ₃ ·9 H ₂ O]	995 $\mu\text{g/g}$	2,49 mg/g	9,95 mg/g	24,89 mg/g	0
V _p (HNO ₃)	13,2 $\mu\text{l/g}$	12,4 $\mu\text{l/g}$	8,3 $\mu\text{l/g}$	0	13,8 $\mu\text{l/g}$
pour 0,5 g de SnO ₂ :					
m [Al (NO ₃) ₃ ·9 H ₂ O]	498 μg	1,25 mg	4,98 mg	12,45 mg	0
V _p (HNO ₃)	6,62 μl	6,2 μl	4,14 μl	0	6,9 μl
on ajoute les quantités ci-dessous à 168 ml d'eau distillée :					
masse d'aluminium	498 mg Al	1,25 g Al	4,98 g Al	12,45 g Al	0 g Al
volume d'acide	6,62 ml HNO ₃	6,2 ml HNO ₃	4,14 ml HNO ₃	0 ml HNO ₃	6,9 ml HNO ₃

Tableau A.1. Calcul des quantités à déterminer pour le dopage des échantillons.

2. Dopage au niobium Nb⁵⁺

Le niobium est introduit dans l'oxyde sous forme d'éthoxyde de niobium de formule : Nb(OCH₂CH₃)₅ et de masse molaire 318,21 g.mol⁻¹. Ce composé présente l'avantage d'un composé organique qui se décompose en produits simples à chaîne carbonée (CO₂, CH₂CH₃OH ?), susceptibles de ne pas laisser de traces dans la matrice de SnO₂ après décomposition. Celle-ci a lieu aux alentours de 600°C. Elle nous est indiquée par le suivi de la pression totale au dessus de l'échantillon en montée en température sur le dispositif de thermodésorption (décrit au chapitre II).

Cependant, l'éthoxyde de niobium, liquide jaune transparent, s'hydrolyse facilement à l'air. Par conséquent, un protocole particulier est mis en œuvre afin de réaliser l'imprégnation de la poudre de SnO₂. Ce produit est distribué par FLUKA.

Protocole de dopage par l'éthoxyde de niobium

Puisque l'éthoxyde est sensible à l'air humide, nous réalisons l'imprégnation à l'intérieur d'une boîte à gants souple (« glove bag ») sous circulation d'azote sec. Cinq concentrations de niobium sont préparées (10, 20, 40, 100, et 200 ppm). La masse molaire élevée de l'éthoxyde de Nb (318,21 g.mol⁻¹) et le faible volume de rétention V_r de la poudre (350 μl.g⁻¹) ne nous permettent pas de dépasser 210 ppm de Nb en fraction molaire dans l'oxyde. Les concentrations inférieures sont obtenues par dilution d'un volume donné d'éthoxyde dans de l'éthanol (Tableau A.2).

Fraction molaire de niobium (ppm)	Volume d'éthoxyde de niobium par gramme de SnO ₂ (μl)	Volume d'éthanol pour compléter à V _r (μl)
10	16,63	333,7
20	33,26	316,7
40	66,51	283,5
100	166,27	183,7
200	332,55	17,5
210	350	0

Tableau A.2. Volumes de dopant et de solvant pour doper SnO₂ à diverses concentrations de niobium.

Les échantillons imprégnés sont retirés de la boîte à gants et passés à l'étuve (110°C / 1 h). Ils sont ensuite recuits dans un four tubulaire sous circulation d'argon.

Annexe II. Evaluation et minimisation de l'erreur de mesure

Nous rappelons ci-dessous (Figure A.1) le schéma électrique très simple permettant la mesure de conductance électrique. Nous avons cette configuration pour chacun des 4 échantillons. La tension de mesure V est prélevée aux bornes d'une des 4 résistance de mesure r pour être ensuite appliquée à l'entrée de la carte d'acquisition 16 bits.

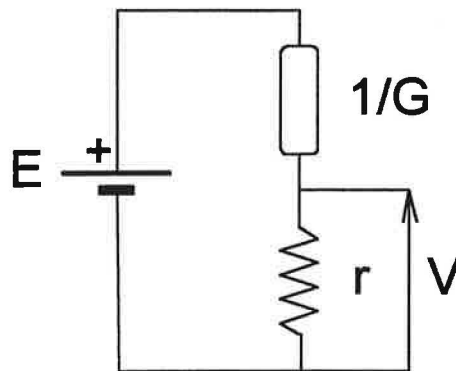


Figure A.1. Schéma électrique de mesure de la conductance G .

$$V \text{ peut s'exprimer : } V = \left(\frac{r}{r + 1/G} \right) E \quad (1)$$

$$\text{On en tire : } R = \frac{1}{G} = \left(\frac{E - V}{V} \right) r \quad (2)$$

1. Minimisation de l'erreur de mesure

Evaluons l'erreur relative sur la mesure de la conductance $\frac{\Delta G}{G}$:

$$\text{d'après (2) : } \ln(R) = \ln(E - V) + \ln(r) - \ln(V) \quad (3)$$

$$\text{en intégrant : } \frac{dR}{R} = \frac{d(E - V)}{(E - V)} + \frac{dr}{r} - \frac{dV}{V} \quad (4)$$

$$\text{On sait que : } G = \frac{1}{R} \quad (5)$$

$$\text{que l'on différencie : } dG = - \frac{dR}{R^2} \quad (6)$$

$$\text{il s'en suit que : } \frac{dG}{G} = R \cdot dG = - \frac{dR}{R} \quad (7)$$

En passant aux variations :

$$\frac{\Delta G}{G} = \left| \frac{dG}{G} \right| = \left| -\frac{dR}{R} \right| = \frac{\Delta R}{R} \quad (8)$$

soit :
$$\frac{\Delta G}{G} = \frac{\Delta(E - V)}{(E - V)} + \frac{\Delta r}{r} + \frac{\Delta V}{V} \quad (9)$$

mais exprimons plutôt $\frac{\Delta G}{G}$ en fonction de $\frac{\Delta r}{r}$ et $\frac{\Delta V}{V}$:

d'après (4) :
$$\frac{dR}{R} = \frac{dE}{(E - V)} - \frac{dV}{(E - V)} + \frac{dr}{r} - \frac{dV}{V} \quad (10)$$

en variations :
$$\frac{\Delta R}{R} = \frac{\Delta E}{(E - V)} + \frac{\Delta V}{(E - V)} + \frac{\Delta r}{r} + \frac{\Delta V}{V}$$

$$\frac{\Delta R}{R} = \frac{\Delta E}{E} \cdot \frac{1}{\left(1 - \frac{V}{E}\right)} + \frac{\Delta V}{V} \cdot \frac{1}{\left(\frac{V}{E} - 1\right)} + \frac{\Delta V}{V} + \frac{\Delta r}{r}$$

$$\frac{\Delta R}{R} = \frac{\Delta E}{E} \cdot \left(\frac{E}{E - V}\right) + \frac{\Delta V}{V} \cdot \left(1 + \frac{V}{E - V}\right) + \frac{\Delta r}{r}$$

$$\frac{\Delta R}{R} = \left(\frac{E}{E - V}\right) \left(\frac{\Delta E}{E} + \frac{\Delta V}{V}\right) + \frac{\Delta r}{r} \quad (11)$$

On va avoir : $\Delta V = \Delta E$ puisque l'erreur est conditionnée par la carte entrées/sorties.

D'où :
$$\frac{\Delta R}{R} = \left(\frac{E}{E - V}\right) \frac{\Delta V}{V} \left(\frac{E + V}{E - V}\right) + \frac{\Delta r}{r}$$

$$\frac{\Delta R}{R} = \left(\frac{E}{E - V}\right) \frac{\Delta V}{V} \left(\frac{E + V}{EV}\right) + \frac{\Delta r}{r}$$

$$\frac{\Delta G}{G} = \frac{\Delta R}{R} = \left(\frac{E + V}{E - V}\right) \frac{\Delta V}{V} + \frac{\Delta r}{r} \quad (12)$$

$$\frac{\Delta G}{G} = \left(\frac{E + V}{E - V} - 1 + 1\right) \frac{\Delta V}{V} + \frac{\Delta r}{r}$$

$$\frac{\Delta G}{G} = \left(\frac{2V}{E - V} + 1\right) \frac{\Delta V}{V} + \frac{\Delta r}{r} \quad (13)$$

2. Conditions de minimisation de l'erreur de mesure

$\frac{\Delta G}{G}$ mini pour : $\frac{\Delta r}{r}$ mini (défini par le constructeur, souvent 0,5 %)

et $\left(\frac{2V}{E - V} + 1\right) \frac{\Delta V}{V}$ mini.

Cette dernière condition est obtenue en dérivant cette expression par rapport à V , et en égalisant la dérivée à 0, soit :

$$\frac{d}{dV} \left[\left(\frac{2V}{E - V} + 1 \right) \frac{\Delta V}{V} \right] = 0$$

ce qui donne : $-E(E - 2V) = 0$

donc on trouve la condition :
$$V = \frac{E}{2} \quad (14)$$

En égalisant cette expression à l'équation (1), nous avons :

$$2r = r + 1/G \quad \text{soit :} \quad r = \frac{1}{G} \quad (15)$$

L'erreur de mesure est donc minimale lorsque l'on arrive à satisfaire la condition (15). Celle-ci ne peut pas, en toute rigueur, être obtenue sur un grand intervalle de mesures, car la conductance G évolue avec la grandeur physique que l'on fait varier durant l'expérience. On s'attachera tout de même à approcher cette condition pour la plus grande gamme de conductances possible. En l'occurrence, la valeur de la conductance qui minimise l'erreur est en général choisie dans le domaine de pression étudié. Si l'on s'arrange pour placer cette valeur au milieu du domaine, l'erreur relative passe par un minimum, et se trouve minimisée pour tous les points de mesure.

Annexe III. Protocole d'étalonnage des jauges de pression

Comme nous l'avons déjà souligné, les valeurs de pression indiquées par les jauges capacitives VARIAN sur le dispositif de mesure de conductivité peuvent présenter une certaine dérive au fur et à mesure des expériences. Ceci se matérialise par un décalage entre les valeurs lues sur le boîtier de jauge et les valeurs converties par le logiciel d'acquisition, directement issues des tensions prélevées en sortie des jauges.

D'autre part, les jauges notées (6) 133 - 133300 Pa (1 - 10³ torr) et (6') 13 - 1333 Pa (0,1 - 10 torr) présentent un petit domaine de recouvrement, entre 133 et 1333 Pa (1 et 10 torr). Il a été choisi la valeur de 1333 Pa (10 torr) comme pression de changement de jauge. Ceci signifie qu'avant 1333 Pa, c'est la jauge (6') qui nous indique la pression dans la cellule réactionnelle, et la jauge (6) au delà de 1333 Pa.

On constate donc que 3 étapes sont nécessaires au niveau de l'étalonnage :

- réglage du 0 de la jauge « faible pression » (6') en très bon vide
- réglage de la concordance des affichages des 2 jauges à 1333 Pa (10 torr)
- ajustement des coefficients d'étalonnage au niveau logiciel

1. Réglage du zéro

Pour ce faire, il faut pomper en vide dynamique secondaire dans l'enceinte de mesure, de préférence en étuvant les conduits à l'aide de cordons chauffants, pendant un temps suffisamment long (typiquement quelques heures, voire une nuit). Lorsqu'un très bon vide est obtenu, on tourne la vis de réglage de la jauge (6') jusqu'à ce que l'affichage de la pression qui indiquait « 000 » nous donne une valeur non nulle. On tourne alors légèrement en sens inverse pour faire réapparaître « 000 ». Le réglage du zéro de cette jauge est alors réalisé.

Remarque : nous aurions pu prendre comme référence au lieu du vide, la pression atmosphérique, et réaliser l'opération sur la jauge « haute pression » (6), mais c'est une référence qui est plus sujette à variations que le vide secondaire limite de la pompe turbomoléculaire.

2. Réglage de la concordance des affichages

Nous envoyons dans l'enceinte réactionnelle un gaz à la pression partielle de 1333 Pa (10 torr), pression que l'on contrôle à l'aide de la jauge (6'). En basculant sur l'affichage de la jauge (6) et en tournant la vis de réglage de cette jauge, on s'arrange pour égaler les affichages à cette pression.

Si nous n'avons pas affaire à une acquisition informatisée, l'étalonnage des jauges se limiterait à ces 2 précédentes manipulations. Mais afin de visualiser la valeur de pression au niveau logiciel, nous prélevons la valeur de la tension aux bornes des 2 jauges, tension directement proportionnelle à la pression partielle mesurée. Par un calcul simple de régression, nous en déduisons la valeur de pression. La valeur donnée par le calcul doit être très proche de la valeur affichée par le boîtier de jauges. On ne peut, en toute rigueur, obtenir une exacte concordance, à cause des erreurs de mesure dues à la résolution de la carte et à la précision du calcul.

3. Ajustement des coefficients d'étalonnage

Faisons varier la pression dans l'enceinte et notons les valeurs de pression affichées sur le boîtier de jauges d'une part, et de tension aux bornes des jauges d'autre part. L'affichage de la valeur des tensions aux bornes des jauges est donné dans le bas de la fenêtre du programme Main de *LabView*.

Nous pouvons donc porter sur un graphique les valeurs de tension en abscisse et de pression correspondante en ordonnée. Nous calculons alors les coefficients de la droite de régression (puisque la tension donnée par les jauges est proportionnelle à la pression mesurée). Ce sont donc ces coefficients que nous rentrons dans le logiciel (bas de la fenêtre du programme Main) afin de faire la correspondance.

Remarque : l'opération doit bien entendu être faite pour les 2 jauges, et on s'attachera à vérifier la concordance des valeurs de pression dans la zone de recouvrement des jauges. Une erreur de mesure importante peut apparaître dans le domaine voisin de 1333 Pa (10 torr). Ceci est dû à la faible valeur de tension délivrée par la jauge (6) en début de gamme. Puisque cette valeur est faible devant la tension nominale (5 V) d'entrée de la carte d'acquisition, l'erreur de mesure s'en trouve augmentée.

Annexe IV. Paramétrage de la constante d'équilibre K_3

Dans le cas de SnO_2 dopé ou non, nous avons la relation :



Puisque la constante K_3 régit l'équilibre entre les lacunes d'oxygène et les groupements OH, espèces présentant un grand intérêt vis-à-vis de la stabilité électrique de l'oxyde, il est intéressant de la paramétrer, c'est-à-dire de la faire varier dans de grandes proportions afin de juger de son effet sur notre système.

L'enthalpie ΔH_3 de cette réaction est évaluée à $45,5 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ (soit $0,47 \text{ eV}$) par DUTRAIVE [DUT96].

A la température de travail de 975 K , nous avons donc estimé K_3 à $3,6 \cdot 10^{-3}$ par la relation :

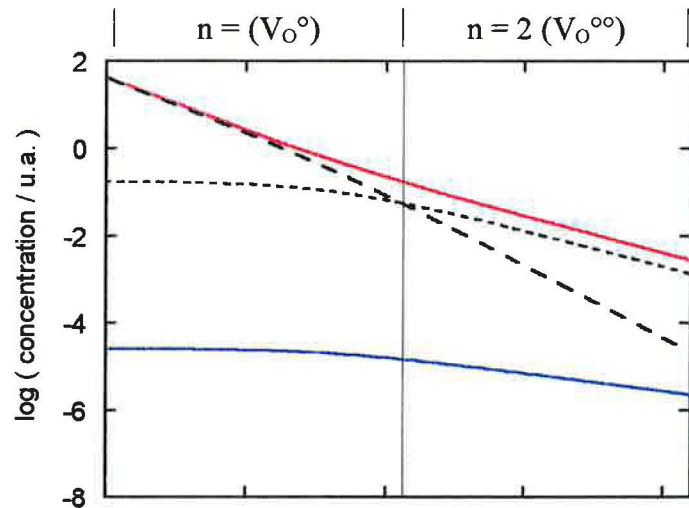
$$K_3 \approx K_{30} \exp\left(-\frac{\Delta H_3}{RT}\right) \text{ avec } K_{30} = 1$$

Faisons maintenant varier K_3 , en changeant la valeur de K_{30} par exemple.

1. Dioxyde d'étain non dopé

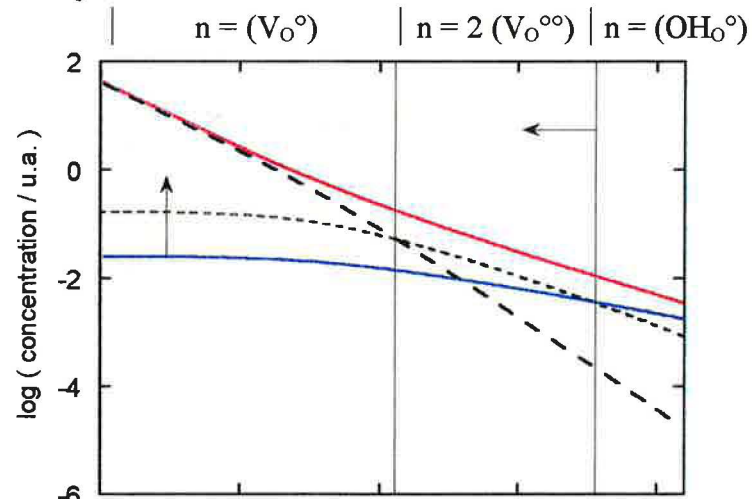
1.1. Variation de la concentration en défauts en fonction de pO_2

$$K_3 = 3,6 \cdot 10^{-3}$$



(cf Fig V.1)

$$K_3 = 3,6 \cdot 10^3$$



$$K_3 = 3,6 \cdot 10^6$$

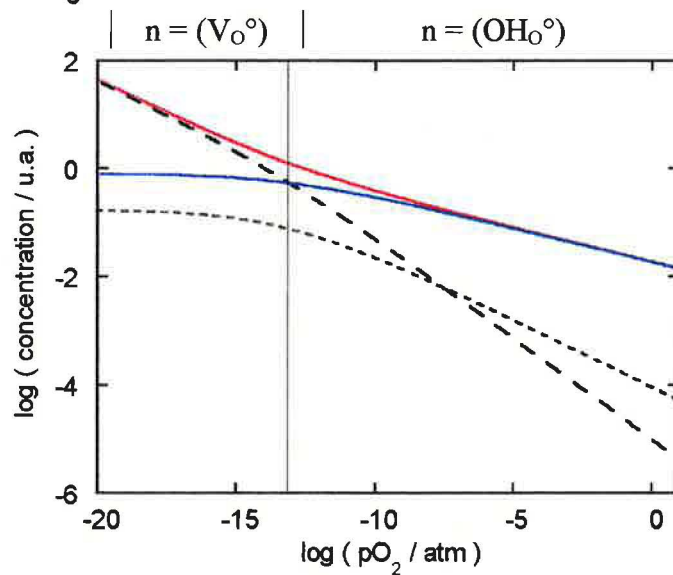


Figure A.2. Evolution des concentrations des défauts en fonction de la pression partielle d'oxygène, pour différentes valeurs de K_3 .

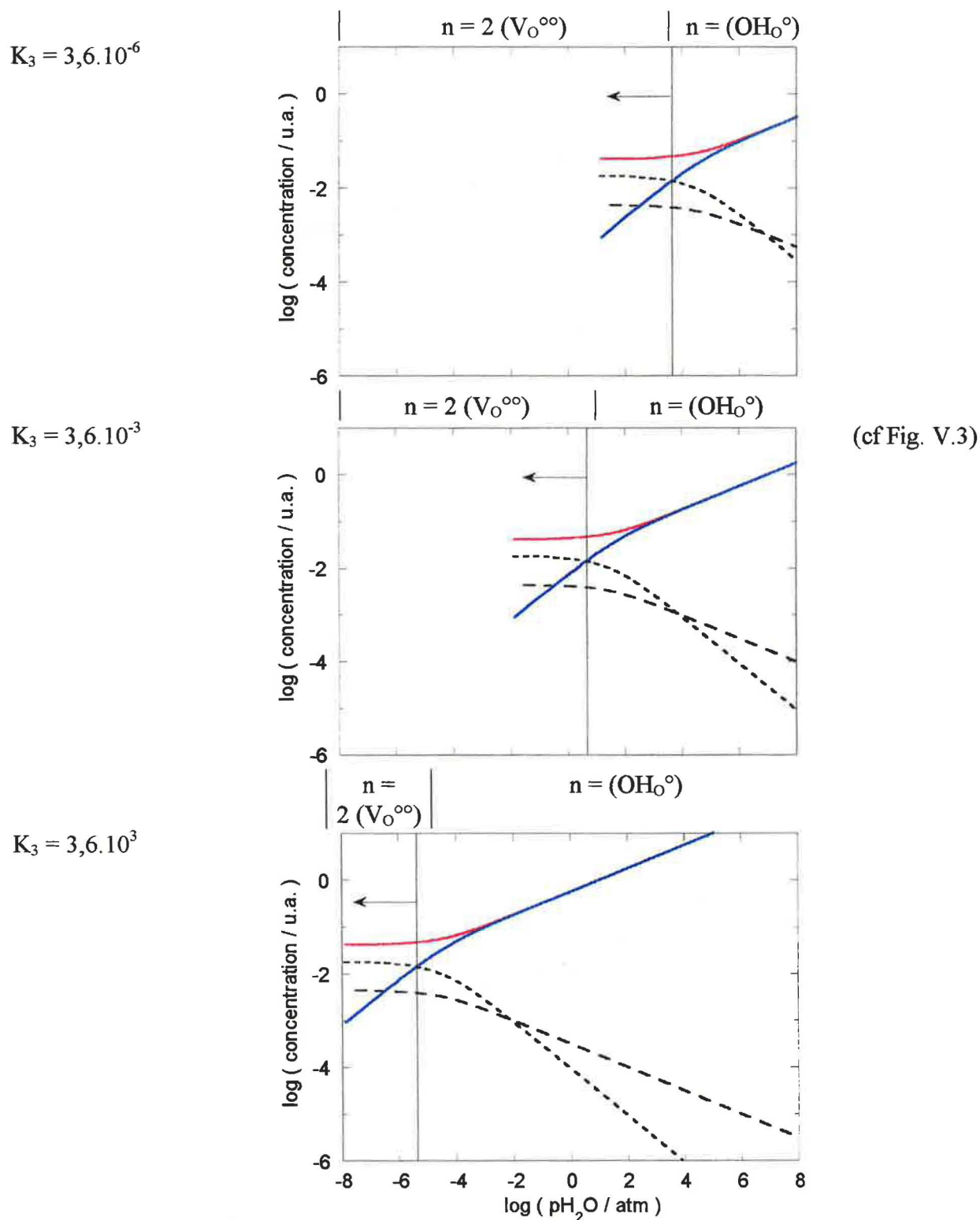
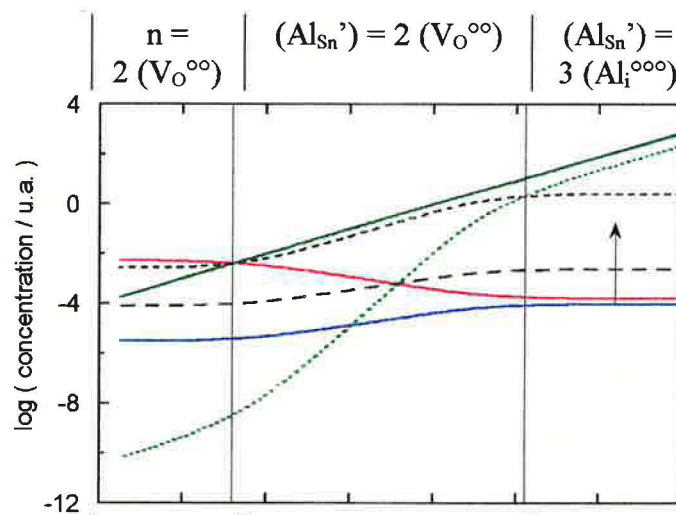
1.2. Variation de la concentration en défauts en fonction de p_{H_2O} 

Figure A.3. Evolution des concentrations des défauts en fonction de la pression partielle de vapeur d'eau, pour différentes valeurs de K_3 .

2. Dioxyde d'étain dopé à l'aluminium

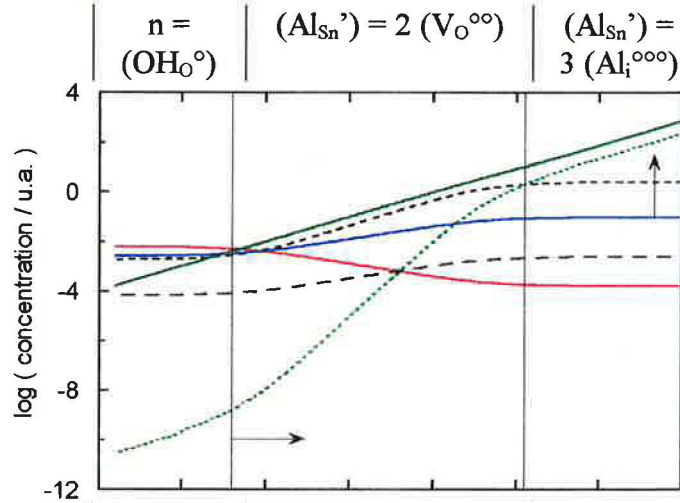
2.1. Variation de la concentration en défauts en fonction de c (quelle que soit la valeur de α)

$$K_3 = 3,6 \cdot 10^{-3}$$



(cf Fig. V.5)

$$K_3 = 3,6 \cdot 10^3$$



$$K_3 = 3,6 \cdot 10^6$$

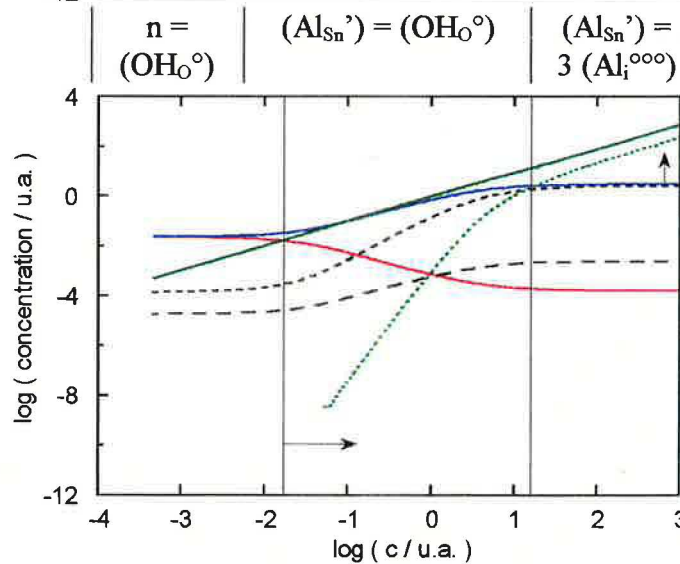
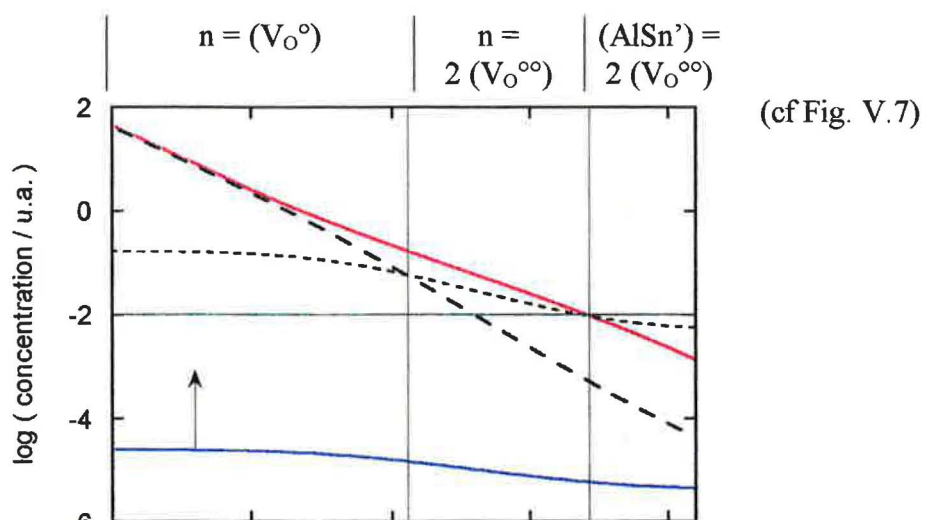


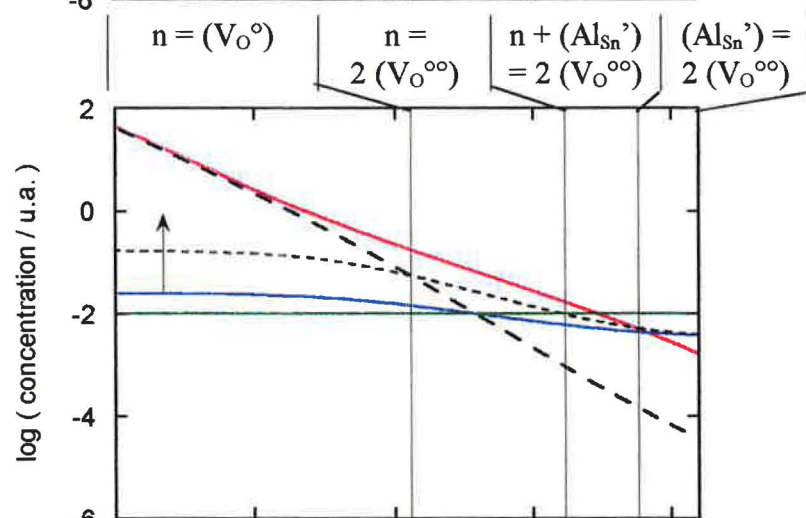
Figure A.4. Evolution des concentrations des défauts en fonction de la concentration c en aluminium, pour différentes valeurs de K_3 .

2.2. Variation de la concentration en défauts en fonction de pO_2

$$K_3 = 3,6 \cdot 10^{-3}$$



$$K_3 = 3,6 \cdot 10^3$$



$$K_3 = 3,6 \cdot 10^5$$

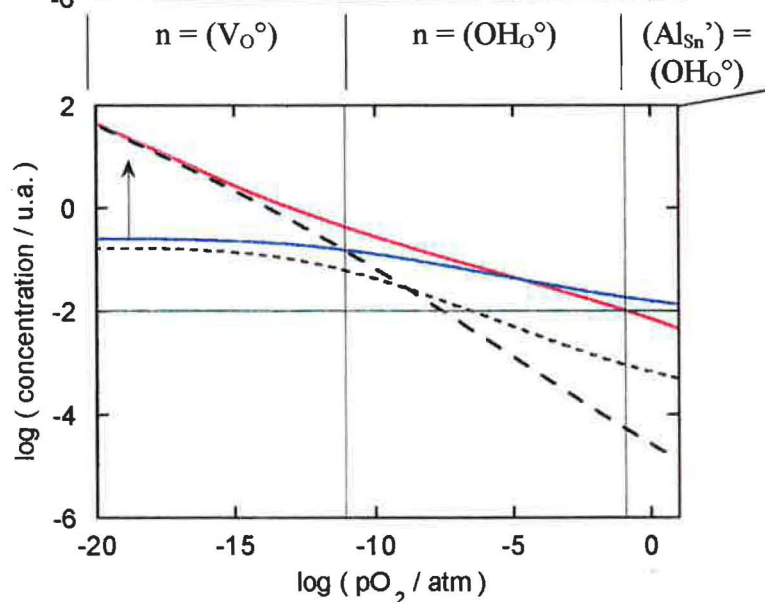


Figure A.5. Evolution des concentrations des défauts en fonction de la pression partielle d'oxygène ($\alpha = 1$), pour différentes valeurs de K_3 .

2.3. Variation de la concentration en défauts en fonction de p_{H_2O}

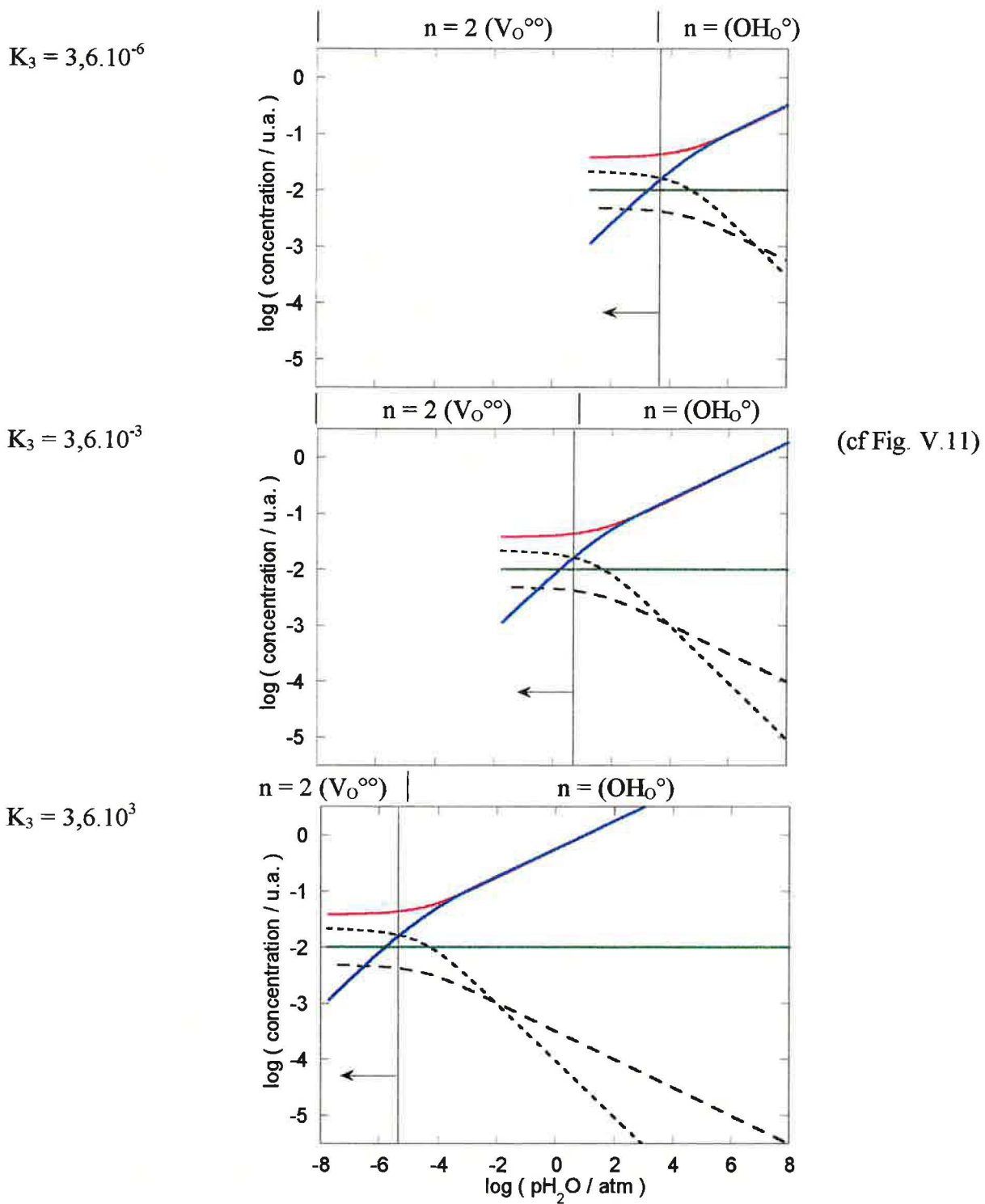


Figure A.6. Evolution des concentrations des défauts en fonction de la pression partielle de vapeur d'eau, pour différentes valeurs de K_3 .

Remarque :

Si la concentration c était 10 fois plus importante, on remplacerait le cas $n = 2$ ($V_{O^{\circ\circ}}$) par les cas $(Al_{Sn}') = 2$ ($V_{O^{\circ\circ}}$) puis $(Al_{Sn}') = (OH_{O^{\circ}}$), sans changer le cas $n = (OH_{O^{\circ}}$) pour les fortes valeurs de p_{H_2O} (Figure A.7).

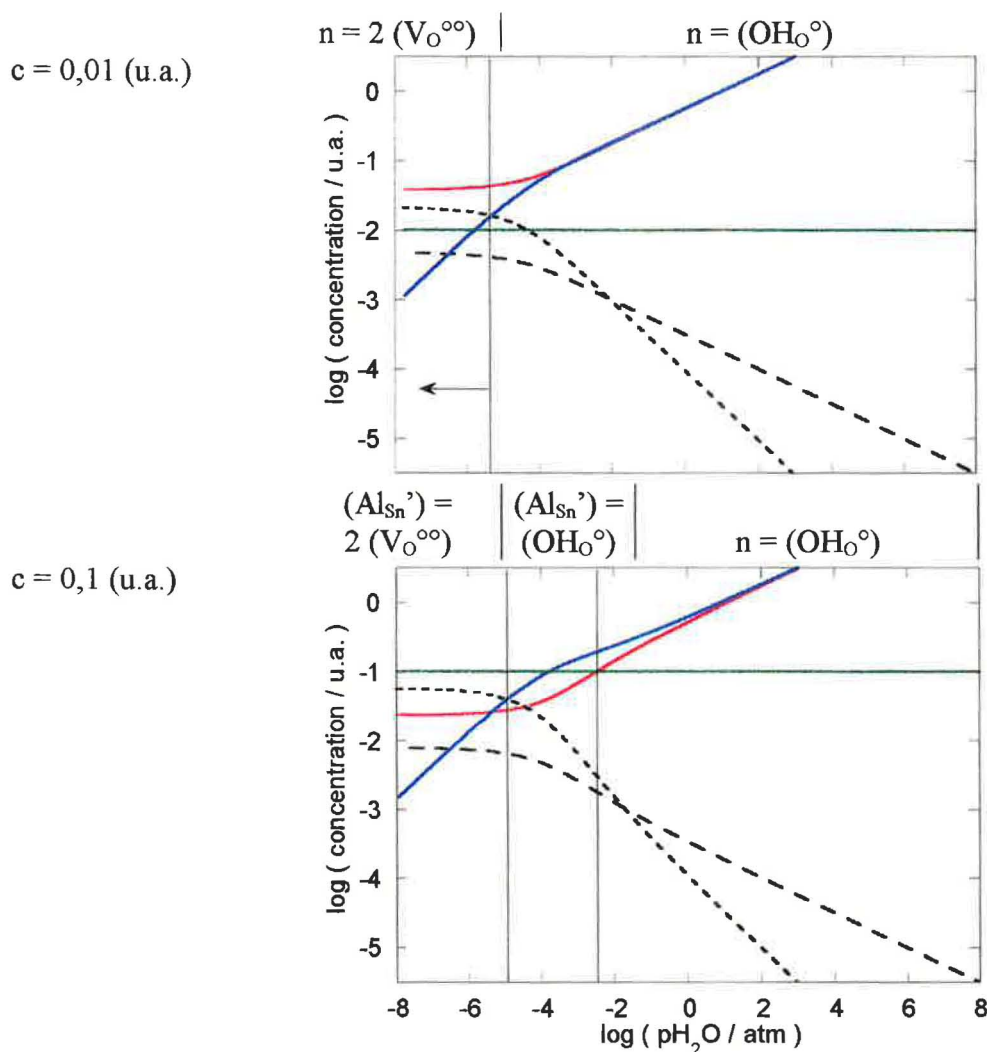


Figure A.7. Evolution des concentrations des défauts en fonction de la pression partielle de vapeur d'eau, pour différentes valeurs de la concentration c en aluminium.

3. Dioxyde d'étain dopé au niobium

3.1. Variation de la concentration en défauts en fonction de c

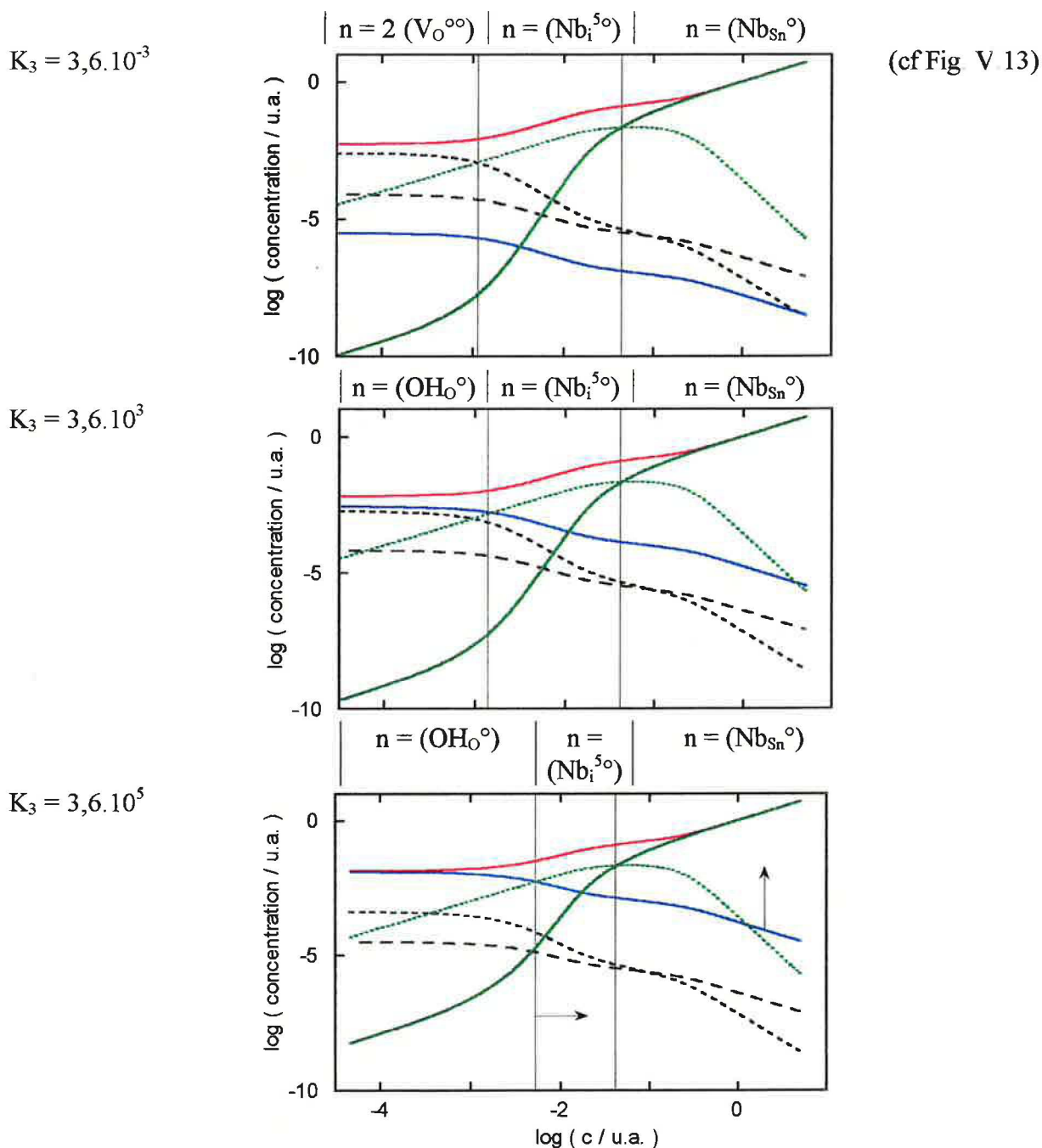
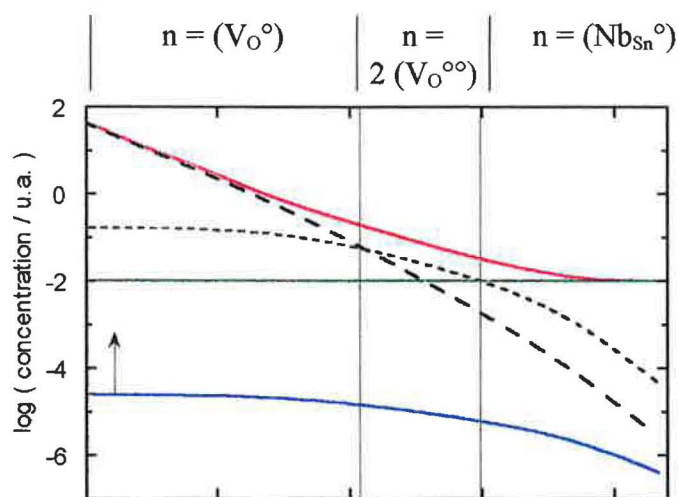


Figure A.8. Evolution des concentrations des défauts en fonction de la concentration c en niobium, pour différentes valeurs de K_3 .

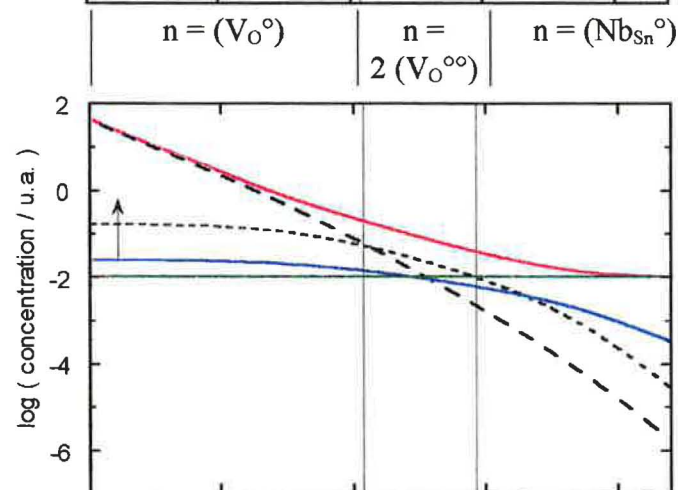
3.2. Variation de la concentration en défauts en fonction de pO_2

$$K_3 = 3,6 \cdot 10^{-3}$$



(cf Fig. V.17)

$$K_3 = 3,6 \cdot 10^3$$



$$K_3 = 3,6 \cdot 10^6$$

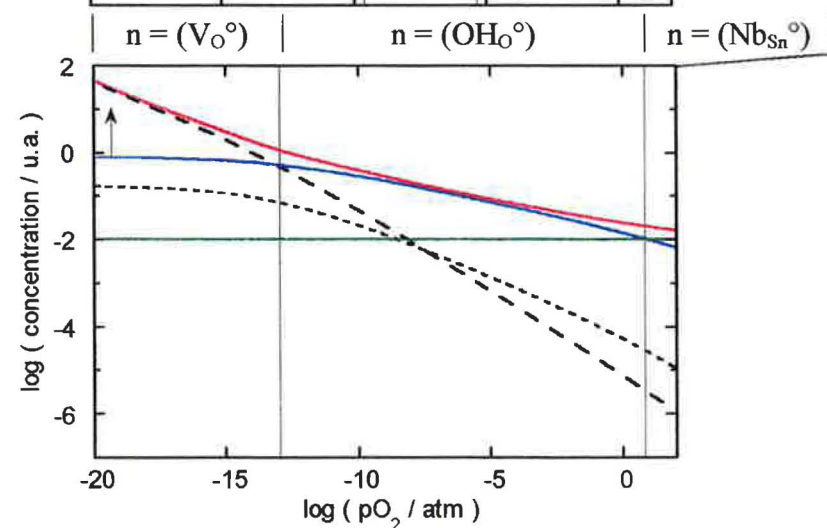
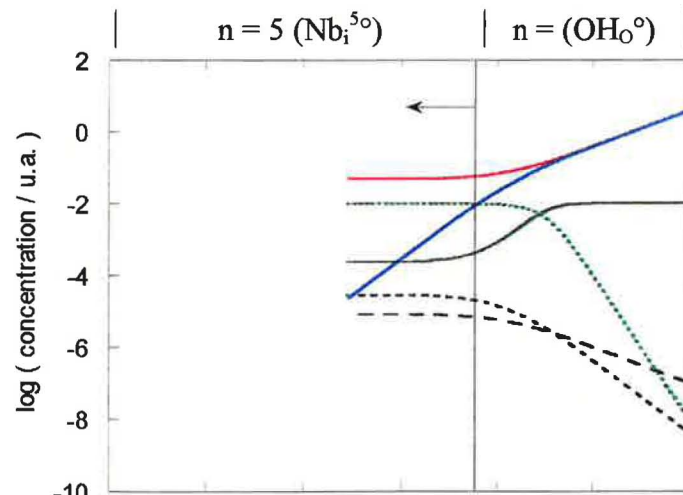


Figure A.9. Evolution des concentrations des défauts en fonction de la pression partielle d'oxygène, pour différentes valeurs de K_3 .

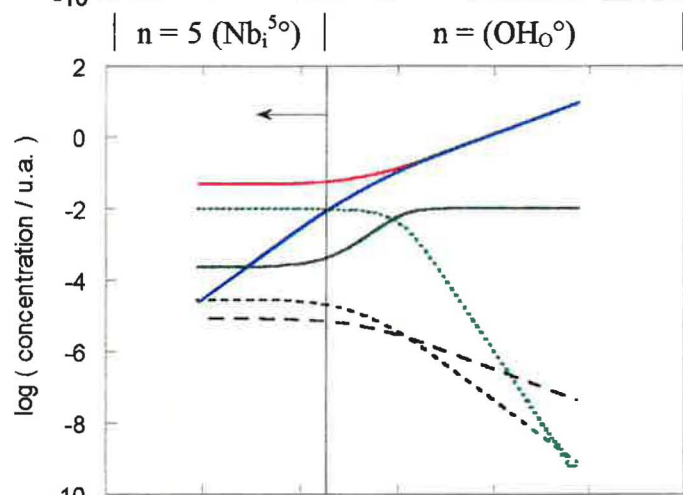
3.3. Variation de la concentration en défauts en fonction de p_{H_2O}

$$K_3 = 3,6 \cdot 10^{-3}$$



(cf Fig. V.19)

$$K_3 = 3,6 \cdot 10^3$$



$$K_3 = 3,6 \cdot 10^6$$

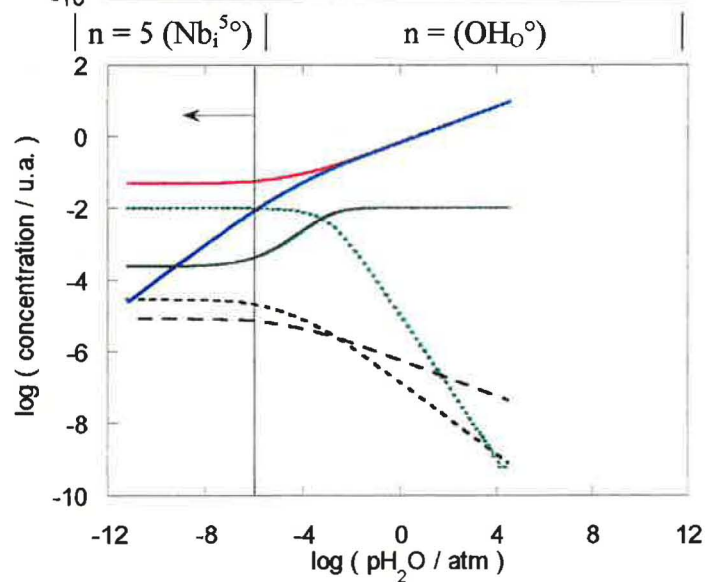


Figure A.10. Evolution des concentrations des défauts en fonction de la pression partielle de vapeur d'eau, pour différentes valeurs de K_3 .

4. Récapitulatif du paramétrage de la constante d'équilibre K_3

- Variation de la concentration en défauts en fonction de pO_2 :

Dans les cas intrinsèques et extrinsèques, l'augmentation de K_3 se traduit par la disparition du cas $n = 2$ ($V_{O^{\circ\circ}}$) au profit du cas $n = 1$ ($OH_{O^{\circ}}$). Par ailleurs, ce dernier cas apparaît pour des pressions partielles d'oxygène de plus en plus faibles, conduisant à un élargissement de la zone de pression qui lui est associée.

Dans le cas du dopage à l'aluminium, nous observons l'apparition du cas (Al_{Sn}) = ($OH_{O^{\circ}}$) pour les fortes valeurs de K_3 . Ceci n'est pas le cas pour le dopage par le niobium, car Nb_{Sn} possède une charge effective de même signe que $OH_{O^{\circ}}$ et se situe ainsi dans le même membre de l'équation de neutralité.

- Variation de la concentration en défauts en fonction de pH_2O :

Dans tous les cas (dopé ou non), le cas $n = 1$ ($OH_{O^{\circ}}$) apparaît pour des pressions de vapeur d'eau d'autant plus faibles que K_3 augmente.

- Variation de la concentration en défauts en fonction de c :

Pour les deux types de dopages, l'augmentation de K_3 se traduit d'une part par le remplacement du cas intrinsèque $n = 2$ ($V_{O^{\circ\circ}}$) par $n = 1$ ($OH_{O^{\circ}}$), puis par une extension de ce dernier cas vers les concentrations plus importantes.

Les variations de n , ($V_{O^{\circ}}$) et ($V_{O^{\circ\circ}}$) sont identiques quelle que soit la valeur de K_3 . Cependant, lorsque K_3 est fort, ces défauts intrinsèques ne sont plus prédominants.

Les variations de K_3 se traduisent donc par une modification de l'équilibre entre les lacunes d'oxygène doublement ionisées et les groupements hydroxyles. Ceci a pour effet de faire basculer le système d'un cas de Brouwer à un autre, sans que les pentes relatives aux concentrations en e' , $V_{O^{\circ}}$, $V_{O^{\circ\circ}}$ ne changent. L'augmentation de K_3 favorise la prédominance des OH au détriment de $V_{O^{\circ\circ}}$, soit pour les faibles concentrations en dopant, soit pour les faibles pression d'oxygène ou de vapeur d'eau.

Le paramétrage des autres constantes d'équilibre, en particulier K_5 (régissant la réaction entre les dopants et les défauts intrinsèques) serait une perspective intéressante de notre travail afin de juger de l'étendue de la zone de contrôle des défauts natifs ($V_{O^{\circ}}$, $V_{O^{\circ\circ}}$, e'), des OH et de la conductance par le dopage.

Nom : POUPON Laurent

Titre : ETUDE DES MECANISMES DE CONDUCTION ELECTRIQUE DANS
LE DIOXYDE D'ETAIN POLYCRISTALLIN EN RELATION AVEC
LES DEFAUTS PONCTUELS

Spécialité : Physique Electronique des Solides

Mots clés : Dioxyde d'étain
Capteur de gaz
Défauts ponctuels
Thermoluminescence
Lois de pression en conductivité électrique
Modélisation quasi-chimique

Résumé :

Ce travail a permis d'établir des corrélations entre les défauts ponctuels et les propriétés électriques de SnO_2 , matériau utilisé en tant que capteur de gaz. L'influence des paramètres expérimentaux (atmosphère gazeuse, dopage) est étudiée afin d'identifier les défauts du dioxyde d'étain. Le comportement des défauts intrinsèques dans le SnO_2 polycristallin dopé à l'aluminium ou au niobium est caractérisé par thermoluminescence (TL) et par conductivité électrique.

La courbe de TL du dioxyde d'étain présente trois pics. La variation de leur intensité avec la concentration en aluminium(III) ou en niobium(V) permet de corréler les deux pics de TL à basse température aux lacunes d'oxygène ionisées. Le troisième pic est lié aux groupements hydroxyles, espèces responsables du manque de reproductibilité des mesures de TL et probablement du manque de stabilité des capteurs de gaz. L'ajustement des données expérimentales de TL à un modèle approprié permet de quantifier les paramètres de piégeage des défauts de SnO_2 . Les lois de pression d'oxygène et de vapeur d'eau sont étudiées par la mesure de conductivité électrique en isotherme sous atmosphère contrôlée.

Un modèle numérique basé sur les réactions quasi-chimiques est également développé. Il permet de prévoir le comportement des concentrations des défauts ponctuels en fonction de la pression partielle d'oxygène ou de vapeur d'eau ou en fonction de la concentration en dopant. La corrélation des résultats de TL et de conductivité électrique à ce modèle permet de vérifier les hypothèses concernant l'identification des défauts ponctuels et leur rôle dans les mécanismes de détection de gaz.