

ACADEMIE DE MONTPELLIER
UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNIQUES DU LANGUEDOC

THESE

présentée à l'Université des Sciences et Techniques du Languedoc

pour obtenir le grade de Docteur d'Etat ès-Sciences Physiques

L' INTERFACE SEMICONDUCTEUR / SOLUTION
CAS DES SEMICONDUCTEURS
A DENSITE D' IMPURETES IONISABLES ELEVEE
APPLICATION A L' OXYDE DE NICKEL LITHINE
 $Li_xNi_{1-x}O$

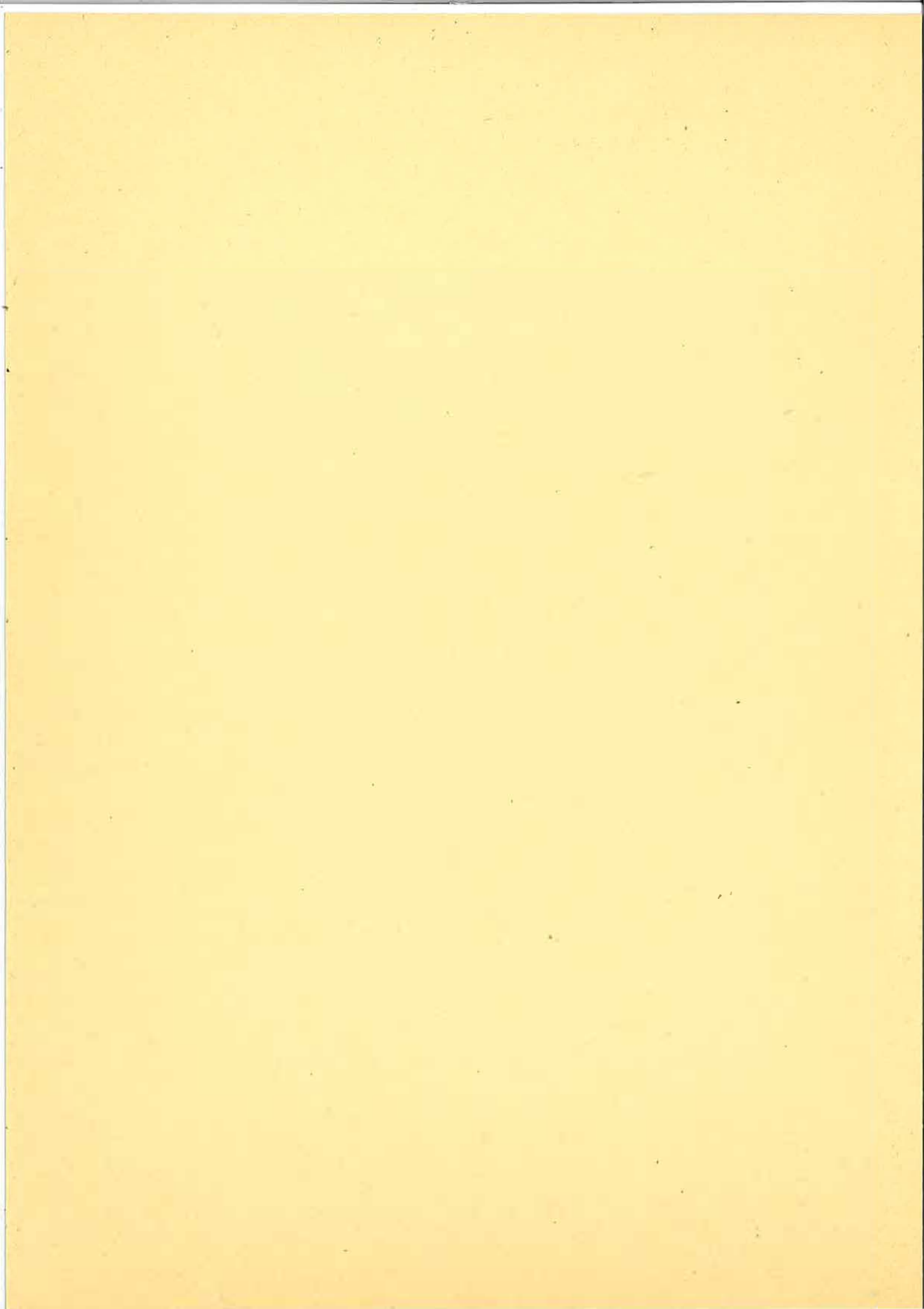
par

Jean-Pierre BIGOT

Soutenue le 10 Juin 1987 devant la Commission d'Examen

RAPPORTEURS: MM. P. CLECHET
J. GAUTRON
B. PISTOULET

JURY: MM. B. PISTOULET Président
J. GAUTRON
P.E. LACAZE Assesseurs
F. LANCELOT
R. OLIER
J.V. ZANCHETTA



ppn = 005-801-435
kk = 413 529

tel - 0406 9897

537.622 BIG

ACADEMIE DE MONTPELLIER
UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNIQUES DU LANGUEDOC

THESE

présentée à l'Université des Sciences et Techniques du Languedoc
pour obtenir le grade de Docteur d'Etat ès-Sciences Physiques

**ECOLE NATIONALE SUPERIEURE
DES MINES DE SAINT-ETIENNE
Bibliothèque du Centre SPIN**

**L' INTERFACE SEMICONDUCTEUR / SOLUTION
CAS DES SEMICONDUCTEURS
A DENSITE D' IMPURETES IONISABLES ELEVEE
APPLICATION A L' OXYDE DE NICKEL LITHINE
 $Li_xNi_{1-x}O$**



par
Jean-Pierre BIGOT

Soutenu le 10 Juin 1987 devant la Commission d'Examen

**RAPPORTEURS: MM. P. CLECHET
J. GAUTRON
B. PISTOULET**

**JURY: MM. B. PISTOULET Président
J. GAUTRON
P.E. LACAZE
F. LANCELOT Assesseurs
R. OLIER
J.V. ZANCHETTA**

Ce mémoire apporte une conclusion à six années de recherches effectuées dans le Laboratoire de Génie Electrochimique et Biotechnologie de l'Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne. Je remercie Monsieur LANCELOT de m'y avoir accueilli.

Je tiens à remercier :

Messieurs PISTOULET, Président de ce Jury, GAUTRON ET CLÉCHET, Rapporteurs, qui représentent les trois pôles sur lesquels mon travail s'est appuyé. A travers eux, c'est aussi aux membres de leurs Laboratoires que s'adressent mes remerciements.

Messieurs LACAZE et ZANCHETTA qui ont bien voulu accepter de participer à ce Jury.

Monsieur DHALENNE, de l'Université de Paris XI (Orsay), qui a préparé les monocristaux sur lesquels a porté mon étude.

Mesdames MATHAIS et REYNAUD pour la frappe et la mise en forme de ce mémoire.

Mes camarades de laboratoire pour leur aide et leur amitié. Je pense en particulier à M. ABDUL, H. LONDICHE, J. BOURGOIS et F. CONRAD dont j'ai apprécié la disponibilité, ainsi qu'à M.C. BARTHOLIN, qui a contribué à la partie expérimentale de ce travail avec son efficacité et sa gentillesse coutumières.

Je voudrais enfin exprimer particulièrement mon estime et remercier aussi chaleureusement qu'il m'est possible Messieurs J.R. MARTIN et R. OLIER, pour tout le temps qu'ils m'ont consacré en dépit de leur emploi du temps chargé, pour tout le soutien, moral et scientifique, amical et désintéressé, qu'ils m'ont prodigué sans compter. Je n'oublierai pas non plus que c'est grâce à Monsieur CLÉCHET que j'ai pu les rencontrer.

NOTATIONS

C	: Capacité différentielle globale de l'interface
C_{sc}	: Capacité différentielle de charge d'espace
C_o	: Capacité différentielle de charge d'espace à l'équilibre ($\omega \ll \tau^{-1}$; basses fréquences)
C_ω	: Capacité différentielle de charge d'espace à la pulsation ω
C_∞	: Capacité différentielle de charge d'espace lorsque la relaxation est totale ($\omega \gg \tau^{-1}$; hautes fréquences)
C_H	: Capacité de Helmholtz
C_{Surf}	: Capacité d'états de surface
E_A, E_{A1}, E_1	: Energie d'un niveau accepteur
E_F	: Energie de Fermi
E_V	: Energie du haut de la bande de valence
$f(V)$: Probabilité de Fermi d'occupation d'un niveau à un endroit où la courbure des bandes est V
$f_A(V)$: Idem pour un niveau accepteur
$f_{Surf}(V)$: Idem pour des états de surface
$f_V(V)$: Idem pour la bande de valence
i	: Courant à travers l'interface
j	: $j = \sqrt{-1}$
k	: Constante de Boltzman
N_A, N_{A1}, N_1	: Densité d'états d'un niveau accepteur
N_A^-, N_{A1}^-, N_1^-	: Densité d'accepteurs ionisés
N_D	: Densité d'états d'un niveau donneur
N_{Surf}	: Densité d'états de surface
N_V	: Densité équivalente d'états dans la bande de valence
p	: Densité de trous dans la bande de valence
q	: Charge de l'électron (valeur absolue)
Q ou Q_{sc}	: Charge d'espace dans le semiconducteur

Q_o	: Charge d'espace moyenne (due à la polarisation continue V^-)
Q_H	: Charge de la surface externe de Helmholtz
Q_{Surf}	: Charge de la surface interne de Helmholtz
R_{Surf}	: Résistance qui introduit la constante de temps des états de surface
t	: Temps
T	: Température absolue (en K)
U	: Potentiel du semiconducteur, mesuré par rapport à une électrode de référence dans la solution
V_{BP}	: Potentiel de bandes plates; c'est la valeur de U pour laquelle $V_S = 0$
V_S ou V_{SC}	: Courbure des bandes dans le semiconducteur
$V(x)$: Potentiel électrostatique au point d'abscisse x , mesuré par rapport au potentiel électrostatique dans le volume
V_A, V_{A1} ou V_1	: $qV_A = E_A - E_F$; pour une courbure des bandes V_A le niveau de Fermi traverse le niveau E_A
V_V	: $qV_V = E_V - E_F$
V^-	: Valeur de la composante continue du potentiel
$V^~$: Amplitude de la composante alternative du potentiel
V_S^- et $V_S^~$: Idem, en surface
W	: Epaisseur de la zone de charge d'espace
x	: Coordonnée d'espace ($x = 0$ à l'"origine de la courbure", et pas en surface)
α	: $\alpha = N_{A1} / N_{A2}$
β	: Facteur de dégénérescence de spin
ϵ_o	: Permittivité diélectrique du vide
ϵ ou ϵ_{SC}	: Permittivité relative du semiconducteur
ω	: Pulsation du signal de mesure
$\rho(x)$: Densité volumique de charge
$\rho^-(V^-)$: Composante continue de la densité volumique de charge
$\rho^~(V^-)$: " alternative " " " " " " "
ρ_o	: Densité volumique de charge à l'équilibre (sans relaxation, à fréquence nulle)
σ	: Conductivité
$\Sigma(V_S)$: $\Sigma(V_S) = \int f_i(V) dV$
τ	: Temps de relaxation des porteurs

Indices

Ai	: Correspondant au niveau accepteur i
BP	: Bandes plates
Vol	: dans le volume (à l'"origine" de la charge d'espace)
i	: au niveau i
Surf	: en surface
V	: dans la bande de valence
o	: à basse fréquence ($\omega \ll 1/\tau$) ou sans relaxation
ω	: à la pulsation ω
∞	: à haute fréquence ($\omega \gg 1/\tau$)

Exposants

—	: valeur de la composante continue de la grandeur indexée
~	: amplitude de la composante sinusoïdale de la grandeur indexée

Remarque: Les charges Q, les capacités C, et la densité d'états de surface N_{Surf} sont des grandeurs surfaciques (leur valeur est exprimée pour une unité de surface)

CONVENTIONS

Pour comparer des potentiels ou des polarisations nous emploierons indifféremment les termes suivants:

- *plus anodique* ou *supérieur* (moindre courbure dans le cas d'un semiconducteur de type p)
- *plus cathodique* ou *inférieur* (plus forte courbure)

Nous parlerons aussi de *direction (sens) des potentiels anodiques, positifs ou croissants* et de *direction (sens) des potentiels cathodiques, négatifs ou décroissants*

§

A propos de NiO(Li) nous définirons deux régions (voir Fig. V-3):

- *La région A*, celle des potentiels supérieurs (plus anodiques) à celui du coude des courbes $C^{-2}(V)$. C'est dans cette région que se manifestent les pics des courbes $i(V)$:

$$V > + 0,4 \text{ V/ENH}$$

- *La région B* qui correspond aux potentiels inférieurs (plus cathodiques) à celui auquel se manifeste le coude des courbes $C^{-2}(V)$:

$$V < + 0,4 \text{ V/ENH}$$

§

Nous abrègerons généralement les termes suivants:

- voltampérométrie cyclique: $i(V)$
- capacité différentielle de l'interface en fonction de la polarisation de l'électrode: $C(V)$

INTRODUCTION

L'électrochimie des semiconducteurs

La découverte d'un effet photovoltaïque à l'interface semiconducteur/électrolyte remonte à Becquerel (1839) mais c'est aux travaux de Brattain et Garrett (1953-1955)^[1] que l'on fait remonter l'histoire de l'électrochimie des semiconducteurs. La relative facilité avec laquelle il est possible de réaliser une jonction semiconducteur/électrolyte suscite alors la tentation d'*utiliser les méthodes électrochimiques pour caractériser les semiconducteurs*. Dès la fin des années cinquante les principaux concepts qui gouvernent l'interface sont dégagés à partir de l'étude du germanium, du silicium, du sulfure de cadmium et particulièrement de l'oxyde de zinc à propos duquel Dewald apporte des résultats remarquablement clairs et probants^[2].

Plus récemment la nouvelle donne énergétique a conduit à s'intéresser à la conversion de l'énergie solaire par voie photoélectrochimique^[3-9]. Beaucoup d'études ont porté sur les oxydes métalliques et en particulier sur l'oxyde de titane (TiO₂)^[3,10-12]. Ces études ont fait surgir de nouveaux problèmes théoriques car ce type de matériaux ne vérifie pas les hypothèses qui ont servi de base aux modèles de description classiques^[13-15]. De ce fait un regain d'intérêt se manifeste aujourd'hui pour l'approche caractérisation.

Les semiconducteurs à densité d'impuretés ionisables très élevée

Dans ce contexte nous nous sommes spécialement intéressés à *l'impédance de l'interface des semiconducteurs caractérisés par une densité d'impuretés ionisables extrêmement élevée* (jusqu'à 10²¹/cm³). C'est une situation que l'on rencontre en particulier dans le cas des *oxydes des métaux de transition* (CoO, MnO, Fe₂O₃, NiO...) et aussi, dans une certaine mesure, dans le cas de TiO₂. Cette situation induit un ensemble de propriétés remarquables qui concernent l'épaisseur de la zone de charge d'espace, la répartition de la ddp entre solide et solution, et la nature même des niveaux d'impuretés.

Epaisseur de la zone de charge d'espace

L'équation de Poisson utilisée dans l'approximation de la désertion (voir chapitre II) conduit à estimer l'épaisseur de la zone de charge d'espace par :

$$W = \sqrt{\frac{2\varepsilon\varepsilon_0 (U - V_{BP})}{qN_A}}$$

V_{BP} : potentiel de bandes plates

N_A : densité d'impuretés ionisables

$\varepsilon\varepsilon_0$: constante diélectrique du semiconducteur

The first part of the document discusses the importance of maintaining accurate records of all transactions. It emphasizes that every entry should be supported by a valid receipt or invoice. This ensures transparency and allows for easy verification of the data.

Furthermore, it is noted that the records should be kept in a secure and accessible location. Regular audits are recommended to identify any discrepancies or errors early on. This proactive approach helps in maintaining the integrity of the financial information.

In addition, the document highlights the need for clear communication between all parties involved. Any changes to the terms or conditions should be documented and agreed upon by all relevant stakeholders.

Finally, it is stressed that the information should be kept up-to-date and accurate. Any new transactions should be recorded promptly to avoid any gaps or omissions in the data.



The second part of the document focuses on the implementation of these principles. It provides a step-by-step guide on how to set up a record-keeping system. This includes identifying the key data points to be tracked and determining the most effective way to collect and store this information.

It also discusses the importance of training staff on the correct procedures. Ensuring that everyone involved understands the requirements is crucial for the success of the system. Regular training sessions and clear instructions can help in achieving this.

Additionally, the document outlines the process of conducting regular audits. It provides a checklist of items to be reviewed and offers tips on how to handle any identified issues. This ensures that the system remains effective and that any problems are resolved quickly.

Finally, it emphasizes the need for ongoing communication and collaboration. Regular meetings and reports can help in monitoring the progress and making necessary adjustments to the system.

Pour $\epsilon = 12$ (cas de $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-x}\text{O}$ [16]) et $N_A = 4.10^{20}/\text{cm}^3$ nous obtenons une épaisseur de 18 Å pour une courbure des bandes de 1 V. Ainsi donc *la profondeur de la zone de charge d'espace ne correspond qu'à quelques couches atomiques.*

Répartition de la ddp

Lorsque, à l'interface, le niveau très peuplé se trouve totalement ionisé, la densité de charges y devient tout à fait comparable à la densité de charges dans une solution molaire d'un sel monovalent ($2 \times 6.10^{20}/\text{cm}^3$). La polarisation appliquée à l'ensemble semiconducteur/électrolyte se répartit, en vertu de l'équation de Poisson, entre la zone de charge d'espace et la couche de Helmholtz. Toutefois, à la différence de la situation classique, la part de cette dernière n'est pas du tout négligeable et peut être encore augmentée en présence d'états de surface.

Profondeur et nature des niveaux d'impuretés

Nous nous intéressons à des semiconducteurs non dégénérés. Cela n'est compatible avec les densités de charge que nous avons évoquées que parce que le niveau d'impuretés est en général profond, et donc peu ionisé (10^{-5} à 10^{-3}). Son taux d'ionisation varie avec la polarisation imposée à l'électrode. De plus la mise en équilibre des charges de ce niveau n'est pas instantanée et nécessite de prendre en compte un phénomène de relaxation.

La densité des impuretés ionisables est suffisamment importante pour atteindre le même ordre de grandeur que la densité équivalente d'états dans la bande de valence. Il faut donc probablement parler de bande d'impuretés plutôt que de niveau, et envisager la possibilité d'une mobilité des charges à l'intérieur même de cette bande.

Nécessité de modèles plus généraux

Ces matériaux présentent donc un ensemble de propriétés originales. La compréhension de leur comportement électrochimique nécessite une extension des modèles classiques. C'est la voie que nous avons choisi de suivre. Dans ce sens de nombreux travaux ont été consacrés à l'existence d'un niveau profond (chap I-B) ou aux variations de la d.d.p. de Helmholtz (chap I-D). Toutefois nous ne connaissons pas d'exemple d'étude dans laquelle la coexistence de ces phénomènes est prise en compte, ni de modèle qui traite le cas d'un matériau dominé exclusivement par un niveau profond, c'est-à-dire dépourvu de niveau peu profond.

De plus les modèles qui concernent l'existence d'un niveau peu profond sont construits à partir d'une représentation très simplifiée de l'interface. En particulier ils utilisent pratiquement tous l'hypothèse de la désertion (fonction de distribution de Fermi calculée à 0 K) et de ce fait décrivent assez mal le comportement de l'interface à faible courbure.

Ces lacunes nous ont fait ressentir la nécessité d'outils de description et d'étude de l'interface plus fins et plus généraux que ceux qui étaient disponibles. Cela nous a conduit à établir des expressions très générales pour la capacité d'une région chargée (chap. II-A). Ces expressions peuvent être appliquées à la plupart des situations que l'on peut rencontrer à l'interface semiconducteur/solution, et ainsi combler les lacunes que nous venons de signaler (chap II-B).

Application à NiO(Li)

L'oxyde de nickel lithiné (NiO(Li)) a servi de "catalyseur" à cette étude. C'est un matériau typique des semiconducteurs à densité d'impuretés ionisables très élevée; cette dernière peut en effet atteindre $10^{21}/\text{cm}^3$ sans dégénérescence. C'est de plus un matériau sur lequel nous disposons de nombreuses données physiques bien que sa structure électronique ne soit pas entièrement élucidée [16-17]. Une connaissance approfondie de ce matériau et de son interface avec les solutions est souhaitable tant sur le plan théorique (étude des transferts entre états localisés [18]) que pratique (phénomènes de passivation, accumulation d'énergie, piles à combustible, catalyse hétérogène : oxydation de CO...). C'est de plus un des rares matériaux de type p qui soit stable en milieux aqueux.

Toutefois le champ d'application de cette étude est beaucoup plus vaste et couvre notamment la plupart des oxydes des métaux de transition.

∅

Dans le *premier chapitre* nous rappellerons l'essentiel des modèles classiques et de leurs extensions (niveaux profonds, états de surface, capacité de Helmholtz). Dans le *deuxième chapitre* nous développerons une expression très générale de la capacité différentielle d'une région chargée dont les charges réagissent "lentement" (Chap. II-A). Nous appliquerons ensuite cette expression au cas de la charge d'espace d'un semiconducteur qui possède un ou des niveaux énergétiques profonds (Chap. II-B). Dans le *troisième chapitre* nous ferons le point sur les propriétés électroniques et électrochimiques connues de NiO(Li). Dans le *quatrième chapitre* nous présenterons nos résultats expérimentaux. Nous les discuterons dans le *cinquième chapitre* à la lumière de notre modèle.

CHAPITRE I

L'INTERFACE SEMICONDUCTEUR/SOLUTION

I-A) DESCRIPTION DE L'INTERFACE

Quand un semiconducteur est mis en contact avec un électrolyte il s'établit un équilibre thermodynamique qui modifie les densités de charges libres de part et d'autre de l'interface de façon à égaliser les potentiels électrochimiques. Il se forme une zone de charge d'espace dans le semiconducteur dans laquelle se développe un champ électrique puissant. L'épaisseur de cette zone de charge d'espace dépend de la densité de charges ionisables et de la constante diélectrique par l'intermédiaire de la loi de Poisson.

Il est possible de s'écarter de l'équilibre en polarisant le semiconducteur par rapport à la solution. La densité de charges mobiles étant généralement beaucoup plus importante dans la solution que dans le semiconducteur *l'essentiel de la polarisation sert à modifier la courbure des bandes dans le semiconducteur. Le potentiel de bandes plates* est atteint lorsque cette courbure s'annule. Ce potentiel marque la frontière entre la région d'appauvrissement (puis de désertion) et la région d'accumulation.

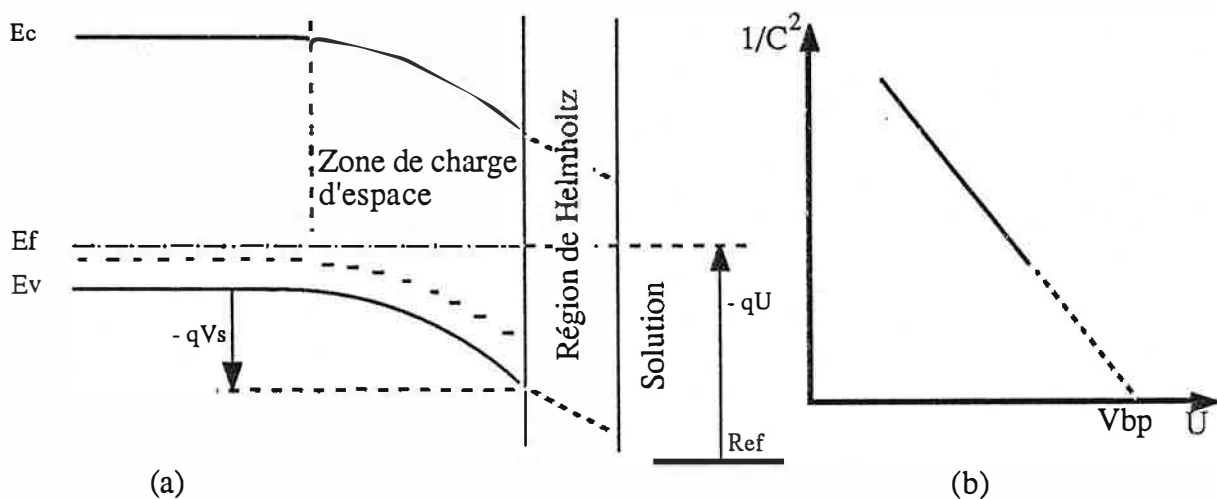


Figure I-1: (a) la description classique de l'interface
(b) obtention du potentiel de bandes plates

L'impédance d'interface est directement reliée à la charge d'espace. C'est la grandeur qui permet d'accéder le plus directement au potentiel de bandes plates. Lorsque le semiconducteur est en situation d'épuisement la capacité de charge d'espace varie avec la courbure des bandes en surface selon l'équation de Mott-Schottky [13-14]:

$$C_{sc}^{-2} = \frac{2}{\epsilon\epsilon_0 q N_A} \left(V_s - \frac{kT}{q} \right) \quad (I-1)$$

$\epsilon\epsilon_0$: constante diélectrique du matériau

N_A : densité d'accepteurs ionisables

V_s : courbure des bandes

La courbure des bandes dans la zone de charge d'espace peut s'écrire: $V_s = -U + V_{BP}$ où U est le potentiel de l'électrode et V_{BP} le potentiel de bandes plates, tous deux exprimés par rapport au potentiel d'une électrode de référence dans la solution.

L'équation I-1 est très fréquemment utilisée pour déterminer le potentiel de bandes plates. C'est assurément la méthode la plus directe. Pour qu'elle soit valide, il faut toutefois s'assurer qu'un certain nombre de conditions sont réunies [19]:

- 1- les résistances introduites par le volume de l'électrolyte et du semiconducteur sont nulles
- 2 - la jonction est parfaitement bloquante (électrode idéalement polarisable)
- 3 - il n'y a pas d'états de surface
- 4 - il n'y a pas de couche de surface, ou son effet est négligeable (couche de Helmholtz en particulier)
- 5 - la constante diélectrique est indépendante de la fréquence
- 6 - il n'existe qu'un seul niveau d'impuretés, qui est totalement ionisé
- 7 - la densité d'états de ce niveau est constante dans tout le semiconducteur
- 8 - l'interface est parfaitement plane et de dimensions infinies

Dans le cas des semiconducteurs à très forte densité d'impuretés ionisables les conditions (3) (4) et (6) au moins ne sont pas réunies. Nous allons considérer successivement l'influence des niveaux profonds (chap. I-B), des états de surface (chap. I-C) et de la couche de Helmholtz (chap. I-D) sur l'impédance de l'interface.

Remarque: Nous nous référerons dans tout le texte à un semiconducteur de type p, contrairement aux habitudes, car c'est le cas de NiO(Li).

I-B) NIVEAUX PROFONDS

I-B-1) Définition

Par niveau profond nous entendons un niveau d'états localisés du volume du semiconducteur suffisamment éloigné de la bande de valence pour n'être que *très partiellement ionisé à la température ambiante* [85]. Contrairement à un niveau peu profond qui est toujours totalement ionisé, *le taux d'ionisation d'un niveau profond varie lorsque sa position par rapport au niveau de Fermi varie*, dans une zone de désertion par exemple (fig. I-2a et b). De tels niveaux peuvent être dûs à des défauts de structure du cristal ou à des impuretés. Ils sont alors uniformément répartis dans le volume. Ils peuvent aussi être introduits lors de la préparation de la surface (diffusion d'espèces étrangères; détérioration mécanique...).

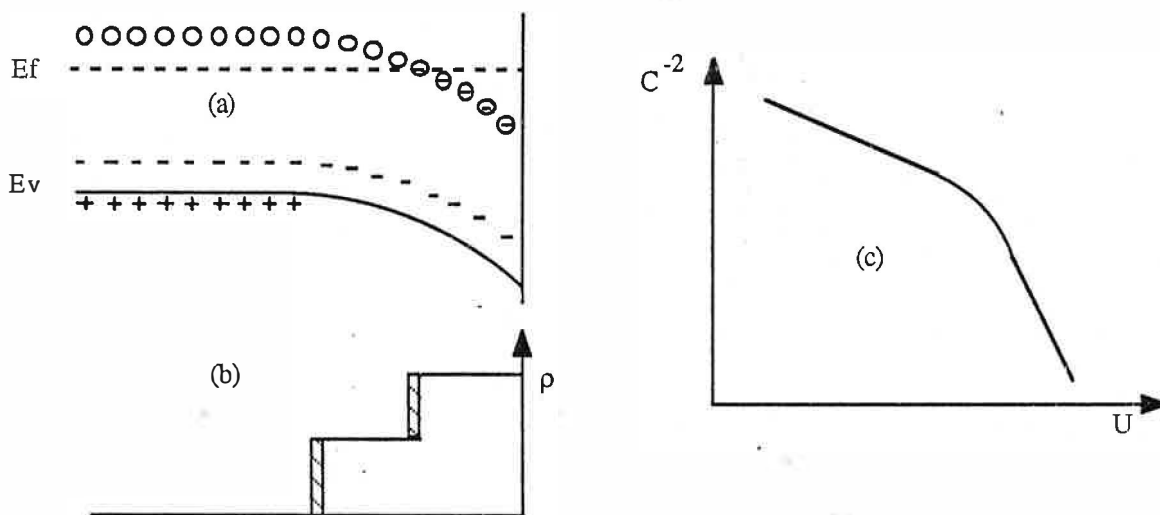


Fig. I-2 : Charge-décharge d'un niveau profond dans l'hypothèse de la désertion

(a): diagramme énergétique .

(b): densité de charges

(c): conséquences sur le diagramme de Mott-Schottky

I-B-2) Influence sur la capacité de l'interface

L'étude de la capacité d'une interface électrochimique en présence de niveaux profonds a été abordée sous l'angle théorique par Myamlin et Gurevich [20] dès 1964. Mais ce sont essentiellement les physiciens du solide qui l'ont développée [21-29]. Plus récemment les électrochimistes ont repris ce concept pour interpréter le comportement de Fe_2O_3 ou TiO_2 [30-34].

a) Le coude de C_{sc}^2 (V)

Ces travaux s'appuient souvent sur une représentation de l'interface décrite par la figure I-2^[21,22,28,29]. Ils sont donc développés dans le cadre de *l'approximation de l'épuisement*: la probabilité d'occupation d'un niveau passe brutalement de 0 à 1 lorsque le niveau de Fermi le traverse.

Dans cette approximation les centres qui changent de charge sont ceux qui traversent le niveau de Fermi. Les courbes de capacité présentent alors deux régions. Aux faibles courbures le niveau de Fermi ne traverse pas le niveau profond et la capacité est due exclusivement à l'ionisation des porteurs peu profonds. Elle reste identique à ce qu'elle serait en l'absence de niveau profond (eq. I-1). Aux plus fortes courbures les deux types de charges interviennent et la capacité est représentative de la somme des densités de charges profondes et peu profondes.

b) dépendance en fréquence

Les mesures d'impédance sont réalisées en imposant une perturbation à l'interface sous la forme d'une variation sinusoïdale de la polarisation. Il en résulte des transferts de charge entre niveaux profonds et bande de valence. Ces transferts sont caractérisés par un temps de relaxation qui croît exponentiellement avec la profondeur du niveau et peut atteindre des valeurs voisines de une seconde^[35]. Si la période du signal de mesure n'est pas grande devant le temps de relaxation τ les charges du niveau profond n'ont pas le temps de se mettre en équilibre. La capacité mesurée évolue alors avec la fréquence selon la loi suivante^[28]:

$$C_{sc} = C_{\infty} + \frac{C_0 - C_{\infty}}{1 + (\omega\tau)^2} \quad (I-2)$$

où ω représente la pulsation du signal, C_0 et C_{∞} les capacités limites aux fréquences basses (C_0) et élevées (C_{∞}). Selon Nogami^[32] C_0 et C_{∞} sont données par les expressions suivantes :

$$\frac{1}{C_0^2} = \frac{2}{q\epsilon\epsilon_0(N_1+N_2)} \left(V_s - \frac{N_2}{N_1+N_2} V_2 \right) \quad (I-3)$$

$$\frac{1}{C_{\infty}} = \frac{N_2}{N_1+N_2} \sqrt{\frac{2}{q\epsilon\epsilon_0 N_1} V_2} + \frac{1}{C_0} \quad (I-4)$$

$$qV_2 = E_2 - E_F$$

qV_2 représente la courbure des bandes à partir de laquelle le niveau profond s'ionise.

I-C) ETATS DE SURFACE

I-C-1) Origine

On entend généralement par états de surface, des niveaux énergétiques du solide situés à l'intérieur de la bande interdite et localisés à la surface. Ces niveaux peuvent être donneurs ou accepteurs. Ils peuvent trouver leur origine dans les orbitales pendantes à la surface d'un solide covalent (états de Shockley), les variations de potentiel électrostatique dues à l'absence d'ion voisin dans un matériau ionique (états de Tamm), les sites susceptibles d'échanger une paire d'électrons avec un ion adsorbé (H^+ ou OH^- en particulier) : sites de Lewis, et enfin les ions physi- ou chimisorbés.

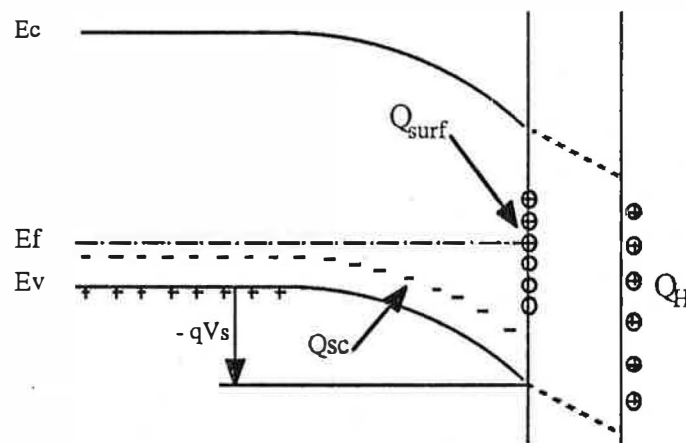


Fig. I-3: Les différentes charges présentes à l'interface

I-C-2) Influence sur $C^{-2}(V)$

a) Aux basses fréquences

Dans la mesure où les états de surface sont susceptibles de s'emplier ou de se vider selon la polarisation de l'électrode, ils contribuent à la capacité d'interface. Leur capacité est définie par :

$$C_{\text{surf}} = \frac{dQ_{\text{surf}}}{dV_s} \quad (\text{I-5})$$

où Q_{surf} représente la charge accumulée par les états de surface. Lorsque la courbure V_s est modifiée, la population des états de surface varie car le niveau de Fermi se déplace par rapport à eux. Dans le cas d'un état de surface monoénergétique la capacité s'écrit :

$$C_{\text{surf}} = q^2 N_{\text{surf}} \cdot f_{\text{surf}} (1 - f_{\text{surf}}) / kT \quad (\text{I-6})$$

N_{surf} : densité d'états de surface

f_{surf} : probabilité de Fermi d'occupation de l'état

Cette expression indique que cette capacité se manifeste essentiellement à la polarisation pour laquelle le niveau de Fermi traverse les états de surface et qu'elle décroît exponentiellement de part et d'autre de cette polarisation. Dans la réalité, les états de surface sont rarement monoénergétiques et il est nécessaire de faire intervenir une distribution d'états de surface étalée en énergie.

Pour qu'un état de surface susceptible de se mettre en équilibre avec le volume du semiconducteur se peuple ou se dépeuple, il doit y avoir transition d'électrons de ou vers la bande majoritaire, ce qui introduit une constante de temps. Cette dernière est représentée grâce à une résistance R_{surf} en série avec la capacité des états de surface ^[36]. De ce fait, la capacité des états de surface diminue lorsque la fréquence augmente. La capacité des états de surface (avec sa résistance associée) vient se placer en parallèle avec la capacité de charge d'espace :

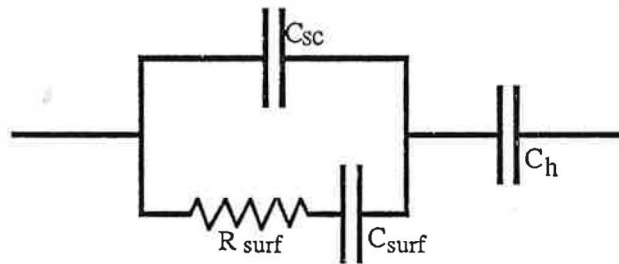


Fig. I-4: la représentation des états de surface

La signification physique de ce circuit peut être éclairée en considérant un semiconducteur de type p en situation d'épuisement dont les états de surface sont en équilibre avec la bande de valence. Un changement de la polarisation se répartit entre la zone de charge d'espace et la couche de Helmholtz :

$$-dU = dV_{sc} + dV_H \quad (I-7)$$

Les concentrations des différents types de charges présentes à l'interface se modifient en conservant l'électroneutralité globale; le supplément de charges dans le semiconducteur est compensé par une variation égale de la charge de la couche externe de Helmholtz:

$$d|Q_H| = d|Q_{sc}| + d|Q_{surf}| \quad (I-8)$$

En combinant (I-7) et (I-8) nous obtenons pour la capacité globale de l'interface :

$$\frac{1}{C} = \frac{dV_{sc}}{d|Q_{sc}| + d|Q_{surf}|} + \frac{dV_H}{d|Q_H|}$$

$$\frac{1}{C} = \frac{1}{C_{sc} + C_{surf}} + \frac{1}{C_H} \quad (I-9)$$

Cette expression correspond bien, à la résistance R_{surf} près, à la situation de la figure I-4.

b) Ancrage de niveau de Fermi

Lorsque le niveau de Fermi traverse un tel état (fig. I-5-a), la charge du solide varie de façon importante. Il peut en résulter une variation de la d.d.p. à travers la couche de Helmholtz. Contrairement à la situation classique, la polarisation ne se manifeste pas seulement au sein du solide:

$$-dU = dV_{\text{sc}} + dV_{\text{H}} \qquad dV_{\text{H}} \neq 0$$

Pendant que les états de surface se vident ou s'emplissent le niveau de Fermi reste ancré ("pinned") sur le niveau de surface. La courbure des bandes (V_{S}) reste donc constante ainsi que la capacité de charge d'espace. Toute la variation de la polarisation se manifeste dans la couche de Helmholtz (fig. I-5-b). Un tel comportement ne permet pas de déterminer directement le potentiel de bandes plates.

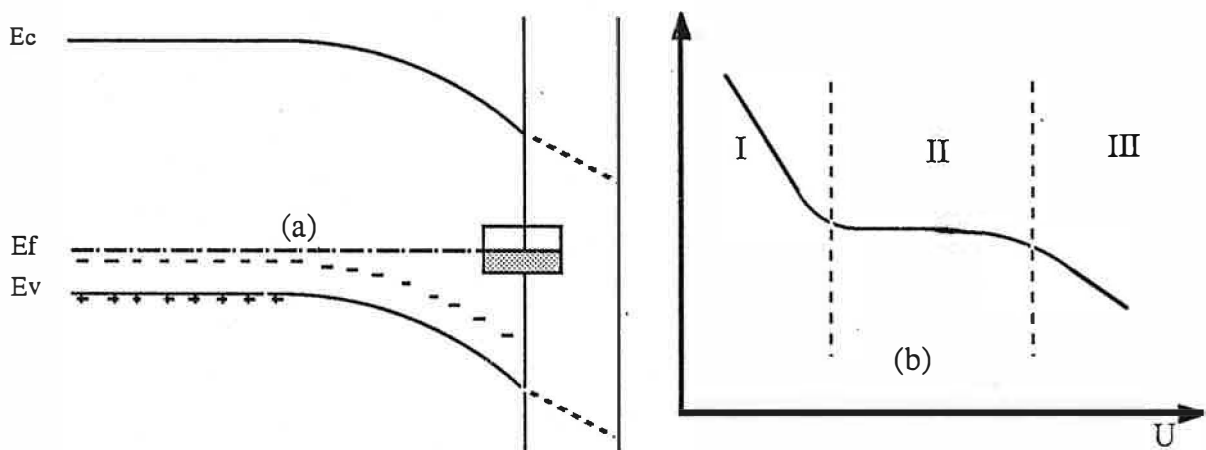


Fig. I-5 (a) le niveau de Fermi traverse les états de surface
 (b) Régions I et III : la polarisation se manifeste dans la zone de charge d'espace.
 Région II : ancrage du niveau de Fermi ; les états de surface se chargent ; la variation de la polarisation se manifeste dans la couche de Helmholtz.

Estimons maintenant la densité d'états nécessaire pour que ce phénomène puisse se produire. Si nous prenons $C_H \approx 10 \mu\text{F}/\text{cm}^2$ [37] une variation de la ddp de Helmholtz de 100 mV correspond à une variation de la charge du solide de:

$$\Delta Q = C_H \Delta V_H = 10^{-5} \times 10^{-1} = 10^{-6} \text{ C}/\text{cm}^2, \text{ soit approximativement } 10^{13} q/\text{cm}^2.$$

Il s'agit d'un phénomène qui, contrairement au précédent, se manifeste à toutes les fréquences, mais uniquement dans le cas d'états de surface très peuplés.

I-D) INFLUENCE DE LA CAPACITE DE HELMHOLTZ

Lorsque la charge susceptible de s'accumuler dans ou à la surface du semiconducteur est importante, cette polarisation se répartit entre le semiconducteur et la couche de Helmholtz.

Un tel phénomène peut être dû à une *forte densité d'états de surface* et se manifeste par un *ancrage du niveau de Fermi*, ainsi que nous venons de le voir (chap. I-C-2-b). Il peut aussi être dû à une *forte valeur de la charge d'espace*, elle-même imputable à une *densité d'impuretés ionisables élevée*. Cette situation a été étudiée par Gomes et coll.^[38] en supposant que la capacité de Helmholtz est indépendante de la polarisation. Ces auteurs ont montré qu'en l'absence d'états de surface, ou si la population de ces états reste constante^[39-40], la courbe $C^{-2}(V)$ reste linéaire et conserve la même pente. L'influence de la ddp de Helmholtz se traduit par une simple translation $\epsilon\epsilon_0qN_A / 2C_H^2$ parallèlement à l'axe de potentiels (fig. I-6).

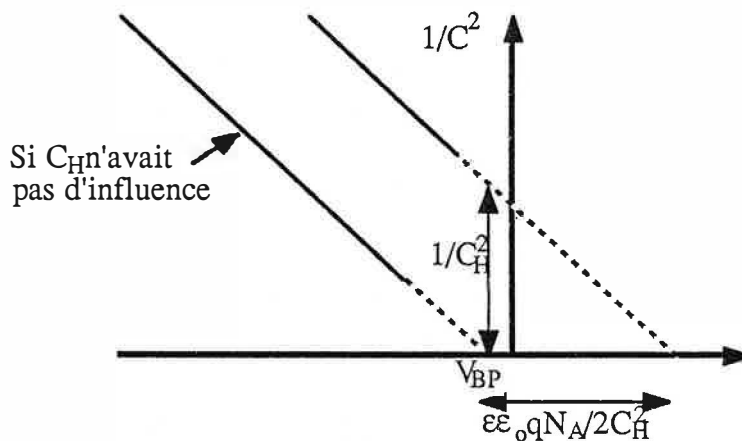


Fig. I-6 : Influence de la capacité de Helmholtz selon Gomes et coll.

Uosaki et Kita^[41] ont montré que dans le cas de l'oxyde de titane ($N_D = 10^{20}/\text{cm}^3$; $\epsilon = 173$) plus de 80 % de la polarisation se manifeste dans la couche de Helmholtz, même en régime d'épuisement.

L'équilibre entre la surface du solide et les ions H^+ ou OH^- de la solution est une autre source de variation de la ddp de Helmholtz. De cet équilibre résulte un déplacement global de tous les niveaux énergétiques du solide par rapport à la solution exprimée par la loi de Nernst :

$$\Delta V_H = -2,3 \text{ kT } \Delta \text{pH} \quad (\text{I-10})$$

Un tel équilibre se manifeste non seulement sur les oxydes (ZnO , TiO_2 , Fe_2O_3 , SnO_2) mais sur de nombreux autres matériaux semiconducteurs (GaP , $GaAs$, $Ga_{1-x}Al_xAs$, $GaAs_{1-x}P_x$, Ge)^[42]. CdS semble être un des rares matériaux à ne pas suivre l'équation (I-10). Dans son cas l'interface est dominée par l'équilibre S^{2-}/HS^- ^[43-44a-b].

CHAPITRE II

EXPRESSION DE LA CAPACITÉ DIFFÉRENTIELLE DE L'INTERFACE

Nous avons signalé en préambule l'intérêt d'une modélisation de l'interface qui serait susceptible de prendre en compte des situations où les hypothèses de Mott-Schottky ne sont pas vérifiées. Il s'agit en particulier de savoir représenter le comportement de niveaux qui ne sont pas totalement ionisés.

C'est dans cette optique que nous allons développer une expression très générale de la capacité différentielle d'une région chargée, dont les charges peuvent éventuellement ne pas rejoindre instantanément leur position d'équilibre (Chap. II-A). Nous expliciterons cette expression dans le cas des semiconducteurs en nous intéressant à plusieurs situations typiques (Chap. II-B)

Le cas des niveaux profonds

Cette expression sera particulièrement utile pour décrire l'influence des niveaux profonds sur le comportement de l'impédance de l'interface. Cette influence a été largement étudiée et commentée (Chap. I-B), toutefois les modèles développés s'appuient presque systématiquement sur l'hypothèse de la désertion.

Dans cette hypothèse l'ionisation des niveaux d'impuretés se produit brutalement lorsque le niveau de Fermi les traverse. Or ce sont justement les charges qui se trouvent au voisinage du niveau de Fermi qui déterminent la capacité de l'interface. ***L'approximation de la désertion est grossière dans la région qui justement nous intéresse.***

La capacité calculée dans l'approximation de la désertion n'approche de la réalité qu'aux fortes courbures de bandes. Or les niveaux profonds introduisent un coude dans les courbes $C^{-2}(V)$ souvent assez proche du potentiel de bandes plates (200 à 300mV). ***La description fine de cette région nécessite de s'affranchir de l'hypothèse de la désertion.*** Dans notre travail nous avons évité ce type d'hypothèse, ce qui permet éventuellement un ajustement quantitatif même à proximité du potentiel de bandes plates.

Les étapes de l'élaboration du modèle sont les suivantes:

- Etablissement d'une expression générale de la capacité différentielle d'une région chargée. Le calcul s'appuie essentiellement sur l'équation de Poisson. Il est d'abord mené en l'absence de toute relaxation (Chap II-A-1).
- Détermination de l'expression de la capacité différentielle de l'interface en présence de relaxation: certaines charges ne peuvent pas suivre immédiatement les variations du champ électrique (Chap. II-A-2)

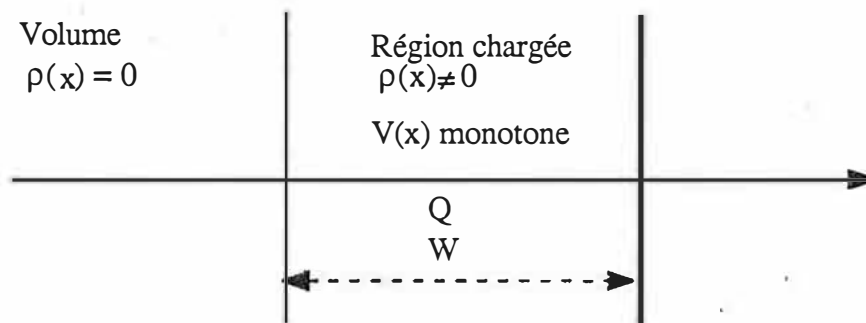
- Application des calculs précédents au cas où la région chargée est constituée par la zone de charge d'espace à la surface d'un semiconducteur en l'absence (Chap II-B) puis en présence de relaxation (Chap. II-C). Nous nous intéresserons particulièrement aux cas limites basse fréquence C_0 (absence de relaxation) et haute fréquence C_∞ (les charges qui relaxent ne suivent plus du tout les variations du champ électrique).

II-A) EXPRESSION GÉNÉRALE DE LA CAPACITÉ DIFFÉRENTIELLE

Nous allons déterminer l'expression C_0 de la capacité différentielle d'une région chargée. Par région chargée, nous entendons une région de l'espace délimitée par deux plans parallèles à l'intérieur de laquelle la neutralité électrique n'est pas respectée. Il s'agit généralement d'une région d'interface (gaz, liquide, métal, semiconducteur). L'un des plans représente la surface de séparation, alors que l'autre représente la limite entre les zones électriquement neutre et chargée.

Nous nous plaçons dans le cas où les hypothèses suivantes sont vérifiées :

- le problème est unidimensionnel. Cela signifie que nous utilisons une description macroscopique dans laquelle la distribution des charges est décrite par une densité volumique continue $\rho(x)$. Cela signifie aussi que nous n'envisageons ni les effets de bord, ni les problèmes de texture.
- dans la région chargée le potentiel V est une fonction monotone de la variable spatiale x . Cela revient à supposer que le champ électrique ne change pas de sens d'un point à un autre, ce qui est presque toujours le cas (sauf éventuellement à la surface elle-même).
- il n'y a pas de charges de surface. L'extension au cas d'une surface chargée ne pose pas de problèmes particuliers. Il suffit d'introduire une capacité C_S relative aux charges de surface, en parallèle avec la capacité de région chargée.



x : coordonnée d'espace; $x = 0$ à la frontière entre volume et région chargée et non pas à la surface

$\rho(x)$: densité locale de charges

Q : charge globale de la région chargée (par unité de surface)

$V(x)$: Potentiel électrostatique; Ce potentiel est constant dans le volume et sert de référence:

$$V_{\text{Volume}} = 0$$

Fig II-1: La région chargée

II-A-1) A l'équilibre

Nous allons d'abord calculer la capacité de la région chargée dans le cas où toutes les charges sont à chaque instant dans leur position d'équilibre. Dans le cas d'une mesure par un signal sinusoïdal cela correspond au cas limite des basses fréquences. Appliquons l'équation de Poisson au système que nous venons de décrire :

$$\frac{d^2V(x)}{dx^2} = - \frac{\rho(x)}{\epsilon\epsilon_0} \quad (\text{II-1})$$

Remarquons que le champ électrostatique est nul dans le volume:

$$\left(\frac{dV}{dx}\right)_{\text{Volume}} = 0 \quad (\text{II-2})$$

En appliquant le théorème de Gauss ou en intégrant (II-1) sur la région chargée, et en tenant compte de (II-2) nous obtenons :

$$\left(\frac{dV}{dx}\right)_{\text{Surface}} = - \frac{Q}{\epsilon\epsilon_0} \quad (\text{II-3})$$

Par ailleurs, en utilisant de nouveau (II-2) nous pouvons écrire:

$$\left(\frac{dV}{dx}\right)_{\text{Surf}}^2 = 2 \int_{\text{Volume}}^{\text{Surface}} \frac{d^2V}{dx^2} \frac{dV}{dx} dx \quad (\text{II-4})$$

En reportant (II-1) dans (II-4) et en changeant de variable nous obtenons :

$$\left(\frac{dV}{dx}\right)_{\text{Surf}}^2 = - \frac{2}{\epsilon\epsilon_0} \int_{\text{Volume}}^{\text{Surface}} \rho(V) dV \quad (\text{II-5})$$

En combinant (II-3) et (II-5) nous obtenons l'expression de la charge de la région chargée:

$$Q = \pm \sqrt{-2 \epsilon\epsilon_0 \int_{\text{Volume}}^{\text{Surface}} \rho(V) dV} \quad (\text{II-6})$$

La capacité différentielle de la région chargée s'obtient en dérivant sa charge Q par rapport à la ddp aux bornes, soit $(V_{\text{surf}} - V_{\text{volume}})$. Pour tenir compte de la linéarité nous éliminons tous les termes qui dépendent du temps. Il s'agit donc de valeurs moyennes.

$$\begin{aligned}
 C_o &= \frac{dQ}{dV_{\text{Surf}}} = \frac{\epsilon\epsilon_o \rho_{\text{Surf}}}{Q} \\
 C_o &= \frac{|\rho_{\text{Surf}}|}{\sqrt{-\frac{2}{\epsilon\epsilon_o} \int_{\text{Volume}}^{\text{Surf}} \rho \, dV}}
 \end{aligned}
 \tag{II-7}$$

Cette expression très générale est obtenue en suivant une démarche de calcul voisine de celle utilisée dans la théorie de Mott-Schottky mais en conservant à la densité locale de charges son expression formelle ρ (plutôt que de la remplacer par sa valeur particulière dans le cas d'un niveau totalement ionisé qN_A). Nous avons découvert après coup qu'elle avait déjà été proposée dans la littérature à propos de l'interface semiconducteur/métal [21,23]. Avant de l'appliquer au cas de l'interface semiconducteur/électrolyte nous allons voir qu'elle n'est valable que si toutes les charges sont capables de rejoindre instantanément leur position d'équilibre. Nous déterminerons la correction qu'il est nécessaire d'y apporter lorsque ce n'est pas le cas (relaxation des porteurs).

II-A-2) Hors équilibre

Dans le calcul précédent nous n'avons pas précisé si les charges devaient nécessairement être en permanence à l'équilibre ou pas. Nous avons pourtant utilisé *implicitement* l'hypothèse de l'équilibre. Pour déterminer l'expression de la capacité différentielle hors équilibre il nous faudra considérer les phénomènes de façon plus subtile et mener le calcul avec plus de rigueur.

Nous allons d'abord déterminer à quel endroit et sous quelle forme nous avons fait cette hypothèse. Cela nous amènera à préciser ce que nous entendons par capacité différentielle de la région chargée. Nous pourrons alors reprendre son calcul complet.

a) Explicitation de l'hypothèse d'équilibre dans le calcul précédent

Nous avons établi l'expression de la charge Q de la région chargée (II-6) sans supposer que ρ ou V sont ou ne sont pas fonctions du temps, sans supposer qu'il y a ou qu'il n'y a pas équilibre. Dans cette expression, l'intégration en potentiel correspond à un changement de variable à partir d'une intégration spatiale : $dV = dV/dx \cdot dx$

dV représente donc une variation du potentiel avec la profondeur de la région chargée: nous intégrons sur l'épaisseur de la région chargée, c'est à dire là où il existe une variation du potentiel (fig. II-2-a).

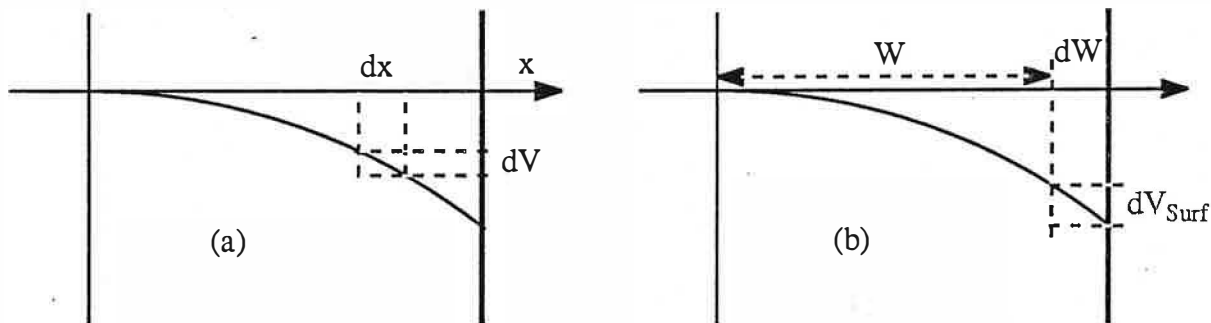


Fig. II-2: correspondance entre intégration en potentiel et intégration spatiale

L'étape suivante dans le calcul de la capacité différentielle a consisté à dériver l'expression de Q par rapport au potentiel en surface : $C = dQ/dV_{surf}$. Nous avons alors supposé implicitement qu'il s'agissait du même dV . Ceci revient à supposer que le potentiel V en tout point de la région chargée ne dépend *que* des coordonnées d'espace, et exclut donc toute dépendance directe vis-à-vis de la variable temps. Les seules variations du potentiel avec le temps prises en compte sont les variations "à travers" x : $V(x(t))$ et pas $V(x,t)$. Il y a en particulier correspondance biunivoque entre une variation du potentiel en surface dV_{surf} et une modification de l'épaisseur de la région chargée dW (fig. II-2-b).

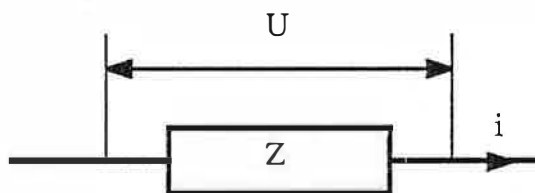
Au contraire, lorsqu'une partie des charges n'est pas à l'équilibre la variable temps devient une variable indépendante, et les différentes grandeurs dépendent de la forme de $V_{surf}(t)$ (qui est imposée par l'expérimentateur). En particulier le potentiel au point x de la région chargée s'écrit $V = V(x,t)$.

C'est donc lorsque nous avons identifié le dV_{surf} qui intervient dans la définition de la capacité à une variation spatiale du potentiel, que nous avons omis l'écart à l'équilibre dans l'établissement de l'expression de la capacité différentielle (II-7).

b) Précisions sur la définition de la capacité différentielle

Précisons ce que nous entendons par capacité différentielle, ou plus généralement impédance différentielle, à partir de la façon dont elle est mesurée. L'expérimentateur impose une ddp U de faible amplitude, variable avec le temps, aux bornes de son dispositif (créneau, bruit blanc, sinusoïde) et il observe le courant qui en résulte. L'impédance est alors définie, dans la mesure où la relation entre U et i est linéaire par :

$$Z = dU/di$$



dU a ici la signification d'une variation de la ddp avec le temps :

$$dU = \partial u / \partial t \cdot dt$$

De même:

$$di = \partial i / \partial t \cdot dt$$

d'où :

$$Z = \frac{\partial U / \partial t}{\partial i / \partial t}$$

Nous nous plaçons à partir de maintenant dans le cas d'un signal de mesure sinusoïdal :

$$U = U^- + U^- \cdot e^{j\omega t}$$

Si l'impédance mesurée se réduit à une capacité alors, en utilisant le principe de linéarité nous obtenons :

$$C = \frac{\partial Q / \partial t}{\partial U / \partial t}$$

Dans le cas d'une région chargée nous avons :

$$U = V_{\text{volume}} - V_{\text{surf}} = -V_{\text{surf}}$$

$$V_s = V_s^- + V_s^- \cdot e^{j\omega t} \quad (\text{II-8})$$

$$C = \frac{\partial Q / \partial t}{\partial V_{\text{surf}} / \partial t} \quad (\text{II-9})$$

Les calculs d'impédance se situent dans le cadre des *petites variations* pour lesquelles tous les phénomènes sont *linéaires* (principe de superposition). Cela permettra, au terme des calculs, d'éliminer tous les termes qui n'obéissent pas à ce principe : l'impédance n'a de sens que quand ces termes sont négligeables. De même cela permet d'écrire :

$$\rho(x,t) = \rho^-(x) + \rho^-(x) e^{j\omega t} \quad (\text{II-10})$$

$$V(x,t) = V^-(x) + V^-(x) e^{j\omega t} \quad (\text{II-11})$$

La polarisation $V^-(x)$ au point x est par définition indépendante du temps. Elle est donc en correspondance biunivoque avec x . Dans ces conditions nous préférons écrire :

$$\rho(V^-,t) = \rho^-(V^-) + \rho^-(V^-) e^{j\omega t} \quad (\text{II-10}')$$

$$V(V^-,t) = V^- + V^-(V^-) e^{j\omega t} \quad (\text{II-11}')$$

L'amplitude des oscillations ρ^- ou V^- au point x dépend :

- de la polarisation continue au point x : V^-
- de la polarisation continue en surface : V_s^-
- de l'amplitude du signal de mesure : V_s^-
- de sa pulsation : ω

Nous n'écrivons explicitement que la première; les autres grandeurs sont considérées comme des paramètres.

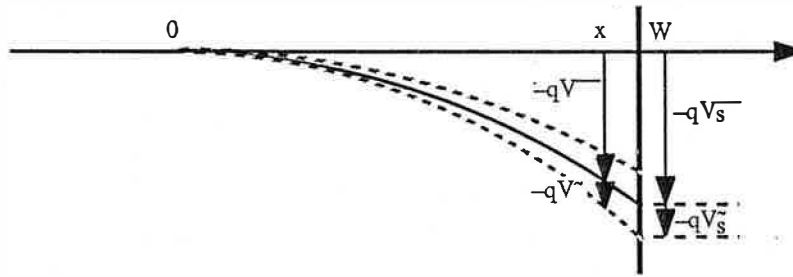


Fig. II-3: la région chargée soumise à un signal sinusoïdal

Remarques:

- le fait que les expressions (II-10') et (II-11') soient vérifiées pour tout V^- suppose que le signal se "transmet" sans déphasage.
- dans le cas où les charges considérées sont celles des niveaux profonds d'un semiconducteur l'équation d'état résulte de la théorie de Shockley-Read. Lorsque le taux de capture est négligeable devant le taux d'émission vers la bande cette équation s'écrit en chaque point:

$$\frac{\partial N_{A_i}^-(x)}{\partial t} = - \frac{N_{A_i}^-(x) - N_{A_i o}^-(x)}{\tau_i}$$

τ_i est égal à l'inverse du coefficient d'émission du niveau profond [28] d'où, en régime sinusoïdal de pulsation ω :

$$N_{A_i}^-(x) = \frac{N_{A_i o}^-(x)}{1 + j\omega\tau_i}$$

Le déphasage ne dépend pas de x , ce qui justifie alors les équations (II-10'), et (II-11').

c) Calcul de la capacité

Nous allons réécrire l'expression de la charge globale Q de la région chargée en fonction de la polarisation continue V^- , puis nous la dériverons par rapport au temps. Il suffira alors de diviser par $\partial V_{surf}/\partial t$, et d'éliminer les termes non linéaires pour obtenir l'expression de C .

Reprenons l'expression de la charge globale de la région chargée Q (II-6). Nous avons vu que cette expression demeure valable hors équilibre si nous considérons dV comme une variation spatiale de V à un instant donné. Dans l'expression de V (II-11') la seule grandeur qui correspond à une variation spatiale est V^- . Nous pouvons donc écrire:

$$dV = \partial V / \partial V^- \cdot dV^-$$

A tout instant V^- est une fonction monotone de V (voir fig. II-3). Dans l'équation (II-6) nous pouvons donc changer de variable, de V en V^- :

$$Q = \pm \sqrt{-2\epsilon\epsilon_0 \int_0^{V_s^-} \rho \frac{\partial V}{\partial V^-} dV^-}$$

Pour calculer la capacité différentielle nous allons dériver cette expression par rapport au temps :

$$\frac{\partial Q}{\partial t} = \pm \frac{\epsilon\epsilon_0 \frac{\partial}{\partial t} \left(\int_0^{V_s^-} \rho \frac{\partial V}{\partial V^-} dV^- \right)}{Q}$$

La borne d'intégration ne dépend pas du temps et nous pouvons donc faire passer la dérivée sous l'intégrale.

$$\frac{\partial Q}{\partial t} = \pm \frac{\epsilon\epsilon_0 \int_0^{V_s^-} \frac{\partial}{\partial t} \left(\rho \frac{\partial V}{\partial V^-} \right) dV^-}{Q}$$

$$\frac{\partial Q}{\partial t} = \pm \frac{\epsilon\epsilon_0 \int_0^{V_s^-} \left[\frac{\partial \rho}{\partial t} \frac{\partial V}{\partial V^-} + \rho \frac{\partial}{\partial t} \left(\frac{\partial V}{\partial V^-} \right) \right] dV^-}{Q} \quad (\text{II-12})$$

En utilisant (II-10') et (II-11') nous pouvons expliciter chacun des termes:

$$\left. \begin{aligned} \frac{\partial \rho}{\partial t} &= j\omega \rho^- e^{j\omega t} \\ \frac{\partial V}{\partial V^-} &= 1 + \frac{dV^-}{dV^-} e^{j\omega t} \\ \frac{\partial}{\partial t} \left(\frac{\partial V}{\partial V^-} \right) &= j\omega \frac{dV^-}{dV^-} e^{j\omega t} \end{aligned} \right\} \quad (\text{II-13})$$

En reportant (II-13) dans (II-12), et en éliminant tous les termes qui n'obéissent pas au principe de linéarité nous obtenons:

$$\frac{\partial Q}{\partial t} = \pm \frac{j\omega \epsilon \epsilon_0 e^{j\omega t} \int_0^{V_s^-} \left(\rho^- + \rho^- \frac{dV^-}{dV^-} \right) dV^-}{\sqrt{-2 \epsilon \epsilon_0 \int_0^{V_s^-} \rho^- dV^-}} \quad (\text{II-14})$$

De (II-11) nous tirons :

$$\frac{\partial V_{\text{Surf}}}{\partial t} = j\omega V_s^- e^{j\omega t} \quad (\text{II-15})$$

En reportant (II-14) et (II-15) dans la définition de la capacité différentielle (II-9) nous obtenons finalement :

$$C_\omega = \frac{\epsilon \epsilon_0 \int_0^{V_s^-} \left(\rho^- + \rho^- \frac{dV^-}{dV^-} \right) dV^-}{V_s^- Q_0} \quad (\text{II-16})$$

En intégrant par parties le second terme du numérateur nous obtenons encore :

$$C_\omega = - \epsilon \epsilon_0 \frac{\rho_s^- + \frac{1}{V_s^-} \int_0^{V_s^-} \left(\rho^- - V^- \frac{d\rho^-}{dV^-} \right) dV^-}{Q_0} \quad (\text{II-17})$$

Dans le cas où ω est faible, les charges sont à chaque instant en équilibre. Nous avons vu que ρ , comme les autres grandeurs, peut alors être considéré comme une fonction de la seule variable V . Dans ce cas, le principe de linéarité permet d'écrire, à tout instant :

$$\rho_0(V) = \rho_0(V^- + V^- e^{j\omega t}) = \rho_0(V^-) + \frac{d\rho_0(V^-)}{dV^-} V^- e^{j\omega t}$$

Par identification terme à terme avec (II-10') nous obtenons :

$$\left. \begin{aligned} \rho_o^{\sim}(V^-) &= \rho_o(V^-) \\ \rho_o^{\sim}(V^-) &= V^- \frac{d\rho_o(V^-)}{dV} = V^- \frac{d\rho_o^{\sim}(V^-)}{dV^-} \end{aligned} \right\} \quad (\text{II-18})$$

Que les charges soient à l'équilibre ou non, leur densité moyenne est fixée par le potentiel continu V^- . Nous avons donc $\rho^{\sim}(V^-) = \rho_o^{\sim}(V^-)$ et en reportant dans (II-18) :

$$\rho_o^{\sim}(V^-) = V^- \frac{d\rho_o^{\sim}(V^-)}{dV^-} \quad (\text{II-19})$$

$\rho_o(V^-)$ représente l'amplitude des oscillations de la densité de charges si les charges étaient en permanence à l'équilibre. En reportant (II-19) dans (II-17) et en remarquant que le premier terme de (II-17) correspond à l'expression de C_o (II-7) nous obtenons finalement :

$$C_{\omega} = C_o - \frac{\epsilon\epsilon_o}{V_s^-} \frac{\int_0^{V_s^-} (\rho^{\sim}(V^-) - \rho_o^{\sim}(V^-)) dV^-}{Q_o} \quad (\text{II-20})$$

Les expressions (II-16) et (II-20) donnent la valeur de la capacité de la région chargée, lorsque les charges qui la composent ne sont pas forcément à l'équilibre. C'est celle que nous voulions déterminer. Cette capacité est égale à la capacité que l'on mesurerait si les charges étaient à chaque instant à l'équilibre, corrigée d'un terme qui tient compte du temps fini nécessaire à leur retour à l'équilibre, en faisant intervenir l'écart entre l'amplitude réelle des oscillations $\rho^{\sim}(V^-)$ et l'amplitude qui aurait lieu si les charges étaient en permanence à l'équilibre $\rho_o^{\sim}(V^-)$. La capacité dépend de la fréquence à laquelle elle est mesurée ; pour la connaître complètement il est nécessaire de balayer le spectre des fréquences.

d) Cas de l'existence de plusieurs types de charges

Considérons le cas où toutes les charges ne répondent pas de la même façon au signal de mesure. Ce sera le cas par exemple lorsque nous aurons affaire à plusieurs niveaux énergétiques dotés de temps de relaxation différents. La densité de charge globale est la somme des densités des divers types de charges :

$$\rho = \sum \rho_i$$

De même l'amplitude des oscillations de cette densité est une somme d'amplitudes élémentaires:

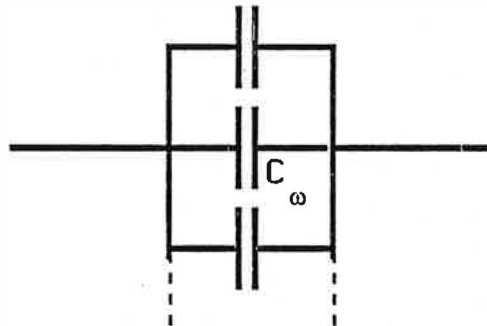
$$\tilde{\rho} = \sum \tilde{\rho}_i$$

$$\tilde{\rho}_o = \sum \tilde{\rho}_{o_i}$$

Les expressions de C_o (II-7) et C_∞ (II-16) ou (II-20) montrent que la capacité globale est la somme des contributions dues à chacun des types de charges.

$$C_\omega = \sum C_{\omega_i}$$

(II-21)



Cette propriété nous permettra de calculer séparément les différentes contributions:

$$\left. \begin{aligned} C_{\omega_i} &= -\frac{\epsilon\epsilon_0}{Q_o} \frac{1}{V_s^-} \int_0^{V_s^-} \left(\rho_i^- + \rho_i^- \frac{dV^-}{dV^-} \right) dV^- & (a) \\ C_{\omega_i} &= \frac{\epsilon\epsilon_0}{Q_o} \left(|\rho_{\text{Surf}_i}| - \frac{1}{V_s^-} \int_0^{V_s^-} (\rho_i^- - \rho_{o_i}^-) dV^- \right) & (b) \end{aligned} \right\} (II-22)$$

Toutefois la représentation des différentes contributions sous forme de capacités placées en parallèle ne doit pas faire oublier qu'elles ne sont pas totalement indépendantes les unes des autres. Elles font toutes intervenir la charge globale de la région chargée Q_o , ainsi que la façon dont le signal de mesure se propage (par l'intermédiaire de dV^-/dV^-). Physiquement cela se comprend si nous nous référons à la définition initiale de la capacité: $C = dQ/dV$.

dQ est une somme de contributions élémentaires alors qu'une modification de la d.d.p. dV se répartit en fonction de l'ensemble des charges présentes.

e) Temps fini de retour à l'équilibre; Hypothèse de la relaxation

Jusqu'ici nous avons considéré des charges qui n'étaient pas nécessairement à l'équilibre sans préciser quelle loi régissait leur comportement. Supposons maintenant que chaque type de charge obéit à une loi de relaxation :

$$\frac{d\rho_i}{dt} = - \frac{\rho_i - \rho_{o_i}}{\tau_i} \quad (\text{II-23})$$

- ρ : densité de charge
- ρ_o : densité de charge dans l'hypothèse de l'équilibre
- τ_i : temps de relaxation

Remarque: Comme nous l'avons vu à propos des équations (II-10') et (II-11'), si les charges considérées sont celles des niveaux profonds d'un semiconducteur, elles obéissent à une équation du type (II-23). Dans ce cas, il ne s'agit pas seulement d'une loi phénoménologique, mais d'une loi qui résulte de considérations physiques.

L'équation (II-23) définit l'influence de la variable temps. Seule nous intéresse sa *solution linéaire et permanente* (le passé est "oublié"). On montre facilement qu'elle est de la forme :

$$\rho_i(V,t) = \rho_{o_i}(V) + \frac{1}{1+j\omega\tau_i} \rho_{o_i}^{\sim}(V) e^{j\omega t}$$

ce qui, par identification avec (II-10'), montre que :

$$\rho_i(V) = \frac{1}{1+j\omega\tau} \rho_{o_i}^{\sim}(V) \quad (\text{II-24})$$

En reportant (II-24) dans (II-22-b), nous obtenons :

$$C_{\omega_i} = C_{o_i} + \frac{j\omega\tau}{1+j\omega\tau} \frac{\epsilon\epsilon_o}{V_s} \frac{\int_0^{V_s} \rho_{o_i}^{\sim}(V) dV}{Q_o} \quad (\text{II-24}')$$

ce qui permet, par sommation et en posant $C_o = \sum C_{o_i}$, de retrouver l'équation (I-2):

$$C_{\omega} = C_o + \sum \frac{j\omega\tau_i}{1+j\omega\tau_i} (C_{\infty_i} - C_{o_i})$$

Remarque: Sous cette forme, il apparait clairement que la capacité que nous avons considérée est une capacité complexe. Nous avons exprimé les calculs en termes de capacité parce que c'est essentiellement cette grandeur qui nous intéresse, mais les expressions auxquelles nous aboutissons contiennent intégralement l'impédance de la région chargée:

$$C_{\omega} = C_{\infty} + \sum \frac{C_{o_i} - C_{\infty_i}}{1 + (\omega \tau_i)^2}$$

$$G_{\omega} = \sum \frac{\omega^2 \tau_i^2}{1 + (\omega \tau_i)^2} (C_{o_i} - C_{\infty_i})$$

Ceci indique qu'il suffit de connaître les limites haute et basse fréquence de la capacité (C_{∞} et C_o), pour la déterminer à toute fréquence intermédiaire. Nous connaissons déjà l'expression de C_o , c'est (II-7). La limite hautes fréquences est atteinte lorsque les charges ne suivent plus du tout le signal alternatif. Elles se fixent sur leur position moyenne, et leur répartition est la même qu'en l'absence de signal alternatif : $\rho_{\infty_i}^- = \rho_o^-$ et $\rho_{\infty_i}^+ = 0$.

Dans ces conditions, nous obtenons l'expression de C_{∞} soit à partir de (II-22a), soit à partir de (II-22b).

$$C_{\infty_i} = - \frac{\epsilon \epsilon_0}{V_s} \frac{\int_0^{V_s} \left(\rho_{\infty}^- + \rho^- \frac{dV^-}{dV^-} \right) dV^-}{Q_o} \quad (II-25)$$

$$C_{\infty_i} = C_{o_i} + \frac{\epsilon \epsilon_0}{V_s} \frac{\int_0^{V_s} \rho_{o_i}^+ (V^-) dV^-}{Q_o} \quad (II-26)$$

La contribution d'un niveau qui relaxe totalement n'est pas nulle, contrairement à ce qu'on pourrait croire au premier abord. La forme (II-25) montre que cela n'est pas dû au mouvement des charges, mais plutôt aux oscillations de leur énergie électrostatique, oscillations liées aux variations du potentiel dans lequel elles sont plongées.

Les expressions (II-16) et (II-20) sont très générales et s'appliquent à la plupart des régions chargées. Les seules hypothèses utiles pour les établir sont rassemblées à la figure I-1. Les expressions (II-25) et (II-26) sont obtenues en ajoutant l'hypothèse que les charges obéissent à une loi de relaxation.

Nous pourrions appliquer ces expressions au calcul de la capacité d'une interface en présence d'un ou plusieurs types de charges, toutes ionisées ou pas, dont le taux d'ionisation avec le potentiel est variable ou pas. Nous pourrions décrire la capacité d'une couche de Gouy-Chapman, aussi bien que d'une zone de charge d'espace dans un semiconducteur en contact avec un métal, un gaz ou un électrolyte... Seule changera l'expression de la densité de charge en chaque point. Nous pourrions même probablement étendre ces expressions au cas des matériaux inhomogènes en introduisant une sommation supplémentaire.

A notre connaissance ces expressions sont originales. Tous les modèles existants s'appuient sur une représentation moins générale de l'interface et font appel à des hypothèses plus restrictives : approximation de la désertion [21,22a-b,27-29] ou découplage total entre les contributions des divers types de charges (un niveau ne commence à se peupler que quand le précédent est totalement plein; un niveau ne commence à relaxer que quand le suivant relaxe totalement) [23-25].

Remarque: Une autre démarche de calcul est proposée par Mr B. Pistoulet. Elle est exposée en annexe de ce mémoire.

80

Nous possédons maintenant tous les éléments qui vont nous permettre d'étudier le cas où la région chargée est constituée par la zone de charge d'espace d'un semiconducteur. Grâce aux expressions que nous avons établies, nous pourrions généraliser les approches qui ont été faites du problème des niveaux profonds à l'interface semiconducteur/métal ou semiconducteur/électrolyte.

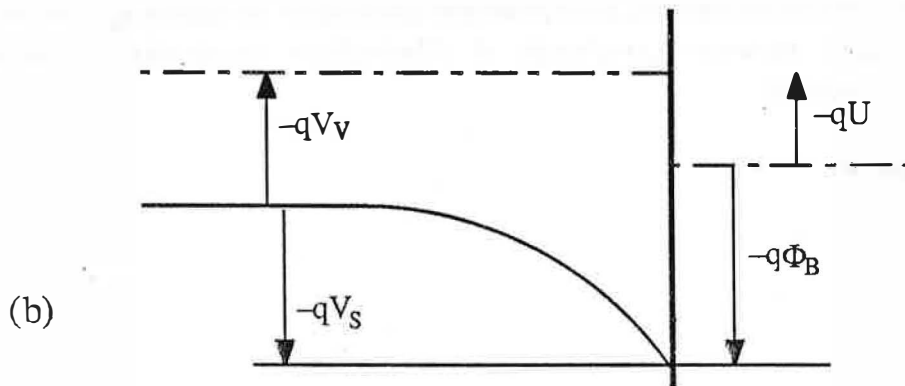
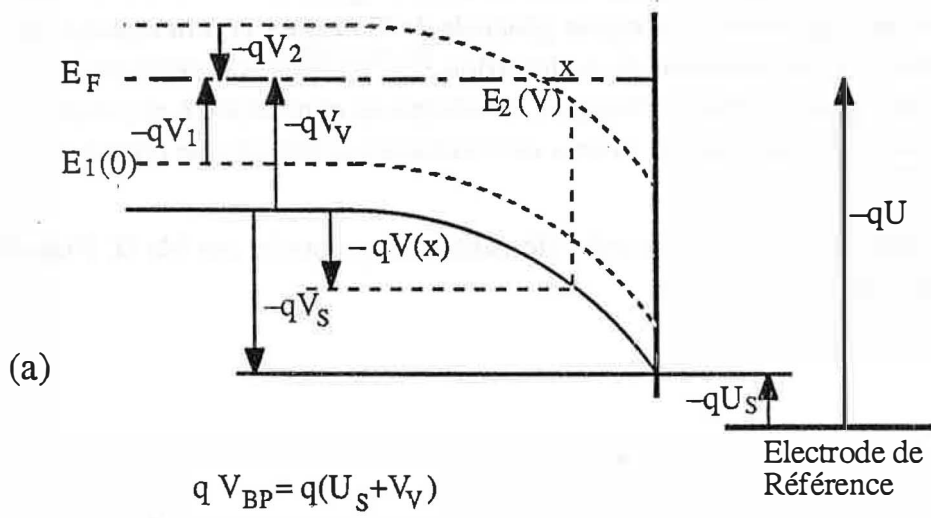


Figure II-4: Définition des potentiels qui interviennent
 (a) à l'interface semiconducteur / solution
 (b) à l'interface semiconducteur / métal

II-B) APPLICATION AUX SEMICONDUCTEURS : LA CAPACITÉ DE CHARGE D'ESPACE EN PRÉSENCE DE NIVEAUX PROFONDS

Nous allons maintenant étudier la capacité de charge d'espace à la surface d'un semiconducteur en contact soit avec un métal, soit avec une solution électrolytique. Les expressions que nous venons d'établir sont applicables, et nous pourrions les expliciter dans ce cas.

Nous allons d'abord faire la liste des précisions que nous pouvons apporter au schéma précédent:

- Dans le semiconducteur, les charges se répartissent en bandes et niveaux dont la population obéit à la fonction de distribution de Fermi-Dirac. Nous nous placerons dans le cas où le niveau de Fermi est défini et constant jusqu'à la surface, éliminant par la même les gros écarts à l'équilibre qui pourraient être dûs à la création ou à l'injection de porteurs minoritaires (éclairage ; réaction d'oxydo-réduction ...).
- Si nous avons affaire à une solution électrolytique, nous supposons qu'il n'y a pas de variation de la d.d.p. de Helmholtz, et que donc la polarisation imposée à l'électrode se retrouve entièrement dans la zone de charge d'espace du semiconducteur. Dans ce cas nous pouvons écrire (voir fig. II-4-a) :

$$U - V_{BP} = -V_S \quad (\text{II-27})$$

U : potentiel de l'électrode semiconductrice mesuré par rapport à celui d'une électrode de référence dans la solution.

V_{BP} : potentiel de bandes plates

V_S : potentiel électrostatique en surface, mesuré par rapport au potentiel électrostatique dans le volume. V_S correspond à la courbure des bandes. C'est l'opposé du potentiel rationnel.

$V(x)$: potentiel électrostatique en un point quelconque de la zone de charge de charge d'espace, mesuré par référence au potentiel électrostatique dans le volume.

- Si nous avons affaire à un métal nous pouvons écrire (voir Fig. II-4-b):

$$U - \Phi_B = V_V - V_S \quad (\text{II-27'})$$

U : potentiel de l'électrode semiconductrice par rapport au métal

Φ_B : hauteur de barrière

A partir de maintenant, et pour ne pas surcharger les calculs, nous n'écrirons que les expressions correspondant au cas de l'interface semiconducteur/solution (éq.II-27). Toujours dans le même souci, nous ne considérerons que la situation décrite à la figure II-4-a : *semiconducteur de type p à large bande interdite (la bande de conduction n'intervient pas) non dégénéré, même en surface, avec deux niveaux accepteurs dans la bande interdite.* Cette situation sera suffisante pour étudier le cas de NiO(Li) aussi bien que pour permettre la comparaison avec les travaux antérieurs (Chap. I-B-2).

Pour expliciter les capacités limites hautes et basses fréquences C_{∞} et C_0 , il nous faut maintenant estimer les grandeurs qui interviennent dans les expressions (II-7), (II-24) et (II-25).

II-B-1) Calcul des quantités qui interviennent dans les expressions de C_0 et C_{∞}

Il s'agit essentiellement de ρ_s , $\int_0^{V_s^-} \rho^- dV^-$ et $\int_0^{V_s^-} \rho^+ dV^-$ ou $\int_0^{V_s^-} \rho^- \frac{dV^-}{dV^-} dV^-$

La dernière mise à part, ces grandeurs sont additives. Nous pourrons donc les estimer pour un niveau donné. Nous obtiendrons la quantité globale en sommant sur les différents niveaux, bandes incluses. Ces différentes grandeurs font toutes intervenir la densité de charges. C'est elle que nous exprimerons en premier lieu.

a) Expression de la densité de charges

Nous voulons exprimer la population des différents niveaux et bandes en tout point (de potentiel V) de la zone de charge d'espace. Cette population s'exprime en fonction de la position énergétique de ces niveaux (E_i) et de la courbure des bandes (qV) au point considéré. En surface, cette population peut s'exprimer en fonction du potentiel rationnel de l'électrode:

$$U - V_{BP}$$

α) Population d'un niveau d'impuretés

La statistique de Fermi Dirac nous indique que le nombre d'impuretés ionisées au niveau E_i est égal à :

$$N_i^- = \frac{N_i}{\frac{E_i - E_F}{kT} + 1} \quad (II-28)$$

$$= N_i f_i(V) \quad (II-29)$$

N_i : densité d'états au niveau accepteur E_i

N_i^- : densité d'accepteurs ionisés

β : facteur de dégénérescence de spin (nous prendrons $\beta = 2$)

$f_i(V)$: taux d'ionisation du niveau E_i au point de potentiel V

Posons: $qV_i = E_i(0) - E_F$

V_i correspond à la courbure des bandes à partir de laquelle le niveau E_F traverse E_i . Le taux d'occupation de ce niveau s'écrit :

$$f_i(V) = \frac{1}{1 + \beta e^{-\frac{q(V - V_i)}{kT}}} \quad (\text{II-30})$$

et en surface : $f_i(V_S) = f_i(-U + V_{BP})$ (II-31)

β) Population de la bande de valence

Le formalisme est pratiquement le même que précédemment :

$$p = N_V (1 - f_V(V)) \quad (\text{II-32})$$

$$f_V(V) = \frac{1}{1 + e^{-\frac{q(V - V_V)}{kT}}} \quad (\text{II-33})$$

En tenant compte de l'hypothèse de non dégénérescence:

$$f_V(V) \approx 1 - e^{-\frac{q(V - V_V)}{kT}} \quad (\text{II-33'})$$

$$qV_V = E_V(0) - E_F \quad (\text{II-34})$$

et en surface: $p_S = N_V (1 - f_V(-U + V_{BP}))$ (II-35)

p : densité de trous dans la bande de valence

N_V : densité équivalente d'états dans la bande de valence

$f_V(V)$: facteur d'occupation de la bande de valence (par des électrons) au point de potentiel V

γ) densité de charges globale

La densité globale est égale à la somme algébrique des densités de charges sur la bande de valence et sur les deux niveaux accepteurs considérés :

$$\rho(V) = q [N_V (1 - f_V(V)) - N_1 f_1(V) - N_2 f_2(V)] \quad (\text{II-36})$$

et en surface: $\rho_s = q [N_V (1 - f_V(-U + V_{BP})) - N_1 f_1(-U + V_{BP}) - N_2 f_2(-U + V_{BP})]$
 (II-37)

b) Calcul de $\int_0^{V_S^-} \rho^- dV^-$

Cette expression intervient dans le calcul de la charge d'espace Q_0 (II-6). Considérons la contribution du niveau i :

$$\int_0^{V_S^-} \rho_i^- dV^- = -q N_i \int_0^{V_S^-} f_i(V^-) dV^-$$

Posons: $\Sigma_i(V_S^-) = \int_0^{V_S^-} f_i(V^-) dV^-$ (II-38)

En écrivant $f_i(V)$ sous la forme (II-30) et en utilisant la variable:

$y = \beta \exp(-q(V-V_i)/kT)$ on montre facilement que:

$$\begin{aligned} \Sigma_i(V_S^-) &= V_S^- + \frac{kT}{q} \text{Log} \left(\frac{1 + \beta e^{-\frac{q(V - V_i)}{kT}}}{1 + \beta e^{-\frac{qV_i}{kT}}} \right) \\ &= V_S^- + \frac{kT}{q} \text{Log} \left(\frac{f_i(0)}{f_i(V_S^-)} \right) \end{aligned} \quad (II-39)$$

• Pour la bande de valence et en tenant compte de la non dégénérescence:

$$\Sigma_V(V_S^-) = V_S^- + \frac{kT}{q} e^{\frac{qV_V}{kT}} \left[e^{-\frac{qV_S^-}{kT}} - 1 \right] \quad (II-39')$$

Nous pouvons écrire:

$$\int_0^{V_S^-} \rho^- dV^- = q [N_V (V_S^- - \Sigma_V(V_S^-)) - N_1 \Sigma_1(V_S^-) - N_2 \Sigma_2(V_S^-)] \quad (II-40)$$

c) Calcul de $\int_0^{V_s^-} \rho_o^- dV^-$ ou $\int_0^{V_s^-} \rho^- \frac{dV^-}{dV^-} dV^-$

La détermination de C_∞ nécessite le calcul de l'une ou l'autre de ces deux quantités. Nous allons d'abord tenter de calculer la première. Nous verrons alors que le problème est très proche de celui rencontré dans le calcul de la seconde quantité.

α) Expression de $\rho_o^-(V^-)$

Rappelons que cette notation désigne l'amplitude des oscillations de la densité de charges du niveau E_i autour du point de potentiel moyen V^- si les charges en question sont à l'équilibre à chaque instant. A partir de (II-18) et (II-36) nous obtenons :

$$\rho_{o_i}^-(V^-) = -q N_i V^- (V^-) \frac{df_i}{dV^-}(V^-)$$

et, en utilisant la définition de $f_i(V^-)$ (II-30):

$$\rho_{o_i}^-(V^-) = -\frac{q^2}{kT} N_i f_i(V^-) (1-f_i(V^-)) V^-(V^-) \quad (\text{II-41})$$

De même, pour la bande de valence:

$$\rho_{o_v}^-(V^-) = -\frac{q^2}{kT} N_v f_v(V^-) (1-f_v(V^-)) V^-(V^-) \quad (\text{II-41}')$$

Remarque : (II-18), et donc aussi (II-41), nécessitent la linéarité de ρ qui ici n'est vérifiée que si $V^- \ll kT/q$

Pour calculer $\int \rho_o^- dV^-$ il nous faut déterminer la loi de variations $V^-(V^-)$. La connaissance de cette loi est d'ailleurs également nécessaire au calcul de $\int \rho^- dV^- / dV^- dV^-$

β) Calcul de $V^-(V^-)$

L'expression de $V^-(V^-)$ est déterminée par l'équation de Poisson (II-1) dans laquelle ρ et V s'écrivent selon (II-10) et (II-11) :

$$\frac{d^2 V^-}{dx^2} + \frac{d^2 V^-}{dx^2} e^{j\omega t} = -\frac{\rho^-}{\epsilon \epsilon_o} - \frac{\rho^-}{\epsilon \epsilon_o} e^{j\omega t}$$

Pour que cette équation soit vérifiée à chaque instant, il est nécessaire que :

$$\frac{d^2V^-}{dx^2} = -\frac{\rho^-}{\epsilon\epsilon_0} \quad (\text{II-42})$$

$$\frac{d^2V^{\sim}}{dx^2} = -\frac{\rho^{\sim}}{\epsilon\epsilon_0} \quad (\text{II-43})$$

Par changement de variable dans l'équation (II-43), nous écrivons l'équation qui relie V^{\sim} à V^- :

$$\left(\frac{dV^-}{dx}\right)^2 \frac{d^2V^{\sim}}{dV^{-2}} + \frac{d^2V^-}{dx^2} \frac{dV^{\sim}}{dV^-} + \frac{\rho^{\sim}}{\epsilon\epsilon_0} = 0$$

En utilisant (II-4) et (II-42) nous obtenons :

$$2 \left(\int_0^{V^-} \rho^- dV^- \right) \frac{d^2V^{\sim}}{dV^{-2}} + \rho^- \frac{dV^{\sim}}{dV^-} - \rho^{\sim} = 0 \quad (\text{II-44})$$

Sous cette forme la variable x n'apparaît plus, et nous exprimons bien directement la relation entre V^{\sim} et V^- . Cette relation se manifeste sous la forme d'une équation différentielle linéaire du second ordre en V^{\sim} . Cette équation ne possède pas à notre connaissance de solution analytique dans le cas des expressions de ρ^- et ρ^{\sim} qui nous intéressent. Nous serons donc amenés à chercher une solution numérique.

Précisons maintenant les conditions aux limites de l'équation (II-44) :

$V^{\sim}(V_s^-) = V_s^{\sim}$: en surface l'amplitude du signal alternatif est fixée par l'expérimentateur.

$V^{\sim}(0) = 0$: loin à l'intérieur du solide il n'y a plus ni signal continu, ni signal alternatif. La solution à (II-44) passe donc par $V^{\sim} = 0$; $V^- = 0$ (voir la fig. II-3).

L'équation (II-44) avec ses conditions aux limites peut être résolue par la méthode des différences finies. Nous ne la résolvons que pour une seule valeur de V_s^- . Comme elle est linéaire, et que les solutions qui nous intéressent passent par l'origine ($V^{\sim} = V^- = 0$), nous obtenons la solution pour d'autres valeurs de V_s^- par simple similitude (Fig. II-5).

Possédant la solution numérique à l'équation (II-44), il est facile de calculer numériquement $\int \rho^{\sim}_o dV^-$ ou $\int \rho^- dV^- / dV^- dV^-$.

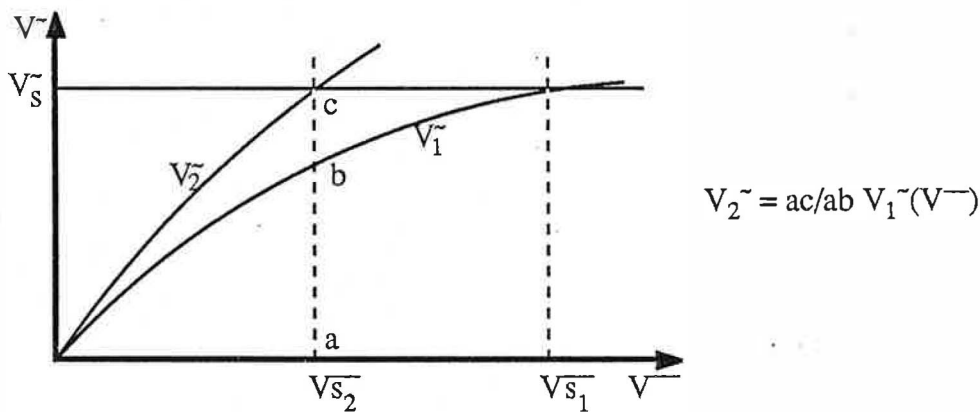


Fig. II-5: Obtention de toutes les solutions de l'équation (II-44) à partir d'une seule

Remarque: Nous aurions pu préférer une solution analytique approximative à une solution numérique plus rigoureuse, mais moins "parlante". Toutefois un tel choix n'aurait pas été homogène avec la démarche suivie jusque là. Nous avons choisi de conserver les expressions rigoureuses de façon à ce que nos calculs restent valables à faible courbure. En particulier l'approximation de la désertion, pour laquelle le taux d'ionisation d'un niveau passe brusquement de 0 à 1 au passage du niveau de Fermi, fait perdre une grande partie de l'information que peut apporter $C(V)$. De plus, si cette hypothèse est faite à cette étape elle conduit à des expressions particulièrement lourdes qui ne sont pas plus "parlantes" que les solutions numériques.

80

Nous savons maintenant calculer chacun des éléments qui interviennent dans l'expression de C_0 et de C_∞ , et nous allons pouvoir nous intéresser à des situations particulières: deux niveaux accepteurs (Chap. II-B-2), un niveau peu profond et un niveau profond (Chap. II-B-3), un seul niveau (Chap. II-B-4).

II-B-2) La capacité d'interface en présence de deux niveaux accepteurs

Nous nous intéressons à la situation décrite à la figure (II-4-a). Les éléments que nous venons de préciser vont nous permettre de calculer la capacité de charge d'espace d'un tel système aussi bien aux basses fréquences (C_0 ; éq. (I-7)) qu'aux fréquences élevées (C_∞ ; éq. (II-24)). En remplaçant (II-37) et (II-40) dans (II-7), nous obtenons l'expression de la capacité aux basses fréquences : $C_0(V_S)$

$$C_0(V_S) = \frac{N_1 f_1(V_S) + N_2 f_2(V_S) - N_V (1 - f_V(1 - f_V(V_S)))}{\sqrt{\frac{2}{q\epsilon\epsilon_0} (N_1 \Sigma_1(V_S) + N_2 \Sigma_2(V_S) + N_V (\Sigma_2(V_S) - V_S))}} \quad (\text{II-45})$$

Remarques:

- 1) Pour alléger l'écriture nous écrivons cette capacité en fonction de la courbure des bandes V_S (l'opposé du potentiel rationnel). La relation (II-27) permet de passer facilement à l'écriture en fonction du potentiel de l'électrode U .
- 2) La condition d'électroneutralité dans le volume $\rho(0) = 0$ permet de déterminer la position du niveau de Fermi à partir des positions et des densités d'états des autres niveaux (E_1, E_2, E_V).

L'expression (II-45) est valable quelle que soit la position des niveaux accepteurs par rapport au niveau de Fermi, qu'ils soient totalement ionisés ou profonds. Elle est cependant difficile à exploiter dans toute sa généralité et nous allons envisager différents cas selon la position respective des niveaux accepteurs et du niveau de Fermi. Nous envisagerons aussi la capacité limite aux fréquences élevées $C_\infty(V_S)$ dans les mêmes cas.

II-B-3) Un niveau peu profond + un niveau profond

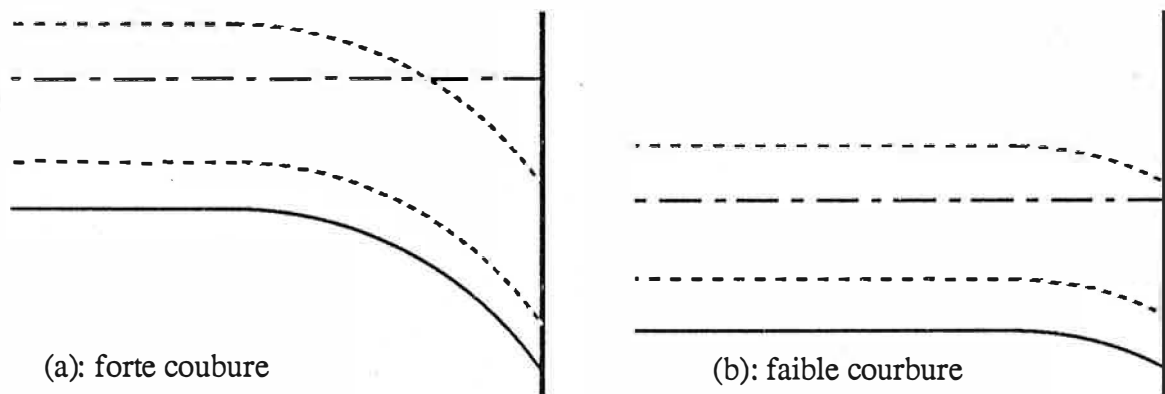


Fig. II-6:

Dans les applications numériques qui suivront nous prendrons:

$$N_V = 4 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$$

$$N_1 = 10^{20} \text{ cm}^{-3}$$

$$N_2 = 4 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$$

$$E_1 - E_V = 30 \text{ meV}$$

$$E_2 - E_V = 550 \text{ meV}$$

C'est la situation qui a généralement été examinée pour traiter du problème de la présence d'un niveau profond (Chap. I-B). Nous pourrions donc l'utiliser pour comparer notre modèle avec ceux de la littérature. Cette situation permet de simplifier certaines expressions.

Le niveau E_1 est totalement ionisé ($V_1 \ll 0$), alors que le niveau E_2 est profond ($V_2 \gg 0$) (voir Fig. II-4). Dans ces conditions, les trous qui peuplent la bande de valence dans le volume du semiconducteur proviennent essentiellement de E_1 . La bande de valence est désertée en surface ($V_S \gg 0$).

Tout cela nous permet d'écrire :

$$\left. \begin{aligned}
 f_V(V_S) &\approx 1 & (a) \\
 \Sigma_V(V_S) &\approx V_S - \frac{kT}{q} e^{\frac{qV_V}{kT}} & (b) \\
 f_1(V_S) &\approx 1 & (c) \\
 \Sigma_1(V_S) &\approx V_S & (d) \\
 N_1(V_S) &= N_V e^{\frac{qV_V}{kT}} & (e)
 \end{aligned} \right\} \quad (II-46)$$

De plus nous poserons:

$$N_2 = \alpha N_1 \quad (II-47)$$

a) Expression analytique de C_o

Dans ces conditions C_o se résume à :

$$C_o(V_S) = \frac{1 + \alpha f_2(V_S)}{\sqrt{\frac{2}{q\epsilon\epsilon_o N_1} \left(V_S - \frac{kT}{q} + \alpha \Sigma_2(V_S) \right)}} \quad (II-48)$$

Pour préciser $f_2(V_S)$ et $\Sigma_2(V_S)$ il nous faut examiner deux cas limites : les fortes courbures et les faibles courbures.

α) Fortes courbures

Nous entendons par là une courbure suffisante pour que le niveau profond soit traversé par le niveau de Fermi dans la zone de charge d'espace et soit totalement ionisé à la surface (fig. II-6-a) :

$$f_2(V_S) \approx 1$$

Dans ces conditions nous pouvons vérifier que :

$$\Sigma_2(V_S) \approx V_S - V_2$$

En reportant dans (II-48) nous obtenons :

$$C_o(V_S) = \frac{1}{\sqrt{\frac{2}{q\epsilon\epsilon_o (N_1 + N_2)} \left(V_S - \frac{kT}{q} - \frac{\alpha}{1 + \alpha} \left(V_2 - \frac{kT}{q} \right) \right)}} \quad (II-49)$$

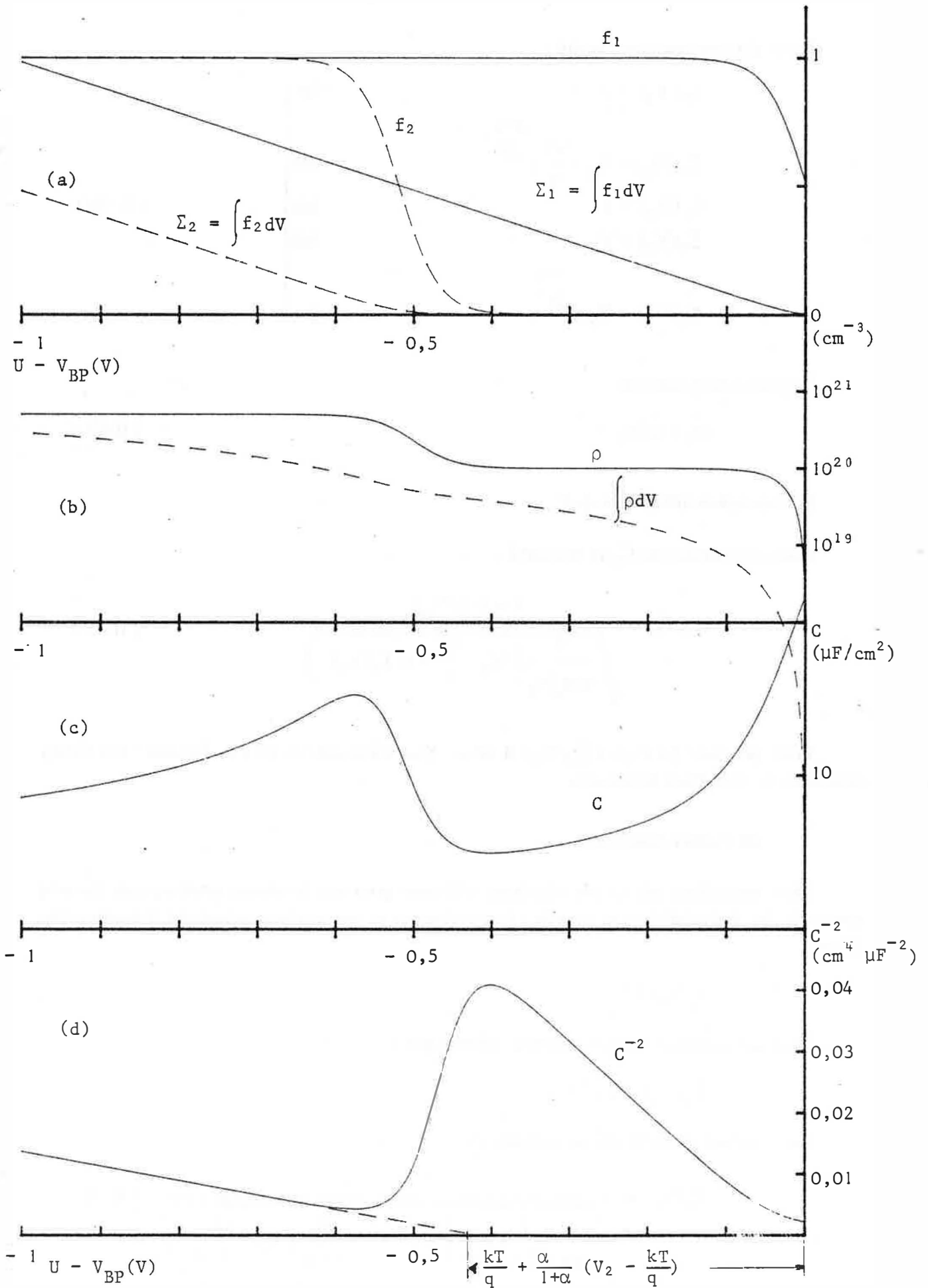


FIGURE II-7 - Les différentes grandeurs du modèle

Cette expression est analogue à celle obtenue par Nogami par exemple (Chap. I-B-2; éq.I-3). Elle montre qu'aux basses fréquences et à forte courbure le tracé de $C^{-2}(V_S)$ doit être linéaire avec une pente représentative de la population globale N_1+N_2 des deux niveaux. La distance entre l'intersection de cette droite avec l'axe des potentiels et le potentiel de bandes plates V_{BP} doit être de:

$$\frac{kT}{q} + \frac{\alpha}{1+\alpha} \left(V_2 - \frac{kT}{q} \right)$$

β) Faibles courbures

Considérons une courbure suffisamment faible pour que le niveau E_2 ne soit pratiquement pas ionisé, même en surface (fig. II-6-b) :

$$f_2(V_S) \approx 0 \quad \text{et} \quad \Sigma_2(V_S) \approx 0$$

En reportant dans (II-48) nous obtenons :

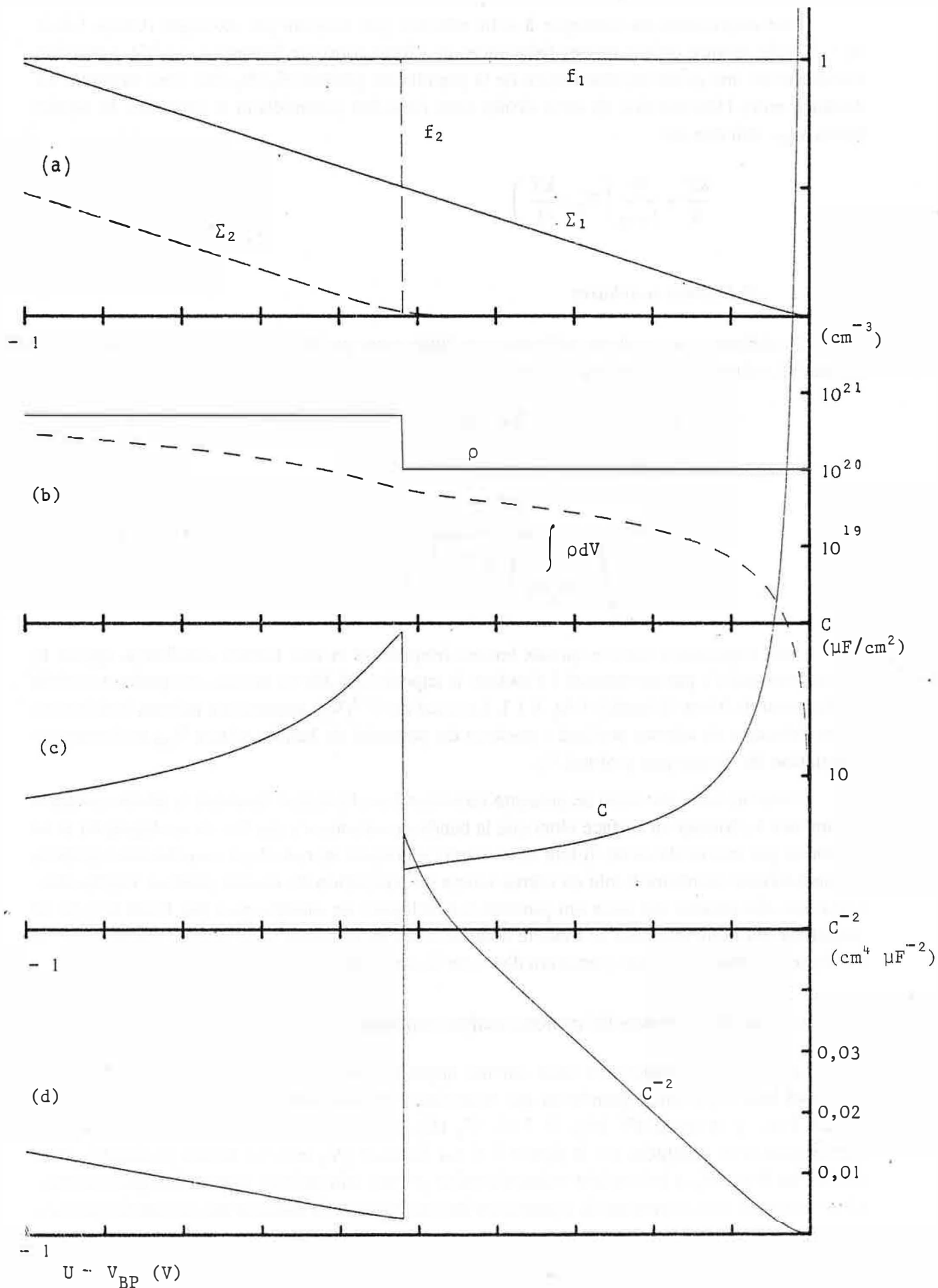
$$C_o(V_S) = \frac{1}{\sqrt{\frac{2}{q\epsilon\epsilon_o N_1} \left(V_S - \frac{kT}{q} \right)}} \quad (\text{II-50})$$

Cette expression montre qu'aux basses fréquences et aux faibles courbures, quand le niveau profond n'a pas commencé à s'ioniser, la capacité est dûe au niveau peu profond et obéit à l'équation de Mott-Schottky (éq. I-1). Le tracé de $C^{-2}(V_S)$ apporte les mêmes indications qu'en l'absence de niveau profond : position du potentiel de bandes plates V_{BP} et densité de population du niveau peu profond N_1 .

Toutefois cette situation se présente rarement dans la réalité. Souvent le niveau profond commence à s'ioniser en surface alors que la bande de valence n'a pas fini de se dépeupler et ne se trouve pas encore désertée. Il faut alors mettre en œuvre un calcul qui autorise les situations intermédiaires: courbure faible en même temps qu' ionisation du niveau profond négligeable. C'est une des raisons qui nous ont poussés à développer un modèle plus fin. Dans le type de situations qui nous intéresse ce modèle conduit à des expressions relativement lourdes et c'est l'analyse graphique qui nous permettra d'en tirer le meilleur parti.

b) Capacité aux basses fréquences; analyse graphique

La figure II-7 représente sans aucune approximation les variations avec le potentiel rationnel des différentes grandeurs qui interviennent dans notre modèle : f_1 , f_2 , Σ_1 et Σ_2 (fig.II-7-a), ρ et $\sigma = \int \rho \cdot dV$ (fig. II-7-b); C_o (fig. II-7-c) et C_o^{-2} (fig. II-7-d). Les valeurs numériques sont indiquées sur la figure II-6. La distance qV_2 entre le niveau profond E_2 et le niveau de Fermi E_F a été choisie volontairement grande afin de bien séparer les phénomènes. Cette figure va nous permettre de commenter les variations de la capacité aux basses fréquences.



$U - V_{BP}$ (V)

FIGURE II-9 - Idem II-7 mais avec approximation de la désertion.

α) Interprétation physique

- Lorsque le niveau de Fermi traverse un niveau profond

Nous allons d'abord examiner la région intermédiaire entre les faibles et les fortes courbures, c'est à dire celle où le niveau de Fermi commence à traverser le niveau profond. Dans cette région la courbe $C^{-2}(V)$ présente un "décrochement" qui correspond à un maximum de $C(V)$ (Cf. Fig. II-7-c et d).

Nous pouvons comprendre ce comportement à partir de la définition élémentaire de la capacité de charge d'espace $C = dQ/dV_S$. Dans notre cas dQ représente la variation de la charge d'espace consécutive à un dV_S imposé en surface par l'expérimentateur (fig. II-8-a). Examinons les variations de dQ avec V_S pour un dV_S donné.

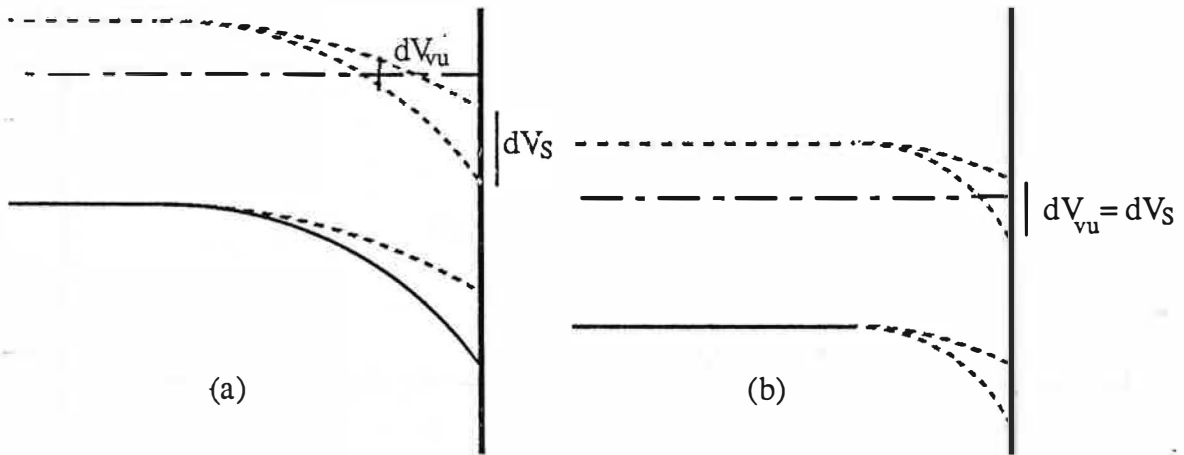


Fig. II-8: Le signal de mesure "vu" par les charges

De façon générale la variation de charge d'espace dQ autour d'une polarisation donnée V_S est déterminée par les charges qui, à cette polarisation, se trouvent au voisinage du niveau de Fermi E_F . En effet les niveaux éloignés de E_F sont soit pleins ($f_i = 1$) soit vides ($f_i = 0$), mais en tout cas leur population ne varie pas avec V_S . Par contre, au voisinage de E_F la population de ces niveaux varie considérablement. Ils sont vides à 98 % à $E_F + 4 kT$ et pleins à 98 % à $E_F - 4 kT$ (fig. II-8-a).

Pour un dV_S donné la variation de potentiel " dV_{vu} " que "voient" les niveaux situés au voisinage de E_F est d'autant plus grande que l'intersection: niveau profond / niveau de Fermi est proche de la surface : $dV_{vu}/dV_S = 1$ (fig. II-8-b). C_0 passe alors par un maximum (fig. II-7-c).

- Aux fortes courbures

L'intersection a lieu plus profondément dans le matériau; les charges voisines de E_F ne "voient" plus qu'une faible partie dV_{vu} du signal imposé dV_S (fig. II-8-a). C_0 diminue alors comme dV_{vu}/dV_S (fig. II-7-c). La présence d'un niveau ionisé supplémentaire dans la zone de charge d'espace modifie les variations de dV_{vu}/dV_S avec V_S et cela contribue à expliquer la

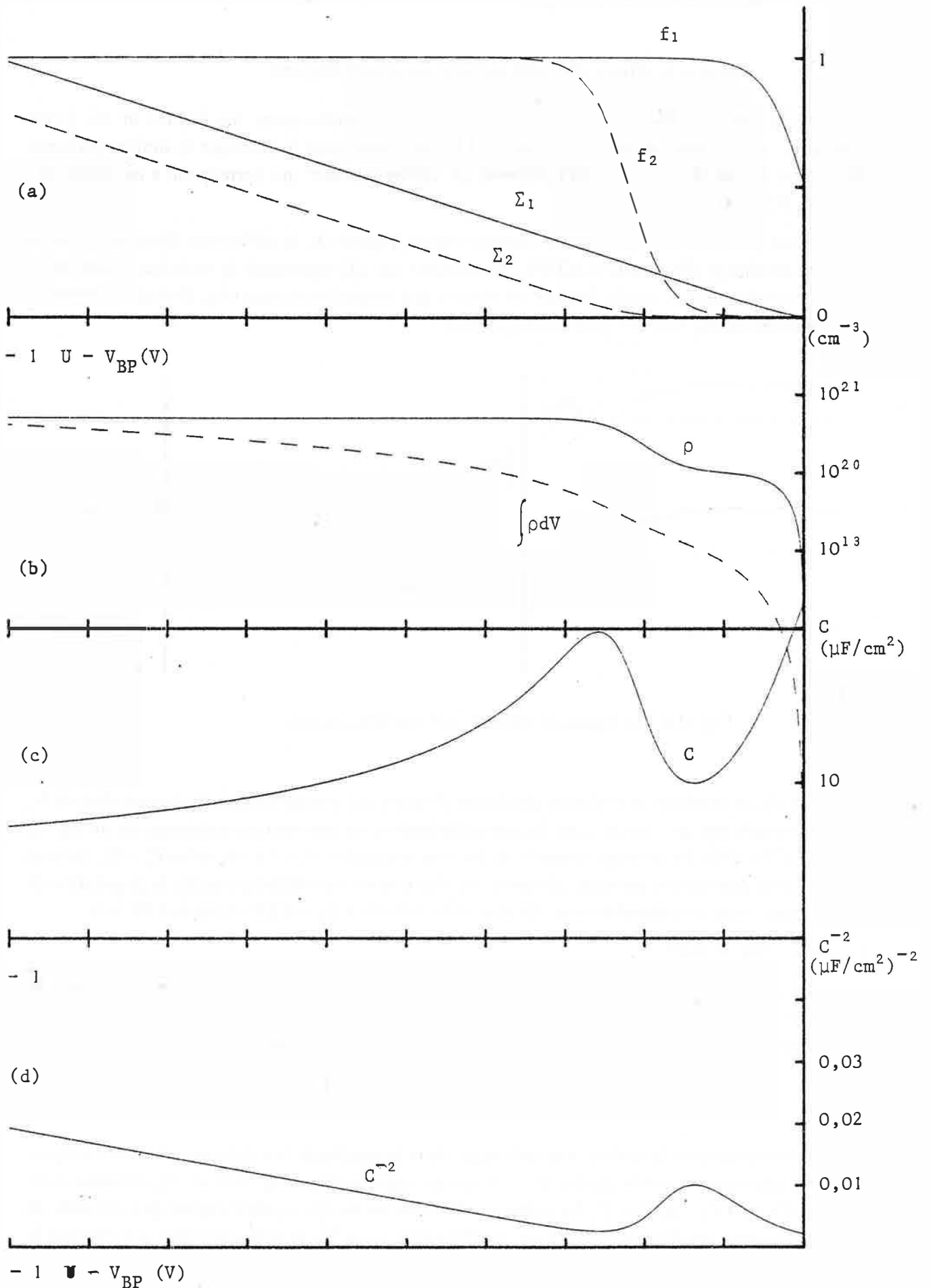


FIGURE II-10. - Le niveau profond n'est qu'à 200 meV environ au-delà du niveau de Fermi.

différence des pentes de $C_0^{-2}(V_S)$ de part et d'autre du maximum de C_0 . Nous retrouvons par ailleurs les tendances indiquées précédemment: $C^{-2}(V)$ linéaire, avec une pente due à la population globale des deux niveaux E_1 et E_2 . L'intersection avec l'axe des potentiels se situe à $kT/q + \alpha/(1+\alpha)(V_2 - kT/q)$ du potentiel de bandes plates.

- Aux faibles courbures

Le niveau profond n'a pas commencé à s'ioniser. Il ne joue ni sur la quantité de charges déplacées dQ , ni sur la forme de la courbure des bandes. $C^{-2}(V)$ est linéaire, avec une pente due exclusivement au niveau E_1 . L'intersection avec l'axe des potentiels indique le potentiel de bandes plates à kT/q près. Nous avons affaire à une situation de Mott-Schottky.

- Au voisinage du potentiel de bandes plates

A très faible courbure nous observons un maximum de C_0 qui correspond au début de la désertification de la bande de valence : $dV_{vu}/dV_S = 1$. Lorsque la courbure augmente C_0 diminue pour la même raison que précédemment : $dV_{vu}/dV_S \rightarrow 0$.

β) Comparaison avec les modèles habituels

La figure II-9 représente la même situation que la figure II-7 (mêmes niveaux avec les mêmes densités de population) mais la figure II-9 tient compte de l'hypothèse utilisée dans les modèles habituels : la probabilité d'occupation du niveau profond passe brusquement de 0 à 1 au passage du niveau de Fermi (Fig. II-9-a).

Nous pouvons constater en comparant les deux figures que les deux modèles donnent des résultats voisins aux faibles et aux fortes courbures. Par contre ils diffèrent, comme nous pouvions nous y attendre, au voisinage de $V_S = V_2$, c'est-à-dire lorsque le niveau de Fermi traverse le niveau profond.

Dans cette région notre modèle indique que la capacité C_0 doit présenter un maximum alors que les modèles habituels lui font subir une discontinuité. La différence est sensible sur une plage d'environ 200 mV. Or il n'est pas rare que, dans les situations réelles, la région de faible courbure ne soit observable que sur une plage de polarisation de cet ordre. Cette situation est représentée sur les figures II-10 et II-11. Dans ce cas la courbe $C^{-2}(V)$ fournie par les modèles habituels aux faibles courbures est très éloignée de la réalité (Fig. II-10-d).

c) Conclusions sur la capacité limite aux basses fréquences C_0

La forme du diagramme $C_0^{-2}(V_S)$ en présence d'un niveau totalement ionisé et d'un niveau profond (situation de la figure II-6) est représentée sur les figures II-7-d et II-10-d. Un tel comportement n'a jamais été observé, à notre connaissance, dans la littérature sur les interfaces semiconducteur/solution ou semiconducteur/métal. ***Cela signifie que les mesures expérimentales n'approchent jamais la limite basses fréquences, contrairement à ce qui est fréquemment avancé***^[18,20 par exemple]. Cela semblerait indiquer que ces interfaces mettent en jeu des constantes de temps de relaxation relativement grandes ($> 0,1$ s) et que les mesures effectuées

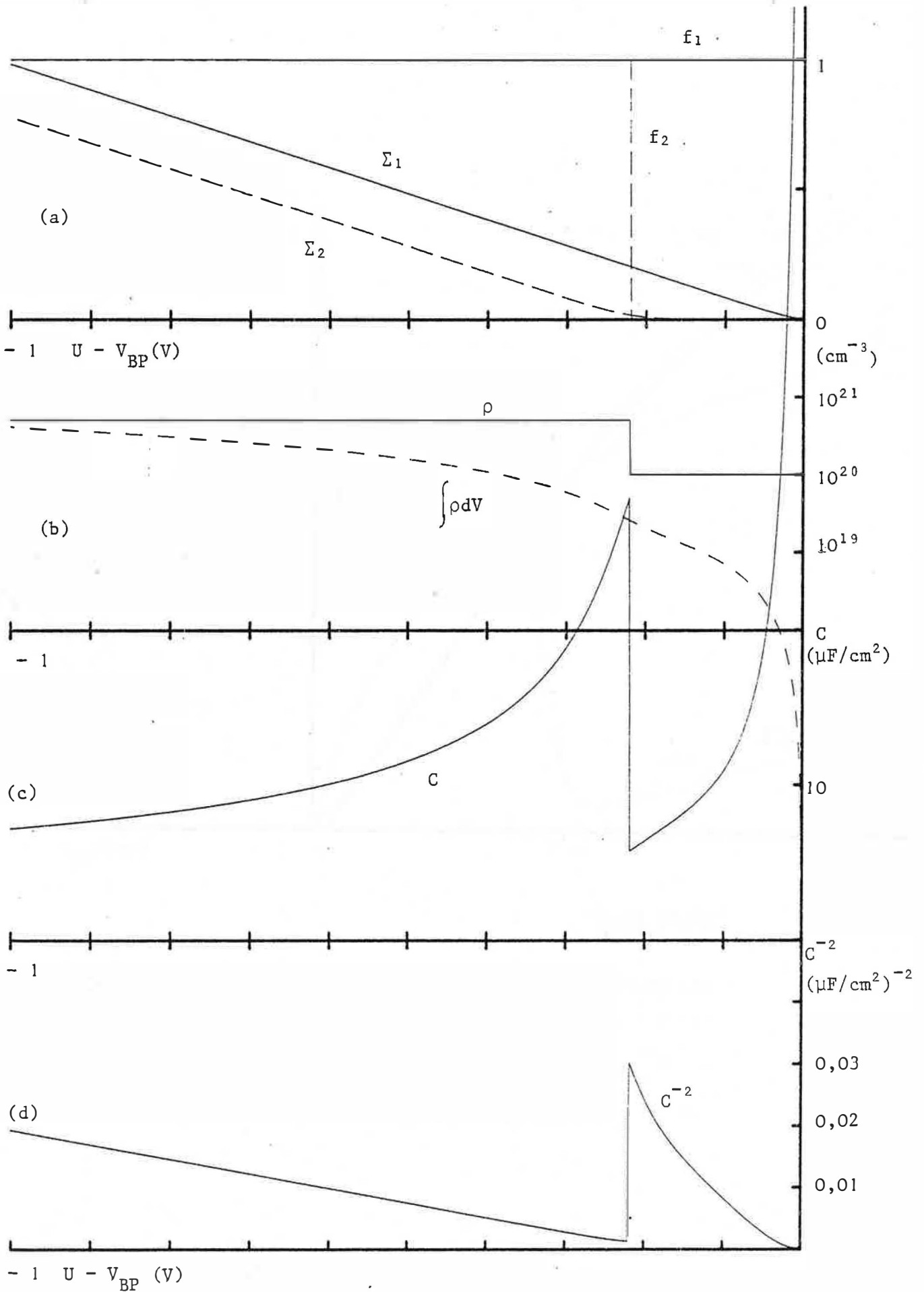


FIGURE II-11 - Idem avec l'approximation de la désertion

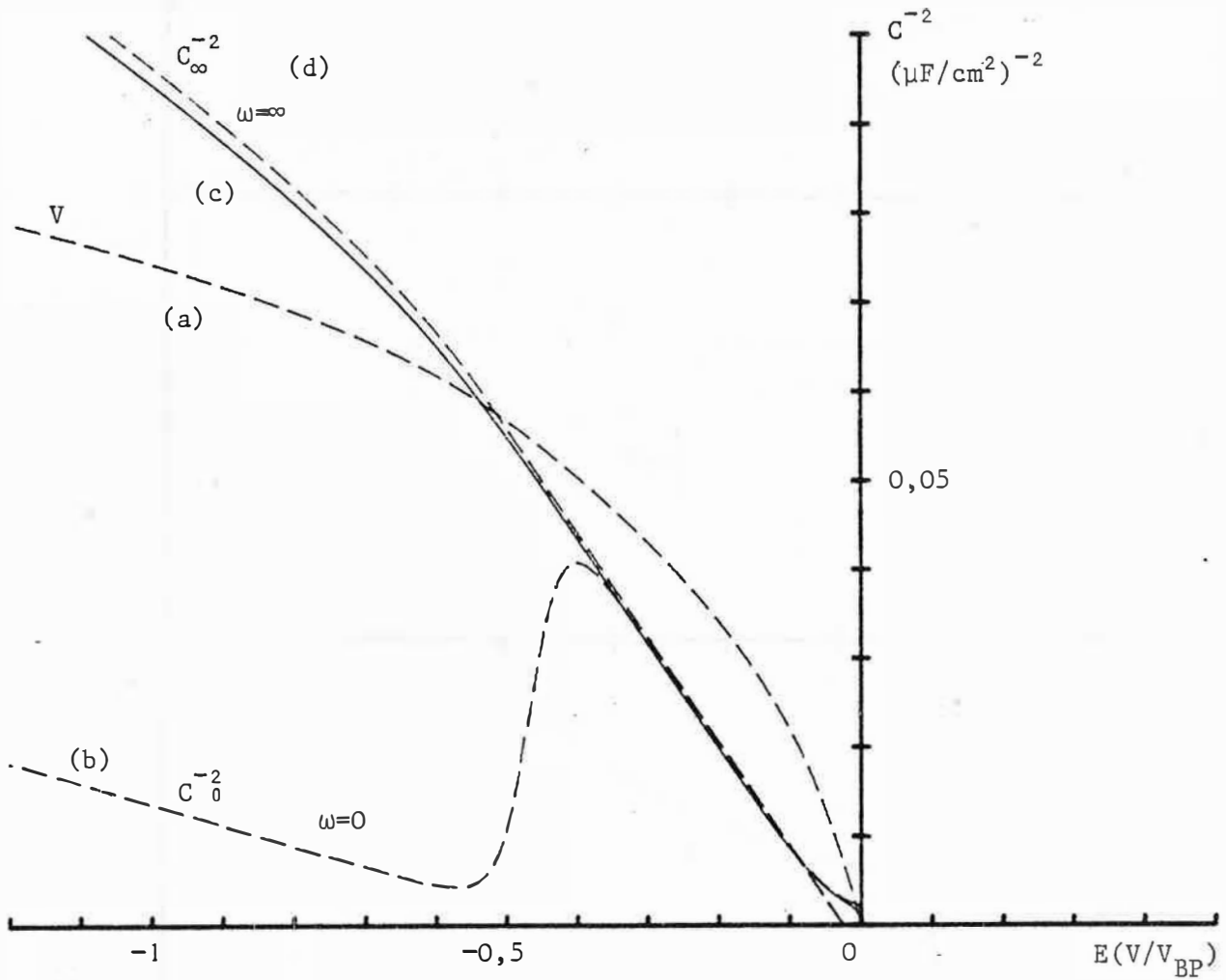


FIGURE II-12

- (a) profil du signal sinusoidal V
- (b) C_0^{-2} , capacité aux basses fréquences
- (c) C_∞^{-2} , capacité aux fréquences élevées (relaxation totale)
- (d) C_∞^{-2} , hypothèse de la désertion

doivent plutôt correspondre à la limite aux fréquences élevées C_∞ . C'est elle que nous allons examiner maintenant.

d) Analyse graphique de la capacité aux fréquences élevées : C_∞

La figure II-12 représente, pour la situation décrite en figure II-6 :

- le profil du signal sinusoïdal $V^{\sim}(V^-)$ (éq. II-44).
- les variations de C_0^{-2} (éq. II-5) et (éq. II-7) et $C_\infty^{-2}(V_S)$ (éq. II-24).
- les variations de $C_\infty^{-2}(-V_S)$ dans l'approximation de la désertion.

Nous y remarquons que :

- à faible courbure la capacité ne varie pas avec la fréquence ; autrement dit le phénomène de relaxation n'a pas d'influence dans cette zone.
- lorsque la courbure augmente et que le niveau de Fermi traverse le niveau profond, $C_\infty^{-2}(-V_S)$ ne présente pas de décroissance. Nous observons simplement un coude.
- à forte courbure le tracé de $C_\infty^{-2}(-V_S)$ n'est pas tout à fait linéaire. Il présente une légère incurvation vers le bas. La pente moyenne est supérieure à la pente correspondante de $C_0^{-2}(-V_S)$.
- la différence entre notre modèle et le modèle avec approximation de la désertion est beaucoup moins sensible qu'aux basses fréquences.

- Interprétation "physique" de C_∞

Nous avons vu que les variations de C_0 lorsque le niveau de Fermi traverse un niveau profond proviennent essentiellement de deux phénomènes (Chap. II-B-3-b) :

- une augmentation de dQ pour un même dV_S due à la réponse des charges du niveau profond; cela explique la brusque augmentation de C_0 (diminution de C_0^{-2}).
- une modification du profil du signal sinusoïdal V^{\sim} qui contribue à expliquer la modification dans la pente de C_0^{-2} . Le dV "vu" par les charges mobiles est influencé par la présence du niveau profond).

Dans le cas d'un niveau dont les charges relaxent totalement le premier phénomène disparaît : puisque les charges ne répondent pas au signal V^{\sim} elles ne participent pas à dQ . C'est la raison pour laquelle C_∞ ne présente pas de maximum (C_∞^{-2} ne présente pas de "décrochement"). Par contre le deuxième phénomène subsiste et explique le coude observé dans le tracé de C_∞^{-2} (voir le tracé de $V^{\sim}(V_S)$ en figure II-12).

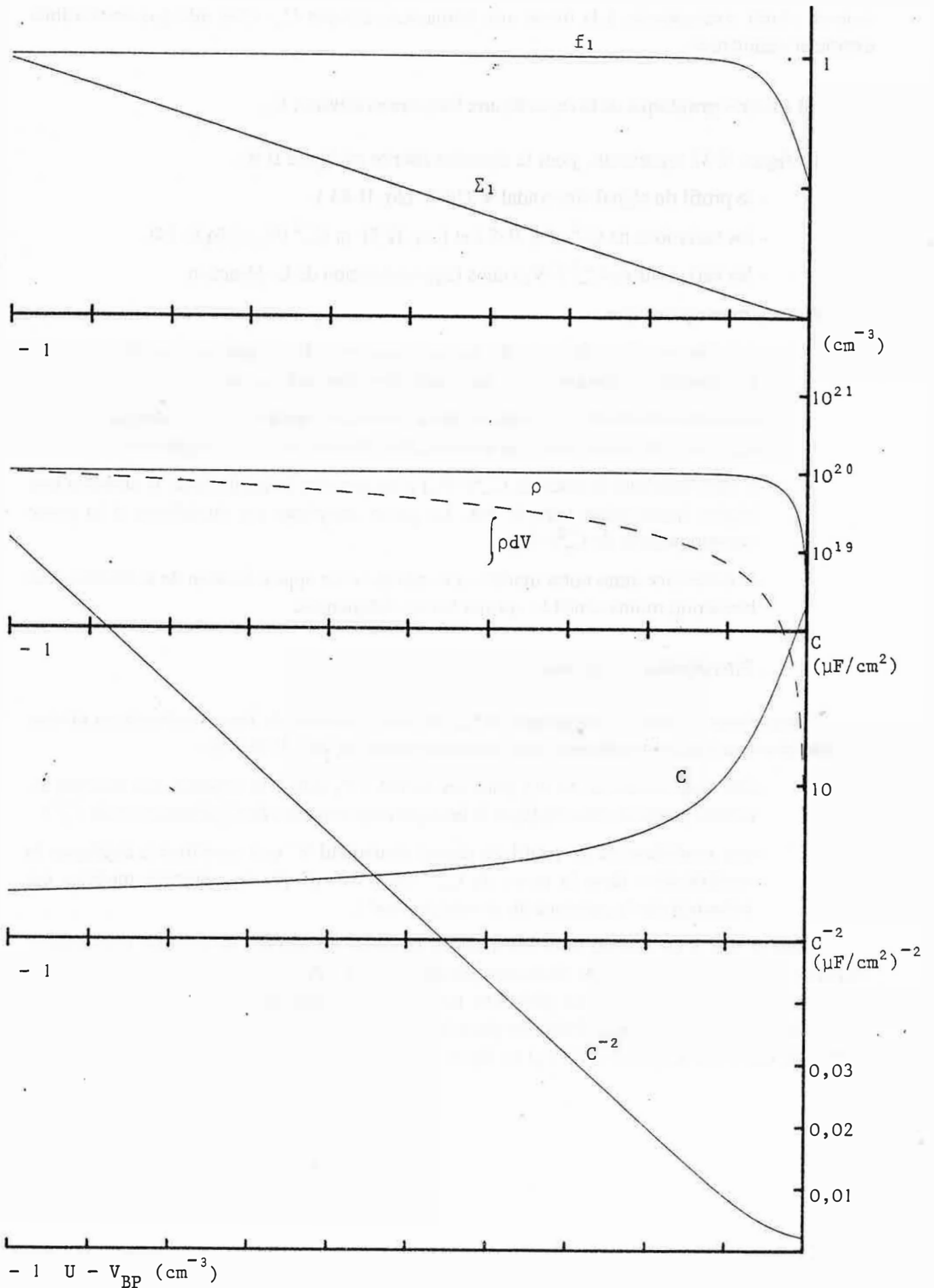


FIGURE II-13 - Situation de MOTT-SCHOTTKY

II-B-4) La capacité de charge d'espace en présence d'un seul niveau

L'expression de la capacité aux basses fréquences C_o peut être obtenue à partir de (II-45) en tenant compte de (II-46-a-b-e) et de $N_2 = 0$:

$$C_o(V_S) = \frac{f_1(V_S)}{\sqrt{\frac{2}{q\epsilon\epsilon_o N_1} \left(\Sigma_1(V_S) - \frac{kT}{q} \right)}} \quad (\text{II-51})$$

a) le niveau est totalement ionisé (situation de Mott-Schottky)

En premier lieu il est facile de vérifier que si le niveau accepteur est totalement ionisé (II-46-c et d) nous retrouvons bien l'expression classique de Mott Schottky (fig. II-13) :

$$C_o(V_S) = \frac{1}{\sqrt{\frac{2}{q\epsilon\epsilon_o N_1} \left(V_S - \frac{kT}{q} \right)}} \quad (\text{II-52})$$

Dans la théorie de Mott-Schottky le niveau accepteur est totalement ionisé, il est donc peu profond et rapide. Il n'y a pas lieu d'envisager d'écart à l'équilibre :

$$C_\infty = C_o.$$

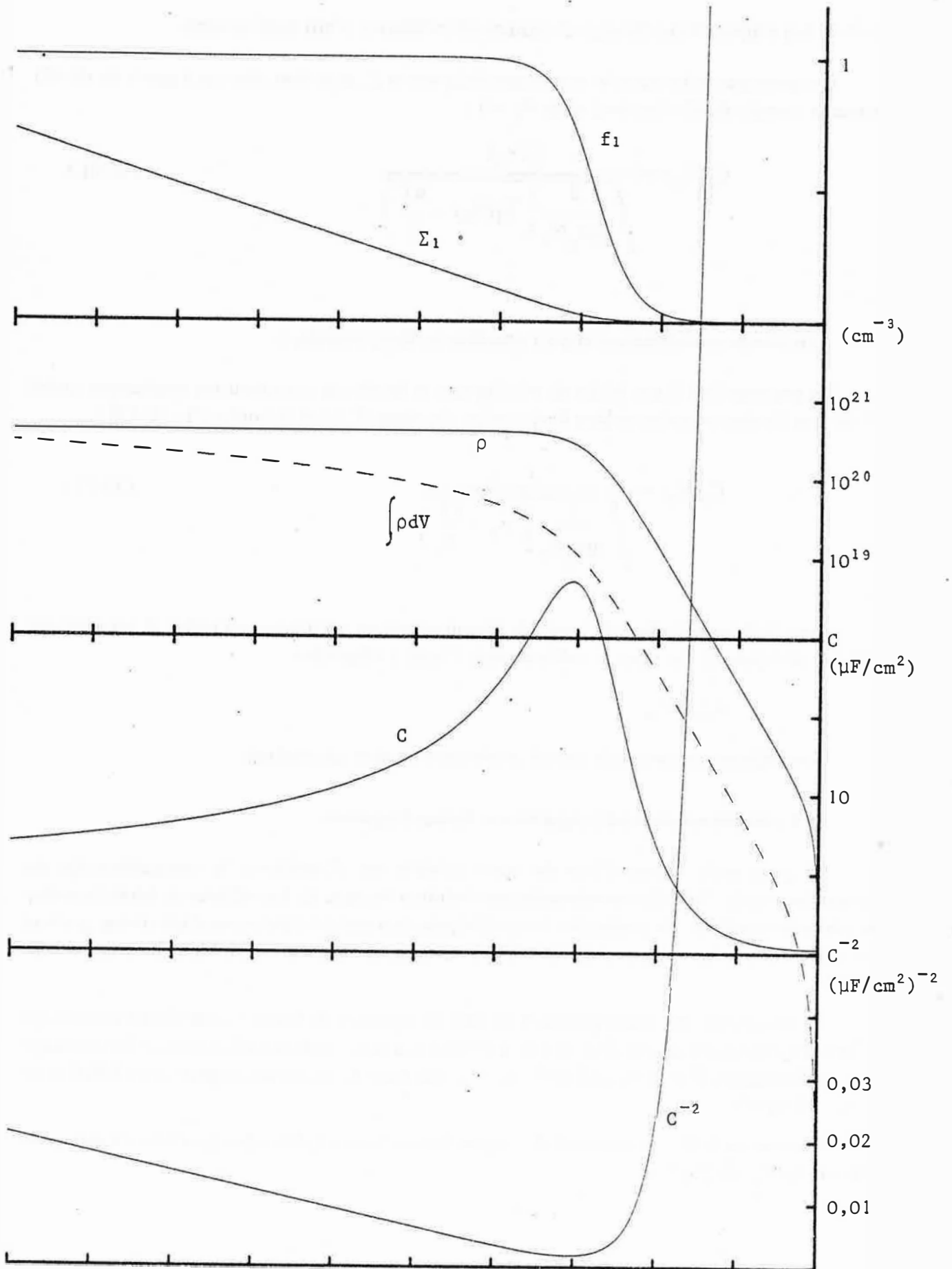
Considérons maintenant le cas où le niveau accepteur est profond.

b) Le niveau est profond ; capacité aux basses fréquences

La principale raison d'être de notre modèle est d'améliorer la compréhension du comportement de l'interface semiconducteur/solution lorsque les hypothèses de Mott-Schottky ne sont plus vérifiées. En particulier ce modèle prend en compte l'existence d'un niveau profond qui vient s'ajouter au niveau totalement ionisé envisagé dans la théorie de Mott-Schottky (Chap. II-B-3).

Ce modèle permet d'aller plus loin au sens où il permet encore d'étudier l'interface lorsque ce dernier niveau est absent (fig. II-14). Ce cas n'a, à notre connaissance, jamais été envisagé dans la littérature. Il correspond pourtant à la situation de plusieurs oxydes dont NiO(Li) et Fe₂O₃ (Chap. V).

Comme en II-B-3 il nous faut distinguer les courbures faibles des courbures fortes pour préciser $f_1(V_S)$ et $\Sigma_1(V_S)$.



- 1 $U - V_{BP}$ (V)

FIGURE II-15 - Niveau profond unique

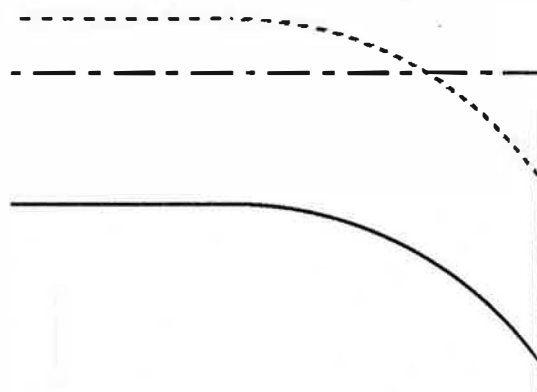


Fig. II-14: Un seul niveau, profond.

α) Faibles courbures

Nous avons alors $V_S - V_2 \ll 0$ en même temps que $V_S \gg 0$ et donc :

$$\left. \begin{aligned} f_1(V_S) &\approx \frac{1}{\beta} e^{\frac{q(V_S - V_1)}{kT}} \\ \Sigma_1(V_S) &\approx \frac{1}{\beta} \frac{kT}{q} e^{\frac{q(V_S - V_1)}{kT}} \end{aligned} \right\} \quad (\text{II-53})$$

et, en reportant dans (II-51) :

$$C_o(V_S) \approx \frac{q}{\beta} \sqrt{\frac{\epsilon \epsilon_o N_1}{2kT}} e^{\frac{q(V_S - V_1)}{kT}} \quad (\text{II-54})$$

La capacité aux basses fréquences et aux faibles courbures croît exponentiellement avec la polarisation (fig. II-15-c).

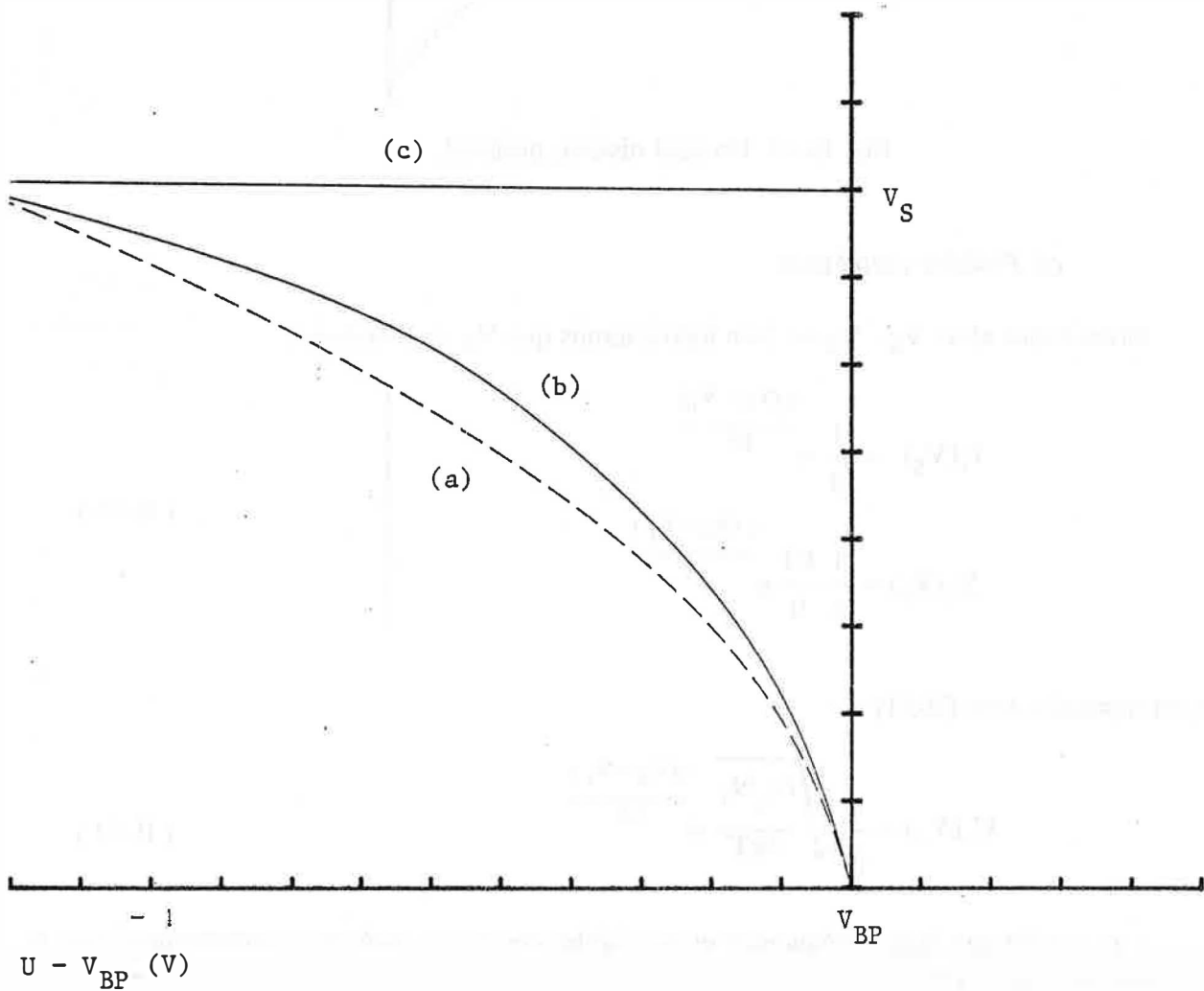
β) Fortes courbures

Nous avons alors $V_S - V_2 \gg 0$ et donc :

$$\left. \begin{aligned} f_1(V_S) &\approx 1 \\ \Sigma_1(V_S) &\approx V_S - V_1 \end{aligned} \right\} \quad (\text{II-55})$$

Reportons dans (II-51):

$$C_o(V_S) = \frac{1}{\sqrt{\frac{2}{q \epsilon \epsilon_o N_1} \left(V_S - V_2 - \frac{kT}{q} \right)}} \quad (\text{II-56})$$



(a) : niveau totalement ionisé $N_1 = 10^{20}/\text{cm}^3$; $E_F = 47 \text{ meV}$; $E_1 = 30 \text{ meV}$

(b) : niveau totalement ionisé + niveau profond

(c) : niveau profond unique $N_2 = 4 \cdot 10^{20}/\text{cm}^3$; $E_F = 283 \text{ meV}$; $E_2 = 550 \text{ meV}$

FIGURE II-17 - Les profils du signal alternatif

Dans le cas d'un niveau profond fortement courbé on retrouve un comportement linéaire de C_0^{-2} aux basses fréquences. L'intersection avec l'axe des potentiels est décalée d'une d.d.p. $V_1 = (E_I - E_F)/q$ par rapport à la situation décrite dans la théorie de Mott-Schottky. Il y a là une cause possible d'erreur dans la détermination du potentiel de bandes plates qui n'a jamais été indiquée, à notre connaissance, dans la littérature.

c) Le niveau est profond ; capacité aux fréquences élevées

Il s'agit d'une situation particulière dans laquelle les conditions aux limites que nous avons utilisées pour l'équation (II-44) ne sont plus vérifiées. En effet dans ce cas il n'y a pas de charges qui répondent au signal de mesure V_s , ni dans le volume du semiconducteur, ni dans la zone de charge d'espace. Appliquant le principe de superposition et la loi de Gauss, nous en déduisons que le champ électrostatique reste lui aussi constant dans tout le solide. Or il est nul dans le volume, il le sera donc aussi dans la zone de charge d'espace. Cela entraîne que l'amplitude du signal de mesure reste égale à V_s dans tout le solide, et que donc $dV/dV = 0$ (Fig. II-16). Dans ces conditions l'équation (II-25) nous indique que la capacité de charge d'espace est nulle:

$$C_\infty = 0$$

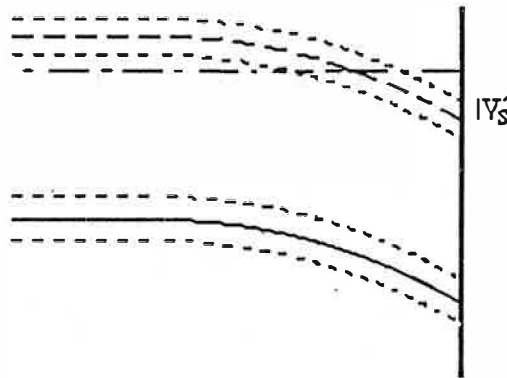


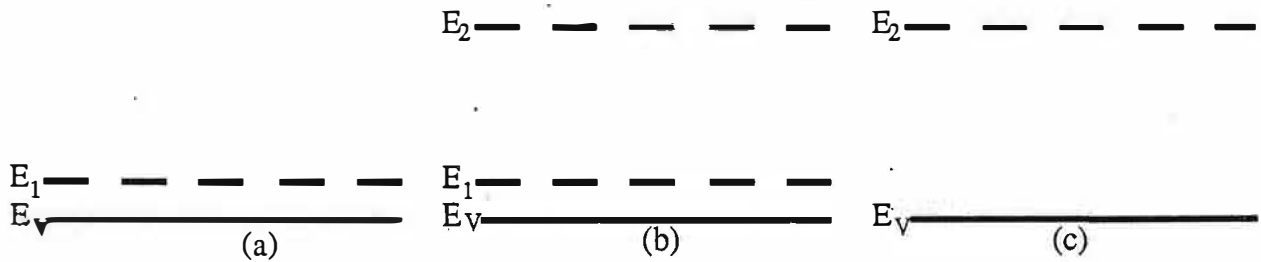
Fig. II-16: Propagation du signal de mesure V en l'absence de niveau peu profond (à comparer à la figure II-8)

En présence d'une forte densité de charges ionisables (ici 4.10^{20}cm^{-3}) la théorie de Mott-Schottky prévoit une capacité de charge d'espace élevée (de l'ordre de 6 à 10 $\mu\text{F}/\text{cm}^2$). **La capacité de charge d'espace est nulle, non pas par absence de charges ionisables, mais parce que ces charges sont trop lentes pour répondre au champ électrique.**

Remarque: Il peut sembler surprenant, et même paradoxal, que la capacité de charge d'espace due à un niveau profond seul (fig. II-15) soit nulle alors que, lorsque le niveau profond est associé à un niveau peu profond (fig. II-6), il joue un rôle important.

L'explication "physique" est la suivante : dans un cas comme dans l'autre les charges du niveau profond relaxent et ne contribuent donc pas à dQ . Par contre le profil du signal sinusoïdal V dépend de l'ensemble des charges présentes, qu'elles relaxent ou pas (fig. II-17) et la présence d'un niveau profond va modifier de façon considérable le dV vu par les charges du niveau peu profond.

La figure II-17 représente le profil du signal sinusoïdal dans les trois cas suivants:



En l'absence de niveau peu profond le signal est partout égal à la valeur imposée en surface V_s . Cela signifie qu'il se propage sans affaiblissement.

§

Nous venons de déterminer une expression particulièrement générale de la capacité différentielle d'une région chargée, expression qui peut être utilisée pour rendre compte de la plupart des situations rencontrées dans la réalité. Nous l'avons appliquée sans difficulté au cas de la zone de charge d'espace d'un semiconducteur en contact avec une solution électrolytique.

Dans le cas de la présence simultanée d'un niveau profond et d'un niveau peu profond, nous avons vérifié que nous obtenions bien le comportement décrit dans la littérature, avec toutefois une précision améliorée, puisque *nous n'utilisons pas l'approximation de la désertion. La différence est particulièrement sensible aux basses fréquences et au voisinage du potentiel auquel le niveau de Fermi traverse le niveau profond. Le problème étant souvent de caractériser le niveau peu profond, c'est justement cette région qui est intéressante.*

Notre étude nous permet aussi de mettre l'accent sur un point de rigueur qui n'est pas suffisamment observé. En présence d'un niveau profond, la plupart des auteurs considèrent qu'à la plus basse fréquence à laquelle ils ont effectué des mesures, la relaxation a quasiment disparu et qu'il est possible d'exploiter directement la pente de la courbe $C^{-2}(V)$. S'il en était ainsi cette courbe présenterait effectivement deux tronçons linéaires, mais *ces tronçons seraient séparés par un décrochement (Fig. II-7-d). Ce comportement n'est jamais observé, ce qui signifie que les mesures expérimentales n'approchent pas la limite basses fréquences, ou que la description par un niveau profond n'est pas suffisante.*

Notre expression nous a encore permis d'envisager le cas d'un *niveau d'impuretés unique, mais profond.* Nous avons initialement étudié cette situation comme un cas d'école, un test de nos calculs. Mais par la suite nous nous sommes aperçus que cette situation originale décrit bien la réalité du matériau que nous étudions (voir Chap. V-D et V-E). Dans cette situation *la capacité aux basses fréquences observe un comportement voisin du comportement de Mott-Schottky, c'est à dire que la courbe $C^{-2}(V)$ est linéaire et que sa pente permet de déterminer la densité du niveau. Par contre, l'intersection de cette courbe avec l'axe des potentiels ne donne pas le potentiel de bandes plates. Elle en est décalée de $(E_A - E_F) / q$, soit la distance entre le niveau d'impuretés et le niveau de Fermi.* Ce décalage serait une cause d'erreur

dans la détermination du potentiel de bandes plates s'il n'était pas pris en compte. *Lorsque la fréquence s'élève, il n'y a pratiquement plus de charges qui puissent répondre à l'excitation et la capacité tend très vite vers une valeur nulle.*

Au cours du développement de nos calculs nous avons eu l'occasion de nous interroger et de préciser la signification physique du comportement de la capacité de charge d'espace:

- Aux basses fréquences la capacité passe par un maximum à chaque fois que le niveau de Fermi traverse un niveau d'impuretés, parce qu'alors les charges de ce niveau d'impuretés subissent intégralement la d.d.p. de mesure imposée (Fig. II-8-b). Lorsque la courbure augmente elles n'en subissent plus qu'une fraction et la capacité diminue (Fig. II-8-a).

- Aux fréquences élevées la contribution des niveaux profonds à l'accumulation de charges dQ devient nulle. Par contre ces niveaux, bien que "figés", influent sur la forme de la propagation du signal de tension à l'intérieur de la zone de charge d'espace (Fig. II-17), et par là modifient la pente de la courbe $C^{-2}(V)$ comme aux basses fréquences.

§

Grâce à cette analyse nous allons maintenant pouvoir aborder l'étude d'un matériau typique des semiconducteurs à densité d'impuretés ionisables élevée: NiO(Li).

CHAPITRE III

LE MATÉRIAU $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-x}\text{O}$

III-A) PROPRIETES PHYSIQUES

III-A-1) Structure cristallographique

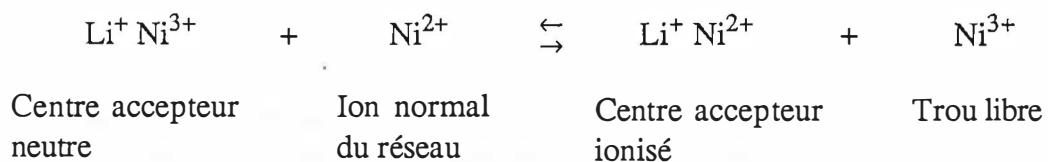
L'oxyde de nickel possède la structure cubique face centrée (NaCl) affectée, au dessous de la température de Neel ($T_N = 470 \text{ K}$), d'une légère distorsion rhomboédrique. Chaque ion Ni^{2+} est donc entouré de huit ions O^{2-} répartis sur les sommets d'un octaèdre. Le paramètre de maille est de $4,2 \text{ \AA}$ et correspond à une densité de 6,8. Sa température de fusion atteint 2090°C .

III-A-2) Mécanisme de "valence contrôlée"

Dans une analyse sommaire NiO devrait avoir un comportement métallique car les bandes 3d du nickel ne sont que partiellement remplies. Or *NiO pur et stoechiométrique est un isolant*. Cette contradiction a motivé un grand nombre d'études et de controverses sur les propriétés de transport de ce matériau. L'explication de l'énergie d'activation de la conductivité constitue un point important de la discussion. Cette énergie d'activation résulte-t-elle d'une activation de la mobilité (mécanisme de conduction par sauts de petits polarons) ou d'une activation du nombre de porteurs (conduction dans une bande)?

Dès 1951 Verwey^[45] expliquait ce phénomène par le *faible recouvrement des orbitales 3d* du nickel et la présence des ions oxygène. La conductivité ne peut être augmentée qu'en introduisant des cations de valence différente sur des sites cristallographiques équivalents (lacunes de nickel ou ions Li^+). *L'électroneutralité du cristal est maintenue par l'oxydation d'un ion Ni^{2+} en Ni^{3+} lors de l'introduction de chaque ion lithium*. C'est le mécanisme de *valence contrôlée* de Verwey et de Boer^[46].

Aux basses températures ($T < 100 \text{ K}$), ces ions Ni^{3+} sont liés électrostatiquement aux centres Li^+ . Lorsque la température est plus élevée, ils peuvent se libérer et générer des *trous libres dont la mobilité n'est pas activée* :



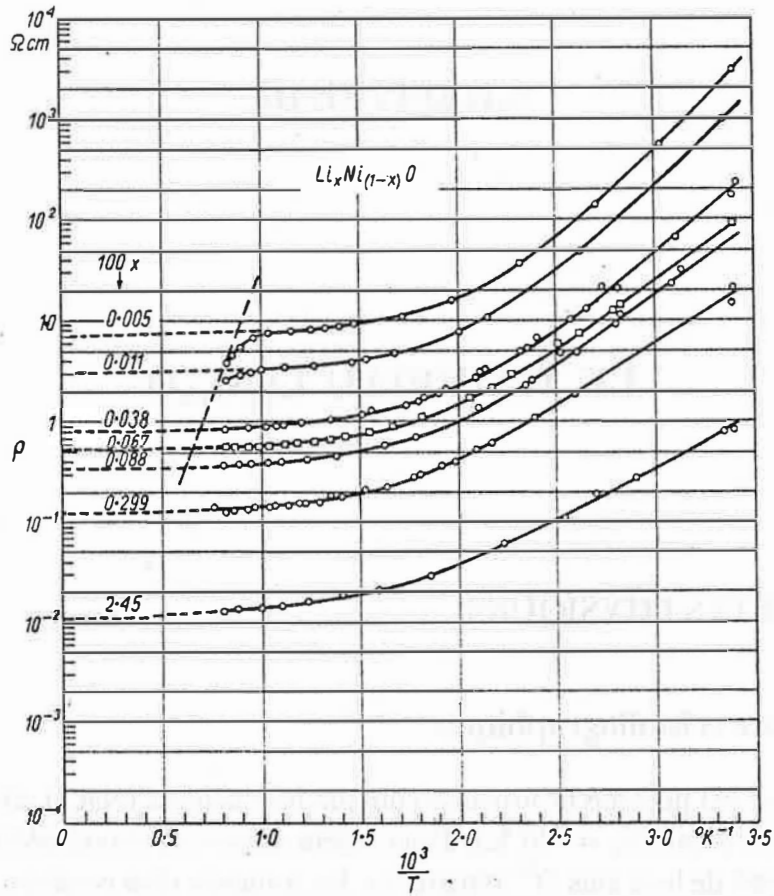


Fig. III-1 : Résistivité de NiO en fonction de l'inverse de la température pour différentes teneurs en lithium [16]

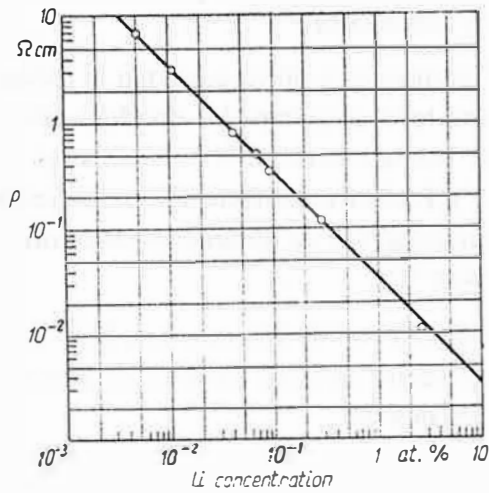


Fig. III-2 : Résistivité de NiO aux températures élevées en fonction de la teneur en lithium. Les valeurs sont obtenues à partir de la figure III-1 par extrapolation à $1/T = 0$ [16]

Après ces travaux précurseurs vient une longue période d'"obscurantisme", pendant laquelle de nombreux auteurs concluent à une mobilité d'entraînement thermiquement activée dont la valeur à température ambiante est extrêmement faible. Ces particularités incitent les théoriciens à développer la théorie de la conduction par les petits polarons. (Un polaron est constitué par l'association d'un porteur et de la déformation du réseau ionique qu'il induit).

Pendant les résultats obtenus depuis 1963 infirment ces conclusions et remettent à l'honneur les hypothèses de Verwey: la conductivité n'est pas thermiquement activée et sa valeur à la température ambiante n'est pas très faible. C'est l'oubli des résistances aux joints de grains, des interactions entre centres accepteurs et de la compensation qui a conduit aux conclusions erronées de la période précédente.

III-A-3) Phénomènes de transport

Bosman et Van Daal ^[16] d'une part, Adler et Feinleib ^[17] d'autre part ont réalisé un important et remarquable travail de synthèse sur les propriétés de transports de NiO(Li), CoO, Fe₂O₃ et MnO. Les points qui suivent en constituent la trame.

a) Détermination de la mobilité

Aux températures élevées (environ 1000 K), la conductivité montre une certaine saturation et les valeurs extrapolées à température infinie sont proportionnelles à la teneur en lithium (fig. III-1 et 2). Cela montre qu'il faut atteindre de telles températures pour que les niveaux accepteurs soient totalement ionisés (épuisement des accepteurs), et donc que l'énergie d'activation observée à plus basse température est due principalement à l'ionisation de ces niveaux et pas aux variations de la mobilité. L'hypothèse que la mobilité n'est pas thermiquement activée est encore confirmée par le fait que, entre 160 et 500 K, la conductivité et le coefficient de Seebeck sont gouvernés par la même énergie d'activation (fig. III-3). Une comparaison fine des deux grandeurs montre même que la mobilité décroît légèrement lorsque la température augmente.

La valeur de la mobilité aux températures élevées peut être évaluée en supposant qu'alors la quantité de trous est égale à la quantité d'ions lithium introduite. De cette façon on obtient:

$$\mu_D = 0,4 \text{ cm}^2/\text{V.s à } 1200 \text{ K.}$$

Cette valeur relativement élevée, et les variations de la mobilité avec la température s'opposent à une interprétation par la théorie des petits polarons. Au contraire, l'exploitation du coefficient de Seebeck aux températures élevées ($S(N_A)$) permet de déterminer une densité équivalente d'états dans la bande de valence N_V à laquelle correspond une masse effective:

$$m_p^* = 6 m_0.$$

Cela suggère que la conduction s'effectue dans une bande dont la largeur à 1000 K s'élève à environ 10 kT. Il est donc raisonnable de penser que N_V doit varier comme $T^{3/2}$ ^[16]. Ceci permet d'estimer la mobilité d'entraînement à la température ambiante à :

$$\mu_D \approx 5 \text{ cm}^2/\text{V.s.}$$

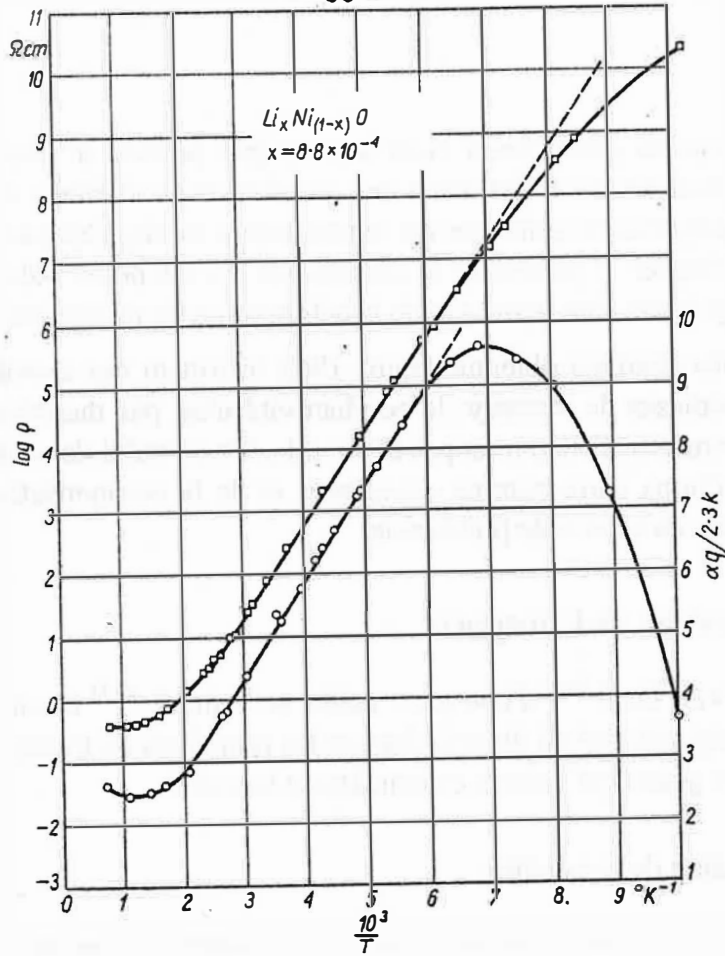


Fig. III-3 : Résistivité et coefficient de Seebeck en fonction de l'inverse de la température pour NiO dopé avec $8,8 \cdot 10^{-2}$ at Li % [16]

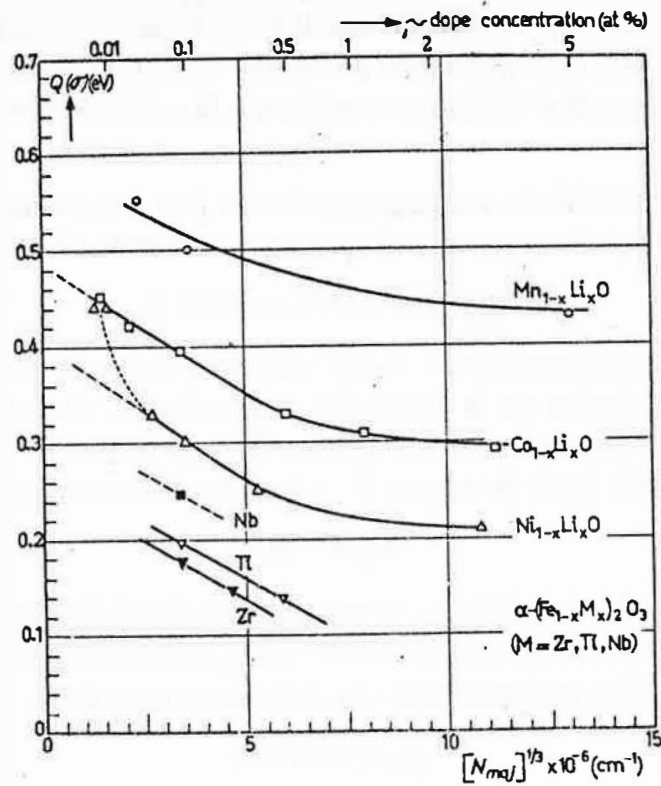


Fig. III-4 : Energie d'activation de la conductivité $Q(\sigma)$ en-dessous de 300K, en fonction de la distance moyenne entre centres Li [16]

b) L'énergie d'activation de la conductivité dépend de la teneur en lithium (fig. III-4).

Lorsque la concentration en lithium devient très faible (< 0.01 at Li %) l'énergie d'activation augmente rapidement. Cela est probablement attribuable à un niveau plus profond qui domine alors la conduction (lacunes cationiques ?). Aux concentrations moyennes (jusqu'à 0,5 ou 1 at Li %), l'énergie d'activation décroît linéairement avec $N_A^{1/3}$, de la même façon que pour $MnO(Li)$, $CoO(Li)$ et $\alpha-Fe_2O_3$. Aux concentrations plus importantes E_A tend à devenir constante.

c) Compensation

D'une façon générale, les oxydes des métaux de transition doivent être considérés comme partiellement compensés, même si le taux de compensation peut être très faible. Dans le cas de NiO , la détermination chimique du rapport $[Ni^{3+}]/[Li^+]$ a permis d'estimer ce taux à 4 % pour une teneur en lithium de 0,1 at %. Il est probable que ce taux décroisse lorsque la teneur en lithium augmente.

d) Aux basses températures ($T < 100$ K), la conduction se déroule dans une bande d'impuretés sous forme de sauts d'électrons depuis des centres accepteurs ionisés vers d'autres qui ne le sont pas ("hopping"). Ce phénomène obéit à la théorie des petits polarons. Dans cette zone, la conductivité croît lentement avec la température (Fig. III-5).

En définitive, les porteurs, libres ou localisés, des composés ioniques doivent être considérés comme des polarons. Dans $NiO(Li)$ à la température ambiante il s'agit de grands polarons, c'est-à-dire que la déformation du réseau s'étend sur une distance supérieure au paramètre de maille. La conduction se déroule dans une bande de valence, elle est due essentiellement à des trous libres, thermiquement activés depuis les centres accepteurs Li. Aux basses températures ($T < 100$ K) les porteurs sont liés aux centres accepteurs Li^+ et peuvent se déplacer par sauts thermiquement activés (hopping de petits polarons) à l'intérieur de la bande d'impuretés.

III-A-4) Structure de Bandes

Cette structure reste mal connue et largement controversée (fig. III-5 à III-7). Sur la région qui nous intéresse, il se dégage tout de même un accord pour associer la bande de valence (large ou étroite ?) aux états $Ni 3d^8$ et pour placer le niveau Li^+ quelques centaines de meV au dessus, suivi des lacunes simplement, puis doublement ionisées.

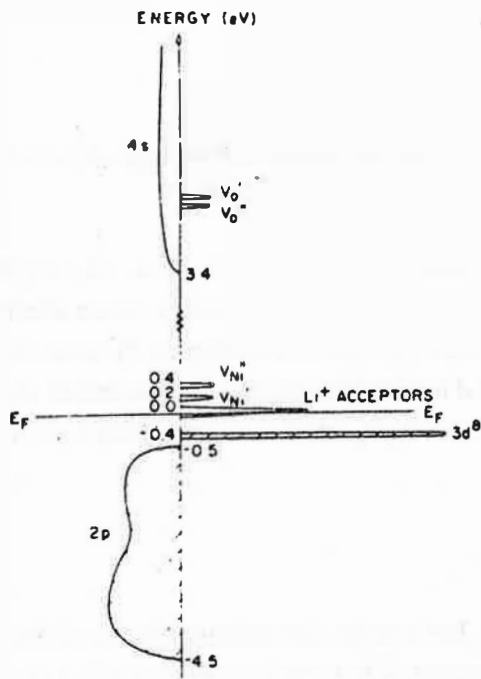


Fig. III-5 : Structure de bandes de NiO(Li) [17]

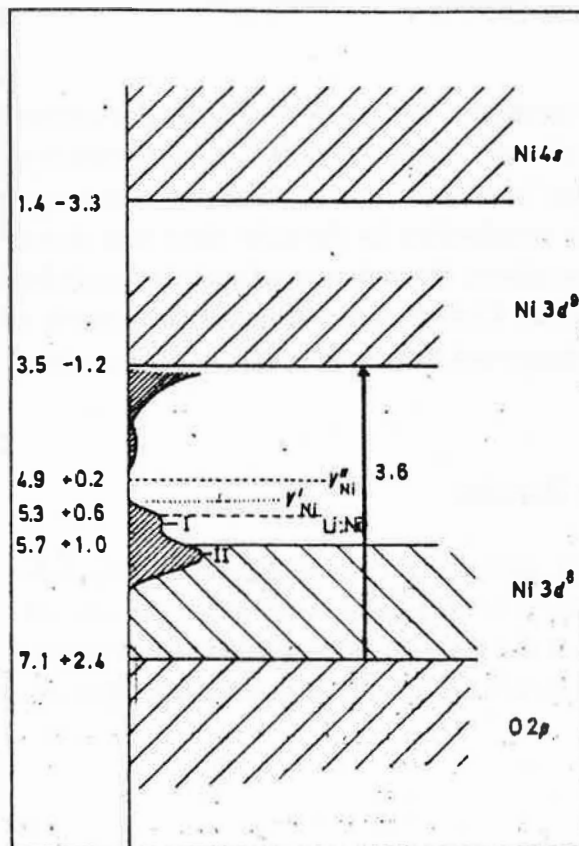


Fig. III-6 : Structure de bandes de NiO(Li) [54]

III-B) COMPORTEMENT ELECTROCHIMIQUE

Le comportement électrochimique de l'hydroxyde de nickel en milieu basique a fait l'objet d'un nombre considérable de travaux motivés par le stockage de l'énergie électrique (accumulateurs Ni-Cd en particulier). Dans ce cadre on étudie les cycles d'oxydation et de réduction ($\text{Ni(OH)}_2 \rightleftharpoons \text{NiOOH}$) d'un matériau finement divisé, à grande surface spécifique.

Par contre les travaux sur l'oxyde anhydre massif sont beaucoup plus rares. Les premiers ont été effectués par Rouse et Weininger^[47] et motivés par l'étude de l'influence d'un film d'oxyde sur le comportement électrochimique des électrodes de nickel métallique. Nous trouvons ensuite une étude approfondie menée par Yeager et coll qui concerne l'électrochimie des couple redox sur NiO(Li)^[18,48-51,53]. Il faut ensuite attendre 1981 pour que l'on s'intéresse de nouveau à ce matériau, sous l'angle de ses propriétés photoélectrochimiques cette fois^[54,55].

III-B-1) Comportement $i(V)$ de l'interface NiO(Li)/solution

Le comportement voltampérométrique de NiO(Li) en milieu électrolyte support donne des indications sur la nature de la surface et des réactions qui peuvent s'y produire. La compréhension des pics $i(V)$ en particulier est importante avant d'entamer l'étude de l'impédance de cette interface.

Description des courbes $i(V)$

L'essentiel des résultats de la littérature a été obtenu sur des cristaux mosaïques en milieu sulfurique (fig. III-8). Il apparaît deux pics dont l'interprétation a suscité de nombreux commentaires.

Le premier (pic I) est situé à 0,95 V/ENH^[52] ou 1 V/ENH^[50] alors que les courbes potentiostatiques indiquent un courant quasiment nul à ce niveau^[49,50]. La forme et l'intensité du pic sont indépendantes de la vitesse de rotation de l'électrode ainsi que du nombre de cycles^[49]. Ce pic se déplace de 60 mV par unité de pH (u.pH) de pH 0 à pH 14^[50,48]. Il est associé à une transformation réversible en ce sens que :

- les potentiels des pics obtenus par balayage dans la direction des potentiels croissants et dans la direction des potentiels décroissants restent confondus pour des vitesses de balayage faibles (< 50 mV/s)^[49,53] ou s'écartent de moins de 200 mV pour un balayage rapide (1 V/s)^[47].
- les quantités d'électricité associées aux pics "aller" et "retour" sont très voisines (± 4 % dans^[18]) et indépendantes de la vitesse de balayage (180 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ dans^[47]).

Le second pic (pic II) se situe à + 1,4 V/ENH^[50,52]. Quand le milieu n'est pas très acide (pH ≥ 3) ou en présence d'ions chlorure ce pic est caché par le dégagement d'oxygène ou de chlore.

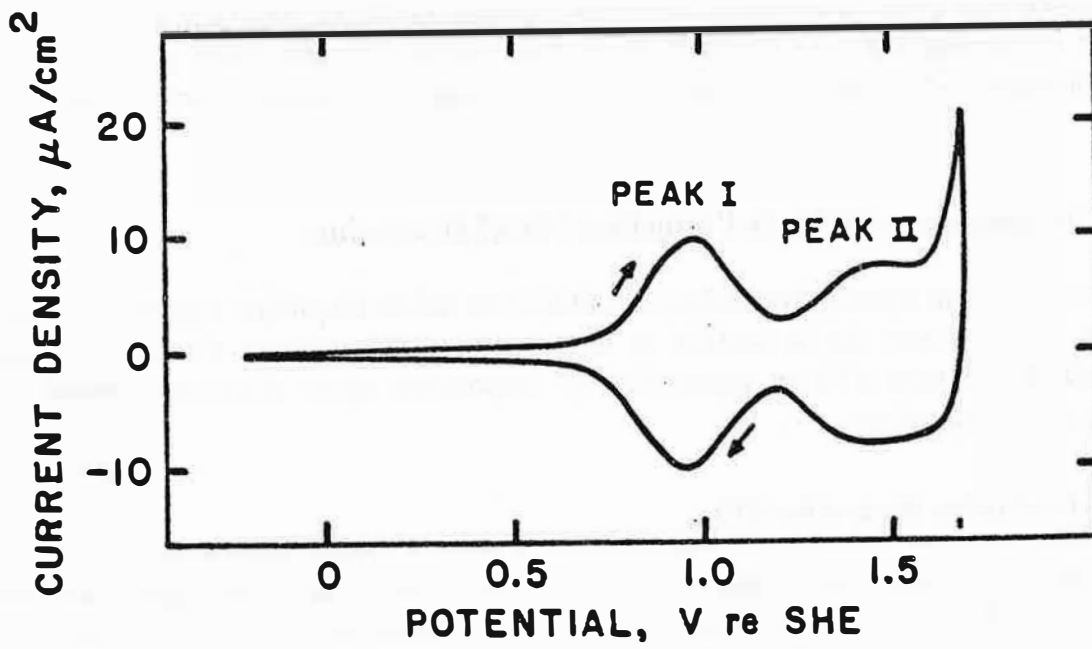


Fig. III-7 : Courbe voltampérométrique à 4 V/min sur un cristal NiO(Li) mosaïque (0,36 at Li %) dans $\text{H}_2\text{SO}_4\text{N}$ saturé par He à 25°C. Surface de l'électrode : 12,8 mm^2 [52]

La quantité de courant associée aux deux pics I et II réunis reste inférieure à l'équivalent d'une réaction monoélectronique sur une monocouche (120 à 130 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ d'après^[18,50] alors que la quantité d'électricité associée aux différentes faces cristallographiques est la suivante :

$$\langle 100 \rangle : 180 \mu\text{C}/\text{cm}^2$$

$$\langle 110 \rangle : 130 \mu\text{C}/\text{cm}^2$$

$$\langle 111 \rangle : 210 \mu\text{C}/\text{cm}^2$$

La vitesse de dissolution s'accroît brutalement aux potentiels supérieurs à celui du pic I et des piqûres apparaissent, ce qui indique un changement radical du mode d'attaque^[50].

Remarque : lors des attaques en vue de l'analyse chimique de nos électrodes nous avons observé une augmentation spectaculaire de la vitesse de dissolution avec la teneur en lithium.

Aux potentiels supérieurs à celui du pic I on observe une zone capacitive où la densité de courant est faible ($< 1 \mu\text{A}/\text{cm}^2$). Cette zone se termine lorsqu'apparaît un courant cathodique important généralement attribué à la réduction de l'hydrogène. Le potentiel d'apparition de cette réaction de réduction varie de OV/ENH^[47,54] à $-0,8\text{V}/\text{ENH}$ ^[18]. Tench et Yeager^[52] attribuent ces écarts à la contamination de l'électrode par des impuretés.

Origine des pics i(V)

Yeager et coll^[50] constatent que le potentiel des pics i(V) ainsi que les variations du pic I avec le pH correspondent de très près au potentiel des équilibres $\text{Ni}^{\text{II}}/\text{Ni}^{\text{III}}$ et $\text{Ni}^{\text{III}}/\text{Ni}^{\text{IV}}$ indiqué par Pourbaix^[56]. La réversibilité des pics et le fait que la quantité de charges mise en jeu soit inférieure à une monocouche indiquent que la réaction est limitée à la surface. Le déplacement des deux pics avec le pH suggère que les ions de la surface de l'oxyde sont fortement protonés et qu'un changement de valence des ions nickel de surface doit s'accompagner d'une modification de la couverture en H^+ .

Cependant l'association du pic II et de la transformation $\text{Ni}^{\text{III}}/\text{Ni}^{\text{IV}}$ a été remise en cause, même par Yeager et coll^[18]. Goodenough et coll^[54] font remarquer qu'elle suppose la coexistence peu probable d'ions Ni^{2+} et Ni^{4+} sur la même surface.

Une autre explication a été proposée, qui fait intervenir les interactions coulombiennes entre ions Ni^{3+} de surface^[18,54]. Ceux-ci se répartiraient en un réseau géométrique régulier de façon à ce que la distance moyenne qui les sépare soit maximale (fig. III-9 et 10). Lorsque la densité de Ni^{3+} devient trop importante, il se formerait un nouveau réseau plus compact, auquel correspondrait le pic II. Pour Goodenough et coll les courbes i(V) suggèrent la présence de trous localisés sur des ions Ni^{3+} de surface.

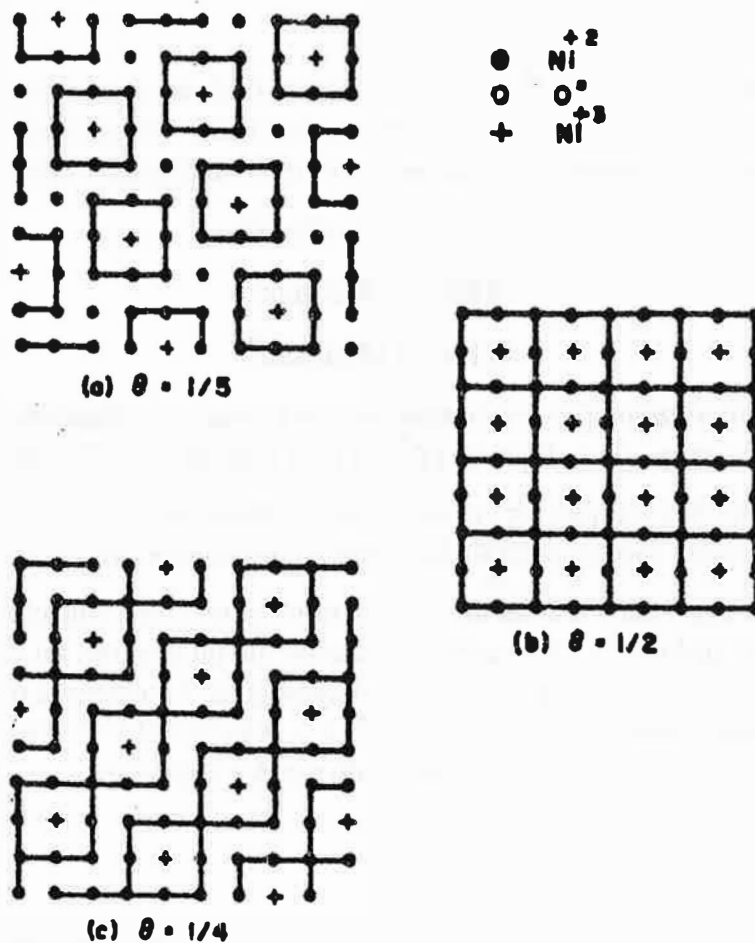


Fig. III-8 : Représentation de la surface de NiO pour plusieurs taux de recouvrement par Ni^{3+} [18]

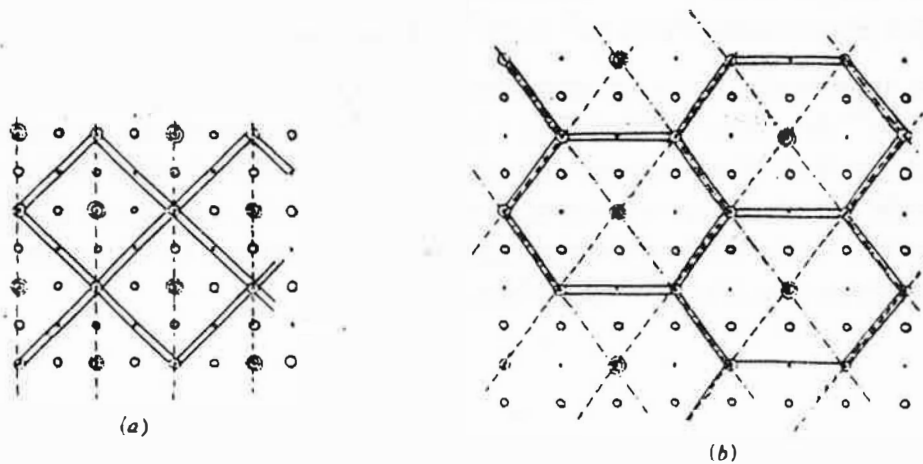


Fig. III-9 : Représentation des surfaces $\langle 100 \rangle$ (a) et $\langle 110 \rangle$ (b) de NiO pour plusieurs taux de recouvrement par Ni^{3+} [54]

III-B-2) Mesures d'impédance différentielle

L'étude bibliographique fait apparaître deux types d'interprétation de ces mesures, elles-mêmes liées à la plage de polarisation sur laquelle les auteurs pensent que sont réunies les conditions de Mott-Schottky.

a) Rouse et Weininger^[47]

Les cristaux étudiés par ces auteurs donnent lieu à une réaction cathodique (dégagement d'hydrogène) dès 0 V/ENH, et présentent des réactions parasites entre 0 et 0,3 V/ENH. Cela amène naturellement Rouse et Weininger à n'interpréter leurs mesures d'impédance que *dans la plage de potentiel qui précède immédiatement le pic I (+ 0,55 à +0,8 V/ENH) et à les attribuer au niveau $Li^I Ni^{III}$.*

Le potentiel de bandes plates qu'ils obtiennent dans ces conditions est donné par :

$$V_{BP} = + 0,94 - 0,05 \text{ pH (V/ENH)}$$

Les teneurs en lithium calculées à partir de la pente des courbes $C^{-2}(V)$ sont très approximativement proportionnelles à celles qui sont déterminées par analyse chimique. Elles sont toutefois plus élevées d'environ une demi décade. Pour expliquer cet écart ils rejettent :

- les états de surface lents, qui conduiraient à sous-estimer la teneur en lithium.
- l'ionisation incomplète du niveau accepteur (qui serait alors profond) parce que cela induirait un déplacement apparent du potentiel de bandes plates qu'ils n'observent pas.
- l'influence directe de la capacité de Helmholtz liée à l'adsorption de protons, car elle aurait une valeur trop élevée (20-40 $\mu\text{F}/\text{cm}^2$) pour expliquer l'écart.

Par contre, ils envisagent qu'une partie de la d.d.p. se produit dans la couche de Helmholtz et que cela a pour conséquence de modifier la pente de $C^{-2}(V)$. Ce dernier point sera ultérieurement contredit par Gomes et coll. (chap. I-D^[38]) qui montreront que la capacité de Helmholtz peut translater les courbes $C^{-2}(V)$ mais sans changer leur pente.

Rouse et Weininger font enfin remarquer que la forte densité de porteurs a pour conséquence que la partie intéressante des courbes $C^{-2}(V)$ est due aux ions lithium des deux ou trois premières couches atomiques. Une répartition inhomogène de ces ions peut donc expliquer l'écart observé.

Remarque : les pentes observées par Rouse et Weininger ne nous paraissent guère reproductibles (de 1 à 2,5 $\mu\text{F}^2/\text{cm}^4$ pour $[Li] = 0,48 \text{ at } \%$), de plus elles dépendent du pH (de 0,15 à 0,48 $\mu\text{F}^2/\text{cm}^4$ entre pH 1 et pH 4).

b) Yeager et coll^[18,49,52]

La plage capacitive des électrodes étudiées dans ces travaux est beaucoup plus étendue dans la direction des potentiels cathodiques (jusqu'à - 0,5 V/ENH) que dans le cas précédent. C'est dans cette plage que les auteurs constatent une bonne linéarité des tracés de $C^{-2}(V)$. De

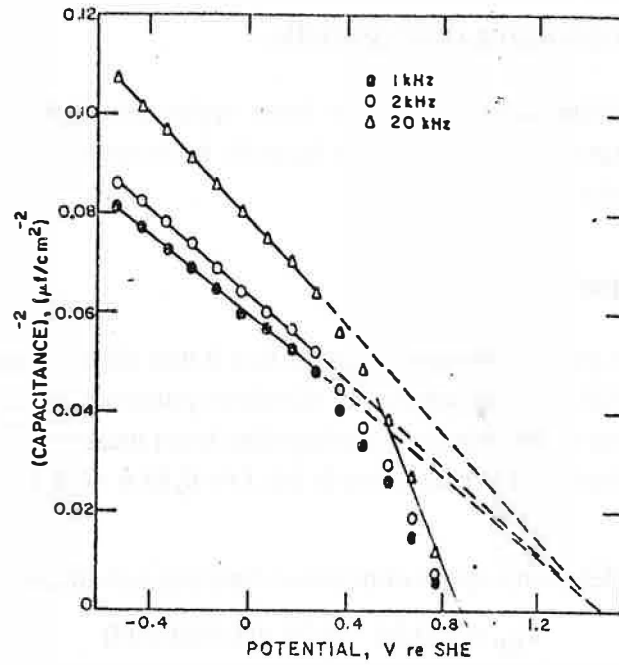


Fig. III-10 : Tracés de $C^{-2}(V)$ à plusieurs fréquences sur cristaux NiO(Li) mosaïques (0,48 at Li %) dans H_2SO_4 N saturé en He à 25°C. Surface de l'électrode 4,16 mm² [52]

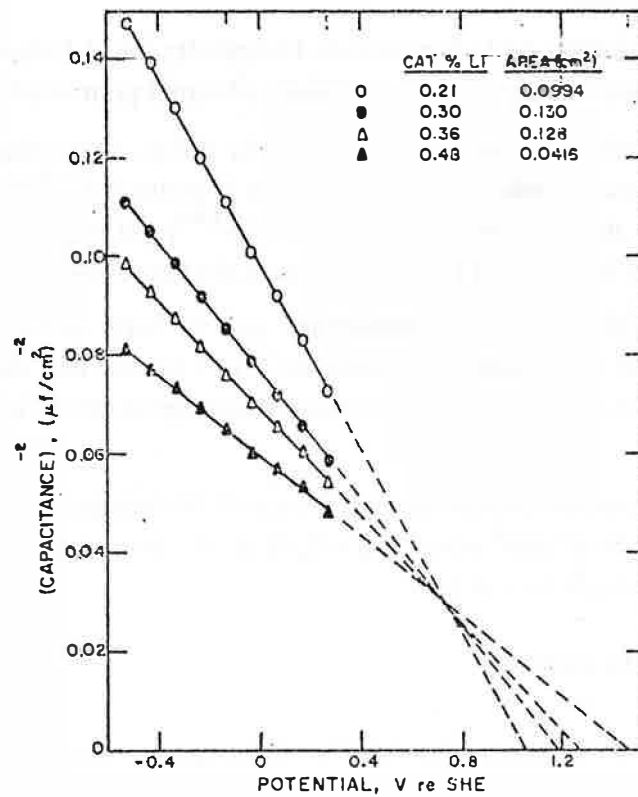


Fig. III-11 : Tracés de $C^{-2}(V)$ à 1kHz sur cristaux NiO(Li) mosaïques pour plusieurs teneurs en lithium, dans H_2SO_4 N saturé en He à 25°C [52]

plus les réactions rédox, aussi bien d'oxydation que de réduction, sont inhibées dans cette plage de polarisation.

Ils voient dans ces deux constatations la preuve de l'existence d'une *zone d'épuisement où la théorie de Mott Schottky est vérifiée ($V < + 0,3 \text{ V/ENH}$). L'écart des tracés à la linéarité aux potentiels supérieurs à $+ 0,3 \text{ V/ENH}$ serait alors attribuable aux phénomènes faradiques ou aux états de surface liés au pic I.*

La mesure des pentes des courbes de Mott-Schottky permet de calculer des teneurs en lithium qui sont toujours inférieures aux résultats de l'analyse chimique. L'exploitation proposée tient à un profil non uniforme du dopage dans l'épaisseur du matériau lié à la méthode de préparation.

L'intersection des courbes $1/C^2(V)$ extrapolées avec l'axe des potentiels se situe à un potentiel largement supérieur à celui du pic I (fig. III-11). Ce potentiel se déplace dans la direction des potentiels négatifs quand la teneur en lithium diminue (voir fig. III-12) et de 100 mV environ par unité pH.

D'après Yeager et coll. les courbes $1/C^2(V)$ ne permettent pas de déterminer le potentiel de bandes plates car leur extrapolation aux potentiels supérieurs à celui du pic I n'a pas de sens. En effet la surface est alors couverte de Ni^{3+} et la distribution du potentiel à travers l'interface totalement modifiée. Le véritable potentiel de bande plate se situerait au voisinage du pic I.

c) Goodenough et coll [54]

Ces auteurs reviennent à une interprétation proche de celle de Rouse et Weininger : *c'est juste avant l'apparition du pic I que se manifeste le niveau $\text{Li}^I\text{Ni}^{III}$* . C'est la coïncidence entre le potentiel de bandes plates déterminé dans cette hypothèse ($+ 0,85 \text{ V/ENH}$ à pH 0) et le potentiel d'apparition du photocourant qui semble justifier ce choix.

Le *comportement dans la région la plus cathodique* (région B : $V < + 0,4 \text{ V/ENH}$), analogue à celui observé par Yeager et coll., est attribué à un *niveau profond lent*. Le coude de la courbe $C^{-2}(V)$ permet de le situer à 400 meV au dessus du niveau de Fermi, ce qui pourrait correspondre aux lacunes de nickel simplement ionisées.

d) La dispersion en fréquence

Tous les auteurs constatent que la capacité d'interface diminue lorsque la fréquence augmente (fig. III-11). Yeager et coll. ont commenté ce phénomène de façon approfondie [18,52].

Pour ces auteurs la perturbation des lignes de courant due aux effets de bord n'est pas seule en cause puisqu'elle n'explique pas l'augmentation de la dispersion aux faibles teneurs en lithium. Les joints de grains (travaux réalisés sur des électrodes "mosaïques") peuvent avoir une influence, mais celle ci doit disparaître aux fortes teneurs en lithium pour lesquelles la résistance du volume du matériau est très faible.

Ils considèrent que les états de surface ne peuvent être la source essentielle de dispersion que sur quelques dixièmes de Volt et empêcheraient d'obtenir des tracés $1/C^2(V)$ linéaires. La

lenteur des centres accepteurs à s'ioniser ne leur semble pas pouvoir expliquer la dispersion au vu de la plage de fréquence utilisée et de la faiblesse de l'énergie de dissociation (0,3 V).

Par contre ils estiment que les protons de la solution peuvent probablement diffuser dans le solide sur une profondeur importante par rapport à la zone de charge d'espace. Le niveau accepteur associé est probablement plus profond que le niveau associé au lithium et peut causer une dispersion dans la plage de fréquence considérée.

Pour ces auteurs ce sont donc les effets de bord et le niveau accepteur liés aux protons qui expliquent l'essentiel de la dispersion en fréquence. Ils en concluent que les mesures à basse fréquence sont les plus significatives.

80

En conclusion il apparaît que tous les auteurs s'accordent pour dire que NiO(Li) constitue une électrode presque idéalement polarisable sur une plage de potentiel supérieure à 1 V, et que sur cette plage se manifeste une zone de charge d'espace en situation d'épuisement. Ils s'accordent encore pour dire que l'interface peut être décrite par la théorie de Mott Schottky, le niveau totalement ionisé mis en jeu étant $Li^I Ni^{II}$. Par contre il y a désaccord quant à la plage de potentiel dans laquelle ce niveau se manifeste :

- dans la région B ($V < + 0,4 V/ENH$) pour Yeager et coll. Le coude marqué aux potentiels plus anodiques est alors dû aux états de surface.*
- aux potentiels qui précèdent immédiatement le pic I ($0,55 < V < 0,8 V/ENH$) pour Rouse et Weininger ainsi que Goodenough et coll. Le coude qui apparaît aux potentiels plus cathodiques est alors attribué à un niveau plus profond (lacunes Ni).*

CHAPITRE IV

CONDITIONS EXPÉRIMENTALES ET RÉSULTATS

IV-A) CONDITIONS EXPÉRIMENTALES

IV-A-1) Elaboration et caractérisation des monocristaux

Nos cristaux ont été élaborés au Laboratoire de Chimie Appliquée de l'Université de Paris Sud (Orsay) par Mr DHALENNE. Ils ont été obtenus par la méthode de Verneuil à partir d'un mélange de poudres d'oxyde de nickel (PROLABO RP Normapur) et de carbonate de lithium. Trois séries de cristaux ont été préparées :

- cristaux purs, pratiquement inutilisables pour l'électrochimie à cause de leur résistivité à la température ambiante.
- cristaux contenant 0,1 at Li%, soit $5,5 \cdot 10^{19}$ at/cm³.
- cristaux contenant environ 0,7 at Li%, soit $4 \cdot 10^{20}$ at/cm³. Ces derniers ont été obtenus à partir d'un même mélange de poudres à 28 at% Li. Mais la modulation de la vitesse de croissance (de 1,5 à 2,3 cm/h) a permis de jouer sur le taux d'incorporation du lithium (voisin de 3 %!) et d'obtenir des cristaux contenant 0,5; 0,6 ; 0,7 et 0,8 at Li%.

La teneur en lithium a été déterminée, après mise en solution dans un mélange H₃PO₄ N ; HNO₃ 0,1N, (habituellement utilisé comme bain d'attaque), par spectrométrie d'absorption et d'émission de flamme pour Ni et Li respectivement.

Les cristaux sont approximativement cylindriques (ø: 5 à 10 mm, longueur: 3 à 6 cm). Ils se clivent facilement. Les faces clivées ont une couleur sombre et présentent un éclat métallique grisé (vert pour les cristaux sans Li).

Ils sont recuits environ 60 h à 1000°C pour favoriser l'homogénéisation du lithium. L'observation au microscope électronique à balayage ne permet pas de détecter d'inhomogénéité. Par contre, on observe des cavités cylindriques de quelques centaines de microns de diamètre et de plusieurs millimètres de longueur. Ce phénomène est classique dans NiO ou CoO.

IV-A-2) Etude de la conductivité

a) Le contact électrique NiO(Li)/Métal

Dans la littérature les contacts sont souvent obtenus avec une pâte d'argent [47,50,57,58] ou par évaporation d'argent sous vide [59,60] éventuellement suivie d'une diffusion à 960°C en atmosphère d'hélium [52]. D'autres méthodes sont proposées : cuisson d'une pâte d'or [61], dépôt d'eutectique Zn In au fer à souder [54], dépôt de nitrate de lithium avec du graphite [62].

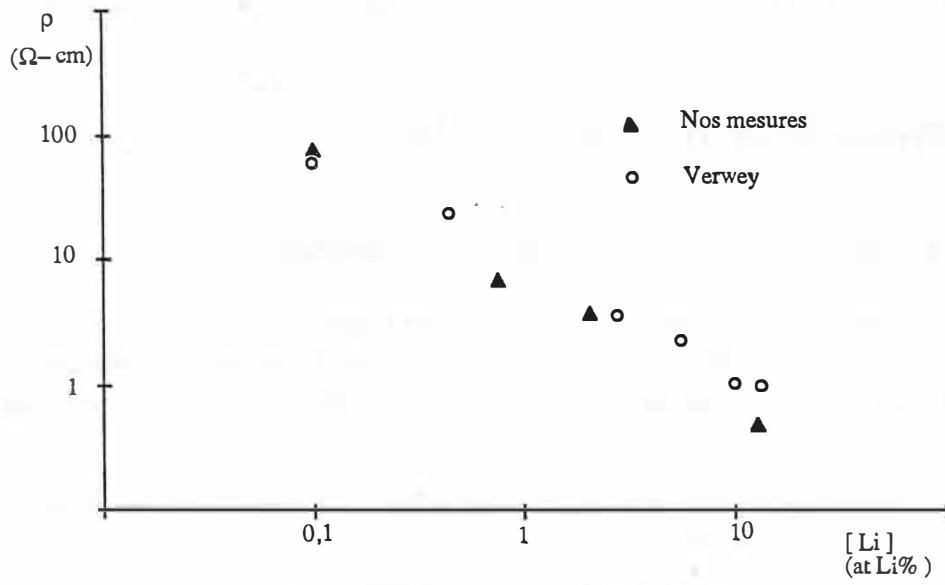


Figure IV-1: Résistivité à la température ambiante en fonction de la teneur en Lithium

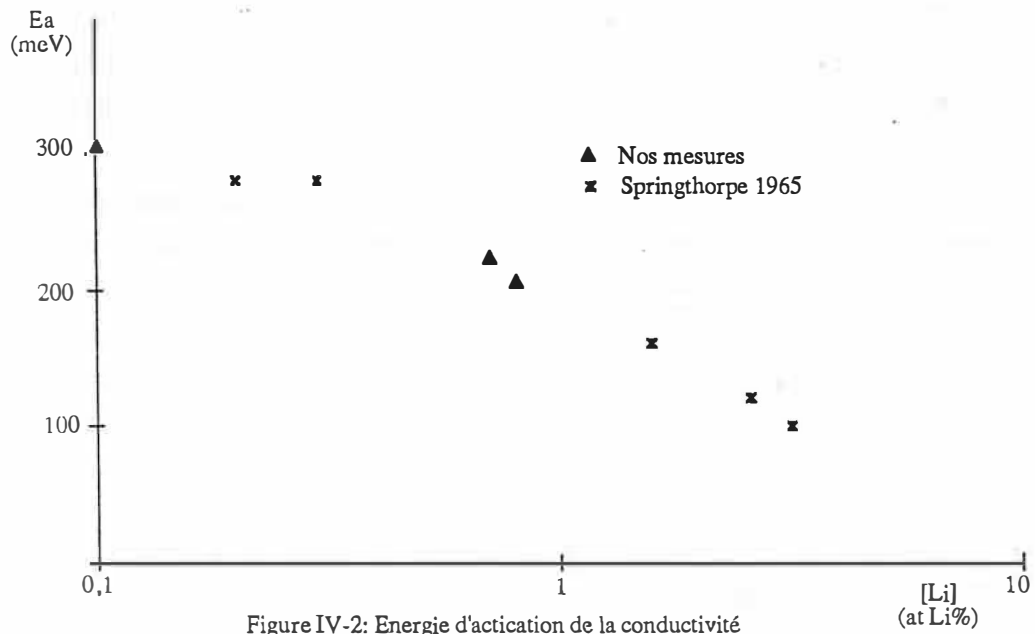


Figure IV-2: Energie d'activation de la conductivité au voisinage de la température ambiante

Nos premiers essais sur des contacts obtenus par évaporation d'argent suivie de diffusion à 960°C n'ayant pas été très concluants, nous avons testé plusieurs autres types de contacts sur le même cristal (0,7 at Li %).

Type de contact	Résistance
- résine epoxy chargée à l'argent	105 Ω
- dépôt Ag NO ₃	310 Ω
- dépôt Li Cl	226 Ω
- dépôt Li Cl + graphite	27 Ω
- pâte d'or	12 Ω
- pâte de platine	9 Ω

Tous ces contacts ont été déposés après décapage dans un mélange H₃PO₄ N, HNO₃ O, 1N bouillant puis dégraissage à la cuve à ultrasons dans le trichloréthylène, puis l'acétone, puis l'éthanol, puis l'eau distillée. Ils ont été recuits 60h à 150°C. La résistance du contact obtenu est indiquée dans la colonne de droite. **Le contact à la pâte de platine est donc le meilleur.** Il est en particulier 15 fois moins résistant que le contact à l'argent évaporé (141 Ω). Il est encore amélioré lorsqu'il est réalisé à 800°C pendant 15 mn. Par contre le contact obtenu est moins bon si le décapage a eu lieu dans H₂SO₄ N ou H₃PO₄ N. Dans les meilleures conditions le contact s'avère généralement parfaitement linéaire jusqu'à 4mA/cm² au moins et purement résistif jusqu'à 1 MHz. Sa résistance s'élève de dix à quelques dizaines d'ohms pour une teneur de 0,1 at Li%, et de un à quelques ohms pour une teneur de 0,7 at Li%.

b) Mesure de la conductivité et de son énergie d'activation

Nous avons mesuré la *conductivité* entre deux contacts ohmiques à la pâte de platine situés aux deux extrémités des cristaux de façon à minimiser l'erreur relative due à l'impédance des contacts et à la détermination des dimensions de l'échantillon. Les mesures en courant continu ont été réalisées dans chacun des deux sens de passage du courant de façon à éliminer l'effet Seebeck. Les valeurs obtenues sont indiquées dans le tableau IV-1. Ces mesures sont tout à fait compatibles avec les résultats de BOSMAN [16] et VERVEY [63], cf. fig. IV-1. Les mesures d'impédance complexe n'indiquent pas de pertes diélectriques jusqu'à 1 MHz .

Nous avons mesuré *l'énergie d'activation de la conductivité* au voisinage de la température ambiante (entre 15 et 85°C ; voir fig. IV-2). Les résultats sont indiqués dans le tableau IV-1. Ils sont en bon accord avec les données de BOSMAN et VAN DAAL [16] (fig. IV-2).

Teneur en Lithium		Conductivité (S / m)	Résistivité (Ωcm)	Energie d'activation (meV)
(at %)	(at / cm ³)			
0,1	5,5 10 ¹⁹	1,3	80	307
0,7	3,8 10 ²⁰	14	7	225
0,8	4,4 10 ²⁰			208

Tableau IV-1

IV-A-3 - Dispositif expérimental

a) Préparation des électrodes

NiO(Li) se clive facilement selon le plan $\langle 100 \rangle$. Par ailleurs, il a été vérifié que, dans ce matériau, le polissage mécanique génère des dislocations dont la profondeur dépasse 10μ et qui ne disparaissent pas même après un recuit à 1600°C [64]. Ces deux raisons nous amènent à préparer nos électrodes par clivage. Nous obtenons ainsi des parallélépipèdes rectangles de quelques millimètres d'arête.

Sur ces échantillons nous réalisons un contact à la pâte de platine selon la technique indiquée précédemment (Chap. IV-A-2-a) : décapage, dégraissage, dépôt du contact, cuisson à 800°C pendant 15 mn. Le décapage réalisé à cette occasion sert aussi à préparer la surface active de l'électrode. Pour étudier l'influence de cette préparation, nous avons fait varier la nature du milieu d'attaque (voir chap. IV-B), parfois au détriment de la qualité du contact électrique.

Nous enrobons ensuite l'électrode dans une résine électriquement isolante et chimiquement inerte (Scotchcast 3M n° 4) en prenant soin de laisser libre la face opposée au contact métallique. Nous mesurons la surface de cette face. C'est elle qui sera mise en contact avec la solution.

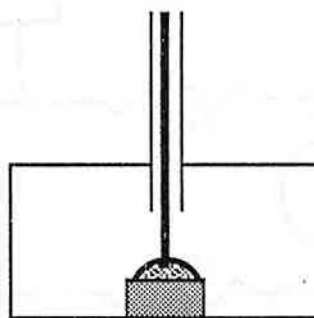
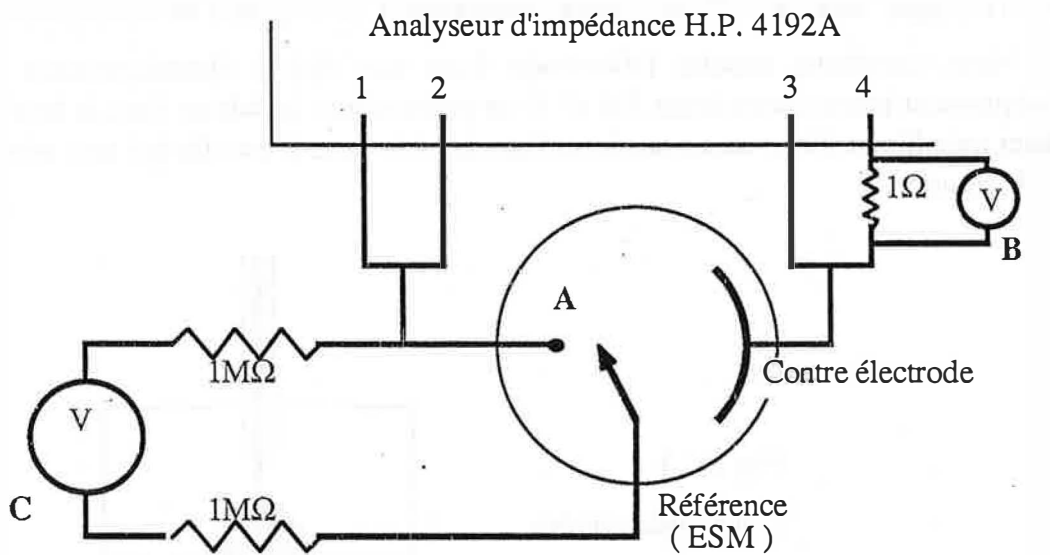


Fig. IV-3:
L'électrode enrobée

b) La cellule de mesure

Nous avons effectué nos mesures dans une cellule à double enveloppe qui permet de thermostatier la solution de travail. Dans cette cellule on trouve :

- l'électrode étudiée.
- une contre électrode constituée par une feuille de platine dont la surface ($\approx 5\text{cm}^2$) est grande par rapport à celle de l'électrode étudiée ($\approx 10\text{mm}^2$).
- une électrode de référence. En général, nous avons utilisé une électrode à sulfate mercurique immergée dans une solution saturée de Na_2SO_4 (notée par la suite "ESM") dont le potentiel est de : $E_0 = +0,650 \text{ V/ENH}$. (Electrode Tacussel RDJ/S10). Cette électrode présente l'avantage de ne pas introduire d'ions chlorure dans la solution.
- un dispositif permettant de maintenir le cas échéant un bullage gazeux dans la solution, ou une atmosphère contrôlée au-dessus de la solution.
- une électrode de verre pour la mesure du pH.
- la solution électrolytique. Cette solution est préparée avec de l'eau bidistillée et des produits Prolabo "Normapur" ou Merck "pro Analyti".



A: Electrode étudiée

B: Voltmètre continu (mesure du courant qui traverse l'interface)

C: Voltmètre continu à haute impédance
(mesure du potentiel de l'électrode étudiée /ESM)

Bornes 1 et 4: circuit "courant"

Bornes 2 et 3: détection de la tension sinusoïdale

Fig. IV-4: Montage de mesure de l'impédance d'interface

c) Montage de mesure

Les mesures de *voltampérométrie cyclique* ($i(V)$) sont réalisées grâce à un potentiostat Tacussel PRT 20-2X doté d'un tiroir générateur de signaux triangulaires TP-PRT.

L'*impédance d'interface* est mesurée grâce à un analyseur d'impédance Hewlett-Packard 4192A. Cet appareil comporte un générateur de signal sinusoïdal ($5 \text{ mV}_{\text{eff}}$ à 1 V_{eff} ; 5 Hz à 13 MHz) couplé à un générateur de tension continue ($\pm 35 \text{ V}$ par pas de 10 mV). Le signal résultant est appliqué au dispositif à caractériser. Un système d'analyse du signal incorporé à l'appareil permet de déterminer directement les composantes de l'impédance complexe du dispositif.

Nous avons vérifié que cet appareil, conçu pour la caractérisation d'impédances "solides", peut être utilisé pour la détermination d'impédances électrochimiques. Pour cela nous avons utilisé le montage indiqué sur la figure IV-4. Après différents essais nous avons choisi d'utiliser l'analyseur d'impédance dans un montage à deux électrodes, c'est-à-dire de mesurer l'impédance globale du circuit fil métallique/NiO(Li)/solution/contre électrode.

Nous avons fait notre possible pour que le contact Métal/NiO(Li) soit ohmique (cf. Chap.IV-A-2-a). Nous avons vérifié que l'impédance de l'interface contre électrode/solution est négligeable et que le volume de NiO(Li) aussi bien que celui de la solution avaient un comportement purement résistif.

Avec ce montage nous pouvons polariser l'électrode de travail par rapport à la contre électrode. Les électrodes étudiées sont relativement bloquantes et de faible surface. Les courants qui circulent sont donc faibles ($i < 1 \mu\text{A}$) si bien que la d.d.p.: contre-électrode/ESM varie peu. Dans ces conditions il nous a été possible d'asservir le potentiel de l'électrode étudiée par rapport à celui de l'électrode de référence grâce à un microordinateur HP 86. C'est donc le logiciel de ce microordinateur qui tient lieu de potentiostat. Ce montage s'est avéré plus précis et plus rapide que le montage en analyseur de quadripôle avec potentiostat^[65] ou sans^[66,67].

Nos tests sur cellule fictive et sur électrode à goutte de mercure tombante nous ont permis de vérifier que la justesse des mesures est de l'ordre de 1 % pour un signal de mesure dont l'amplitude est voisine de $10 \text{ mV}_{\text{eff}}$ et la fréquence comprise entre 5 Hz et 100 kHz. La répétabilité est meilleure encore. Nous avons conçu essentiellement deux logiciels de pilotage destinés à explorer les variations de l'impédance, l'un avec la polarisation de l'électrode étudiée, l'autre avec la fréquence de mesure. Ces logiciels permettent ensuite de traiter les résultats expérimentaux (différentes représentations graphiques, régressions, ajustement au modèle ...).

Pour les mesures de photocourant nous avons utilisé une lampe à arc Xenon de 150W (Osram XBO) et adapté une fenêtre de quartz sur la cellule de mesure. En lumière blanche la puissance lumineuse utile reçue par l'électrode ($h\nu > E_G$; $\lambda < 350 \text{ nm}$; $P \approx 60 \mu\text{W}/\text{cm}^2$) engendre un photocourant de quelques dixièmes de microampères par centimètre carré.

IV-A-4) Choix des conditions expérimentales

a) Choix de l'électrolyte support

La nature de l'électrolyte n'a d'influence sur le comportement de l'interface entre un semiconducteur non dégénéré et une solution électrolytique concentrée que par l'intermédiaire de la densité des états de surface qu'elle introduit. Cette densité est fortement corrélée aux propriétés complexantes de l'électrolyte [68]. Nous avons retenu trois milieux nettement différents de ce point de vue :

- HClO_4 N : milieu connu pour être peu complexant. C'est celui que nous avons le plus utilisé. Nous n'avons utilisé les autres milieux qu'à titre de comparaison.
- H_2SO_4 N : milieu auquel se réfèrent la plupart des résultats de la littérature.
- H_3PO_4 N : milieu assez nettement complexant.

Remarque: dans ces milieux s'établit un équilibre de dissolution [69] et l'on ne peut parler d'électrolyte support au sens strict. Toutefois la cinétique de dissolution à la température ambiante est suffisamment faible pour qu'on puisse la négliger.

b) Choix de l'atmosphère gazeuse

Nous avons voulu vérifier si l'oxygène de l'atmosphère environnante dissout en vertu de la loi de Henry avait une influence sur l'interface. En milieu acide il s'est avéré que les courbes voltampérométriques obtenues à saturation de H_2 , de O_2 ou de N_2 étaient identiques. Ceci indique que la réduction de O_2 dans ce milieu est soit très lente, soit inexistante. Nous avons donc travaillé indifféremment dans l'air ambiant ou en atmosphère d'azote.

c) Procédure expérimentale

Après chaque modification des conditions expérimentales (préparation de la surface de l'électrode, changement d'électrolyte, de pH...) la procédure de caractérisation retenue est la suivante:

- voltampérométrie cyclique dans l'obscurité: $i(V)$ entre $-0,6$ et $+0,8$ V/ENH en général.
- mesure des variations de l'impédance avec la polarisation de l'électrode: $Z(V)$. Les mesures sont effectuées de 50 mV en 50 mV à huit fréquences: 200 Hz, 1, 2, 5, 10, 20, 50 et 100 kHz.
- mesure des variations de l'impédance avec la fréquence du signal de mesure: $Z(f)$. La mesure est généralement effectuée à $-0,35$ V/ENH (-1 V/ESM) sur la plage 50Hz –100 kHz (50 points par décade).
- voltampérométrie cyclique sous éclairage: $i_{ph}(V)$. Cette mesure est réalisée en dernier lieu car l'illumination conduit à une dégradation rapide des propriétés de l'électrode. Nous avons de plus limité l'exposition au temps strictement nécessaire à la mesure.

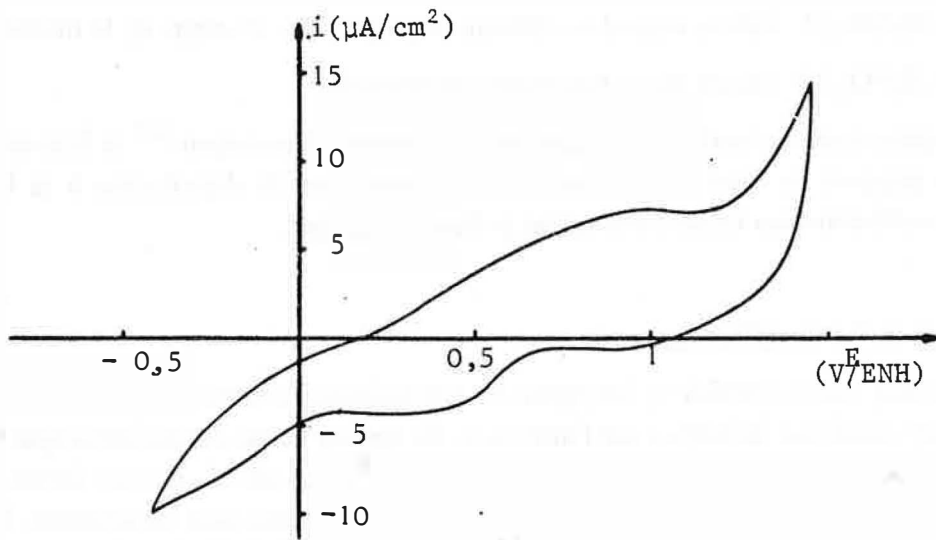


FIGURE IV-5 - Courbe $i(V)$ après clivage.

IV-B) INFLUENCE DE LA PREPARATION DE SURFACE

La densité d'impuretés dans NiO(Li) est très élevée (10^{19} - 10^{20} /cm³). L'épaisseur de la zone observée par les méthodes d'impédance est donc extrêmement réduite (quelques dizaines d'angströms ; cf. chap. V). Les propriétés de la surface ont donc toutes les chances d'être déterminantes vis-à-vis du comportement électrochimique de notre matériau. C'est ce que nous vérifions en étudiant l'influence du clivage et du décapage dans divers mélanges acides (H_3PO_4 43% + HNO_3 3% ; H_2SO_4 N; H_3PO_4 83% + H_2SO_4 0,3 %).

IV-B-1) Clivage selon <100>

Les courbes $i(V)$ obtenues sur des électrodes clivées ne présentent pas une forme régulière (fig. IV-5). Nous n'y retrouvons ni la zone capacitive, ni les deux pics habituels (chap. III C-1). La densité de courant y est de 5 à 50 fois plus grande que celle que nous observons sur des électrodes décapées (tableau IV-2). La forme de ces courbes $i(V)$ n'est pas sensiblement améliorée après plusieurs heures de balayage voltampérométrique dans la solution électrolytique. Pourtant le clivage devrait être *a priori* la méthode de préparation de la surface la plus satisfaisante, celle qui introduit le moins de défauts par pollution chimique ou par contraintes mécaniques. Pour quelles raisons cette préparation n'est elle pas suffisante ?

Le fait que les courbes $i(V)$ ne tendent pas vers une forme régulière et classique même après un séjour prolongé dans l'électrolyte nous permet d'exclure l'hypothèse d'un temps de latence nécessaire pour que s'établisse l'équilibre entre le solide et la solution (hydratation, dissolution...). Par contre, nous avons remarqué qu'à l'occasion du passage au four (800°C, 1/4 h) nécessaire à la réalisation des contacts électriques, il se forme des tâches jaunâtres sur les faces clivées. Ce phénomène ne se produit pas sur les surfaces qui ont subi un décapage préalable. Ce phénomène peut s'expliquer par l'existence d'*accumulations de lithium sur les défauts de structure du cristal* (10^7 à 10^8 dislocations/cm² sur une surface de NiO clivée [64]). Ces accumulations peuvent migrer lorsque la température s'élève ou être à l'origine de la forme irrégulière des courbes $i(V)$. Par contre, sur les surfaces décapées les défauts sont attaqués préférentiellement et ne présentent pas ce type de phénomène.

Le clivage ne suffisant pas à préparer la surface de façon satisfaisante il apparaît nécessaire de le compléter par un décapage chimique.

IV-B-2) Décapage dans H_3PO_4 43 %, HNO_3 3 %, H_2O (pourcentages pondéraux)

Ce milieu acide est habituellement utilisé comme bain d'attaque de NiO pour mettre en évidence les joints de grains ou les défauts superficiels du cristal [70]. La préparation de la surface consiste à maintenir les cristaux clivés dans la solution acide à ébullition pendant quelques dizaines de minutes. Après ce traitement le cristal reçoit un contact électrique et un enrobage de résine inerte. Il subit ensuite une série de mesures électrochimiques en milieu électrolyte support ($HClO_4$ N) (voir chap. IV-A-4-c). La figure IV-6 représente le *comportement voltampérométrique* typique d'une électrode NiO(Li) qui a subi cette préparation. Nous remarquons que la courbe $i(V)$ ne se stabilise qu'après plusieurs heures de balayage. Pendant cette période les deux pics deviennent plus marqués et la densité de courant dans la

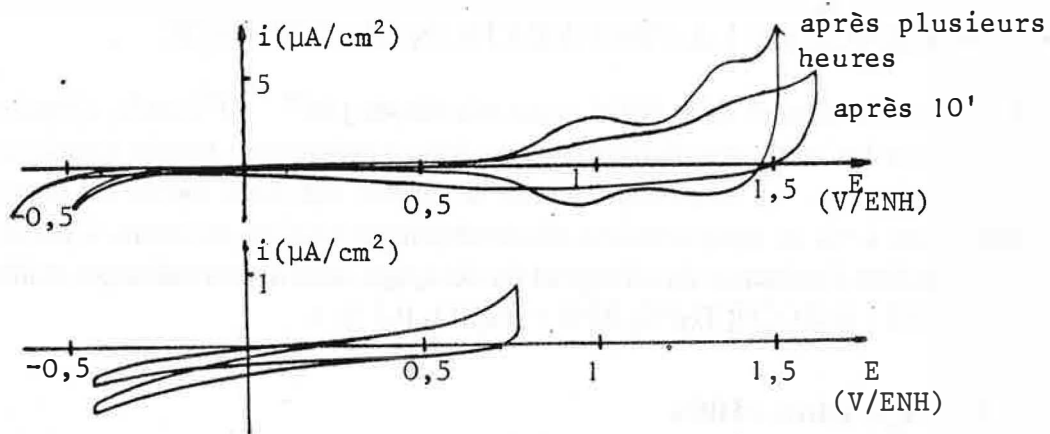


FIGURE IV-6

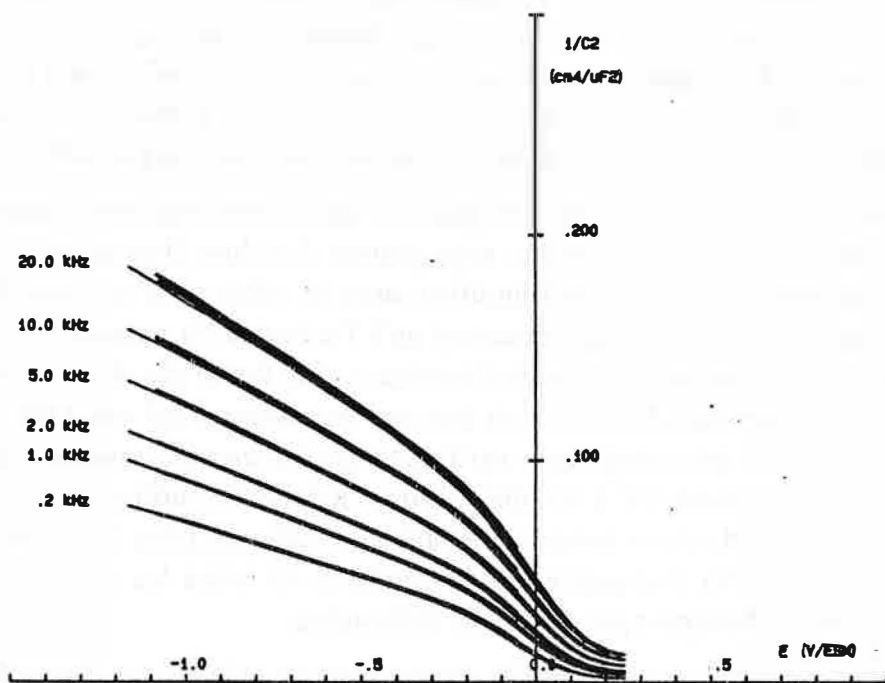


FIGURE IV-7

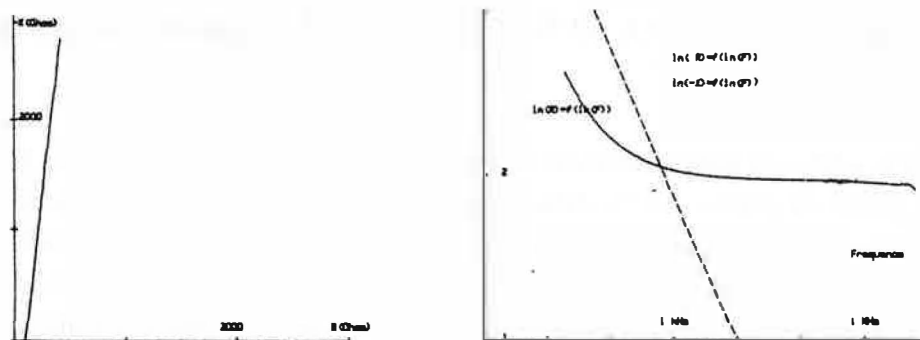


FIGURE IV-8

Décapage H_3PO_4 43 % ; HNO_3 3 % ; H_2O

zone capacitive devient plus faible. La forme de la courbe $i(V)$ est ensuite tout à fait comparable à ce qui a été décrit dans la littérature (cf. III-C-1). Nous reconnaissons en particulier la zone capacitive (de $-0,4$ à $+0,7$ V/ENH) et les deux pics abondamment commentés. Ils apparaissent à $0,95$ et $1,35$ V/ENH, ce qui correspond aux observations habituelles ($+0,95$ à $+1$ V/ENH et $+1,4$ V/ENH).

Les deux pics sont pratiquement réversibles au sens où les maxima des pics obtenus dans les directions anodique et cathodique se situent au même potentiel (à 10 mV près) d'une part, et où les quantités de courant mises en jeu au cours du balayage dans le sens anodique et du balayage dans le sens cathodique sont pratiquement égales. D'autre part ces quantités sont équivalentes à une réaction monoélectronique sur 45 % d'une monocouche pour le pic I et 55 % d'une monocouche pour le pic II. Dans la limite de la précision expérimentale les deux pics réunis correspondent à une réaction monoélectronique sur une monocouche complète ($\approx 180 \mu\text{C}$ sur une face $\langle 100 \rangle$ [18]). Aux deux pics se superpose une faible réaction anodique irréversible que l'on observe aussi, de façon plus ou moins marquée, dans la littérature [18,54]. La figure IV-6 représente aussi la courbe $i(V)$ sous éclairissement. Le potentiel d'apparition du photocourant se situe à $\approx +0,35$ V/ENH.

Le diagramme de Mott Schottky ($C^2(V)$) correspondant est présenté à la figure IV-7. Les mesures sont caractérisées par leur dispersion avec la fréquence et l'existence de deux branches approximativement linéaires dont les pentes moyennes sont nettement différentes*. La branche la plus cathodique (branche B : $V < +0,4$ V/ENH) est légèrement incurvée vers le bas.

Ces deux propriétés se retrouvent dans toutes nos mesures, quels que soient la teneur en lithium, la préparation de la surface, le milieu électrolytique, le vieillissement de l'électrode... Elles sont donc caractéristiques de l'interface NiO(Li)/solution.

La *dispersion des mesures avec la fréquence* est telle que les branches les plus anodiques (branche A : $V > +0,5$ V/ENH) convergent approximativement en un même point de l'axe des potentiels. Les courbes $Z(f)$ à $-0,35$ V/ENH (fig. IV-8) permettent d'analyser cette dispersion. Toutes les courbes de ce type que nous avons tracées sont caractérisées par le fait que la partie imaginaire de l'impédance obéit à la loi suivante :

$$-x = a f^n$$

$$\text{avec } -1 < n < -0,7$$

Si l'interface se comportait comme une capacité indépendante de la fréquence nous aurions $-x = 1/C\omega$ et donc $n = -1$. Sur la figure IV-8 nous avons $n = -0,89$.

Le tableau IV-2 rassemble les grandeurs typiques de toutes ces mesures.

* Nous appellerons *branche A* la branche la plus anodique ($+0,5 < V < +0,8$ V/ENH) et *branche B* la branche la plus cathodique ($V < +0,4$ V/ENH).

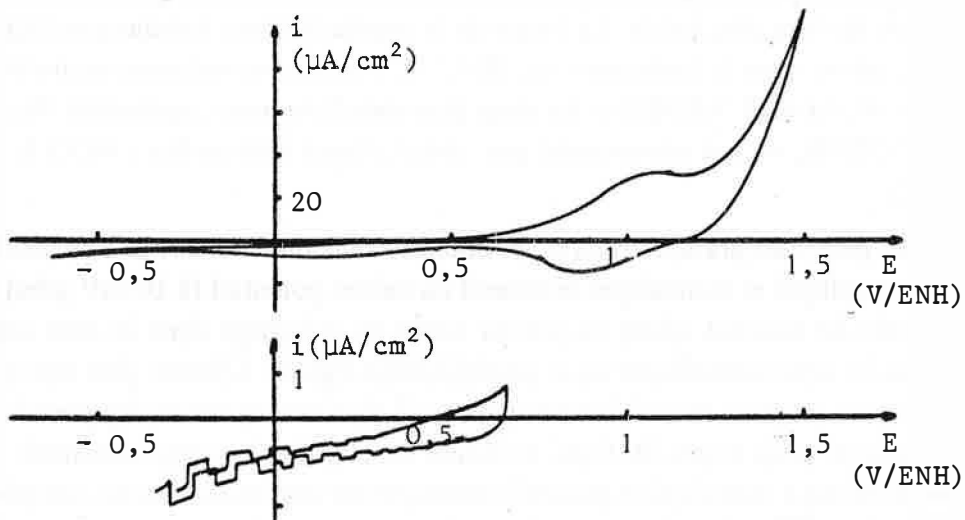


FIGURE IV-9

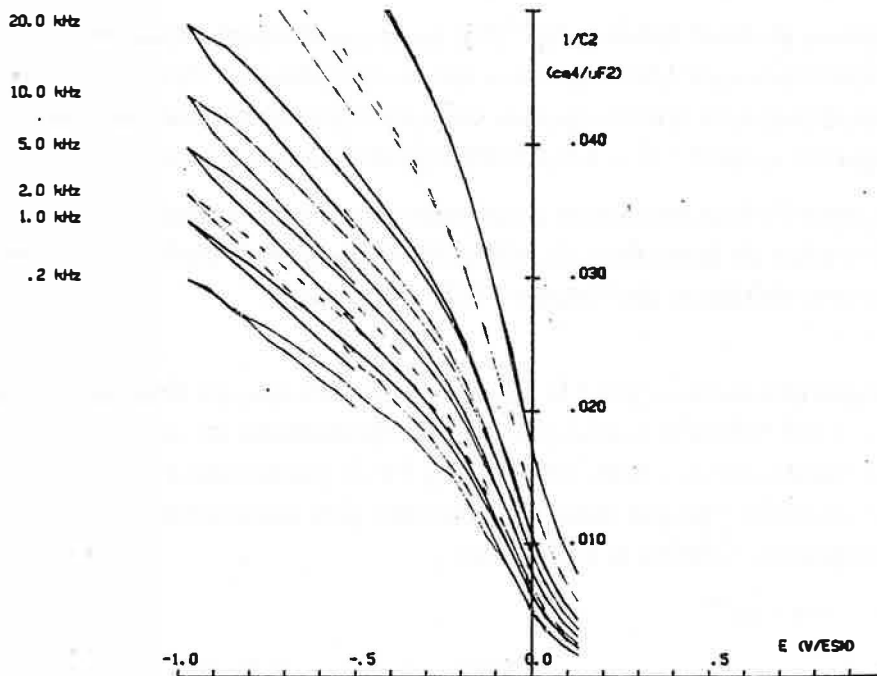


FIGURE IV-10

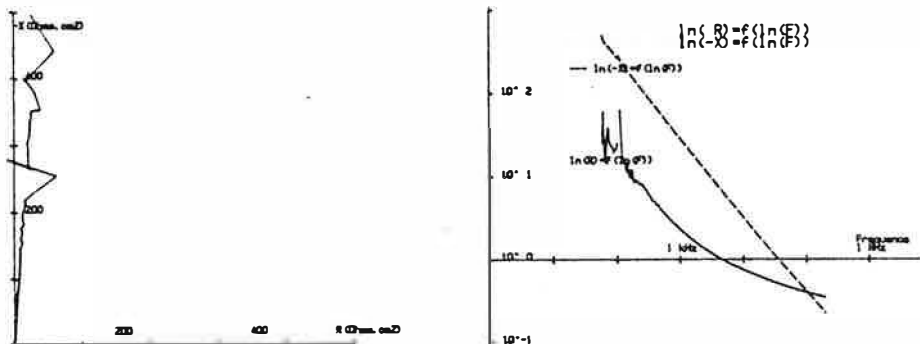


FIGURE IV-11

Décapage $\text{H}_2\text{SO}_4\text{N}$

IV-B-3) Décapage H_2SO_4 N

C'est la solution de décapage utilisée par Yeager et coll. sur NiO(Li) [18,52]. Ces auteurs polarisent leurs électrodes à + 0,9 V/ENH dans H_2SO_4 N à 95°C pendant 30 mn. Ils considèrent que dans ces conditions l'électrode se dissout rapidement sans qu'il se forme de figures d'attaque.

En ce qui nous concerne, le cristal est plongé comme précédemment dans la solution acide à ébullition pendant quelques dizaines de minutes et monté pour servir d'électrode.

La *courbe $i(V)$* obtenue après quelques heures de balayages voltampérométriques est notablement différente de celle qui est obtenue après décapage dans le milieu précédent (fig.IV-9-a). La densité de courant est dix fois plus élevée. Le pic I présente un fort degré d'irréversibilité : décalage de 200 mV entre pics anodique et cathodique même pour une vitesse de balayage de 10 mV/s. De plus, il se superpose à ces pics une réaction anodique qui persiste même après plusieurs heures de balayage voltampérométrique. Au delà du pic I ($V > + 1,25$ V/ENH) la densité de courant anodique augmente rapidement au point de masquer le pic II. Le pic I, mesuré dans les mêmes conditions que précédemment, représente l'équivalent de 4 couches atomiques.

Si, sur une électrode qui vient d'être préparée, nous limitons le balayage voltampérométrique à la zone capacitive, alors la densité de courant dans cette zone est dix fois plus faible que précédemment dès les premiers balayages (fig. IV-9-b).

Le *diagramme de Mott Schottky* ($C^{-2}(V)$) de l'électrode C_1 (fig. IV-10) montre que la capacité de cette interface est plus élevée que précédemment (C^{-2} est divisé par ≈ 3) et a tendance à augmenter au cours de l'expérience (environ 8 % en une heure). Cette évolution est rapide dans la branche B ($V < +0,4$ V/ENH) alors qu'elle est à peine perceptible dans la branche A ($+0,50 < V < +0,80$ V/ENH). Lorsque la fréquence varie, le tronçon anodique converge toujours vers un même point de l'axe des potentiels.

L'*évolution de l'impédance avec la fréquence* à - 0,35 V/ENH ($Z(f)$) est représentée sur la figure IV-11. (Voir aussi le tableau IV-2).

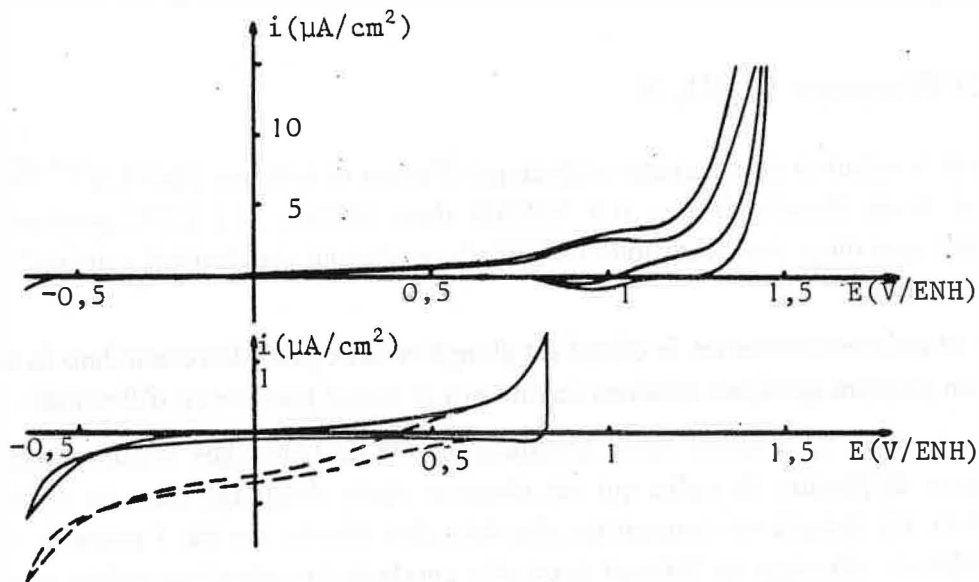


FIGURE IV-12 - $i(V)$ et $i_{ph}(V)$

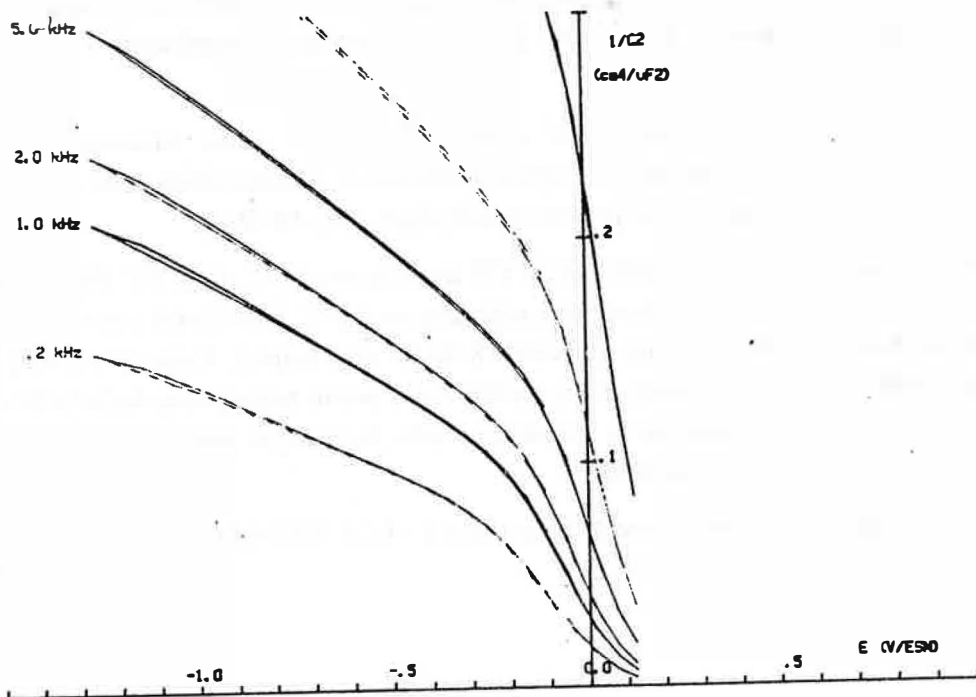


FIGURE IV-13

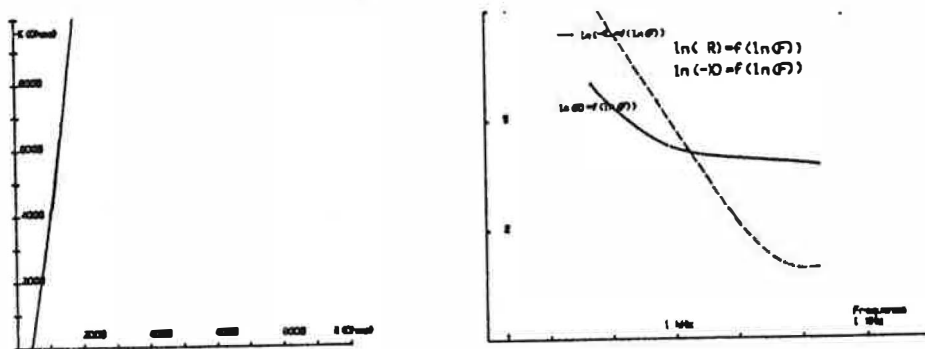


FIGURE IV-14

Décapage H_3PO_4 84 % ; H_2SO_4 0,3 % ; H_2O

IV-B-4) Décapage H_3PO_4 84 % ; H_2SO_4 0,3 % ; H_2O

Cette solution, utilisée à 120°C , est considérée comme un excellent bain de polissage chimique pour MgO ^[71].

Nous utilisons toujours la même procédure de décapage que précédemment (quelques dizaines de minutes dans le mélange d'acides à ébullition). Contrairement au décapage en milieu sulfurique ou (H_3PO_4 43% ; HNO_3 3 % ; H_2O) ce traitement a une *influence notable sur l'aspect de la surface du cristal*. Cette dernière sort de la solution d'attaque terne, grise, veinurée, granitée et irisée. Il nous est même arrivé de noter la présence de taches jaunâtres sur la surface et la formation de filandres jaunes dans la solution d'attaque.

Les *courbes $i(V)$* obtenues après ce traitement empruntent aux deux types précédents (fig. IV-11). La densité de courant est aussi faible qu'après décapage dans (H_3PO_4 43% ; HNO_3 3 % ; H_2O) ($< 0,3 \mu\text{A}/\text{cm}^2$) et le pic I presque aussi réversible (écart de $\approx 50 \text{ mV}$ entre pic dans le sens anodique et pic dans le sens cathodique). La quantité d'électricité représentée par ce pic correspond à 5 % d'une couche atomique. La surtension de la réaction anodique qui limite le voltammogramme augmente au fur et à mesure du balayage $i(V)$ (fig. IV-12 a et b). Toutefois, comme après décapage en milieu sulfurique, cette surtension n'augmente pas suffisamment pour permettre au pic II d'apparaître. Le courant sous éclaircissement se différencie du courant dans l'obscurité aux potentiels inférieurs à $+0,65 \text{ V}/\text{ENH}$ (Fig. IV-12-c et d)

Les *mesures d'impédance* obtenues après stabilisation du tracé $i(V)$ sont représentées sur la figure IV-13 et leurs caractéristiques rassemblées dans le tableau IV-2.

Sur l'électrode A_6 issue du même cristal que A_5 (0,1 at Li %) nous avons pratiqué le même décapage (H_3PO_4 84 % ; H_2SO_4 0,3 % ; H_2O) mais nous avons limité la balayage voltampérométrique à la zone capacitive ($V < +0,7 \text{ V}/\text{ENH}$) : fig. IV-5. Dans ces conditions la densité de courant reste très faible dès le premier balayage ($i < 0,15 \mu\text{A}/\text{cm}^2$). Les mesures d'impédance et de photocourant qui suivent sont représentées sur les figures IV-16 et IV-17.

Alors que les mesures de voltampérométrie cyclique effectuées après décapage dans (H_3PO_4 84 % ; H_2SO_4 0,3 % ; H_2O) sont assez voisines des précédentes, les mesures d'impédance et de photocourant se distinguent nettement de celles que nous avons réalisées jusque là. En effet, les valeurs de la capacité d'interface sont beaucoup plus faibles (jusqu'à 10 fois) et les différents tronçons anodiques ($V > +0,5 \text{ V}/\text{ENH}$) des courbes $C^{-2}(V)$ obtenues en faisant varier la fréquence de mesure ne-convergent plus. Ces tronçons sont au contraire plutôt parallèles les uns aux autres.

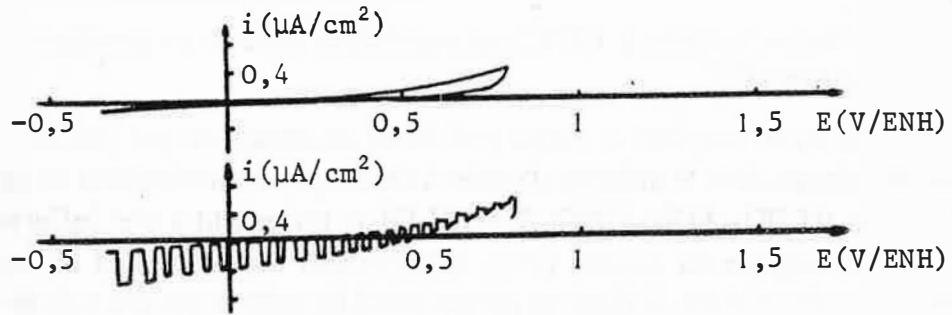


FIGURE IV-15

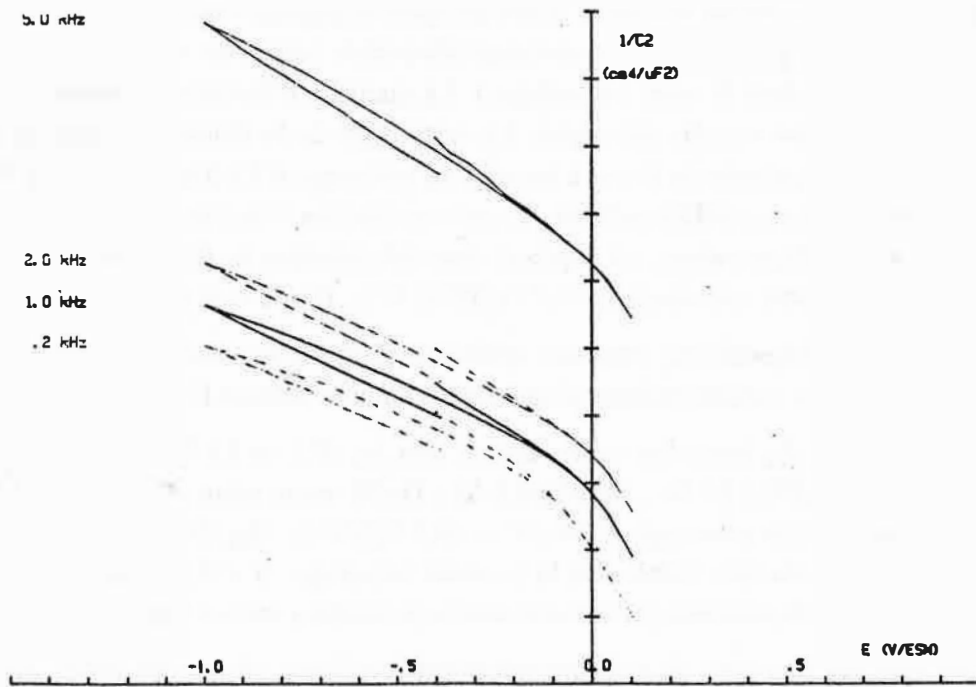


FIGURE IV-16

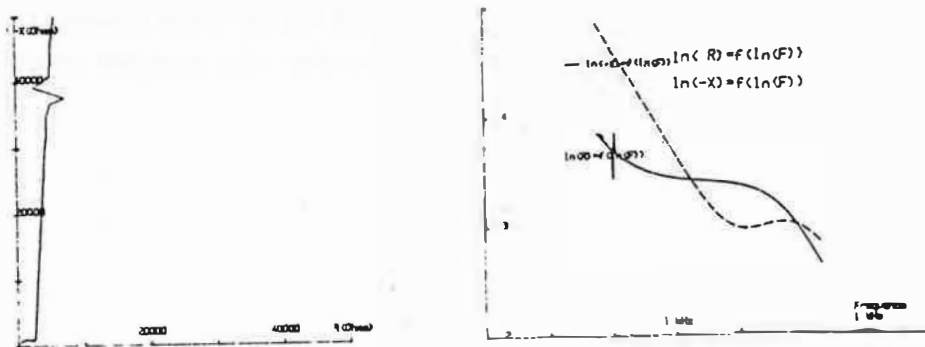


FIGURE IV-17

Décapage H_3PO_4 84 % ; H_2SO_4 0,3 % ; H_2O

Balayage limité à la région capacitive

Potentiel d'apparition du photocourant: V_{on} (V/ENH)		0,35	0,40		0,65	0,80
Dispersion en fréquence: n ($-X = \alpha f^n$)		-0,89		-0,95	-0,90	-0,96
[Li] selon Mott-Schottky (at Li %) Branche II à 1kHz		0,18		0,37	0,06	0,002
[Li] selon Mott-Schottky (at Li%) Branche I à 1kHz		0,38			0,22	0,008
Convergence des branches anodiques	X	oui	oui		non	
Densité de courant dans la zone capacitive ($\mu A/cm^2$)	5 à 50		0,5	0,25	0,3	0,15
Quantité de courant au pic I (nb. de couches atomiques)	X	15%	400%	X		X
Existence du pic II	X	oui	non	X	oui	X
Superposition d'une réaction anodique au pic I	X	non	oui	X	oui	X
Réversibilité du pic I	X	oui	non	X	oui	X
Methode de préparation de la surface						
Teneur en Lithium (at Li%) (d'après analyse chimique)	A1 A2	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
Référence de l'électrode	A1 A2	A3	A4	C1	A5	A6
	1	2	3	4	5	6
	Clivage	Décapage (H_3PO_4 84%; HNO_3 3%; H_2O).	Décapage H_2SO_4 N. Balayage voltampérométrique étendu ($-0,65 \rightarrow +1,5V/ENH$)	Décapage H_2SO_4 N Electrode maintenue dans la zone capacitive ($V < +0,7V/ENH$)	Décapage (H_3PO_4 84%; H_2SO_4 0,3% H_2O). Balayage voltampérométrique étendu ($-0,65 \rightarrow +1,4V/ENH$)	Décapage (H_3PO_4 84%; H_2SO_4 0,3% H_2O). Electrode maintenue dans la zone capacitive ($V < +0,7 V/ENH$)

Tableau IV-2: Influence de la préparation de surface;
Evolution des principales caractéristiques

IV-C) INFLUENCE DE L'ELECTROLYTE

IV-C-1) Influence de la nature de l'électrolyte

La nature de la solution électrolytique dans laquelle la mesure est effectuée joue un rôle non négligeable sur les résultats expérimentaux. Dans ce qui suit nous allons comparer les mesures dans HClO_4 N, H_2SO_4 N et H_3PO_4 N.

a) Comparaison HClO_4 N ; H_2SO_4 N

L'électrode A_5 a été préalablement décapée dans (H_3PO_4 84 % ; H_2SO_4 0,3 % ; H_2O). Sur cette électrode nous effectuons une série de mesures dans H_2SO_4 N, puis dans HClO_4 N, puis de nouveau dans H_2SO_4 N. La figure IV-18 ainsi que le tableau IV-3 permettent de cerner l'évolution des mesures.

Nous y vérifions en particulier que l'influence de l'électrolyte est réversible dans la mesure où le sens d'évolution des propriétés est inversé lorsque l'ordre des électrolytes est lui-même inversé. Ainsi, sur la fig. IV-18 nous voyons que la dispersion des mesures de capacité diminue lorsque l'on passe de H_2SO_4 N à HClO_4 N alors qu'elle augmente au passage de HClO_4 N à H_2SO_4 N. Cette observation nous permet de vérifier que le sens d'évolution est bien lié au changement d'électrolyte et non pas au vieillissement de l'électrode.

Revenons à l'observation de la dispersion de la capacité avec la fréquence (fig. IV-18). Celle-ci est plus faible en milieu perchlorique qu'en milieu sulfurique. Le resserrement s'effectue de la façon suivante. En dessous de 1 kHz les valeurs de C^{-2} sont augmentées. Au dessus de 5 kHz elles sont diminuées. Il existe une fréquence peu sensible à la nature de l'électrolyte, voisine de 2 kHz. La dispersion des points d'intersection des branches les plus anodiques de $C^{-2}(V)$ (branche A) a tendance elle aussi à être plus faible lors des mesures dans HClO_4 N. De même nous avons remarqué que les cinétiques de mise en équilibre du solide avec la solution (mesure du potentiel de repos) sont nettement plus rapides en milieu perchlorique. Les autres propriétés sont relativement peu modifiées.

b) Comparaison HClO_4 N ; H_3PO_4 N

Comme la précédente l'électrode A_6 a été préalablement décapée dans (H_3PO_4 84 % ; H_2SO_4 0,3 % ; H_2O). Sur cette électrode nous observons l'évolution lors du passage de HClO_4 N à H_3PO_4 N (fig. IV-19) puis du retour de H_3PO_4 N à HClO_4 N (fig. IV-20) et tableau IV-3. Les constatations sont essentiellement voisines de celles qui concernent la comparaison HClO_4 N ; H_2SO_4 N.

Les propriétés électrochimiques de l'interface sont sensibles à la nature de l'électrolyte. Ainsi la dispersion de l'impédance avec la fréquence est plus faible dans HClO_4 N que dans les autres milieux. La dispersion étant moindre, les courbes aux différentes fréquences semblent se concentrer autour d'une courbe sensiblement invariante au voisinage de 2 kHz.

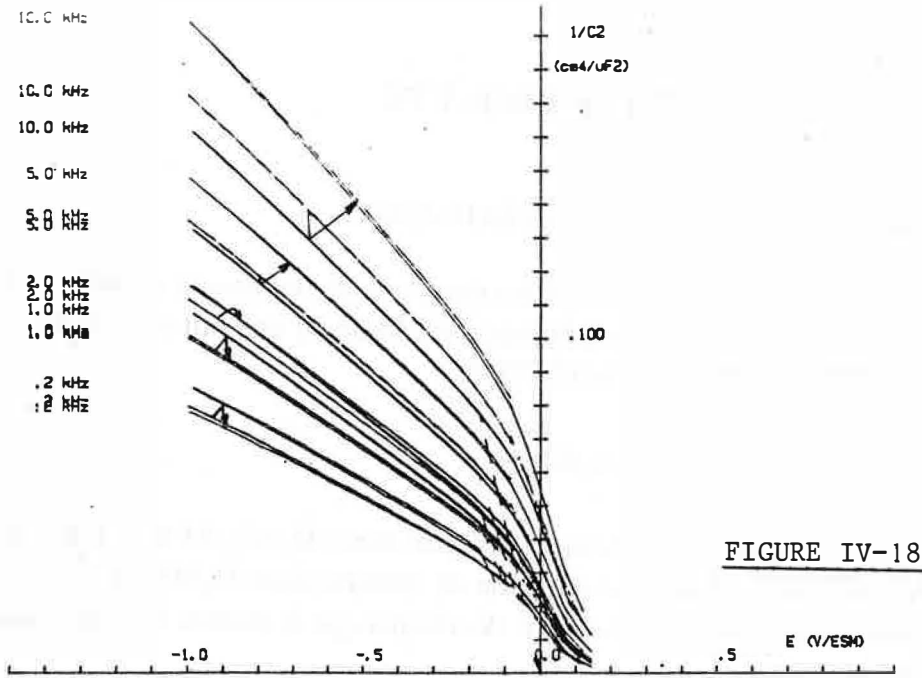


FIGURE IV-18

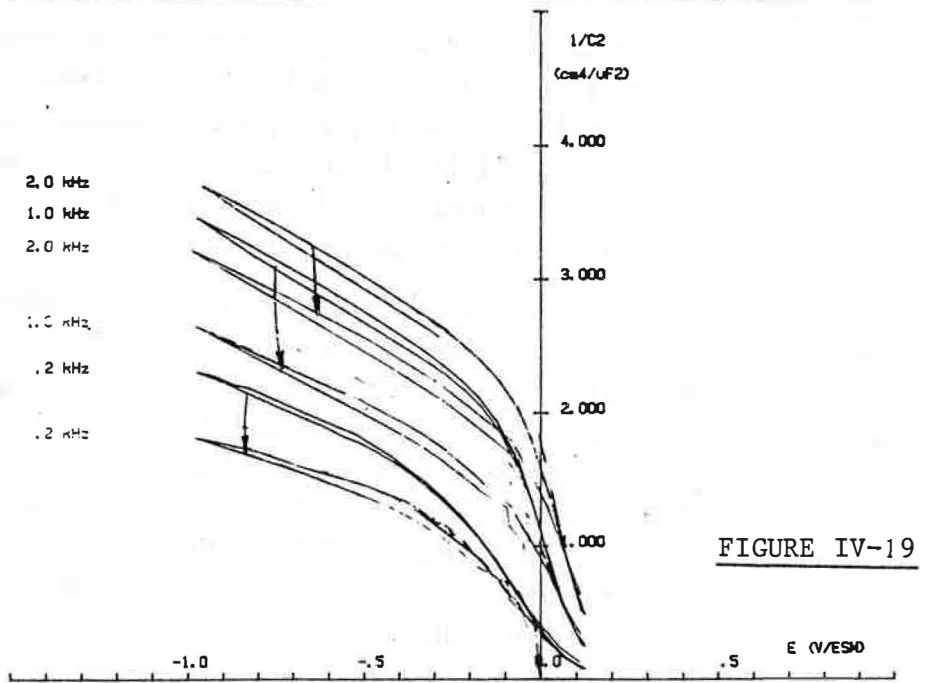


FIGURE IV-19

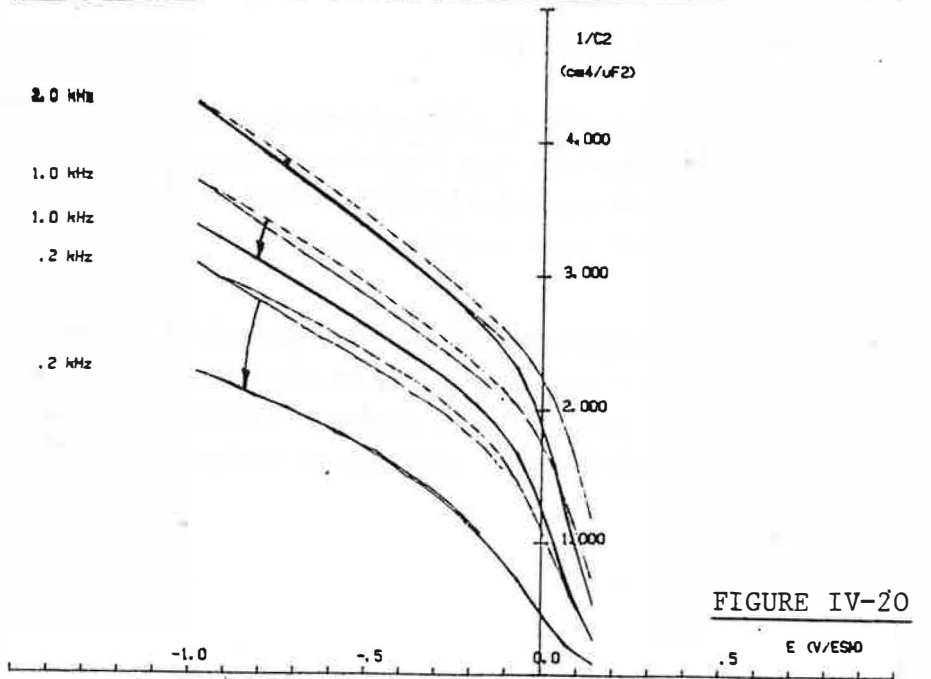


FIGURE IV-20

	Electrode	Milieu de mesure	Teneur en lithium (at Li%) d'après analyse chimique	Densité de courant à 0 V/ENH $\mu\text{A}/\text{cm}^2$	Dispersion en fréquence: n ($-X = \alpha f^n$)	Dispersion de VBP (mV entre 200 Hz et 5 kHz)	[Li] selon Mott-Schottky (at Li%) Branche A à 1 kHz	Li] selon Mott-Schottky (at Li%) Branche B à 1 kHz	Seuil d'apparition du photocourant: V (V/ENH)
1	A ₅	H ₂ SO ₄ N	0,1	< 0,05	- 0,92	40	0,12	0,31	0,57
2	A ₅	HClO ₄ N	0,1	< 0,05	- 0,92	20	0,12	0,28	0,60
3	A ₅	H ₂ SO ₄ N	0,1	< 0,10	- 0,91	30	0,12	0,30	0,60
4	A ₆	HClO ₄ N	0,1	≈ 0,10	- 0,94	80	0,003	0,012	0,80
5	A ₆	H ₃ PO ₄ N	0,1	≈ 0,25	- 0,89	80	0,003	0,014	0,75
6	A ₆	H ₃ PO ₄ N	0,1	0,10	-- 0,88	50	0,003	0,013	0,75
7	A ₆	HClO ₄ N	0,1	0,10	- 0,89	90	0,004	0,016	0,75

Tableau IV-3: Influence de la solution électrolytique

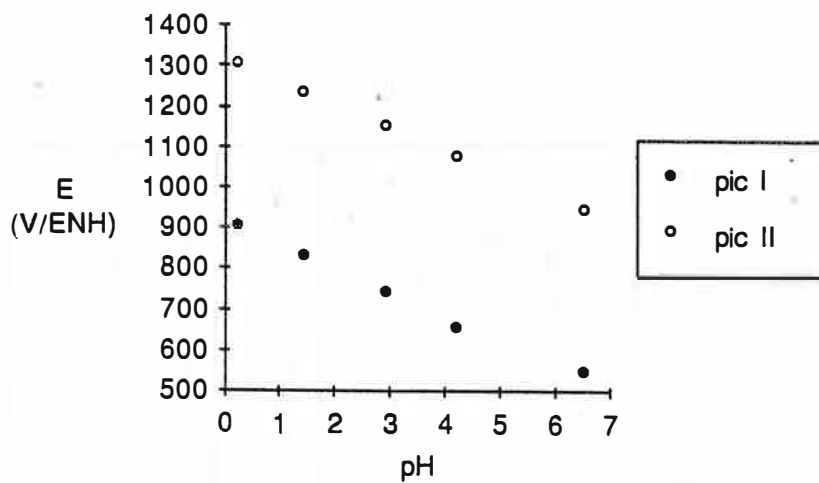


FIGURE IV-21

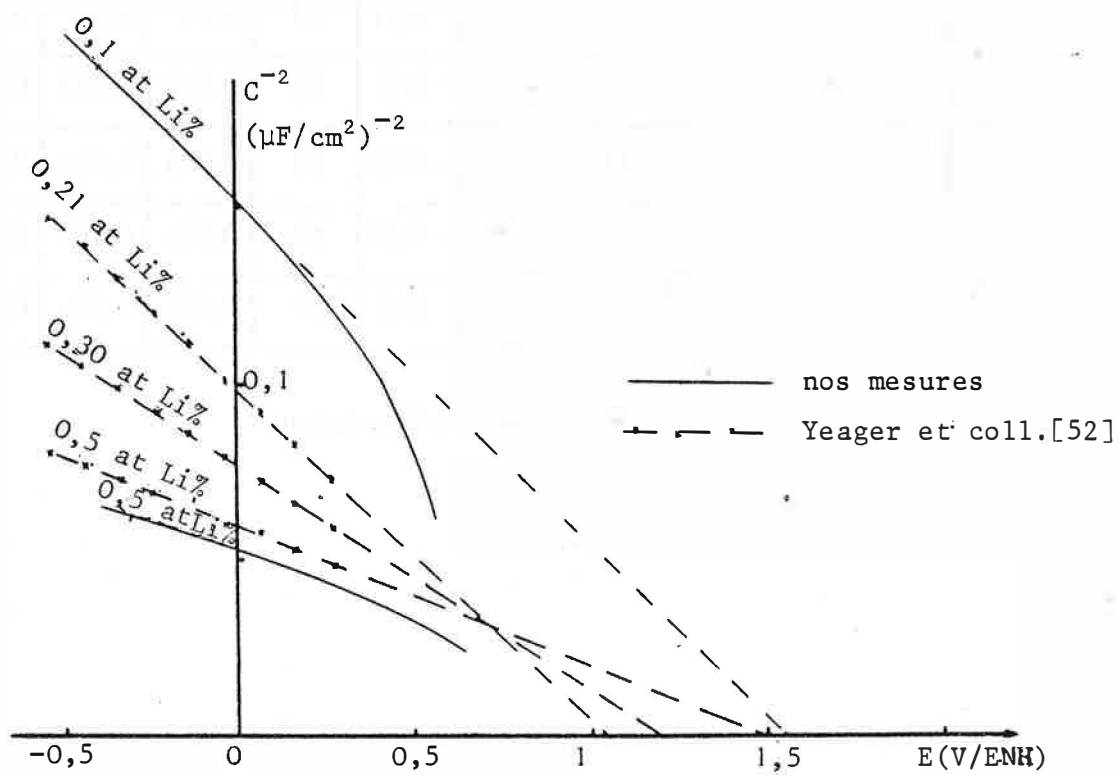


FIGURE IV-22

IV-C-2) Influence du pH

Nous avons vérifié en milieu perchlorique que le potentiel du maximum des pics I et II se déplace de 60 mV/pH au moins entre pH 0 et pH 6,5 (voir fig. IV-21). Cette observation est classique en ce qui concerne le pic I^[48,50]. Elle est plus nouvelle dans le cas du pic II. En effet dans les milieux sulfate ou chlorure habituellement utilisés ce pic est caché dès pH 3 par le dégagement de O₂ ou Cl₂^[50]. Un tel comportement s'explique par un équilibre de protonation dans la couche de Helmholtz^[42].

IV-D) INFLUENCE DE LA TENEUR EN LITHIUM

Les diagrammes de Mott Schottky (à 1 kHz) correspondant à diverses teneurs en lithium sont présentés sur la figure IV-22. Sur cette même figure sont reportés les résultats de Tench et Yeager^[52].

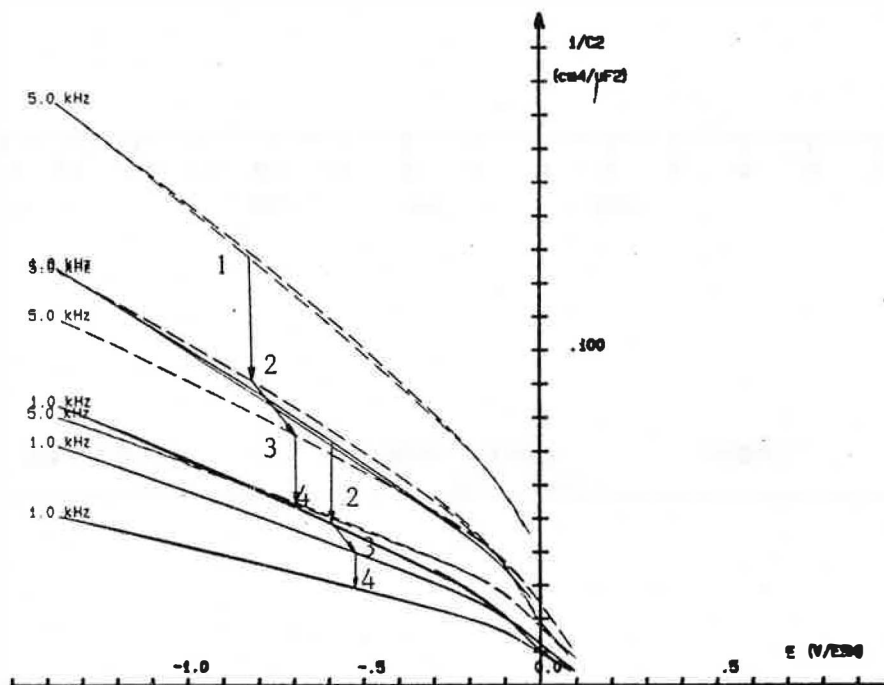
IV-E) VIEILLISSEMENT DES ELECTRODES

Sur toutes les électrodes nous avons constaté une évolution irréversible des caractéristiques de l'impédance d'interface de série de mesures en série de mesures. Cette évolution se manifeste systématiquement par une augmentation de la dispersion en fréquence et une accentuation des pics $i(V)$. Cette évolution a lieu quelle que soit l'opération effectuée sur l'électrode entre les deux séries de mesures : séjour à l'air, séjour dans une solution électrolytique différente (fig. IV-18, IV-19 et IV-20), balayage voltampérométrique ou polarisation potentiostatique.

A vrai dire il semble que le fait de soumettre l'électrode à un cycle de mesure suffise à modifier son état. Souvent, en effet, nous observons soit une hystérésis, soit même une évolution irréversible de l'électrode, en particulier lors de la mesure $C^{-2}(V)$ (voir en particulier les figures IV-10, IV-16, IV-19 et IV-20). Cette évolution, en cours de mesure ou entre deux séries de mesure, se traduit presque toujours par une augmentation de la capacité d'interface et une diminution de la pente de $C^{-2}(V)$ aussi bien dans la branche la plus anodique que dans la branche la plus cathodique (fig. IV-23).

IV-F) SONDE IONIQUE (SIMS)

Pour obtenir des indications à propos de l'homogénéité de la répartition du lithium dans nos cristaux et déceler d'éventuelles différences de nature de la surface en fonction du décapage préalable de nos cristaux nous avons réalisé quelques spectres SIMS au Laboratoire de Physique de la Matière de l'INSA de Lyon. Le principe de l'analyse est le suivant^[72]. Un faisceau focalisé d'ions argon positifs (intensité 3 nA) est accéléré entre une anode portée à + 12,5 kV et l'échantillon porté à + 4,5 kV. L'objet de ce faisceau primaire est d'éroder l'échantillon. Le balayage réalisé par ce faisceau permet de former un cratère (\varnothing : 250 μ m). La matière pulvérisée comprend un ensemble d'atomes neutres, d'ions positifs et d'ions négatifs. Les ions secondaires issus d'un cercle de 62 μ au centre du cratère sont séparés et comptés par spectrométrie de masse au fur et à mesure du creusement du cratère. On obtient ainsi un profil de chaque espèce avec une résolution en profondeur de quelques angströms. La vitesse de creusement de NiO dans les conditions utilisées est voisine de 20 Å/min^[72].



- 1 : comportement initial
- 2 : après 1h de balayage $i(V)$ ($V < + 0,75 \text{ V/ENH}$)
- 3 : après 2h de balayage $i(V)$ ($V < + 1,65 \text{ V/ENH}$)
- 4 : après 2h de maintien à $V = + 1,7 \text{ V/ENH}$

FIGURE IV-23 - Influence du vieillissement

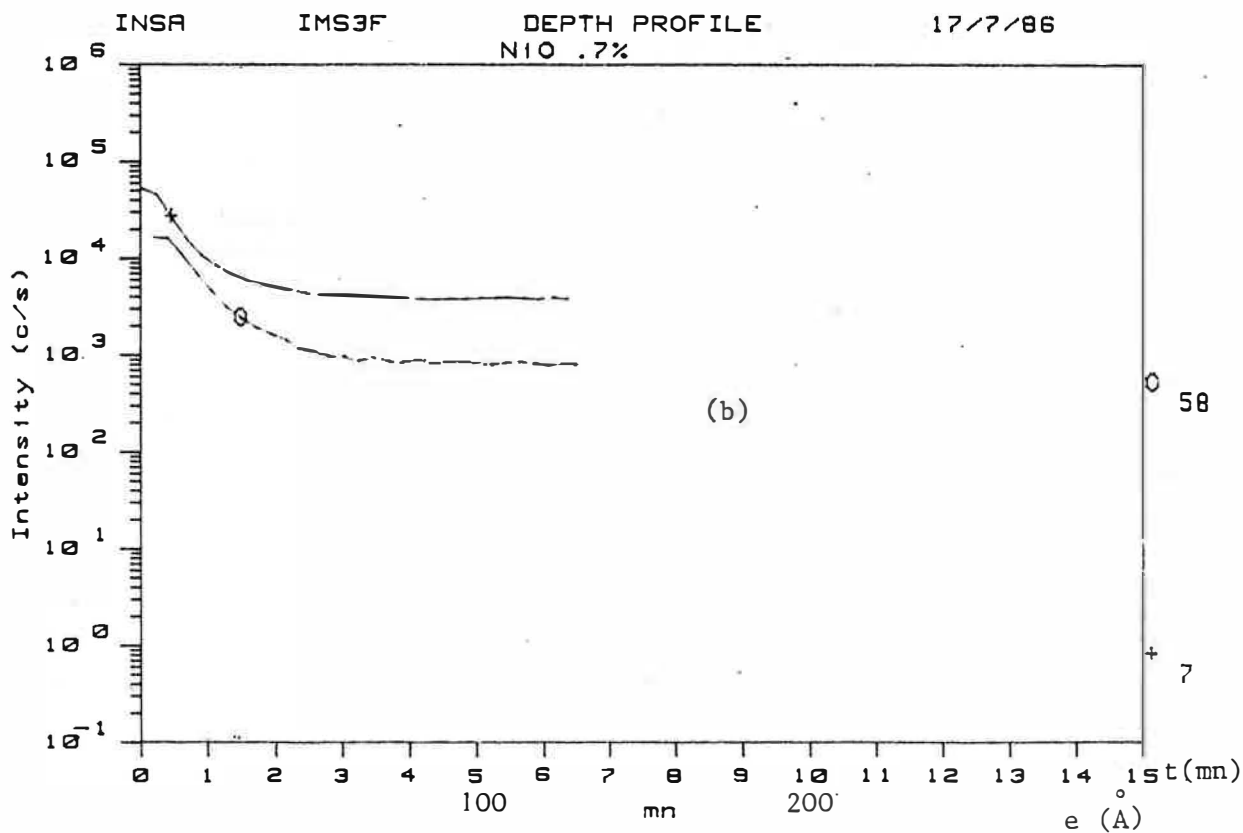
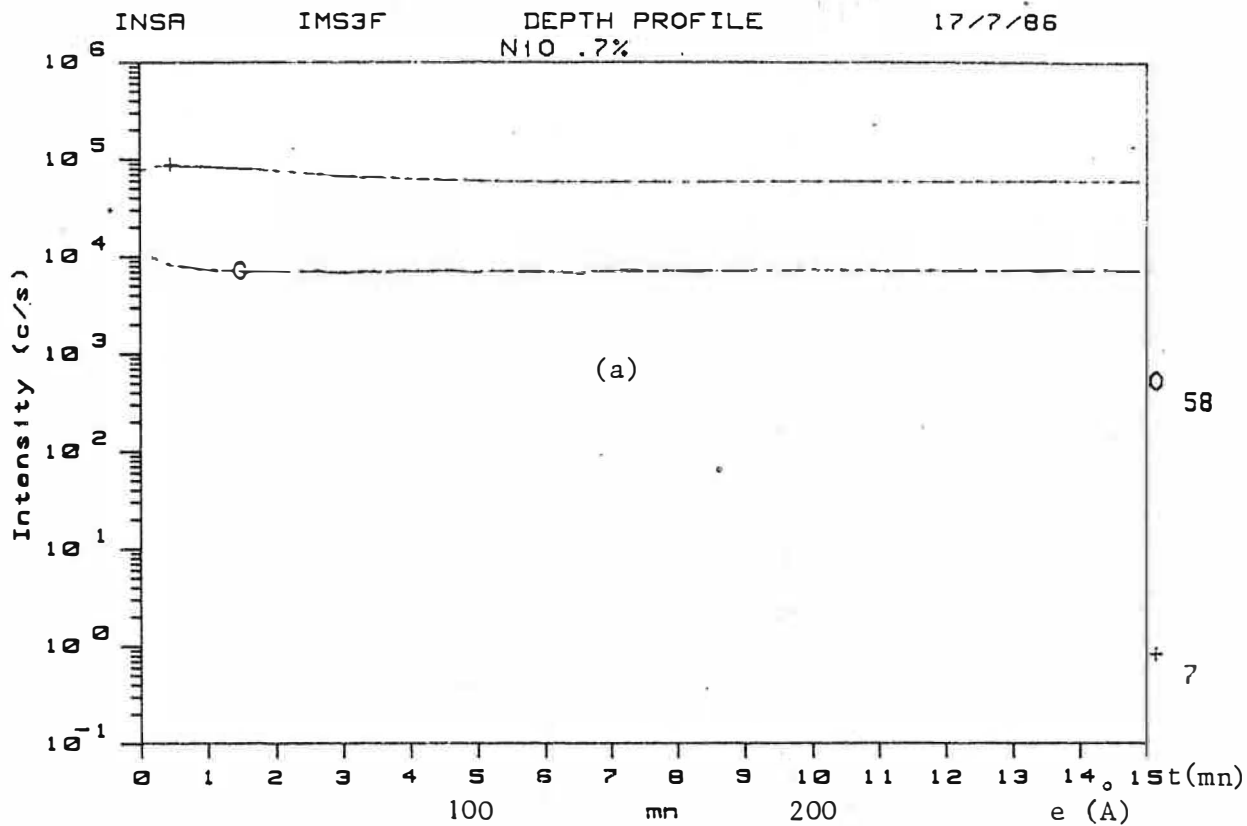


FIGURE IV-24 - Analyse à la sonde ionique ; profils de lithium et de nickel

Ces mesures nous ont permis d'observer une *répartition très homogène du lithium* dans nos échantillons. Par contre il ne nous a pas été possible de mettre en évidence des modifications des spectres en fonction de la nature du décapage préalable. Seules les électrodes simplement clivées présentent un profil distinct (fig. IV-24). *La nature du décapage n'amène pas de modification de la surface décelable par SIMS.*

Toutefois la forme des spectres, essentiellement dans leur partie initiale; a attiré notre attention sur un autre phénomène. En première analyse la surface des cristaux semble dix fois plus riche en lithium et en nickel que le volume (fig. IV-24) ! Les teneurs apparentes dans ces deux éléments augmentent dans les mêmes proportions en approchant de la surface. Une telle concentration en nickel étant inenvisageable nous proposons d'attribuer ce phénomène à l'existence d'une *zone superficielle perturbée lors du décapage* et qui s'érode plus facilement, plus rapidement sous l'action du faisceau primaire que le volume du cristal. Une évaluation de la quantité de nickel mise en jeu nous permet d'estimer l'épaisseur de cette couche à *quelques centaine d'angströms (200 à 400 Å)*. Cette hypothèse est à rapprocher des observations de Nogami ^[33-a]. Cet auteur constate par XPS (X-ray Photoelectron Spectroscopy) que la composition atomique à la surface de TiO₂ est modifiée par rapport à la composition dans le volume.

Remarque : il existe un temps de mise en équilibre entre le faisceau et le matériau (≈ 1 min). Ici toutefois le phénomène est observé sur une durée plus longue (≈ 5 min). Il doit donc bien être attribué à une propriété du matériau et pas à l'appareillage.

80

Nous allons maintenant discuter en détail ces résultats expérimentaux en nous appuyant sur le modèle développé précédemment.

CHAPITRE V

DISCUSSION DES RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX

L'INTERFACE $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-x}\text{O}$ / SOLUTION

Comme nous l'avons déjà signalé la densité de lithium généralement introduite dans $\text{NiO}(\text{Li})$ pour assurer sa conductivité est particulièrement élevée : de $5 \cdot 10^{19}$ à $4 \cdot 10^{20}/\text{cm}^3$ dans nos échantillons. Cette densité est comparable à la densité équivalente d'états dans la bande de valence ($N_v \approx 4 \cdot 10^{20}/\text{cm}^3$) et conduit à une épaisseur de la zone de charge d'espace de quelques couches atomiques. Il s'agit donc d'un matériau tout à fait approprié pour mettre en oeuvre l'outil d'analyse que nous avons développé au chapitre II et vérifier à la fois sa validité et sa raison d'être.

Au vu de l'épaisseur extrêmement réduite de la zone de charge d'espace, les charges devraient en toute rigueur être considérées comme des quantités discrètes, et non plus décrites par une densité continue. En conséquence, chaque accepteur est à l'origine d'un pic de potentiel, et la déformation des bandes en surface ne peut plus être représentée par une courbure monotone. De même on peut se demander si le formalisme habituellement appliqué aux états de surface (extension spatiale nulle) a encore une signification lorsque la zone de charge d'espace n'est guère plus étendue.

Les théories macroscopiques fondées sur l'équation de Poisson ne sont donc plus strictement applicables. Cependant il arrive fréquemment qu'une théorie puisse être utilisée même dans des conditions pour lesquelles elle n'a pas été expressément prévue moyennant des adaptations relativement légères. Ainsi, en ce qui concerne l'effet tunnel, l'erreur introduite pour une épaisseur limitée à quatre couches atomiques n'est que d'environ 10 % ^[85]. Pensons aussi à la description des semiconducteurs amorphes par les schémas de bandes.

Dans notre cas cette adaptation pourrait consister dans l'introduction d'une dispersion, dans la prise en compte de fluctuations. Il nous semble donc légitime de tenter d'utiliser les descriptions macroscopiques pour analyser notre interface. Encore faut-il vérifier la cohérence, la validité des conclusions qu'elles permettent d'obtenir.

Nous commenterons d'abord les modifications chimiques et les états de surface que peut induire le décapage du matériau (chap. V-A). Nous entamerons ensuite l'analyse énergétique de

l'interface à partir de son impédance différentielle. Nous examinerons la région des potentiels les plus anodiques en premier lieu, celle qui commence au coude des courbes $C^{-2}(V)$ et continue par les pics $i(V)$ (région A : $V > +0,4$ V/ENH). Cela nous permettra de choisir entre les deux hypothèses proposées dans la littérature : le comportement de l'interface dans cette région est-il dû à un niveau peu profond ou à des états de surface (chap. V-B) ? Les limites de cette analyse nous amèneront à introduire et à préciser l'influence de l'équilibre d'hydratation et finalement à le rendre responsable du comportement de notre matériau dans la région A (chap. V-C). Nous pourrons alors passer à l'interprétation de la région la plus cathodique (région B : $V < +0,4$ V/ENH) pour déterminer la nature et la profondeur du niveau qui y gouverne la capacité d'interface. Cela nous amènera à revenir sur la structure énergétique volumique de NiO(Li) (chap. V-D). Nous disposerons alors d'éléments suffisants pour réaliser une description synthétique originale de l'interface. (chap. V-E).

V-A) INFLUENCE DU DECAPAGE

Le clivage s'est avéré insuffisant pour préparer la surface. Cela nous a amenés à compléter la préparation par un décapage chimique (chap. IV-B). Mais cette opération a des effets secondaires dans le sens où elle induit des modifications de la chimie et de la structure de la surface.

V-A-1) Influence de la nature du décapage

Le pouvoir plus ou moins complexant, la nature des réactions susceptibles de se produire avec NiO(Li) font que la surface obtenue dépend de la nature du milieu de décapage utilisé.

a) Une couche de surface : le cas (H_3PO_4 84 % ; H_2SO_4 0,3 % ; H_2O)

Au cours de la présentation des résultats expérimentaux il est apparu que les électrodes décapées dans (H_3PO_4 84 % ; H_2SO_4 0,3 % ; H_2O) présentent un comportement très particulier : capacité faible et courbes $C^{-2}(V)$ à plusieurs fréquences parallèles entre elles. (chap. IV-B-5 et tableau IV-2).

Gomes et coll ^[73] ont discuté le cas où la dispersion de $C^{-2}(V)$ avec la fréquence se traduit par un faisceau de droites parallèles. Ils ont attribué ce phénomène à la présence d'une couche fine étrangère au matériau et qui se traduit par une capacité C^* indépendante du potentiel en série avec la capacité de charge d'espace (fig. V-1). Cette interprétation est la plus vraisemblable pour expliquer le comportement de nos électrodes décapées en milieu (H_3PO_4 84 % ; H_2SO_4 0,3 % ; H_2O).

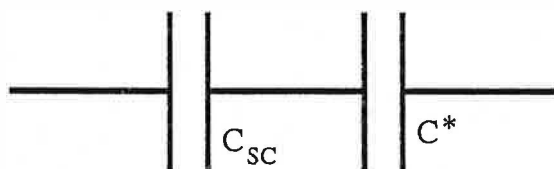


Fig. V-1: Capacité due à une couche de surface

L'existence de cette mince couche isolante explique à la fois :

- la faible densité de courant au cours des balayages $i(V)$
- la translation des courbes $C^{-2}(V)$ lorsque la fréquence de mesure varie
- la faible valeur de la capacité mesurée. La capacité de charge d'espace C_{sc} n'est pas nécessairement plus faible que d'habitude, mais elle se trouve en série avec une capacité C^* nettement plus petite (environ 500 nF/cm²)
- la moindre qualité du contact électrique avec un métal (chap. IV-A-2-a).

La présence de cette couche mince est corroborée par nos observations concernant l'aspect des surfaces ainsi décapées (chap. IV-B-5). L'aspect irisé, en particulier, peut s'expliquer par un phénomène d'interférences lumineuses entre les rayonnements réfléchis à la surface de la couche en question et ceux qui sont réfléchis à la surface de l'oxyde proprement dit.

L'origine de cette couche peut être recherchée dans la faible solubilité de l'orthophosphate de nickel $Ni_2(PO_4)_2$ ($Ks_o = 10^{-30,3}$ (mole/litre)⁵) [74]. Intuitivement cela indique une forte tendance de l'ion phosphate à se fixer sur l'ion nickel, d'où une forte adsorption.

Il est remarquable de constater que cette couche de surface ne modifie pas fondamentalement le comportement voltampérométrique de l'interface. Les pics $i(V)$ se produisent toujours au même potentiel, ils sont toujours aussi réversibles. Le potentiel d'apparition du photocourant est le plus élevé que nous ayons obtenu.

Ces éléments nous conduisent à penser que les propriétés de l'interface sont dominées par la présence du réseau d'ions nickel, et relativement indépendantes de leur environnement (O^{2-} ou PO_4^{3-}). Cela est à rapprocher des considérations de Yeager et coll. pour qui l'intérêt de l'étude $NiO(Li)$ réside dans le faible recouvrement des orbitales Ni^{2+} , et l'analogie avec le comportement des ions nickel en solution [18,49].

Remarque : les mesures $C(V)$ mettent en évidence de façon frappante une originalité de la surface décapée dans (H_3PO_4 84 % ; H_2SO_4 0,3 % ; H_2O) alors que l'analyse SIMS que nous avons pratiquée (ions positifs) ne permet pas de les distinguer. Cela confirme que les mesures électrochimiques constituent un moyen d'étude de la proche surface très puissant et très sensible.

b) Réversibilité du comportement $i(V)$; le cas H_2SO_4 N

Les électrodes décapées dans H_2SO_4 N se distinguent par une forte densité de courant lors des balayages $i(V)$, une nette irréversibilité du pic I, ainsi que par une quantité d'électricité échangée au cours de la transformation associée à ce pic équivalente à plusieurs couches atomiques. (chap. IV-B-4 et tableau IV-2).

Nous attribuons ce comportement au fait que les électrodes ainsi décapées présentent une réactivité qui concerne plusieurs couches atomiques. L'irréversibilité du pic I s'explique alors par la diffusion (la migration) des espèces actives. Au contraire, après les décapages (H_3PO_4 84 % ; H_2SO_4 0,3 % ; H_2O) ou (H_3PO_4 43% ; HNO_3 3 % ; H_2O) la réaction associée au pic I reste confinée à la première monocouche. Il n'est pas impossible que ce comportement soit lié à la possibilité qu'ont les ions sulfate de se loger dans la sphère de coordination interne des ions nickel [18].

V-A-2) Existence d'états d'interface

La relative violence de la procédure de décapage utilisée (mélange d'acides à ébullition pendant plusieurs dizaines de minutes) et la faiblesse de l'épaisseur de la zone de charge d'espace nous conduisent à attendre une influence importante des états de surface sur le comportement de l'impédance différentielle. Cela signifie qu'il faut être très prudent pour tenter de préciser les caractéristiques du volume du solide à partir de ces mesures. Par contre nous pouvons espérer que les mesures d'impédance nous permettent d'obtenir des renseignements sur la région d'interface.

Les résultats de SIMS montrent qu'après décapage chimique il existe une zone superficielle du cristal qui n'est pas strictement identique à NiO(Li) dans le volume (chap. IV-F). La zone observée par les méthodes d'impédance est moins profonde (20 à 50 Å) que la zone perturbée par le décapage (fig. V-2) (200 à 400 Å).

Il existe donc des états localisés (probablement liés en grande partie à H^+ et OH^-) répartis sur une profondeur supérieure à l'épaisseur de la zone de charge d'espace.

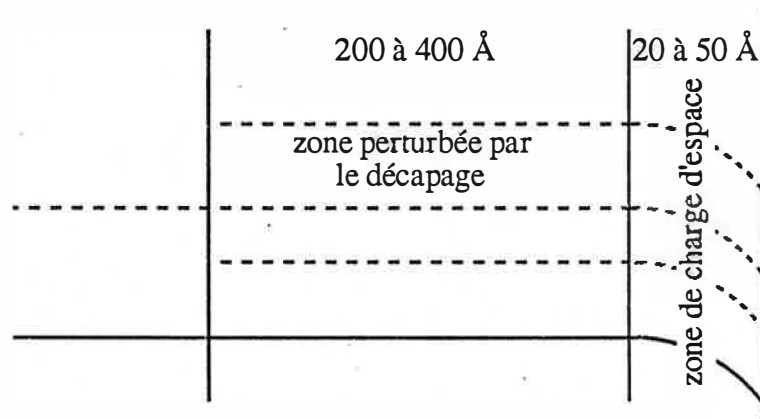


Fig. V-2: Profondeurs respectives de la zone de charge d'espace et de la zone perturbée par le décapage

La situation est analogue avec la plupart des oxydes, et en particulier Fe_2O_3 et TiO_2 . Ainsi Nogami ^[33-a] observe sur TiO_2 une couche de surface "abîmée". Des spectres de XPS (X-ray Photoelectron Spectroscopy) lui indiquent que la composition atomique de surface diffère de celle du volume. Il en déduit qu'il peut exister des états "d'interface" assez profondément dans le semiconducteur (800 Å).

Du fait de l'extension spatiale de ces états par rapport à la zone de charge d'espace nous les traiterons comme des états de volume du point de vue des mesures d'impédance.

V-B) LA REGION A : $V > + 0,4$ V/ENH

C'est par l'étude de cette région que nous allons commencer l'analyse énergétique de l'interface. Nous le ferons à partir des résultats expérimentaux obtenus sur les électrodes

décapées dans (H_3PO_4 43% ; HNO_3 3 % ; H_2O). Une certaine unanimité se dégage de la littérature en ce qui concerne l'interprétation des courbes voltampérométriques ($i(V)$) : l'existence d'une zone capacitive atteste la possibilité de créer une situation de désertion à la surface du solide, les pics $i(V)$ traduisent une transformation superficielle $\text{Ni}^{2+} \rightleftharpoons \text{Ni}^{3+}$. Nous allons donc focaliser notre discussion sur l'analyse des mesures d'impédance, car leur interprétation est plus controversée.

L'impédance de l'interface NiO(Li) solution présente deux traits caractéristiques : sa *dispersion avec la fréquence* et l'existence d'un *coude dans le diagramme de Mott Schottky* $C^{-2}(V)$. Nous allons nous intéresser essentiellement à l'analyse de l'origine de ce coude, ou plus exactement de chacune des régions qu'il sépare.

Deux explications ont été proposées dans la littérature (chap. I-B et I-C), toutes les deux ont été reprises à propos de l'interface NiO(Li)/solution. Dans un cas comme dans l'autre on suppose que le niveau énergétique associé au lithium est totalement ionisé. Il explique l'une des branches du coude, dans laquelle les conditions de Mott Schottky sont vérifiées.

Yeager et coll. [18,52] considèrent que c'est aux fortes courbures que ces conditions sont vérifiées (potentiels les plus cathodiques ; région B : $V < + 0,4 \text{ V/ENH}$) et que le coude de la courbe $C^{-2}(V)$ est dû à l'influence d'états de surface qui se manifestent aux faibles courbures (fig. V-3-a). Ces états de surface sont liés à la formation de Ni^{3+} superficiels, qui sont aussi à l'origine des pics $i(V)$.

Au contraire Rouse et Weininger [47], puis Goodenough et coll. [54] considèrent que c'est aux faibles courbures que se manifeste le niveau énergétique associé au lithium ($+ 0,5 < V < + 0,7 \text{ V/ENH}$). Goodenough et coll. expliquent le coude aux plus fortes courbures (région B : $V < + 0,4 \text{ V/ENH}$) par l'influence d'un niveau profond associé aux lacunes de nickel (fig. V-3-b).

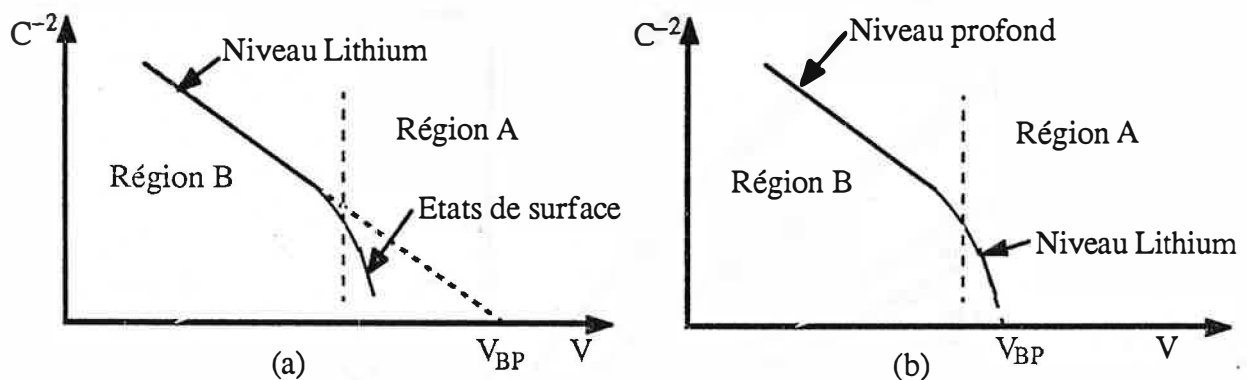


Fig. V-3: Origine du coude de la courbe $C^{-2}(V)$

La compréhension ultérieure de l'interface dépend en grande partie de cette alternative et notre premier objectif sera de déterminer quelle est l'hypothèse la plus justifiée.

Pour cela nous allons nous intéresser d'abord à la région la plus anodique. C'est par le coude de la courbe $C^{-2}(V)$ que nous définissons la frontière entre la région anodique (région A : $V > + 0,4 \text{ V/ENH}$) et la région cathodique (région B : $V < + 0,4 \text{ V/ENH}$) (voir Fig. V-3). C'est dans la région A que se situent les pics $i(V)$.

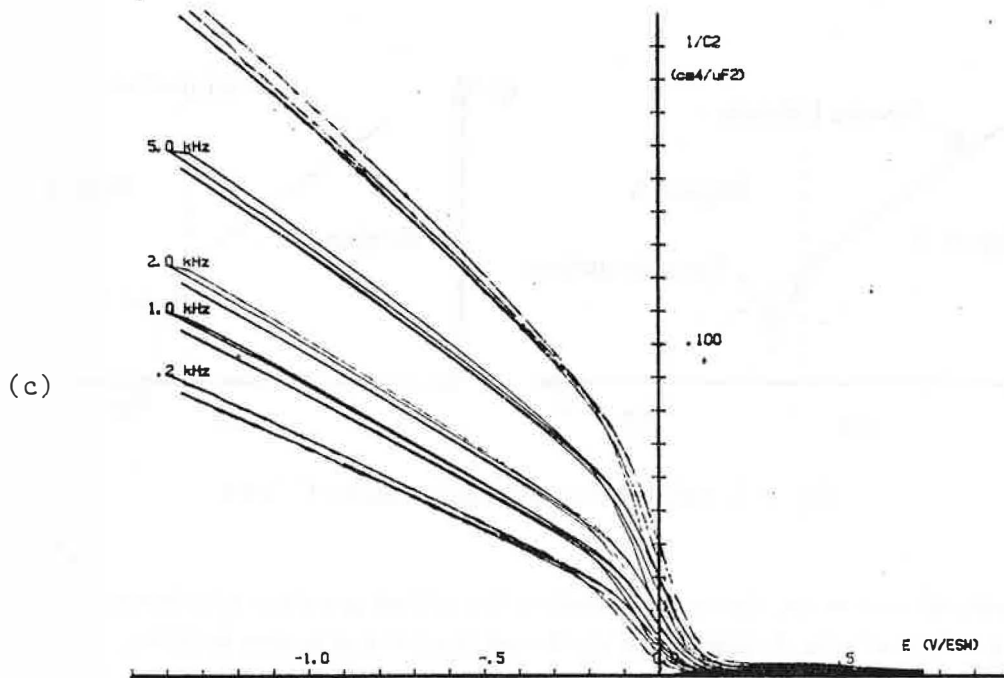
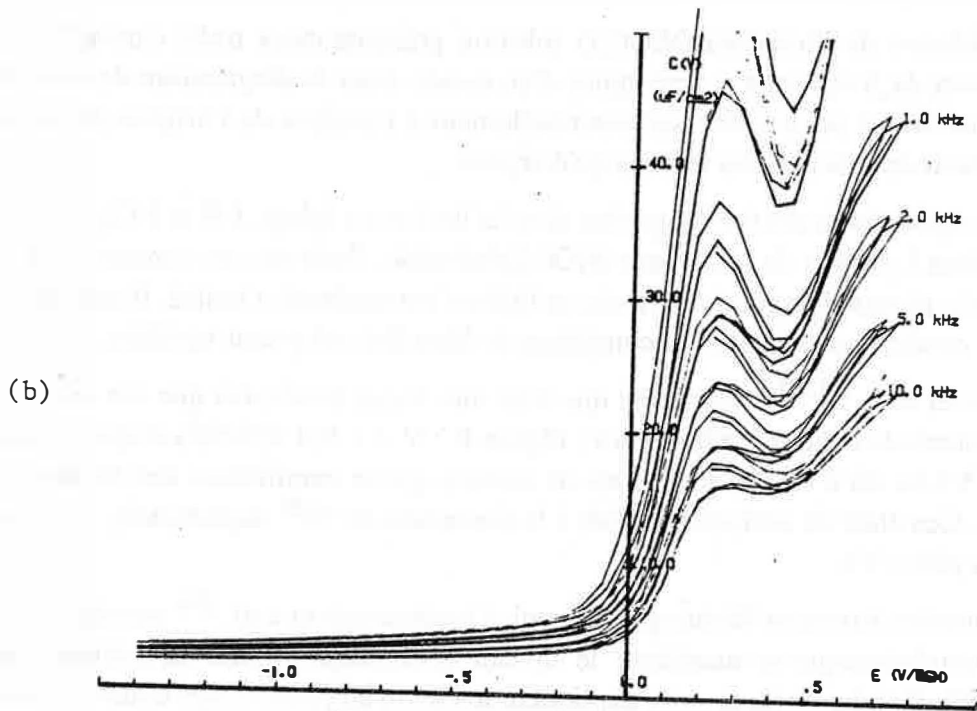
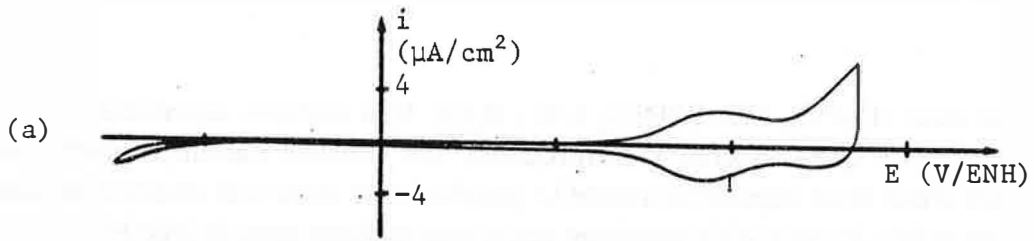


FIGURE V-4 - Courbes $i(V)$: a ; $C(V)$: b et $C^{-2}(V)$: c
obtenues sur une même électrode

L'examen des états de surface associés au pic I des courbes $i(V)$ et l'évaluation de la capacité qu'ils introduisent nous permettront de dégager des arguments très puissants en faveur de l'hypothèse de Yeager et coll. (chap. V-B-1). Nous verrons ensuite que les arguments qui militent en faveur d'une explication par un niveau peu profond peuvent aussi s'expliquer par les états de surface (chap. V-B-2). Nous évoquerons finalement certaines insuffisances de l'explication par les états de surface (chap. V-B-3).

Mettons en correspondance les courbes $i(V)$, $C(V)$ et $C^{-2}(V)$ obtenues sur une même électrode dans une même série de mesures (fig. V-4-a-b-c). Nous constatons que $C(V)$ présente un pic au même potentiel que le pic $i(V)$. Des mesures analogues effectuées à des potentiels plus anodiques montrent qu'il existe la même correspondance pour le pic II ^[52,54]. Il ne peut s'agir d'une coïncidence fortuite. *Nous attribuons donc la même origine aux pics $C(V)$ qu'aux pics $i(V)$: changement de l'état de valence des ions nickel superficiels* (chap. III-C).

Un argument essentiel en faveur de l'explication du *coude* $C^{-2}(V)$ par des états de surface découle alors du simple bon sens. Si nous comparons les courbes $C(V)$ et $C^{-2}(V)$ (fig. V-4-b et c) nous constatons que le coude de $C^{-2}(V)$ correspond à l'amorce du pic de la courbe $C(V)$. Le comportement de la capacité de l'interface aux potentiels plus anodiques, et donc dans ce que nous avons appelé la région A, *ce comportement doit logiquement être attribué aux états de surface responsables des pics $i(V)$ et $C(V)$.*

Cette déduction est corroborée par la corrélation entre l'évolution des courbes $i(V)$ et $C(V)$ au cours du vieillissement des électrodes (chap. IV-E) ainsi que par le léger déplacement anodique du coude $C^{-2}(V)$ aux fréquences élevées : les états de surface lents ne répondent plus, il faut s'approcher plus près du pic I pour que l'influence des états de surface encore actifs se manifeste ^[75].

Nous venons d'attribuer la même origine au coude des courbes $C^{-2}(V)$ qu'aux pics des courbes $i(V)$ et $C(V)$. Examinons cependant les éléments qui ont conduit Rouse et Weininger ainsi que Goodenough et coll. à expliquer la région la plus anodique des courbes $C^{-2}(V)$ par un niveau peu profond lié au lithium.

V-B-2) L'hypothèse d'un niveau totalement ionisé

La raison essentielle qui a conduit Rouse et Weininger ^[47] ainsi que Goodenough et coll. ^[54] à soutenir cette hypothèse est que dans cette région, les courbes $C^{-2}(V)$ ont un comportement compatible avec celui d'un niveau totalement ionisé : linéarité de $C^{-2}(V)$, point d'intersection avec l'axe des potentiels indépendant de la fréquence et voisin du potentiel d'apparition du photocourant. Toutefois cette argumentation est relativement faible dans la mesure où la plage de linéarité est limitée à une étendue de 100 à 200 mV et ne commence qu'à 100 mV environ du potentiel de bandes plates supposé. De plus, nous allons voir que les états de surface discutés précédemment suffisent à expliquer qualitativement ce comportement.

Considérons pour cela la figure V-5. Dans la région cathodique les capacités mesurées s'élèvent à quelques microfarads par centimètre carré, alors qu'au niveau du pic I à cause des états de surface qui lui sont associés elles atteignent une valeur dix fois plus importante. Dans la représentation $C^{-2}(V)$ le rapport est proche de 100 si bien que la valeur de $C^{-2}(V)$ semble pratiquement s'annuler.

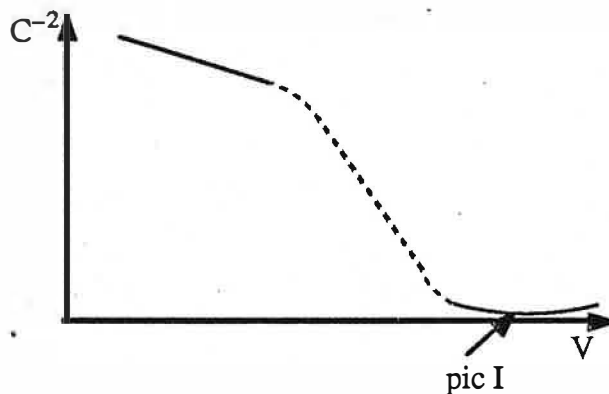


Fig. V-5

Entre ces deux régions il existe nécessairement une région de transition dans laquelle la courbe $C^{-2}(V)$ décroît rapidement et présente un point d'inflexion. Il en résulte obligatoirement un coude suivi d'une région quasiment linéaire. La valeur de $C^{-2}(V)$ au voisinage du pic I étant pratiquement nulle, les parties de courbe voisines du point d'inflexion convergent systématiquement vers un potentiel légèrement plus cathodique que celui du pic I et ce, quelle que soit la fréquence de mesure. De plus lorsque le niveau de Fermi approche du pic I, les états de surface qui lui sont associés peuvent jouer totalement leur rôle de centres de recombinaison et annihiler tout photocourant.

Il apparaît donc clairement que l'influence des états de surface associés au pic I des courbes $i(V)$ permet d'expliquer l'essentiel des propriétés des courbes $C^{-2}(V)$ dans la région A ($V < 0,4 V/ENH$) même celles qui ont conduit à faire l'hypothèse d'un niveau totalement ionisé.

Toutefois ces éléments n'interdisent pas qu'il puisse exister *aussi* un niveau peu profond dans la même région. Il faut toutefois remarquer qu'aucun des auteurs qui ont attribué cette portion des courbes à un niveau lié au lithium n'a réussi à établir de corrélation nette avec la teneur en lithium déduite de l'analyse chimique. (Pour une même teneur (0,48 at Li %) Rouse et Weininger observent des pentes qui varient de 1 à 2,5, et qui dépendent aussi du pH).

Même s'il existe un niveau peu profond actif dans la région A ($V > + 0,4 V/ENH$) ce sont les états de surface associés au pic I des courbes $i(V)$ qui y gouvernent le comportement électrochimique et il n'est pas possible, à partir des mesures dans cette région, d'obtenir de renseignements sur l'éventuelle population de ce niveau ou la position du potentiel de bandes plates.

Nous allons voir maintenant que cette explication, même si elle apparaît comme la plus satisfaisante, laisse encore deux points inexpliqués.

V-B-3) Limites de l'explication par les états de surface

Les états de surface responsables des pics $i(V)$ et $C(V)$ expliquent en grande partie le comportement de l'impédance d'interface. Il existe toutefois deux éléments de ce comportement qui semblent s'opposer à une explication de cette nature : l'absence d'ancrage du niveau de Fermi et les valeurs extrêmement élevées atteintes par la capacité de l'interface.

a) Ampleur de la capacité de l'interface

L'ampleur de la capacité de l'interface est très importante même dans la région cathodique où la désertion est la plus marquée (plusieurs microfarads/cm²). De telles valeurs sont prévisibles, eu égard à la densité d'impuretés ionisables présentes dans nos échantillons. Par contre l'ampleur atteinte dans la région A ($V > 0,4$ V/ENH), et spécialement au voisinage des pics $i(V)$, est plus surprenante.

Cette ampleur augmente très fortement lorsque la fréquence diminue. Elle atteint environ 50 $\mu\text{F}/\text{cm}^2$ à 200 Hz (fig. V-4-b). Cette valeur est compatible avec les données de la littérature [47,52,54]. Nous pouvons aussi estimer la capacité de l'interface aux très basses fréquences à partir de la courbe $i(V)$: l'électrode étant presque parfaitement bloquante nous pouvons considérer que le courant sert à charger cette capacité :

$$i = \frac{dQ}{dt} = \frac{dQ}{dV} \frac{dV}{dt} = C \frac{dV}{dt}$$

Avec $i = 3 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ au pic I et $dV/dt = 10^{-2}$ V/s (fig. V-4-a) nous obtenons $C \approx 300 \mu\text{F}/\text{cm}^2$! Au niveau du pic II la capacité d'interface est encore plus élevée (350 $\mu\text{F}/\text{cm}^2$ à 5 Hz [54]).

Il s'agit de valeurs largement plus importantes que celle de la capacité de Helmholtz sur les semiconducteurs (7 à 10 $\mu\text{F}/\text{cm}^2$). Or il est toujours considéré que cette dernière capacité se trouve en série avec l'impédance due à la charge d'espace et aux états de surface (fig. I-4). La capacité mesurée devrait donc toujours être plus petite que la capacité de Helmholtz.

Une telle anomalie pourrait éventuellement se comprendre dans le cas où l'électrode autoriserait un transfert de charges. Or le courant observé à polarisation constante est pratiquement nul [50]. L'électrode est donc bloquante et son circuit équivalent essentiellement capacitif.

L'ampleur atteinte par la capacité ne s'explique pas par la présence d'états de surface, ni d'ailleurs par l'hypothèse alternative de l'existence d'un niveau profond.

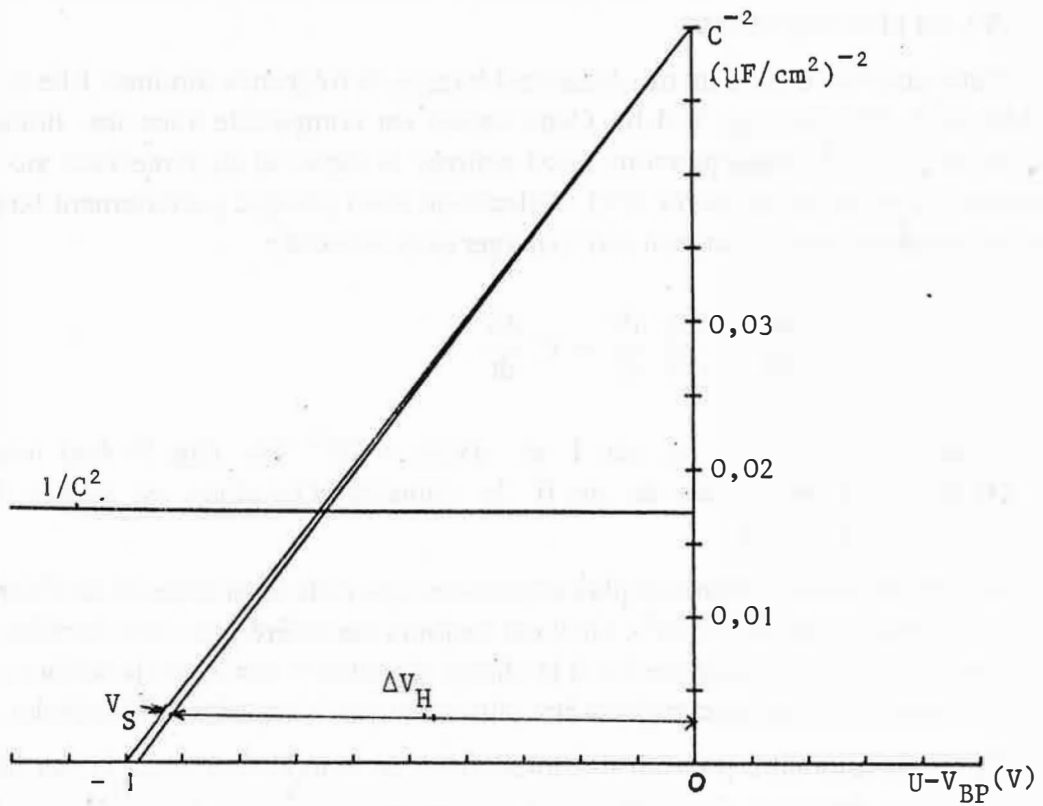


FIGURE V-6 - Répartition du potentiel
en cas d'ancrage du niveau de Fermi

b) Absence d'ancrage du niveau de Fermi

Considérons que les états de surface sont associés à la transition $Ni^{II}Ni^{III}$, et qu'ils sont en équilibre avec le solide au sens où leur population dépend du niveau de Fermi dans le solide. L'aire des pics $i(V)$ permet d'estimer la quantité de charges que la surface est susceptible d'échanger à l'équivalent d'une monocouche ($\approx 6 \cdot 10^{14} \text{ q/cm}^2$). La part attribuable au premier pic en représente un tiers ^[54] ou la moitié ^[18]. La capacité due aux états de surface atteint son maximum lorsque le niveau de Fermi les traverse, c'est-à-dire lorsqu'ils sont à moitié peuplés. La quantité d'états de surface qui restent à vider (de trous) lorsque l'on se situe au niveau du pic I et que l'on se déplace dans le sens cathodique est donc voisine d'un quart ou d'un sixième de monocouche ($\approx 10^{14} \text{ q/cm}^2$). Le niveau de Fermi doit rester ancré sur ces états tant qu'ils ne sont pas vides. La polarisation s'applique essentiellement dans la couche de Helmholtz sur une plage égale à Q_{surf}/C_H , soit environ 1,6 V ! Sur cette plage la courbure des bandes du solide ne varie pratiquement pas et la capacité de charge d'espace reste constante (figure V-6).

L'explication des pics $i(V)$ par la transformation superficielle $Ni^{2+} \rightleftharpoons Ni^{3+}$ conduit à prévoir un ancrage du niveau de Fermi, et donc une valeur constante de la capacité de charge d'espace, sur toute la zone de polarisation où sont effectuées les mesures. Or nous n'observons pas un tel phénomène: la capacité de l'interface évolue nettement avec la polarisation.

Il y a donc discordance entre l'explication des pics $i(V)$ par la transformation superficielle $Ni^{2+} \rightleftharpoons Ni^{3+}$ et le comportement de l'impédance de l'interface.

c) Que signifient ces discordances ?

Nous avons conclu précédemment que *le comportement de l'impédance de l'interface dans la région A ($V < 0,4 \text{ V/ENH}$) a la même origine que les pics $i(V)$. Ces pics $i(V)$ sont attribués dans la littérature à la transformation superficielle $Ni^{2+} \rightleftharpoons Ni^{3+}$. Nous venons de voir que ce phénomène ne permet de rendre compte ni de l'ampleur atteinte par la capacité de l'interface, ni de l'absence d'ancrage du niveau de Fermi. Nous sommes donc amenés à remettre en cause cette explication, et à en rechercher d'autres.*

Nous pouvons exclure qu'il s'agisse d'un phénomène lié au lithium puisque le potentiel et la densité de courant qui définissent les pics $i(V)$ sont sensiblement indépendants de la teneur en lithium (chap. IV-D ; ^[18]).

Ayant épuisé les phénomènes liés directement au solide sans en trouver un qui résolve les contradictions rencontrées, nous allons focaliser notre attention sur la couche de Helmholtz et en particulier sur l'équilibre d'hydratation qui s'y établit.

V-C) COUCHE DE HELMHOLTZ ET HYDRATATION

Le fait que l'ampleur atteinte par la capacité de l'interface dépasse la valeur de la capacité de Helmholtz de plus d'un ordre de grandeur nous incite à rechercher s'il peut exister un mécanisme susceptible d'accumuler des charges en parallèle avec la capacité de Helmholtz.

Il existe effectivement un tel mécanisme, c'est le phénomène d'adsorption. Sur les électrodes métalliques, et en particulier sur le mercure, ce phénomène met en jeu des capacités comparables à celles que nous mesurons [76,77]. Cela nous amène à approfondir l'étude des phénomènes qui se déroulent dans la couche de Helmholtz et à évaluer les conséquences d'un phénomène d'adsorption particulier : l'équilibre d'hydratation.

Nous rappellerons brièvement comment la polarisation imposée à un semiconducteur doté d'une très forte densité d'impuretés ionisables se répartit entre le solide et la couche de Helmholtz, et comment cela joue sur la capacité de l'interface (Chap. V-C-1). Les variations de la d.d.p. de Helmholtz influent elles-mêmes sur l'équilibre d'hydratation (Chap. V-C-2). Nous verrons comment cette perturbation réagit sur la répartition de la polarisation (Chap. V-C-2-a) et introduit une capacité supplémentaire (Chap. V-C-2-b). Nous verrons ce que devient la capacité globale de l'interface sous l'influence de ces perturbations conjuguées (Chap. V-C-3). Nous vérifierons finalement que le déplacement de l'équilibre d'hydratation permet de comprendre le comportement de l'interface NiO(Li)/solution dans la région A ($V > + 0,4$ V/ENH) sans rencontrer les difficultés précédentes (Chap. V-C-4).

V-C-1) Influence de la couche de Helmholtz

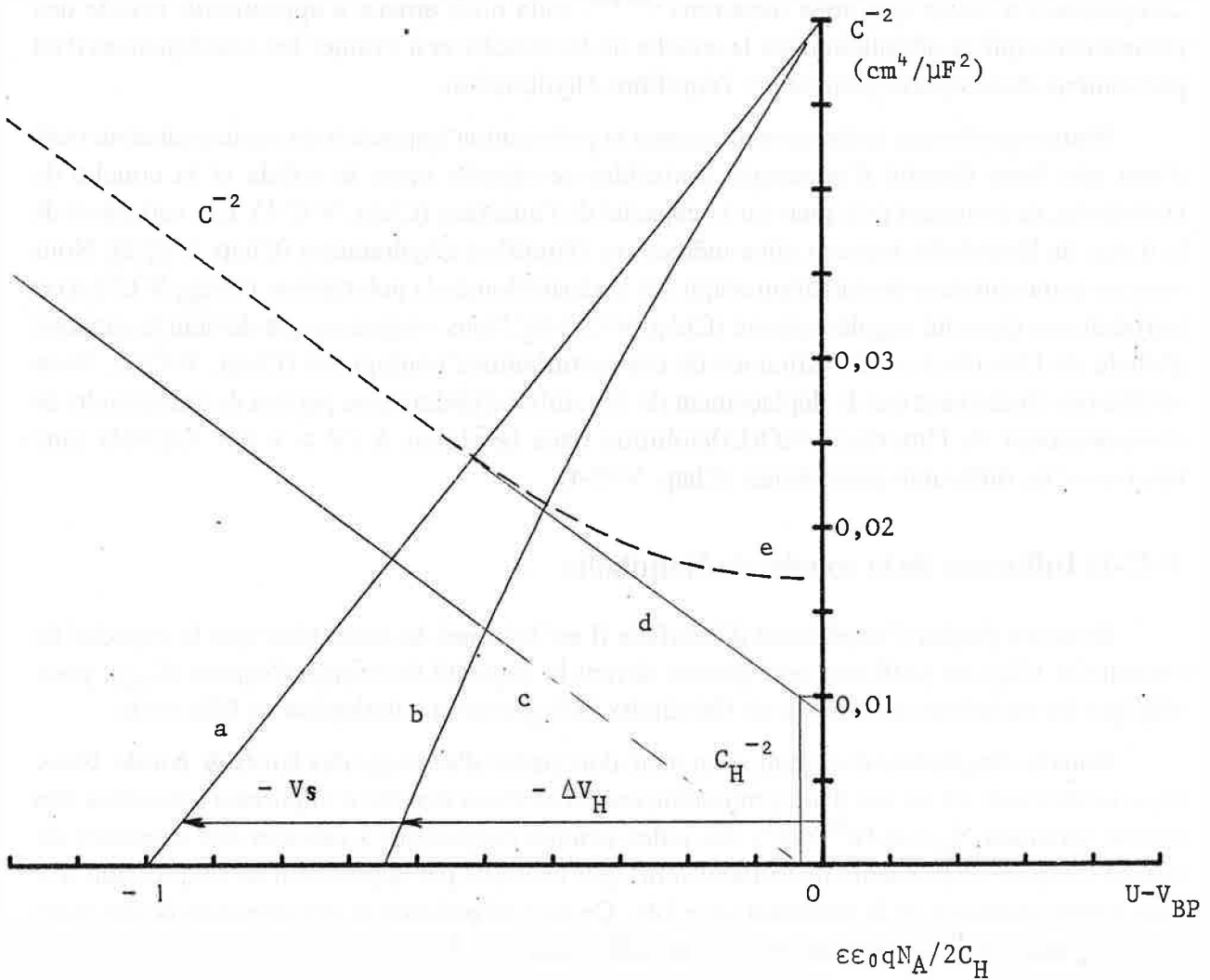
Dans les études d'impédance d'interface il est habituel de considérer que la capacité de Helmholtz (C_H) est suffisamment grande devant la capacité de charge d'espace (C_{SC}), pour négliger les variations de la d.d.p. de Helmholtz (ΔV_H) avec la polarisation de l'électrode.

Dans le diagramme énergétique on peut alors parler *d'ancrage des bords de bande*. Nous nous intéressons ici au cas d'un semiconducteur doté d'une densité d'impuretés ionisables très élevée (prenons $N_A = 4.10^{20}/\text{cm}^3$). De telles teneurs conduisent à calculer des capacités de charge d'espace de plusieurs microfarads/cm² (par exemple par application de l'expression II-7 dans l'approximation de la désertion ; $\epsilon = 12$). Ce sont effectivement des capacités de cet ordre que nous mesurons expérimentalement sur NiO (Li) (Chap. IV).

On admet généralement que la valeur de la capacité de Helmholtz (C_H) sur les semiconducteurs est voisine de $10\mu\text{F}/\text{cm}^2$ [37,40]. Cela indique que, dans le cas présent, les capacités de la charge d'espace (C_{SC}) d'une part, de la couche de Helmholtz (C_H) d'autre part, sont d'un ordre de grandeur comparable. Dans ces conditions la polarisation imposée à l'électrode ne se manifeste pas seulement dans la zone de charge d'espace (ΔV_{SC}). Une part non négligeable de cette polarisation sert à modifier la d.d.p. de Helmholtz (ΔV_H). *En présence d'une forte densité d'impuretés ionisables, il n'y a pas ancrage des bords de bande.*

a) Répartition de la d.d.p.

A travers un exemple numérique qui s'appuie sur les paramètres de NiO(Li) précisons comment évoluent la répartition de la d.d.p. et la capacité de l'interface. En l'absence de charges



- a : Polarisation de l'électrode par rapport à V_{BP}
- b : Part de la d.d.p. qui a lieu dans la couche de Helmholtz
- b-a : Part de la d.d.p. qui a lieu dans le semiconducteur
- c : C^{-2} dans l'approximation de Mott-Schottky
- d : C^{-2} dans l'approximation de De Gryse [38]
- e : C^{-2} dans l'approximation de Uosaki [41]

FIGURE V-7 - Influence de la capacité de Helmholtz

de surface les variations de la d.d.p. de Helmholtz (ΔV_H) peuvent être reliées aux variations de la courbure des bandes du semiconducteur (V_{SC}) par ^[38,41] :

$$\Delta V_H = Q_{SC}/C_H \tag{V-1}$$

ΔV_H représente la différence entre la d.d.p. de Helmholtz à la polarisation considérée et sa valeur au potentiel de bandes plates.

Nous pouvons évaluer Q_{SC} en appliquant l'équation (II-6) dans l'approximation de la désertion : $Q_{SC} = \sqrt{2\epsilon\epsilon_0 q N_A V_{SC}}$. Avec $\epsilon = 12$, $N_A = 4.10^{20}/\text{cm}^3$ et $V_{SC} = 0,5\text{V}$ nous obtenons : $Q_{SC} \approx 5.10^{13} \text{q}/\text{cm}^2$ (l'équivalent d'environ 10 % d'une monocouche). En reportant dans (V-1) avec $C_H = 10\mu\text{F}/\text{cm}^2$ nous obtenons $\Delta V_H \approx 0,8\text{V}$!

Ainsi donc, même dans la région d'appauvrissement, la variation de la d.d.p. de Helmholtz ($\Delta V_H \approx 0,8\text{V}$) serait supérieure à la variation de la courbure des bandes ($V_{SC} = 0,5\text{V}$).

La figure V-7 (a) et (b), tracée à partir des équations (V-1) et (II-6), montre que, dans les conditions qui nous intéressent, plus des deux tiers de la polarisation se manifestent dans la couche de Helmholtz et ce, même à 1V du potentiel de bandes plates. Ce résultat est compatible avec celui de Yeager et coll. ^[52] qui, pour $N_A = 2,4.10^{20}/\text{cm}^3$, obtiennent des d.d.p. comparables dans la zone de charge d'espace et dans la couche de Helmholtz, la première devenant plus importante lorsque la polarisation $|V - V_{BP}|$ devient supérieure à 500 mV.

b) La capacité de l'interface

Les variations de la d.d.p. de Helmholtz se traduisent, dans le diagramme de Mott-Schottky par une simple translation de la courbe $C^{-2}(V)$ d'une quantité $\epsilon \epsilon_0 q N_A / 2C_H^2$ parallèlement à l'axe des potentiels (Chap. I-D ; ^[38]) (Fig. V-7-d). Remarquons que cette translation est équivalente à une translation verticale de $1/C_H^2$. La polarisation nécessaire pour atteindre le comportement linéaire est plus importante que dans la situation classique parce que la courbure des bandes ne constitue qu'une fraction de cette polarisation ^[41] : figure V-7-e.

Les auteurs qui se sont intéressés au cas où l'influence de la couche de Helmholtz sur la capacité de l'interface n'est pas négligeable s'en sont arrêtés là. Il nous semble qu'ils ont oublié une conséquence physique importante du fait que la d.d.p. de Helmholtz varie : le déplacement de l'équilibre d'hydratation. Nous allons voir maintenant pourquoi ce déplacement se produit, et comment le prendre en compte.

V-C-2) L'équilibre d'hydratation

Beaucoup d'interfaces semiconducteur/solution obéissent à la loi de Nernst, ce qui indique que leur surface est soumise à un équilibre d'hydratation :



Cela est particulièrement vrai pour les solides ioniques dont les cations fixent les ions hydroxyles tandis que les anions adsorbent les protons. Les oxydes sont donc couverts d'ions hydroxyles à caractère amphotère. Le comportement de Nernst signifie qu'une modification de l'équilibre d'hydratation entraîne une modification de la d.d.p. de Helmholtz. Il est clair que la réciproque doit être vérifiée : *les variations de la d.d.p. de Helmholtz modifient l'équilibre d'hydratation (ou d'adsorption) sur le semiconducteur.*

La quantité de charges adsorbées s'annule pour une certaine valeur du pH : le p.z.c. Elle croît très vite lorsque l'on s'en éloigne et peut atteindre ou même dépasser l'équivalent d'une monocouche ($\approx 10^{15}$ q/cm²). Sur la plupart des oxydes un écart au p.z.c. de 3 à 4 unités pH suffit pour atteindre une charge de surface voisine de 10^{14} q/cm² [78,79]. Une variation de la d.d.p. de Helmholtz de 3 à 4 x 60 mV doit avoir les mêmes conséquences. *L'équation d'électroneutralité doit donc absolument tenir compte de ce terme.* Or, à notre connaissance, cela n'a jamais été fait dans la littérature qui concerne l'interface semiconducteur/solution.

Pour mieux appréhender ce phénomène et déterminer ses conséquences sur le comportement de l'interface nous allons préciser la loi d'équilibre et écrire une expression de la charge adsorbée.

a) La densité de charges adsorbées

Plaçons nous loin du p.z.c. (pH auquel les densités de H⁺ et de OH⁻ adsorbés sont égales) de façon à pouvoir négliger une espèce devant l'autre. Supposons par exemple que les protons sont prépondérants (Equilibre V-2-a). Considérons que le taux de recouvrement θ est décrit par une isotherme de Langmuir :

$$\theta = \frac{K [H_3O^+]}{1 + K [H_3O^+]} \quad (V-3)$$

Remarque : L'isotherme de Langmuir néglige les interactions électrostatiques entre ions adsorbés. Ce n'est donc probablement pas la meilleure isotherme pour décrire l'équilibre d'hydratation. Son avantage est d'être la plus simple et de suffire à notre propos.

Avant d'entrer en contact avec la surface pour s'y adsorber, le proton doit échanger une énergie $q V_H$ pour traverser la couche de Helmholtz. L'énergie libre de Gibbs de la réaction d'adsorption varie donc linéairement avec la d.d.p. de Helmholtz [42] : $\Delta G = \Delta G_o - q V_H$. ΔG_o représente l'énergie libre de Gibbs de la réaction d'adsorption d'un ion qui a déjà traversé la couche de Helmholtz. Nous pouvons ainsi expliciter (V-3) :

$$\theta = \frac{1}{1 + \frac{e^{\frac{\Delta G_o - q V_H}{kT}}}{[H_3O^+]}} \quad (V-4)$$

Cette équation relie θ , V_H et pH . Elle contient la loi de Nernst : à taux de recouvrement constant une variation de pH de une unité fait varier la d.d.p. de Helmholtz de $kT/q \text{ Log } 10 = 60 \text{ mV}$. Dans notre cas, cette équation servira plutôt à relier θ et V_H , à pH constant.

La charge adsorbée est proportionnelle au taux de recouvrement et à la densité de sites d'adsorption disponibles N_{ads} :

$$Q_{ads} = Q N_{ads} q \quad (V-5)$$

Nous savons maintenant exprimer les différentes densités de charges présentes à l'interface et nous pouvons déterminer la répartition de la d.d.p. qu'elles engendrent.

b) Répartition de la d.d.p.

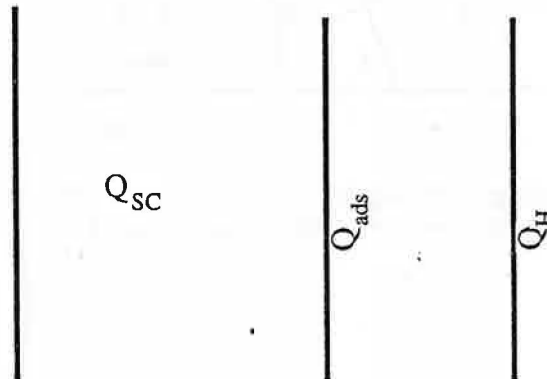
Dans la région d'interface se trouvent trois types de charges : la charge d'espace Q_{SC} , les charges adsorbées Q_{ads} et la charge de la couche externe de Helmholtz Q_H . L'application du théorème de Gauss nous permet d'affirmer que, globalement, la région d'interface est électriquement neutre :

$$Q_{SC} + Q_{ads} + Q_H = 0 \quad (V-6)$$

Q_{SC} s'exprime en fonction de la courbure des bandes du semiconducteur.

Q_H représente la charge accumulée sur l'une des armatures de la capacité de Helmholtz et s'écrit donc $Q_H = C_H V_H$.

Q_{ads} s'exprime en fonction de V_H grâce à (V-4) et (V-5).



Les charges de la région d'interface

L'équation (V-6) permet donc d'exprimer la relation qui existe entre V_{SC} et V_H . Nous l'utiliserons surtout en considérant les écarts à la situation au potentiel de bandes plates :

$$Q_{SC} + \Delta Q_{ads} + C_H \Delta V_H = 0 \quad (V-6')$$

Cette équation généralise la relation (V-1) au cas où il existe des charges de surface. Elle permet de calculer comment ces charges influent sur la répartition du potentiel. C'est en la différenciant que nous pourrions définir et situer la capacité d'adsorption.

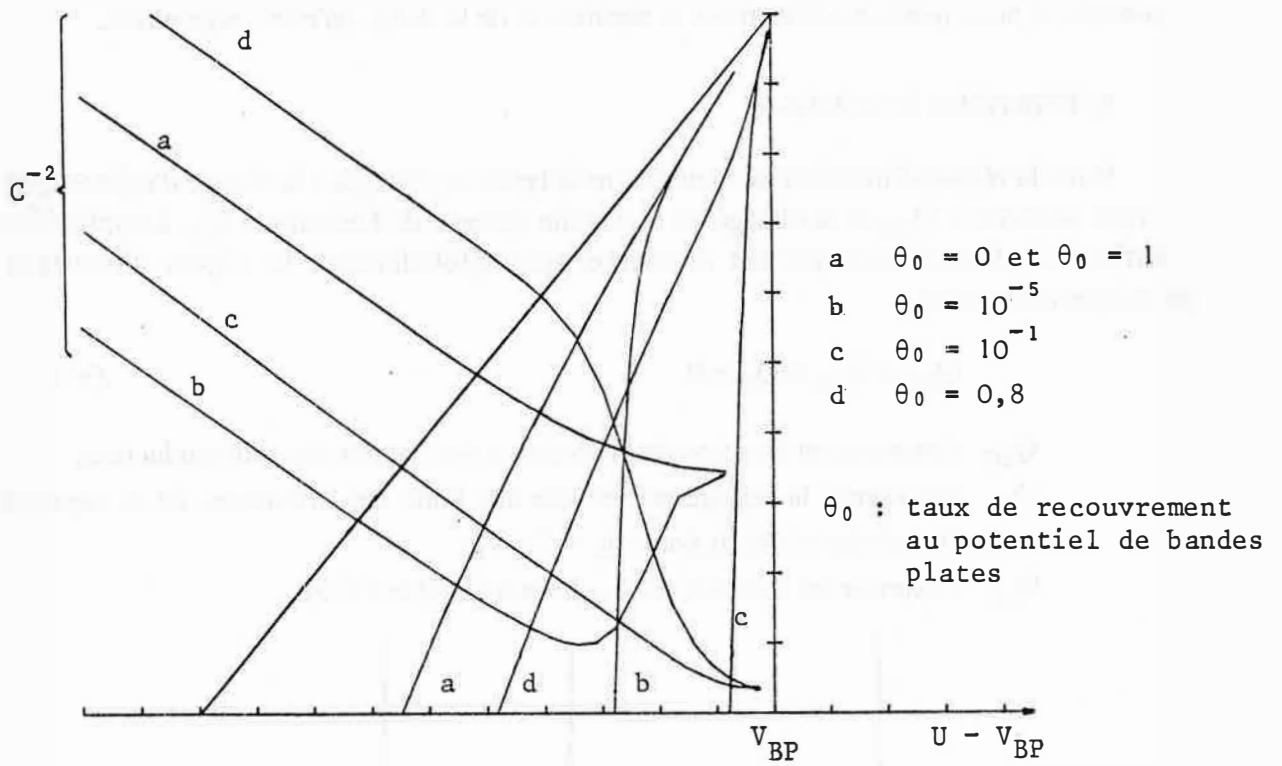


FIGURE V-8 - Répartition de la d.d.p. en présence d'adsorption - Influence sur C^{-2}

La figure V-8 a été tracée à partir de V-6'. Elle représente la répartition de la d.d.p. pour plusieurs valeurs de ΔG_o . Pour les valeurs très positives ou très négatives de ΔG_o (courbe (a)) nous retrouvons la même répartition qu'en l'absence d'hydratation (voir Fig. V-7-b). Cela correspond au cas d'une surface qui ne s'hydrate pas du tout ($\Delta G_o \gg 0$; $\theta \equiv 0$) ou dont tous les sites d'adsorption sont constamment occupés ($\Delta G_o \ll 0$; $\theta \equiv 1$). Dans un cas comme dans l'autre, la charge d'hydratation ne varie pas ($\Delta Q_{ads} = 0$), et l'équation (V-6') se ramène effectivement à (V-1).

Pour les valeurs intermédiaires de ΔG_o , le déplacement de l'équilibre d'hydratation atténue les variations de la d.d.p. de Helmholtz.

Le phénomène physique qui est à l'origine de ce comportement peut s'expliquer de la façon suivante : lorsque la polarisation du semiconducteur évolue vers les potentiels cathodiques (augmentation de la courbure des bandes ; Fig. V-9-a), la charge d'espace Q_{SC} devient plus négative et favorise l'adsorption de protons supplémentaires. Vue depuis la couche de Helmholtz, l'arrivée de charges positives compense partiellement les variations de la charge d'espace, et diminue donc la part de la polarisation qui a lieu dans cette couche. Ce phénomène est d'autant plus marqué que le nombre de sites disponibles pour l'adsorption ou la désorption est plus important ($\theta \approx 50 \%$).

L'adsorption atténue les variations de la d.d.p. de Helmholtz et tend donc à maintenir l'ancrage des bords de bandes. Elle a donc une influence opposée à celle des états de surface qui tendent à ancrer le niveau de Fermi.

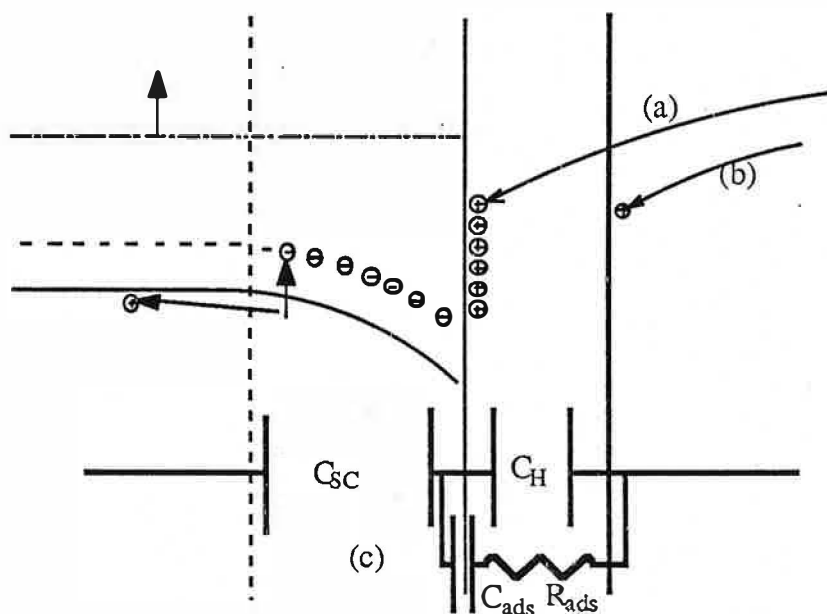


Fig. V-9: conservation de l'électroneutralité

(a): par adsorption spécifique

(b): par physisorption sur la couche externe de Helmholtz

(c): introduction d'une capacité d'adsorption

c) La capacité d'adsorption

Déterminons maintenant comment l'équilibre d'hydratation modifie la capacité d'interface. Une variation de la polarisation du système se répartit entre le semiconducteur et la couche de Helmholtz :

$$d|V| = d|V_{SC}| + d|V_H|$$

Elle engendre une variation dQ_{SC} de la charge d'espace. L'électroneutralité globale est préservée par l'arrivée d'une charge opposée soit sur la couche externe de Helmholtz dQ_H (Fig. V-9-b) soit à la surface du solide sous forme d'ions adsorbés (Fig. V-9-a) :

$$d|Q_{SC}| = d|Q_H| + d|Q_{ads}|$$

La capacité C de l'interface est telle que :

$$\frac{1}{C} = \frac{dV}{dQ_{SC}} = \frac{d|V_{sc}|}{d|Q_{sc}|} + \frac{d|V_H|}{d|Q_H| + d|Q_{ads}|}$$

$$\frac{1}{C} = \frac{1}{C_{SC}} + \frac{1}{C_H + \frac{d|Q_{ads}|}{d|V_H|}} \quad (V-7)$$

Cela signifie que le mécanisme d'hydratation introduit une capacité $C_{ads} = dQ_{ads}/dV_H$ en parallèle avec la capacité de Helmholtz (Fig. V-9-c). La difficulté que les ions H^+ ou OH^- rencontrent pour traverser la couche de Helmholtz justifie l'introduction d'une constante de temps sous la forme d'une résistance R_{ads} en série avec la capacité d'adsorption C_{ads} . Cette difficulté explique que les pics $C(V)$ s'atténuent très fortement avec la fréquence. C'est d'ailleurs un schéma de ce type qui est habituellement utilisé pour représenter l'adsorption sur les métaux.

Grâce à (V-4) et (V-5) nous pouvons écrire :

$$C_{ads} = q^2 / kt N_{ads} \theta (1 - \theta) \quad (V-8)$$

La capacité d'adsorption s'annule aussi bien pour $\theta = 0$ que $\theta = 1$, lorsque la charge adsorbée ne varie pas avec ΔV_H . Elle présente un pic centré sur $\theta = 50\%$ où elle atteint :

$$C_{ads}^{max} = q^2 / 4kT N_{ads} \quad (V-9)$$

Pour $N_{ads} = 10^{14}/cm^2$ (15 % d'une monocouche) nous obtenons $C_{ads}^{max} \approx 160 \mu F/cm^2$. *Lorsque le taux d'adsorption est voisin de 50 % la capacité d'adsorption est susceptible de "court-circuiter" totalement la capacité de Helmholtz, tout au moins aux basses fréquences.*

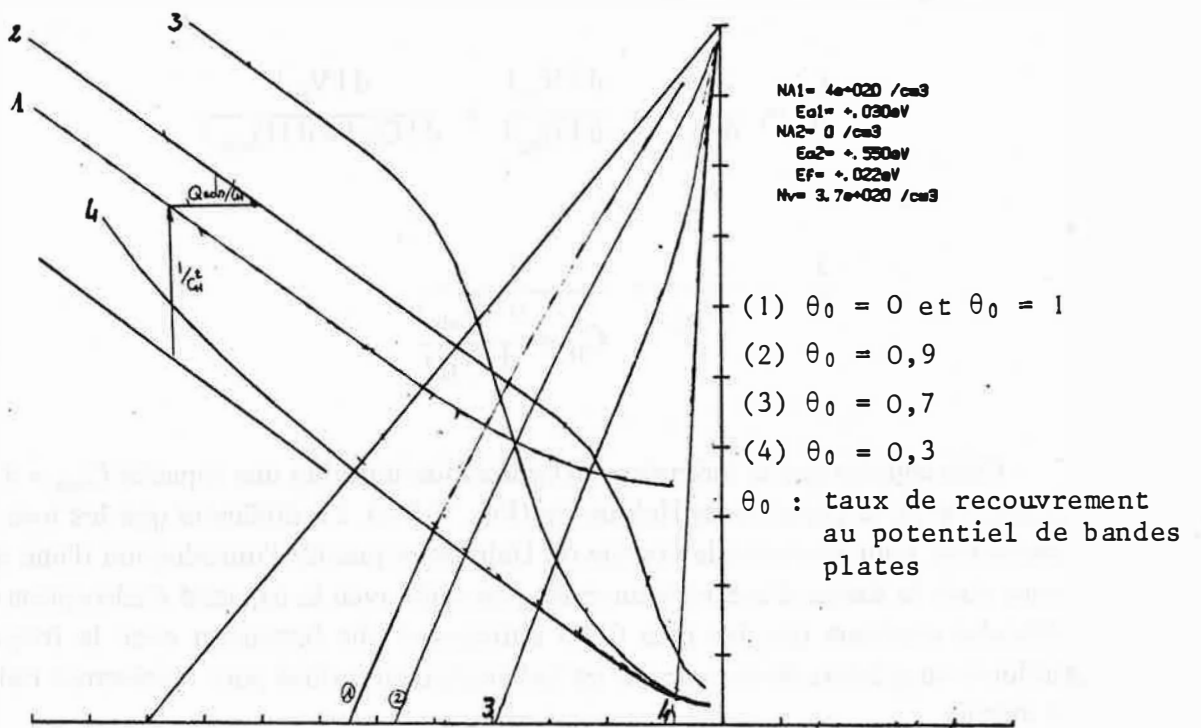


FIGURE V-10

V-C-3) La capacité globale de l'interface

a) Position du potentiel de bandes plates

Que devient la capacité de l'interface sous les influences conjuguées de la capacité de Helmholtz et de l'équilibre d'hydratation ?

Aux très fortes polarisations (telles que $\Delta G_o - qV_H \ll 0$ ou $\Delta G_o - qV_H \gg 0$) le taux d'adsorption tend vers 0 ou 1. La capacité d'adsorption s'annule alors et l'équation (V-7) nous montre que la capacité de l'interface doit se comporter comme en l'absence d'hydratation. Ceci est illustré sur la figure V-10 : dans la région cathodique ($V < -0,4 V/V_{BP}$) la courbe $C^{-2}(V)$ présente un comportement linéaire de même pente qu'en l'absence d'hydratation.

Toutefois l'adsorption qui a lieu entre le potentiel de bandes plates et la région la plus cathodique cause une "atténuation" de la variation de la d.d.p. de Helmholtz. Celle-ci se manifeste par une *translation de la courbe $C^{-2}(V)$ parallèlement à l'axe des potentiels d'une quantité égale à $\Delta Q_{ads}/C_H$* (Cf. V-6'). Cette translation vient s'ajouter à celle qui est due à la présence de la capacité de Helmholtz. *Il est nécessaire d'en tenir compte dans la détermination du potentiel de bandes plates.*

b) Influence de la capacité d'adsorption ; comparaison avec les états de surface

Aux polarisations intermédiaires ($\Delta G_o - qV_H \approx 0$), le taux d'adsorption évolue, et la capacité d'adsorption se manifeste. Celle-ci fait chuter la valeur de $C^{-2}(V)$ en "court-circuitant" la capacité de Helmholtz. La figure V-10 illustre ce phénomène pour $V > -0,4 V/V_{BP}$.

Le comportement de la capacité de l'interface en présence d'hydratation ressemble à celui qui est observé en présence d'états de surface. Cela peut se comprendre dans la mesure où il s'agit dans un cas comme dans l'autre de charges de surface localisées pratiquement au même endroit. Elles introduisent l'une comme l'autre une capacité parallèle qui fait chuter $C^{-2}(V)$.

Il existe toutefois une différence fondamentale entre les deux phénomènes : alors que les états de surface se chargent en même temps que la charge d'espace et s'y ajoutent arithmétiquement, les charges adsorbées sont de signe opposé et viennent réduire la charge globale. Les états de surface tendent à augmenter la proportion de la d.d.p. qui a lieu dans la couche de Helmholtz et donc à ancrer le niveau de Fermi. Au contraire les charges adsorbées tendent à réduire cette proportion et à ancrer les bords de bandes.

Une autre différence se manifeste dans le circuit équivalent à l'interface. La capacité introduite par les états de surface se place en parallèle avec la capacité de charge d'espace. La capacité de l'interface ne peut donc dépasser la valeur de la capacité de Helmholtz.

Au contraire la capacité d'adsorption se situe en parallèle avec la capacité de Helmholtz et il est envisageable d'observer une capacité globale d'interface supérieure à C_H .

Nous allons voir maintenant si cela permet de comprendre le comportement de NiO(Li).

V-C-4) Interprétation du comportement de NiO(Li) dans la région A (V > + 0,4 V/ENH) par un équilibre d'hydratation

Au vu de l'étude précédente l'équilibre d'hydratation nous semble pouvoir expliquer le comportement de l'interface NiO(Li)/solution dans la région A (V > + 0,4 V/ENH), plus clairement que les états de surface.

Pour confirmer cette hypothèse nous allons voir comment elle permet d'expliquer les pics i(V), et comparer les arguments en sa faveur à ceux qui ont conduit à expliquer les pics i(V) par la transformation superficielle $\text{Ni}^{2+} \rightleftharpoons \text{Ni}^{3+}$. Nous verrons alors qu'il existe une certaine complémentarité entre les deux phénomènes.

Nous vérifierons enfin que cette hypothèse permet d'expliquer le comportement de la *capacité d'interface* aussi bien que les états de surface, et qu'en plus elle ne bute ni sur l'ampleur de cette capacité ni sur l'absence d'ancrage du niveau de Fermi.

a) Interprétation des courbes voltampérométriques

Pour nous les pics i(V) traduisent l'adsorption/désorption d'ions H^+ ou OH^- à la surface de l'oxyde plutôt que la transformation $\text{Ni}^{\text{II}} \rightleftharpoons \text{Ni}^{\text{III}}$. Dans ce contexte il existe de multiples raisons plausibles pour expliquer l'existence de deux pics :

- sites d'adsorption non équivalents [42,80]
- un pic de désorption de H^+ , l'autre d'adsorption de OH^-
- répulsion électrostatique entre les ions adsorbés les conduisant à constituer des réseaux superficiels plus ou moins denses [18,54].

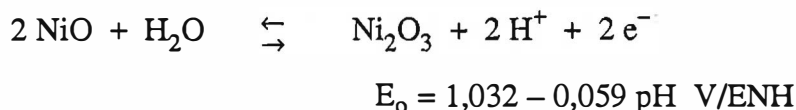
Dans tous les cas cela traduit l'existence de deux types d'adsorptions qui se déroulent en parallèle et sont caractérisés par deux valeurs différentes de leur énergie libre ΔG_0 .

Remarque : dans le cadre de cette interprétation il est logique que les deux pics i(V) s'étalent sur une plage de potentiel comparable, ce qui est conforme aux observations expérimentales. Au contraire l'hypothèse d'états de surface "classiques" conduit Goodenough et coll. [54] à prévoir une largeur deux fois plus importante pour le pic II que pour le pic I.

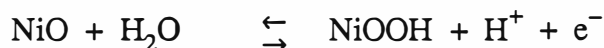
Cette interprétation, issue de l'analyse de la capacité d'interface, est-elle compatible avec toutes les caractéristiques du comportement voltampérométrique ? Etudions en particulier sous cet angle les arguments qui ont conduit Yeager et coll. [50] à introduire l'hypothèse de la transformation $\text{Ni}^{2+} \rightleftharpoons \text{Ni}^{3+}$.

Les arguments qui tendent à situer la réaction à la surface de l'oxyde (quasi-égalité des aires des pics anodique et cathodique ; quantité de charge voisine d'une monocouche ; courant stationnaire nul) militent autant en faveur de l'adsorption que d'états de surface.

La réversibilité des pics i(V) a incité Yeager et coll. à comparer les potentiels de ces pics aux potentiels des équilibres thermodynamiques disponibles [56]. C'est ainsi qu'ils ont associé le pic I à la réaction notée :



Il a été montré depuis que la notation Ni_2O_3 correspond en réalité à l'oxohydroxyde $NiOOH$. La même réaction s'écrit donc encore :



Sous cette forme la réaction citée ne se différencie guère de l'adsorption d'un ion hydroxyle. *Le même argument qui a servi à expliquer le premier pic $i(V)$ par la transformation superficielle $Ni^{2+} \rightleftharpoons Ni^{3+}$ peut servir de la même façon à l'expliquer par l'adsorption/désorption de OH^- .*

D'ailleurs Yeager et coll. envisagent eux-mêmes que le "changement de valence des ions nickel de surface s'accompagne d'un changement stœchiométrique de la protonation de surface" [50,52]. Réciproquement l'adsorption/désorption de protons ou d'ions hydroxyles que nous évoquons n'exclut pas que le site d'adsorption puisse fixer un ion Ni^{3+} sous forme d'état de surface.

En définitive, il n'y a pas vraiment contradiction entre les deux explications. Les termes d'états de surface ou de transformation $Ni^{2+} \rightleftharpoons Ni^{3+}$ focalisent l'attention sur ce qui se passe dans le solide. Au contraire le terme d'équilibre d'adsorption insiste sur ce qui se passe dans la solution. En réalité les deux aspects coexistent probablement et se complètent l'un l'autre. *Il reste que la population des états, la répartition de la d.d.p. à travers l'interface et la capacité différentielle de l'interface sont gouvernés par l'équilibre d'adsorption. Il nous semble donc préférable de présenter la réaction superficielle sous cet angle.*

Il existe encore un certain nombre d'observations qu'il est plus facile d'expliquer à partir de l'équilibre d'hydratation qu'à partir des états de surface. Ainsi le fait que les pics $i(V)$ soient plus marqués au fur et à mesure des balayages voltampérométriques pourrait s'expliquer par un réarrangement de la surface qui dégage progressivement de nouveaux sites d'adsorption. De même la disparition du deuxième pic $i(V)$ après certains décapages pourrait indiquer que les sites correspondant sont rendus indisponibles par l'adsorption préférentielle d'ions issus de la solution de décapage.

b) Comportement de la capacité de l'interface

Le comportement de la capacité de l'interface est en complet accord avec l'interprétation par l'équilibre d'adsorption puisque c'est justement l'étude de ce comportement qui nous a amené à introduire cette interprétation. Cette interprétation explique aussi bien la coïncidence entre le coude $C^{-2}(V)$ et l'amorce du premier pic $i(V)$, le léger déplacement de ce coude avec la fréquence, la corrélation entre l'évolution des courbes $i(V)$ et $C(V)$, l'aspect linéaire et convergent des branches anodiques du coude que l'absence d'ancrage du niveau de Fermi et l'ampleur de la capacité de l'interface (voir Chap. V-B et V-C-3). Sur ces deux derniers points elle lève les difficultés que nous avons rencontrées avec les états de surface.

La cohérence de l'interprétation est confirmée par la comparaison entre les quantités de charges adsorbées et le maximum de la capacité d'adsorption. La surface du premier pic $i(V)$ permet d'estimer la quantité de charges échangées à environ $2 \cdot 10^{14} \text{ q/cm}^2$. Notre interprétation permet d'y associer une capacité d'adsorption qui doit atteindre un maximum voisin de $320 \mu\text{F/cm}^2$ (Eq. V-9). C'est effectivement la valeur que nous avons estimée aux très basses fréquences à partir de la densité de courant au maximum du pic I (Chap. V-B-3-a).

Remarque : Pour que la capacité globale de l'interface atteigne une telle valeur il faut que la capacité imputable au solide soit au moins du même ordre de grandeur. Cela implique soit la présence d'états de surface, soit la dégénérescence de cette surface au niveau du pic I, ce qui nécessiterait que le potentiel de bandes plates soit plus cathodique ($V_{BP} < + 1 \text{ V/ENH}$).

∅

Tous les éléments en notre possession concourent à appuyer l'explication du comportement de l'interface dans la région A ($V > + 0,4 \text{ V/ENH}$), aussi bien $i(V)$ que $C(V)$, par le déplacement de l'équilibre d'hydratation de la surface plutôt que par l'influence d'un niveau peu profond lié au lithium.

Cette interprétation n'est pas classique sur un semiconducteur, quand bien même il s'agit d'un oxyde. La raison de cette originalité tient, encore une fois à l'énorme densité d'impuretés ionisables, qui permet des variations très importantes de la charge d'espace, comparables à la quantité de charges adsorbées.

Ce point éclairci, intéressons-nous maintenant au comportement de l'interface dans la région B ($V < + 0,4 \text{ V/ENH}$).

V-D) LA RÉGION B ($V < + 0,4 \text{ V/ENH}$)

Nous ne nous sommes pas encore intéressés au phénomène qui est à l'origine du comportement électrochimique de l'interface dans cette région. Yeager et coll. ^[52] y voient dominer l'influence d'un niveau peu profond lié au lithium, tandis que Goodenough et coll. ^[54] l'attribuent aux lacunes de nickel simplement ionisées.

Les conclusions auxquelles nous sommes arrivés en ce qui concerne la région A ($V > + 0,4 \text{ V/ENH}$) nous amèneront à attribuer le comportement de l'impédance de l'interface dans la région B ($V < + 0,4 \text{ V/ENH}$) essentiellement à un niveau associé au lithium (Chap. V-D-1). Nous nous intéresserons ensuite à la position énergétique de ce niveau (Chap. V-D-2), puis au comportement des charges qu'il possède (Chap. V-D-3). Nous commenterons enfin les renseignements que peuvent apporter nos mesures dans le cadre de cette interprétation (Chap. V-D-4).

V-D-1) Région B ($V < + 0,4 \text{ V/ENH}$) et niveau lithium

Le niveau énergétique lié au lithium domine les propriétés de transport dans le volume de NiO(Li). Sa population atteint un ordre de grandeur comparable à la densité équivalente d'états dans la bande de valence (Chap. III-A et IV-A-2-b). Ce niveau doit donc nécessairement jouer un rôle primordial dans le comportement de l'interface. Nous venons de voir que dans la région A ($V > + 0,4 \text{ V/ENH}$) il est dominé par le déplacement de l'équilibre d'hydratation. Mais lorsque l'influence de ce phénomène s'éteint, c'est-à-dire *lorsque nous atteignons la région B ($V < + 0,4 \text{ V/ENH}$) nous considérons que les charges originaires du niveau lithium gouvernent l'impédance de l'interface*. Cela est confirmé par le fait que, dans cette région, la pente moyenne et la dispersion en fréquence des courbes $C^{-2}(V)$ varient nettement avec la teneur en lithium.

Nous sommes donc en accord avec Yeager et coll., et en contradiction avec Goodenough et coll., en ce qui concerne la nature des charges mises en jeu. Etudions maintenant la position énergétique de ces charges.

V-D-2) Position énergétique du niveau lithium

Nous allons tout d'abord préciser cette position grâce à nos mesures d'impédance de l'interface. Nous comparerons ensuite avec les informations que peuvent nous apporter les propriétés de volume.

a) A partir de l'impédance de l'interface

Revenons au problème initial : nous cherchons à expliquer l'origine du coude des courbes $C^{-2}(V)$. Nous avons montré que le déplacement de l'équilibre d'hydratation est responsable de la branche la plus anodique.

Dans ces conditions la façon *à priori* la plus simple et la plus logique d'expliquer le comportement de l'interface dans la région B ($V < + 0,4$ V/ENH) met en jeu un niveau peu profond lié au lithium. Cela revient à considérer que les conditions de Mott Schottky sont vérifiées dans cette région. C'est l'hypothèse de Yeager et coll., c'est aussi celle que nous avons faite implicitement pour tracer les courbes V-8 et V-10.

Il existe cependant un certain nombre de raisons qui tendent à invalider cette hypothèse :

- dans la région cathodique les tracés $C^{-2}(V)$ présentent une légère courbure vers le bas.
- le point d'intersection avec l'axe des potentiels obtenu par extrapolation linéaire (approximative !) se déplace largement avec la fréquence (Fig. IV-7 et IV-16 par exemple : déplacement de 150 à 200 mV entre 200 Hz et 5 kHz).
- ce point est toujours beaucoup plus anodique que le potentiel d'apparition du photocourant (de 0,35 à 1 V selon la teneur en lithium et la fréquence considérées). Il se situe à un potentiel largement supérieur à celui du pic I.
- ce point se déplace de façon très importante avec la teneur en lithium (Fig. IV-35 : 400 mV entre 0,2 et 0,5 at. Li %).

Une partie de cet écart et de ce déplacement peuvent s'expliquer par l'influence de la capacité de Helmholtz (Chap. I-D, Chap. V-C-1-b^[53]). Celle-ci est à l'origine d'un décalage de potentiel égal à $\epsilon\epsilon_0qN_A/2C_H^2$. Ce décalage est donc proportionnel à la teneur en lithium. Il atteint 90 mV (resp. 230 mV) pour [Li] = 0,2 at.% (resp. 0,5 at.%). L'influence de la capacité de Helmholtz est donc largement insuffisante pour expliquer ces déplacements.

Pour combler cette lacune Yeager et coll. font intervenir la répulsion électrostatique entre les protons adsorbés en surface et les trous de la bande de valence^[52]. Cette répulsion viendrait se superposer aux phénomènes pris en compte dans la théorie de Mott Schottky. A notre avis ce raisonnement ne tient pas puisque *tous* les phénomènes électrostatiques sont pris en compte globalement dans l'équation de Poisson.

Ce problème constitue le point expérimental essentiel qui nous incite à envisager l'hypothèse d'un niveau profond. Pour étayer cette hypothèse nous allons maintenant discuter la position énergétique du niveau lié au lithium dans le volume de NiO(Li).

b) A partir des propriétés de volume

Les valeurs de la conductivité et de l'énergie d'activation de cette dernière nous fournissent deux méthodes relativement indépendantes pour déterminer la densité de porteurs libres et positionner énergétiquement le niveau accepteur lié au lithium. La conductivité nous permet d'évaluer la densité de porteurs libres (trous). La comparaison avec la quantité d'ions lithium introduite dans le cristal permet de déterminer un taux d'ionisation du niveau accepteur lié aux ions lithium. De là nous pouvons déduire la position de ce niveau par rapport au niveau de Fermi.

α) évaluation de la densité de porteurs libres (trous) dans nos cristaux

- à partir de σ et μ .

La conductivité σ dans un semiconducteur de type p est donnée par : $\sigma = p q \mu$.

p : densité de trous libres

q : charge de l'électron

μ : mobilité d'entraînement.

Si nous connaissons σ et μ pour un même matériau nous pourrions en déduire p .

Nous avons vu (Chap. III-B) que la plupart des auteurs s'accordent aujourd'hui pour évaluer la mobilité des trous libres dans NiO(Li) à environ $5 \text{ cm}^2 / \text{V.s}$ à la température ambiante. Sur nos cristaux à 0,1 at. Li % (resp. 0,7 at Li%) nous avons mesuré (Chap. IV-A-2-b) une conductivité de 1,3 S/m (resp. 14 S/m) ce qui nous permet d'évaluer la densité de porteurs libres à environ $1,6 \cdot 10^{16} / \text{cm}^3$ (resp. $1,8 \cdot 10^{17} / \text{cm}^3$).

- à partir de l'énergie d'activation E_a de la conductivité et de la masse effective des trous m_p^* .

Dans l'approximation de Boltzmann (semiconducteur non dégénéré) la population de la bande de valence est donnée par :

$$p = N_v e^{-\frac{E_F - E_v}{kT}}$$

N_v : densité équivalente d'états dans la bande de valence.

$E_F - E_v$ est précisément l'énergie d'activation de la conductivité (il est maintenant admis que la mobilité n'est pas activée ; cf. Chap. III-A-3). Sur nos échantillons nous avons mesuré (Chap. IV-A-2-b) une énergie d'activation de 307 meV pour une teneur en lithium de 0,1 at% et de 207 meV pour 0,7 at Li %.

La masse effective des trous dans NiO(Li) est évaluée à six fois la masse de l'électron libre (chap. III-B). Cette valeur permet de calculer une densité équivalente d'états dans la bande de valence $N_V = 3,7 \cdot 10^{20}/\text{cm}^3$. Dans ces conditions nous pouvons évaluer la densité de trous libres à $1,7 \cdot 10^{15}/\text{cm}^3$ pour les cristaux à 0,1 at Li% et $9 \cdot 10^{16}/\text{cm}^3$ pour les cristaux à 0,7 at Li%

Si nous faisons la synthèse entre les deux estimations nous obtenons :

Teneur en lithium (at Li %)	0,1	0,7
Densité de trous libres (cm^{-3})	10^{15} à 10^{16}	10^{17}

β) Détermination de la position du niveau accepteur

Les porteurs libres proviennent essentiellement du niveau accepteur $\text{Li}^{\text{I}}\text{Ni}^{\text{III}}$ lié à l'introduction du lithium (mécanisme de valence contrôlée de Verwey et de Boer; Chap. III-B). NiO(Li) est considéré comme un matériau peu compensé : $N_D/N_A \approx 4$ à 10 % ([16]; Chap. III-B). La comparaison entre la quantité de lithium présente dans le solide (analyse chimique) et la densité de trous libres permet donc de déterminer le taux d'ionisation de ce niveau.

Teneur en lithium (at Li %)	0,1	0,7
Densité d'états accepteurs (cm^{-3})	$5,5 \cdot 10^{19}$	$3,8 \cdot 10^{20}$
Densité de trous libres (cm^{-3})	10^{15} à 10^{16}	10^{17}
Taux d'ionisation	$2 \cdot 10^{-5}$ à $2 \cdot 10^{-4}$	$2 \cdot 10^{-4}$

Ces taux d'ionisation sont particulièrement faibles. Toutefois une valeur voisine (10^{-3}) a déjà été proposée dans la littérature [54] à partir de considérations analogues. Un taux d'ionisation aussi faible prouve que le niveau accepteur Li^+ (lié aux ions lithium) est nettement plus profond que le niveau de Fermi.

Plus précisément la population d'un niveau d'impuretés est gouvernée par la statistique de Fermi :

$$\frac{N_A^-}{N_A} = \frac{1}{1 + \beta e^{\frac{E_A - E_F}{kT}}}$$

N_A^- / N_A : taux d'ionisation du niveau accepteur

β : facteur de dégénérescence de spin (en général $\beta \geq 2$)

E_A : position énergétique du niveau accepteur

D'après cette expression un taux d'ionisation de $2 \cdot 10^{-4}$ (resp. $2 \cdot 10^{-5}$) correspond à un niveau situé à 200 mV (resp. 250 mV) au-delà du niveau de Fermi.

γ) Schémas de bande

Les indications que nous avons rassemblées permettent donc de construire les schémas de bandes suivants :

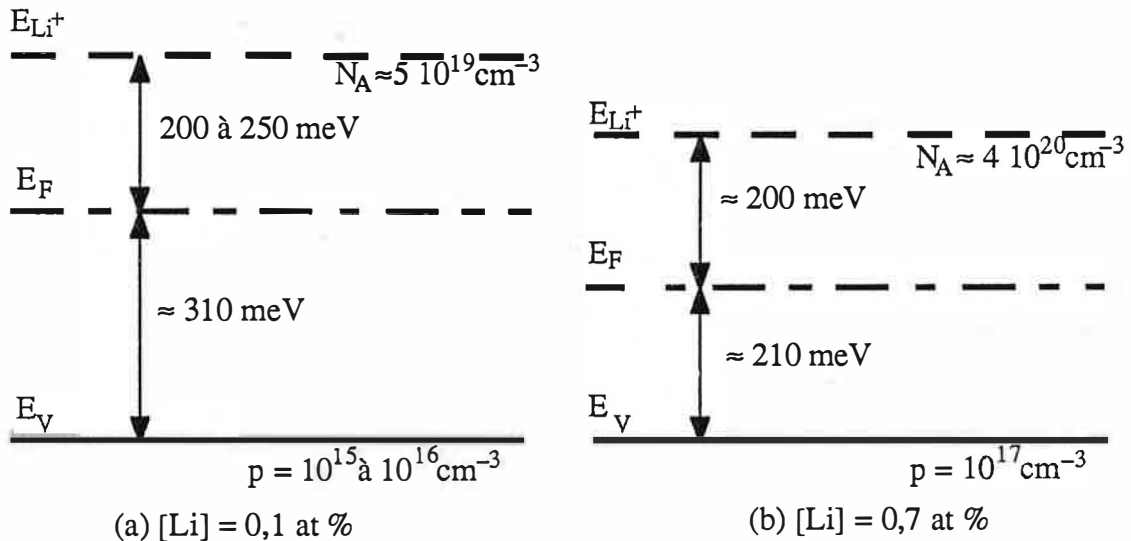


Fig V-11: Position du niveau Li^+

Ces précisions montrent que le niveau $\text{Li}^I \text{ Ni}^{III}$ qui gouverne la conductivité de $\text{NiO}(\text{Li})$ est profond (400 à 550 meV).

L'existence d'un niveau moins profond n'est pas totalement exclue. Toutefois, s'il existait, un tel niveau serait faiblement peuplé puisque :

- il n'a pas d'influence sur le comportement de la conductivité.
- en absence de lithium l'oxyde de nickel est isolant.
- il n'a pas été évoqué dans la littérature.

Nous savons dorénavant que *le comportement de l'impédance de l'interface dans la région B est associé au niveau d'impuretés introduit par le lithium et que ce niveau est profond*. Nous allons maintenant nous intéresser au temps nécessaire pour que les charges de ce niveau puissent suivre un signal de polarisation. Nous allons maintenant nous intéresser au temps nécessaire pour que les charges de ce niveau puissent suivre un signal de polarisation.

V-D-3) Temps de relaxation du niveau $\text{Li}^+ \text{Ni}^{3+}$

Le temps de mise en équilibre d'un niveau profond est généralement important devant les fréquences de mesure que nous utilisons (de l'ordre de une seconde ou même plus). Les mesures expérimentales représentent donc habituellement la capacité limite aux fréquences élevées. Le modèle auquel nous venons d'arriver (interface dominée par un niveau profond associé au lithium) devrait conduire à une capacité de charge d'espace nulle aux fréquences élevées. (Chap. II-B-4-C), ce qui ne correspond pas à nos observations expérimentales.

Contrairement à ce que nous pouvions attendre *notre interface n'est pas dominée par un niveau profond qui relaxe totalement*. Pour lever cette contradiction apparente il nous faut considérer de nouveau les propriétés de volume de $\text{NiO}(\text{Li})$.

a) Conduction dans une bande Li

Dans $\text{NiO}(\text{Li})$ la densité de lithium est telle (jusqu'à $4.10^{20}/\text{cm}^3$) que le niveau correspondant s'élargit en une bande d'impuretés. Le recouvrement des orbitales est suffisant pour que les électrons puissent se déplacer à l'intérieur de la bande d'impuretés en sautant d'un centre accepteur ionisé : $\text{Li}^+ \text{Ni}^{2+}$ à un centre qui ne l'est pas : $\text{Li}^+ \text{Ni}^{3+}$. Il s'agit d'un mécanisme de hopping induit par les phonons. C'est le mécanisme qui domine les propriétés de transport aux basses températures ($T < 100\text{K}$) (Chap. II-B ; [16]). Il induit une conductivité continue comprise entre 10^{-7} et $10^{-6} (\Omega \text{ cm})^{-1}$ aux basses températures ($T < 100\text{K}$). Cette conductivité augmente lentement avec la température (cf. Fig. III-5) et très rapidement avec la fréquence [59,81].

Cela signifie qu'à la température ambiante et aux fréquences auxquelles nous effectuons nos mesures, le déplacement des charges à l'intérieur de cette bande est relativement rapide, même s'il est masqué par le déplacement des charges dans la bande de valence. Dans ces conditions *les charges de cette bande profonde peuvent rejoindre assez rapidement leur position d'équilibre et ne relaxer que partiellement. Les temps de relaxation associés à cette bande d'impuretés sont donc beaucoup plus faibles que la profondeur énergétique ne le laisse supposer*.

b) Dispersion avec la fréquence

L'importance du rôle de la conduction par "hopping" dans la bande d'impuretés sur nos mesures est confirmée par la loi de variation de l'impédance de l'interface avec la fréquence. En effet nous avons constaté que nos mesures sont très bien décrites par une loi phénoménologique du type :

$$Z = Z_0 \omega^n \quad \text{avec} \quad -1 < n < -0,7 \quad (\text{V-1})$$

Or c'est exactement une loi de ce type qui caractérise le phénomène de conduction par hopping [81].

Ce rapprochement nous amène aussi à proposer une *explication nouvelle à la dispersion des mesures avec la fréquence : cette dispersion est due au temps fini nécessaire pour que les charges de la bande d'impuretés rejoignent leur position d'équilibre. Ce temps lui-même est déterminé par les lois du mouvement des charges dans la bande d'impuretés par "hopping"*.

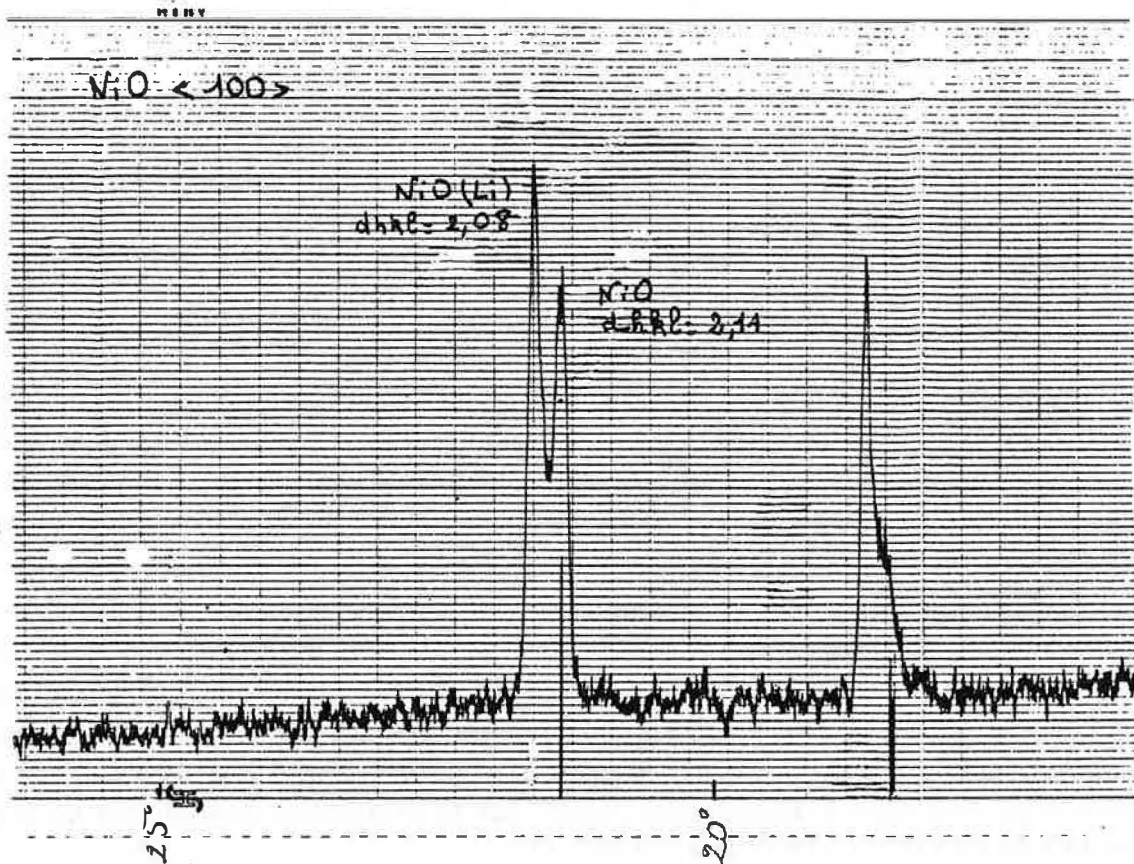


FIGURE V-13

Il semble toutefois que ce phénomène n'explique pas à lui seul toute la dispersion en fréquence. Nous avons en effet constaté que cette dispersion évolue considérablement avec la préparation de la surface et son vieillissement. (Chap. IV-B et D). La dispersion résulterait donc de la superposition de deux phénomènes : "hopping" et phénomènes de surface. Dans ces conditions il est difficile de comprendre que le phénomène résultant puisse être aussi bien représenté par une loi simple (eq. V-1).

L'explication qui nous paraît la plus vraisemblable est que l'influence de la préparation de surface ou du vieillissement ne soit pas de modifier la surface proprement dite, mais plutôt de modifier la population de la bande d'impuretés dans la zone de charge d'espace par migration des ions Li^+ ou H^+ .

c) Migration de H^+ et Li^+

Une des causes probables de l'évolution des mesures sur $\text{NiO}(\text{Li})$ est la migration dans la zone de charge d'espace des ions H^+ (provenant de la solution) ou des ions Li^+ sous l'influence du champ électrique qui règne dans cette région.

C'est par un mécanisme de ce type qu'on explique les phénomènes des photoélectrodes à TiO_2 [82,83] ou l'amélioration de la photoréponse de GaP [84]. Il s'agit donc d'un phénomène assez répandu auquel nos mesures doivent être d'autant plus sensibles que l'épaisseur de la zone observée est faible.

Pour vérifier que ce phénomène se produit bien sur notre matériau nous avons soumis une électrode frittée extrêmement riche en lithium (25 at $\text{Li}\%$) à un courant cathodique constant ($i = -50\mu\text{A}/\text{cm}^2$) pendant 48h. Nous avons constaté une augmentation très nette de l'impédance d'interface (de 100 à 700 $\Omega \text{ cm}^2$). un spectre de diffraction X réalisé à la fin de l'opération révèle un dédoublement des pics (Fig. V-13) qui traduit l'apparition d'une région superficielle dont les distances interréticulaires sont légèrement différentes de celles du matériau initial. Il s'agit probablement d'une zone superficielle appauvrie en lithium.

Ce même phénomène explique probablement que, lors des mesures qui suivent immédiatement l'immersion la capacité d'interface évolue très fortement dans la région la plus cathodique (Fig. IV-12 et IV-20).

V-D-4) Interprétation de l'impédance de l'interface dans la région B ($V < +0,4\text{V}/\text{ENH}$) par une bande profonde liée au lithium

Nous avons montré que le comportement de l'impédance de l'interface et les propriétés de volume de $\text{NiO}(\text{Li})$ nécessitent de faire intervenir une bande d'impuretés associée au lithium, que cette bande est profonde mais susceptible de "réagir" plus rapidement que sa position énergétique ne le laisserait prévoir. Nous voulons maintenant vérifier si, réciproquement, une telle bande permet bien de comprendre le comportement de l'impédance de l'interface dans la région B ($V < +0,4 \text{ V}/\text{ENH}$).

Même si les charges de la bande d'impuretés sont relativement "rapides" leur réponse à une perturbation n'est cependant pas instantanée. *C'est donc plutôt aux basses fréquences que les mesures doivent approcher un comportement linéaire aisément exploitable* (Chap. II-B-4-b ; fig. II-15).

Grâce au mécanisme de "hopping" la bande d'impuretés induit une impédance qui n'est pas très éloignée de l'impédance limite aux basses fréquences. Mais lorsque la fréquence diminue la conduction par "hopping" s'atténue et le temps de mise à l'équilibre s'allonge. Ce de fait la capacité limite ne saurait être véritablement atteinte qu'aux très basses fréquences. Nos mesures montrent qu'elle ne l'est pas à 200 Hz (Chap. IV), celles de Goodenough et coll. [54] semblent indiquer qu'elle ne l'est toujours pas à 3 Hz.

Les informations quantitatives que peuvent apporter les mesures d'impédance dans de telles conditions ne peuvent donc être que très approximatives. Nous serons obligés de nous appuyer sur les mesures réelles et de les exploiter comme si elles avaient été obtenues à une fréquence très inférieure.

Notre modèle (Chap. II-B-4) nous a permis de montrer qu'en présence d'un niveau profond la capacité aux basses fréquences observe un comportement analogue à celui qu'elle aurait si le niveau était peu profond, avec simplement un décalage de potentiel égal à la distance entre ce niveau et le niveau de Fermi : $(E_A - E_F)/q$ (Fig. II-15-d).

La pente de la courbe C^{-2} (V) devrait alors permettre d'estimer la teneur en impuretés ionisables (Li^+ et H^+), tandis que le point d'intersection avec l'axe des potentiels devrait permettre de situer le potentiel de bandes plates (il faut de plus tenir compte de la capacité de Helmholtz et de l'équilibre d'adsorption).

a) Estimation de la teneur en lithium

L'écart entre l'estimation à partir de nos mesures d'impédances et l'analyse chimique atteint un facteur 4 environ (Chap. IV ; Tableau IV-2). Les mesures de Yeager et coll. ne correspondent pas non plus à l'analyse chimique [18,52]. Cela montre que les fréquences de mesure utilisées ne sont pas suffisamment faibles, ou la migration des ions H^+ et Li^+ trop importante pour pouvoir conclure.

b) Position du potentiel de bandes plates

Parmi les phénomènes que nous avons étudiés plusieurs ont pour conséquence de décaler le point d'intersection des courbes C^{-2} (V) avec l'axe des potentiels par rapport au potentiel de bandes plates.

- La capacité de Helmholtz est à l'origine d'un décalage en potentiel dans le sens anodique égal à $\epsilon\epsilon_0 q N_A / 2 C_H^2$;
- La profondeur du niveau $\text{Li}^+ \text{Ni}^{3+}$ par rapport au niveau de Fermi déplace le point d'intersection dans le sens cathodique d'une quantité égale à $(E_{\text{Li}} - E_F)/q$;
- Le déplacement de l'équilibre d'hydratation décale les courbes anodiquement d'une quantité égale à $\Delta Q_{\text{ads}}/C_H$. Cette quantité est difficile à déterminer car nous ne connaissons pas le taux de recouvrement au potentiel de bandes plates, et de plus nous ne savons pas encore où se situe ce potentiel ;
- Les états de surface liés à la transition $\text{Ni}^{2+} \rightleftharpoons \text{Ni}^{3+}$ peuvent compenser en tout ou en partie le décalage dû à l'hydratation.

Le tableau V-1 rassemble les ordres de grandeur correspondants :

	0,1 at Li %	0,7 at Li %
d.d.p. de Helmholtz	$\xrightarrow{45 \text{ mV}}$	$\xrightarrow{320 \text{ mV}}$
Profondeur du niveau	$\xleftarrow{250 \text{ mV}}$	$\xleftarrow{200 \text{ mV}}$
Hydratation	$\xrightarrow{0 \text{ à } 3,2 \text{ V}}$	$\xrightarrow{0 \text{ à } 3,2 \text{ V}}$
Etats de surface	$\xrightarrow{0 \text{ à } 3,2 \text{ V}}$	$\xleftarrow{0 \text{ à } 3,2 \text{ V}}$

Tableau V-1

Ce tableau indique clairement que les facteurs susceptibles de générer les plus forts décalages (hydratation et états de surface) sont aussi ceux que nous savons le moins bien chiffrer. Il semble donc vain d'essayer de situer le potentiel de bandes plates à partir de telles considérations.

Nous nous appuyerons sur le potentiel d'apparition du photocourant ^[54,55] et les études de transfert en milieu redox ^[50,53] pour le situer au voisinage du pic I.

En définitive nos mesures nous ont permis de mettre qualitativement en évidence un certain nombre de propriétés originales de l'interface. Par contre *l'accumulation de ces propriétés nous interdit pratiquement toute exploitation quantitative.*

c) Limite cathodique de la zone capacitive

Sur un semiconducteur classique nous n'attendrions pas de courant inverse avant d'atteindre la situation d'inversion. Dans le cas de NiO(Li) la courbure correspondante s'élève à environ 3,5V. La zone capacitive s'étendrait sur une plage de potentiel de cet ordre, augmentée de la d.d.p. qui se produit dans la couche de Helmholtz.

Or l'étendue de la zone capacitive est limitée à 1V environ. Aux potentiels plus cathodiques il se produit une réaction qui comporte la réduction de l'hydrogène. Cette réaction s'explique par le transfert de charges à travers la barrière de potentiel de surface par effet tunnel. Nous sommes en effet en présence *d'une barrière dont la hauteur atteint plusieurs centaines de meV alors que son épaisseur est réduite à quelques couches atomiques. Dans ces conditions l'effet tunnel assisté par le champ prédomine* ^[85]. L'apparition rapide de ce mécanisme est encore une conséquence de la valeur élevée de la densité d'impuretés ionisables.

V-E) SYNTHÈSE

Les pics $i(V)$ sont habituellement associés à la transition Ni^{2+}/Ni^{3+} en surface. Nous avons montré que si cette transition expliquait à elle seule ces pics, alors il y aurait un ancrage total du niveau de Fermi, ce qui n'est pas observé. Les valeurs élevées, supérieures à C_H , atteintes par la capacité d'interface confirment que cette association est soit erronée, soit insuffisante.

L'étude de la répartition du potentiel entre semiconducteur et couche de Helmholtz nous a montré qu'il y avait nécessairement *déplacement de l'équilibre d'hydratation à la surface*. Ce phénomène peut à lui seul expliquer à la fois les pics $i(V)$ et l'absence d'ancrage du niveau de Fermi en dépit d'une charge accumulée comparable à une monocouche.

Il est probable qu'en réalité les pics $i(V)$ correspondent à la superposition au moins partielle des deux phénomènes, et que le site sur lequel s'adsorbe un ion hydroxyle (désorbe un proton) puisse fixer un ion Ni^{3+} sous forme d'état de surface.

La possibilité de déplacer l'équilibre d'hydratation se manifeste par l'introduction d'une *capacité d'adsorption* en parallèle avec la capacité de Helmholtz. *Cette capacité explique le comportement de $C^{-2}(V)$ dans la région A ($V > +0,4 V/ENH$)*, aussi bien en ce qui concerne les valeurs élevées atteintes que l'existence d'un coude suivi d'une région sensiblement linéaire. Il n'y a pas de raison pour attribuer le comportement de $C^{-2}(V)$ dans cette région au niveau $Li^+ Ni^{3+}$.

Au contraire ce niveau doit dominer les propriétés de l'interface quand les réactions superficielles ne se manifestent plus. *Nous attribuons le comportement de $C^{-2}(V)$ dans la région B ($V < +0,3 V/ENH$) au niveau $Li^+ Ni^{3+}$.*

Dans cette région les courbes $C^{-2}(V)$ se déplacent nettement avec la fréquence et avec la teneur en lithium, ce qui se comprend difficilement dans le cadre de la théorie de Mott Schottky. Un retour sur les propriétés de transport du matériau nous indique que le niveau $Li^+ Ni^{3+}$ est situé à plus de 400 meV de la bande de valence et qu'il s'en éloigne encore plus quand la teneur en lithium diminue. *Ce niveau doit donc être considéré comme profond. Cette profondeur explique les dispersions observées.*

Il nous reste encore un problème à résoudre : un niveau aussi profond devrait presque totalement relaxer aux fréquences que nous avons utilisées et la capacité mesurée devrait être très faible. Un nouveau retour sur les propriétés de transport de $NiO(Li)$ nous indique que les interactions entre orbitales du lithium sont suffisantes pour permettre une certaine conduction par sauts à l'intérieur de la bande d'impuretés. Ce mécanisme permet aux charges de rejoindre le volume du matériau de façon relativement rapide. Dans ces conditions, les capacités mesurées peuvent ne pas correspondre à la limite hautes fréquences.

Aux potentiels très cathodiques ($V < -0,4 V/ENH$) le transfert de charges à travers la barrière de potentiel par effet tunnel devient possible et permet la réduction des protons en hydrogène.

La littérature nous proposait deux types d'interprétation. L'une faisait intervenir un niveau peu profond lié au lithium et des lacunes de nickel plus profondes (Goodenough et coll.), l'autre des états de surface et un niveau lithium peu profond (Yeager et coll.). Avec Yeager et coll. nous sommes d'accord pour *attribuer le comportement anodique ($V > + 0,4$ V/ENH) de l'interface à des phénomènes de surface et le comportement cathodique au niveau associé au lithium.*

Par contre nous nous écartons de l'interprétation usuelle qui associe les états de surface à la transition superficielle $Ni^{2+} \rightleftharpoons Ni^{3+}$. Nous proposons d'y voir essentiellement *un déplacement de l'équilibre d'hydratation à la surface de l'oxyde :*



Ces deux interprétations peuvent dans une certaine mesure être considérées comme complémentaires.

Notre interprétation s'écarte aussi de celle de Yeager et coll. à propos *du niveau associé au lithium $Li^I Ni^{III}$* . Pour ces auteurs il s'agit d'un niveau totalement ionisé, donc peu profond. Les propriétés de volume du matériau nous amènent à conclure à un *niveau profond* élargi en bande d'impuretés à l'intérieur de laquelle les charges peuvent se déplacer par "hopping".

CONCLUSION

Dans ce travail nous avons voulu développer une *approche globale du problème des semiconducteurs caractérisés par une densité d'impuretés ionisables élevée*. Pour ce faire, nous avons essayé de prendre en compte l'ensemble des conséquences prévisibles de cette propriété caractéristique lors de l'étude d'un matériau. Au contraire la démarche généralement suivie consiste à commencer par chercher à appliquer la théorie de Mott-Schottky et à ne faire intervenir de phénomènes complémentaires que parce que les courbes $C^{-2}(V)$ ne sont pas linéaires. Cette dernière démarche a tendance à guider le chercheur sur une fausse piste.

Les travaux sur NiO(Li) illustrent cette situation. Devant un diagramme $C^{-2}(V)$ qui présentait un coude, Yeager et coll. aussi bien que Goodenough et coll. se sont demandés dans quelle branche étaient vérifiées les conditions de Mott-Schottky, laquelle traduisait la capacité due à un niveau totalement ionisé. Les deux réponses possibles ont été avancées. *Mais personne n'a envisagé qu'il n'existe pas de niveau totalement ionisé.*

Dans le cadre de cette approche globale nous avons établi *l'expression de la capacité d'une région chargée dont les charges sont susceptibles de ne pas rejoindre instantanément l'équilibre*. Là encore il s'agit d'une expression extrêmement générale qui peut être précisée à l'occasion de chaque problème particulier (niveaux multiples, plus ou moins profonds, plus ou moins rapides, plus ou moins homogènes...), avec le degré d'approximation souhaité.

Cette expression englobe toutes celles qui avaient été proposées jusque là. Elle permet aussi d'envisager des situations qui ne l'avaient pas été (absence de niveau totalement ionisé par exemple).

Nous avons pu appliquer cette méthode au cas de l'oxyde de nickel lithiné ($\text{Li}_x\text{Ni}_{1-x}\text{O}$) et mettre en évidence plusieurs traits dominants qui n'avaient pas été notés antérieurement :

- *Importance de l'équilibre d'hydratation et de son déplacement.* De ce point de vue le comportement électro-chimique de NiO(Li) approche celui d'une électrode métallique et fait intervenir des concepts analogues (capacité d'adsorption...).
- *Absence d'un niveau totalement ionisé, domination d'un niveau profond.*
- *Le niveau $\text{Li}^I\text{Ni}^{III}$ est profond. Il peut cependant répondre assez rapidement à cause de son élargissement en bande d'impuretés et de la mobilité des électrons à l'intérieur de cette bande.*

Notre approche repose sur une description *macroscopique* d'un matériau *homogène*. Elle permet une *bonne description du comportement de NiO(Li) qui prouve que, en dépit de l'étendue extrêmement réduite de la zone de charge d'espace, les modèles macroscopiques peuvent être utilisés avec profit.*

La question de l'homogénéité est à l'origine d'une approche alternative qui s'appuie sur l'hypothèse de *fluctuations de potentiel à longue portée* [86-92]. Lors de la croissance des cristaux il se produit inévitablement des variations de température, de pression, de composition qui durent quelques secondes ou plus. Ces variations se traduisent par des modifications de la composition microscopique du cristal qui s'étendent sur quelques dizaines ou quelques centaines de distances atomiques. Un modèle a été développé pour prendre en compte les fluctuations du potentiel électrostatique qui en résultent et leurs conséquences sur les coefficients de transports [86-89].

Ce modèle remet en cause un grand nombre d'interprétations classiques, et en particulier l'idée de niveau profond et de conduction par "hopping" dans NiO(Li). L'expression de la capacité de charge d'espace en présence de fluctuations de potentiel vient d'être publiée [92]. Il serait donc intéressant de confronter nos mesures à ce modèle pour voir s'il permet de les interpréter de façon satisfaisante. Cela pourrait constituer une voie originale pour la poursuite de ces recherches.

Les phénomènes que nous avons mis en évidence ne sont probablement pas spécifiques de NiO(Li). Ils se manifestent probablement de façon plus ou moins marquée sur d'autres matériaux à densité d'impuretés ionisables élevée, et en particulier sur d'autres oxydes des métaux de transition (CoO, Fe₂O₃...) ou même TiO₂. Nous espérons que les outils d'analyse que nous avons développés permettront de mieux comprendre le comportement de ce type de matériau.

ANNEXE

CAPACITE DIFFERENTIELLE DE SURFACE D'UN SEMICONDUCTEUR COMPORTANT DES CENTRES PROFONDS

Démarche de calcul proposée par Mr B. PISTOULET

Soit V_S le potentiel de surface à un instant quelconque. La charge de surface par unité d'aire s'écrit :

$$Q_{SC} = \pm \left| 2 \epsilon_{SC} \int_0^{V_S} \rho(V,t) dV \right|^{1/2} \quad (A-1)$$

On applique sur la surface un potentiel

$$V_S(t) = V_S^- + V_S^- \cos \omega t \quad (A-2)$$

avec $V_S^-/V_S^- \ll 1$ donné. Le potentiel en un point d'abscisse x quelconque est de la forme:

$$V(x) = V^-(x) + V^-(x) \cos(\omega t - \phi) \quad (A-3)$$

De même, en négligeant les termes d'ordre supérieur au premier, la densité de charges à l'abscisse x s'écrit :

$$\rho(x) = \rho^-(V^-(x)) + \rho^-(V^-(x), V^-(x), \omega) \cos(\omega t - \phi) \quad (A-4)$$

Aux fréquences suffisamment basses ($\omega \rightarrow 0$) pour qu'à tout instant les centres soient en équilibre avec les bandes, la densité de charges ne dépend que du potentiel local instantané et s'écrit $\rho_o(V^- + V^- e^{j\omega t})$:

$$\rho_o(V^- + V^- e^{j\omega t}) = \rho^-(V^-) + \rho_o^-(V^-, V^-) \cos(\omega t - \psi_o) \quad (A-5)$$

Combinant (A-4) et (A-5) on peut écrire la densité $\rho(V)$ à l'instant t , à la pulsation ω , équation (A-4), sous la forme :

$$\rho(V(x)) = \rho_o(V^- + V^- e^{j\omega t}) + (\rho^-(V^-, V^-, \omega) \cos(\omega t - \psi) - \rho_o^-(V^-, V^-) \cos(\omega t - \psi_o)) \quad (A-6)$$

Pour calculer la capacité différentielle $dQ_{sc}/dt/dV_S/dt$, on calcule dQ_{sc}/dt :

$$\begin{aligned} \frac{dQ_{sc}}{dt} &= \frac{\epsilon_{sc}}{|Q_{sc}(V_S^-)|} \frac{d}{dt} \int_0^{V_S} \rho(V, t) dV \\ &= \frac{\epsilon_{sc}}{|Q_{sc}(V_S^-)|} \left\{ \rho_o(V_S^-) \frac{dV_S}{dt} + \int_0^{V_S^-} \frac{\partial}{\partial t} (\rho^-(V^-, V^-, \omega) \cos(\omega t - \psi) - \rho_o^-(V^-, V^-) \cos(\omega t)) dV^- \right\} \end{aligned} \quad (A-7)$$

On divise par dV_S/dt pour avoir dQ_{sc}/dV_S . On passe aux amplitudes complexes, c'est-à-dire qu'on écrit $V_S^- e^{j\omega t}$ au lieu de $V_S^- \cos \omega t$, $\rho^- e^{j\omega t}$ au lieu de $\rho^- \cos(\omega t - \psi)$, etc. D'autre part, si un centre i a un coefficient d'émission $1/\tau_i$, on a la relation suivante entre l'amplitude complexe à la pulsation ω et celle à l'équilibre :

$$\rho_i^-(V^-, V^-, \omega) = \frac{\rho_{i_o}^-(V^-, V^-)}{1 + j\omega\tau_i} \Rightarrow \rho_i^- - \rho_{i_o}^- = -\frac{j\omega\tau_i}{1 + j\omega\tau_i} \rho_{i_o}^- \quad (A-8)$$

En substituant dans (A-7) on obtient la capacité différentielle complexe correspondant au centre i :

$$\begin{aligned} C_i + \frac{G_i}{j\omega} &= \frac{Q_{sc_i}^-}{j\omega V_S^-} : \\ C_i + \frac{G_i}{j\omega} &= C_{i_{BF}} - \frac{1}{V_S^-} \frac{j\omega\tau_i}{1 + j\omega\tau_i} \int_0^{V_S^-} \rho_{i_o}^-(V^-, V^-) dV^- \end{aligned} \quad (A-9)$$

1941-1942

1941-1942

1941-1942

1941-1942

1941-1942

$$= \frac{1}{2} \left(\frac{1}{2} - \frac{1}{2} \right)$$

$$= \frac{1}{2} \left(\frac{1}{2} - \frac{1}{2} \right)$$

1941-1942

1941-1942

1941-1942

1941-1942

D'où :

$$C_{i\infty} = C_{iBF} - \frac{1}{V_S} \int_0^{V_S} \rho_{\tilde{o}_i}(V^-, V^-) dV^- \quad (\text{A-10})$$

et

$$C_i + \frac{G_i}{j\omega} = C_{iBF} - \frac{j\omega\tau_i}{1 + j\omega\tau_i} (C_{iBF} - C_{i\infty}) = C_{i\infty} + \frac{(C_{BF} - C_{\infty})_i}{1 + j\omega\tau_i} \quad (\text{A-11})$$

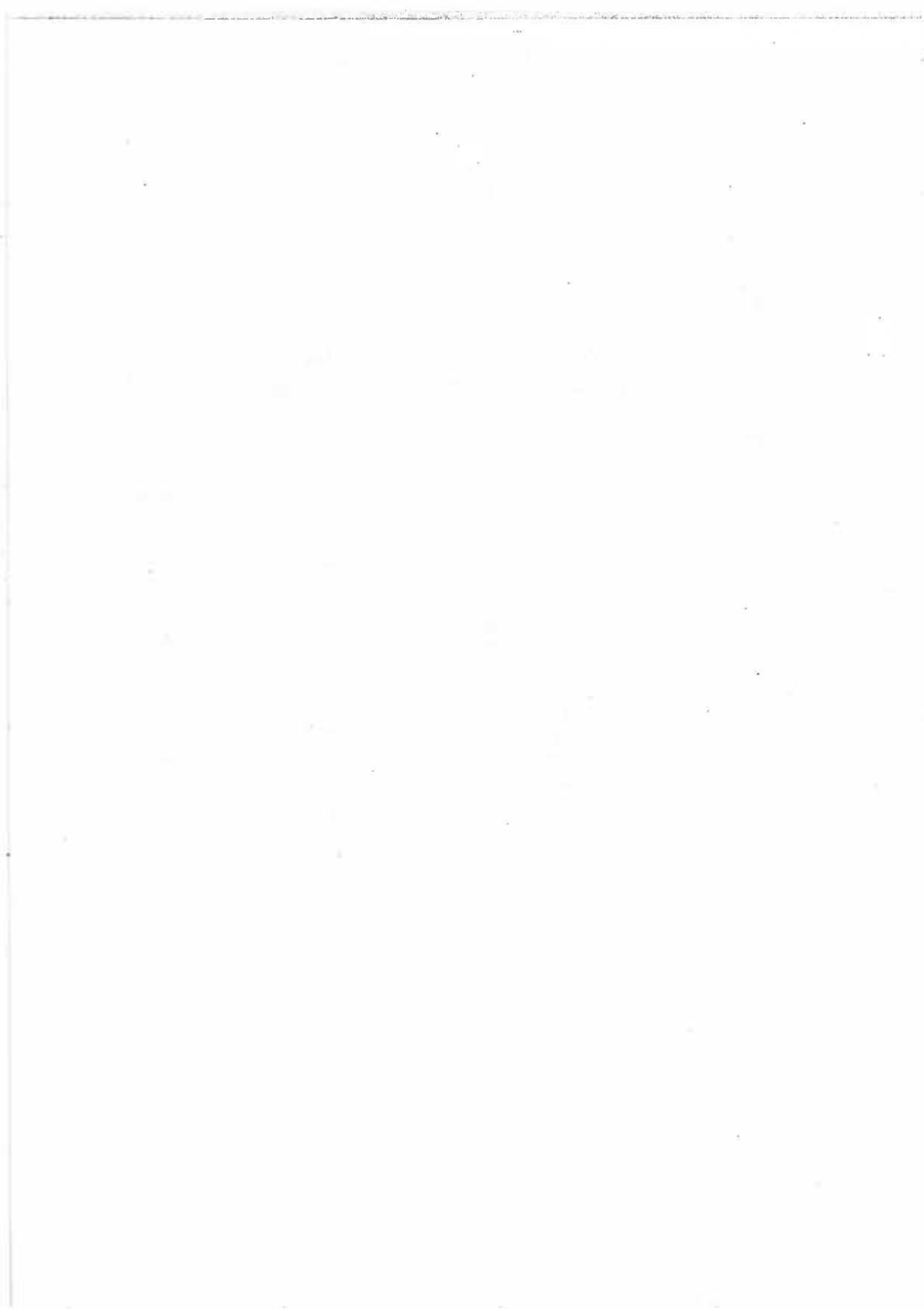
S'il y a plusieurs centres, $\rho_{\tilde{o}} = \sum_i \rho_{\tilde{o}_i}$, et :

$$C + \frac{G}{j\omega} = \sum_i \left\{ C_{i\infty} + \frac{(C_{BF} - C_{\infty})_i}{1 + j\omega\tau_i} \right\} \quad (\text{A-12})$$

d'où :

$$C = \sum_i \left\{ C_{i\infty} + \frac{(C_{BF} - C_{\infty})_i}{1 + \omega^2 \tau_i^2} \right\} \quad (\text{A-13})$$

$$G = \sum_i \frac{\omega^2 \tau_i^2}{1 + \omega^2 \tau_i^2} (C_{BF} - C_{\infty})_i \quad (\text{A-14})$$



RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] Garrett C.G.B., Brattain W.H., *Phys. Rev.* **99**, 376 (1955).
- [2] Dewald J.F., *J. Phys. Chem. Solids* **14**, 155-61 (1960).
- [3] Fujishima A., Honda K., *Nature* **238**, 37-8 (1972)
- [4] Bard A.J., *J. Photochem.* **10**, 59-75 (1979).
- [5] Gerischer H., *Pure and Appl. Chem.* **52**, 2649-67 (1980).
- [6] Heller A., *Acc. Chem. Res.* **14**, 154-62 (1981).
- [7] Memming R., *Electrochimica Acta* **25**, 77-88 (1980).
- [8] Horowitz G., Bourasse A., *Rev. Phys. Appl.* **15**, 463-76.
- [9] Nozik A.J., *Annu. Rev. Phys. Chem.* **29**, 189-222 (1978).
- [10] Kung H.H., Jarret H.S., Sleight A.W., Ferriti A., *J. Appl. Phys.* **48**, 2463-9 (1977).
- [11] Martin J.R., Olier R., Clechet P., *J. Phys. Colloq.* **5**, 271-6 (1977).
- [12] Scaïfe D.E., *Sol. Energy* **25**, 41-54 (1980).
- [13] Mott N.F., *Proc. Roy. Soc. London, Ser. A* **171**, 27-38 (1939)
- [14] Schottky W., *Z. Phys.*, (a): **113**, 367-414 (1939); (b): **118**, 539-92 (1942)
- [15] Gärtner W.W., *Phys. Rev.* **116**, 84-7 (1959).
- [16] Bosman A.J., Van Daal H.J., *Adv. Phys.* **19**, 1-117 (1970)
- [17] Adler D., Feinleib J., *Phys. Rev. B* **2**, 3112-34 (1970)
- [18] Tench D.M., Yeager E., "Electrochemistry of redox couples on lithated nickel oxide electrodes" Tech. report n°28, Case Western Reserve University, Cleveland, Ohio, U.S. Office of Naval Research, Contract Nonr N00014-67A-0404-0006 Project NR359-451, September 15, 1970
- [19] Cardon F., Gomes W.P., *J. Phys. D: Appl. Phys.* **11**, L63-7(1978)
- [20] Myamlin V.A., Gurevich Yu Ya, *Izv. Akad. Nauk. S.S.S.R., Ser. Khim.* **12**, 2237-40 (1964)
- [21] Sah C.T., Reddi V.G.K., *IEEE Trans. Electron. Devices E.D.* **11**, 345-9 (1964).
- [22] Senechal R.R., Basinski J., *J. Appl. Phys.* (a): **39**, 3723-31 (1968), (b): **39**, 4581-9 (1968)
- [23] Roberts G.I., Crowell C.R., *J. Appl. Phys.* **41**, 1767 (1970).
- [24] Roberts G.I., Crowell C.R., *Solid-St. Electron.* **16**, 29 (1973).

- [25] Beguwala M., Crowell C.R., *Solid-St. Electron.* **17**, 203-14 (1974).
- [26] Bleicher M., Lange E., *Solid-St. Electron.*, **16**, 375 (1973).
- [27] Zohta Y., Ohmura Y., *Appl. Phys. Lett.* **21**, 117-9 (1972).
- [28] Zohta Y., *Solid-St. Electron.* **16**, 1029-35 (1973).
- [29] Kimerling L.C., *J. Appl. Phys.* **45**, 1839-45 (1974).
- [30] Kennedy J.H., Frese K.W. Jr., *J. Electrochem. Soc.* **125**, 709-14 (1978).
- [31] Fredlein R.A., Bard A.J., *J. Electrochem. Soc.* **126**, 1892-8 (1979).
- [32] Nogami G., *J. Electrochem. Soc.* **129**, 2219-23 (1982).
- [33] Nogami G., *J. Electrochem. Soc.* **132**, 76-81 (1985).
- [34] Nogami G., *J. Electrochem. Soc.* **133**, 525-31 (1986).
- [35] Vapaille A., "Physique des dispositifs à semiconducteurs. Tome I: Electronique du Silicium amorphe", Masson et C^{ie}, Paris (1970)
- [36] Nicollian E.H., Goetzberger A., *Bell. Syst. Tech. J.* **46**, 1055 (1967).
- [37] Horowitz G., *J. Electroanal. Chem.* **159**, 421-36 (1983).
- [38] De Gryse R., Gomes W.P., Cardon F., Vennik J., *J. Electrochem. Soc.* **122**, 711-2 (1975).
- [39] Gomes W.P., Cardon F., *Prog. Surf. Sc.* **12**, 155-215 (1982)
- [40] Gomes W.P., Actes de l'Ecole d'hiver CNRS : "L'interface semiconducteur Electrolyte", Aussois, Dec. 1984, p. 113-56.
- [41] Uosaki K., Kita H., *J. Electrochem. Soc.* **130**, 895-7 (1983).
- [42] Morrison S.R., "Electrochemistry at Semiconductor and Oxidized Metal Electrodes", Plenum Press, 1980.
- [43] Watanabe T., Fujishima A., Honda K., *Chemistry Letters* (Chem. Soc. of Japan) 897-900 (1974).
- [44] Butler M.A., Ginley D.S., (a) : *J. Electrochem. Soc.* **125**, 228-32 (1978) ; (b) : **125**, 1968-74 (1978).
- [45] Verwey E.J.W., "Oxidic semiconductors" dans "semiconducting Materials", London Butterworths Scientific Publications, p. 151.
- [46] Verwey E.J.W., De Boer J.H., *Philips Res. Rep.* **5**, 173 (1950).
- [47] Rouse T.O., Weininger J.L., *J. Electrochem. Soc.* **113**, 184-90 (1966)
- [48] Riga A., Greef R., Yeager E., "The Electrochemical and dissolution properties of nickel oxide", Tech. report n°2, Case Western Reserve University, Cleveland, Ohio, U.S. Office of Naval Research, Contract Nonr 1439(09) Project NR056-451, December 1, 1966
- [49] Yohe D., Yeager E., Greef R., Riga A., "Electrochemical Processes on Nickel oxide", Tech. report n° 3, Case Western Reserve University, Cleveland, Ohio, U.S. Office of Naval Research, Contract Nonr 1439(09) Project NR056-451, July 1, 1967

- [50] Yohe D., Riga A., Greef R., Yeager E., *Electrochim. Acta* **13**, 1351-8 (1968)
- [51] Lee C.H., Yeager E., "The dissolution kinetics of lithiated nickel oxide in aqueous solutions", Tech. report n° 5, Case Western Reserve University, Cleveland, Ohio, U.S. Office of Naval Research, Contract Nonr 1439(05) Project NR359-451, Oct. 1, 1969
- [52] Tench D.M., Yeager E., *J. Electrochem. Soc.* **120**, 164-70 (1973)
- [53] Tench D.M., Yeager E., *J. Electrochem. Soc.* **121**, 318-27 (1974)
- [54] Dare-Edwards M.P., Goodenough J.B., Hamnett A., Nicholson N.D., *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2*, **77**, 643-61 (1981)
- [55] Koffberg F.P., Benko F.A., *J. Electrochem. Soc.* **128**, 2476-79, (1981) ; **129**, 2879-80 (1982) ; **129**, 2880-1 (1982).
- [56] Pourbaix M., "Atlas d'équilibres électrochimiques 25°C" Gauthier-Villars et Cie, Paris, 1963.
- [57] Ksendov Y.M., Avdeenko B.K., Makarov V.V., *Sov. Phys. Sol.-St.* **9**, 828-34 (1967)
- [58] Kawakami K., Yanagida H., *Yogyo Kyokaiishi* **87**, 112-5 (1979) (Japonais)
- [59] Kabashima S., Kawakubo T., *J. Phys. Soc. Jap.* **24**, 493-7 (1968)
- [60] Thistlewaite P.J., Turnbull K.R., Fenshaw P.J., Proc. 1st Australian Conf. on Electrochem., Pergamon Press, New York 1965, p. 44-61.
- [61] Lalauze R., Communication personnelle
- [62] Hamnett A., Communication personnelle
- [63] Verwey E.J.H., *Chem. Weekblad* **44**, 705 (1948).
- [64] Takeda T., Komdoh H., *J. Phys. Soc. Japan* **17**, 1315-6 (1962).
- [65] Gabrielli C., "Identification des processus électrochimiques par analyse de leur réponse en fréquence", CNRS, GR4, 4 Pl. Jussieu T22, 75230 Paris Cedex 05
- [66] Tomkiewicz M., *J. Electrochem. Soc.*, **126**, 2220-5 (1979)
- [67] Tomkiewicz M., "Semiconductor Liquid-Junction Solar Cells", ed. A. Heller (Electrochemical Society, Princeton, New Jersey, 1977), p.92-98
- [68] Lemasson P., Thèse d'Etat, Paris VI, Juin 1974.
- [69] Diggle J.W., "Dissolution of oxide phases", dans "Oxides and oxide films", vol 2, chap.4 M. Dekker, N.Y., 1973.
- [70] Dhalenne G., Communication personnelle.
- [71] Pramilai Bai B.N., Mac Millan N.H., *J. Mat. Sci.* **14**, 494-5 (1979).
- [72] Dubois Ch., Thèse de Docteur-Ingénieur, Paris XI Orsay, n° 386 (1979).
- [73] Dutoit E.C., Van Meirhaeghe R.L., Gomes W.P., Cardon F., *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, **79**, 1206-13 (1975)
- [74] "Stability Constants Supplement", Special publication n° 25, *The chemical society*, London, 1971, SBN 85 186 019 2.

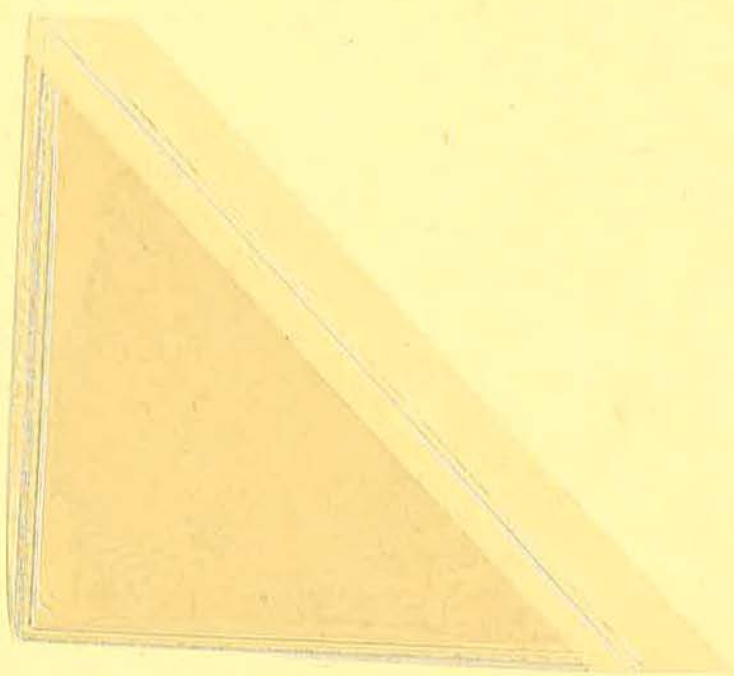
- [75] Laflère W.H., Van Meirhaeghe R.L., Cardon F., Gomes W.P., *J. Phys. D.* **13**, 2135-42 (1980)
- [76] Bockris J. O'M, Drazic D.M. "*Electrochemical Science*", Taylor & Francis Ltd, Londres, Barnes & Noble Books, N.Y. (1972).
- [77] Pleskov Yu. V., "Comprehensive Treatise of Electrochemistry", I : "The Double Layer" Edité par Bockris J. O'M, Conway B.E., Yeager E., Plenum Press (1980), Chap. 5, p. 291-328.
- [78] Brewsma A., Lyklema J., *J. Coll. Int. Sci.* **43**, 437-48 (1973).
- [79] Lyklema J., *Croatica chemica Acta* **43**, 249-60 (1971).
- [80] Boehm H.P., *Discuss. Faraday Soc.* **52**, 264-89 (1971).
- [81] Pollak M., Geballe T.H., *Phys. Rev.* **122**, 1742 (1961).
- [82] Butler M.A., *J. Electrochem. Soc.* **126**, 338-41 (1979).
- [83] Harris L.A., Wilson R.H., *J. Electrochem. Soc.* **123**, 1010-5 (1976).
- [84] Yoneyama H., Mayumi S., Tamura H., *J. Electrochem. Soc.* **125**, 68-74 (1978).
- [85] Rhoderick E.H., "Metal-semiconductor contacts", Clarendon Press, Oxford (1980).
- [86] Pistoulet B., Robert J.L., Dusseau J.L., Ensuque L., *J. of Non-Crystalline Solids* **29**, 29-40 (1978).
- [87] Pistoulet B., Girard P., Hamamdjian G., *J. Appl. Phys.* (a) **56**, 2268-74 (1984) ; (b) **56**, 2275-83 (1984).
- [88] Pistoulet B., Roche F.M., Abdalla S., *Phys. Rev. B* **30**, 5987-99 (1984).
- [89] Soegandi T., Roche F.M., Pistoulet B., *Solid-St Comm.* **55**, 967-9 (1985).
- [90] Pistoulet B., Girard P., Roche F.M., "Physics of disordered Materials" ; Edité par Adler D., Fritzsche M., Ovshinsky S.R. Plenum Publishing Corp. 1985, p. 425-38.
- [91] Pistoulet B., Abdalla S., *J. Appl. Phys.* **60**, 1059-64 (1986).
- [92] Roche F.M., Pistoulet B., Soegandi T., à publier

TABLE DES MATIERES

Notations, conventions	1
Introduction	5
I L'interface Semiconducteur/Solution	8
I-A) Description de l'interface	8
I-B) Niveaux profonds	10
I-B-1) Définition	
I-B-2) Influence sur la capacité de l'interface	
I-C) Etats de surface	12
I-C-1) Origine	
I-C-2) Influence sur $C^{-2}(V)$	
I-D) Influence de la capacité de Helmholtz	15
II Expression de la capacité différentielle de l'interface	16
II-A) Expression générale de la capacité différentielle	17
II-A-1) A l'équilibre	
II-A-2) Hors équilibre	
II-B) Application aux semiconducteurs: la capacité de charge d'espace en présence de niveaux profonds	31
II-B-1) Calcul des quantités qui interviennent dans les expressions de C_0 et C_∞	
II-B-2) La capacité de l'interface en présence de deux niveaux accepteurs	
II-B-3) Un niveau peu profond + un niveau profond	
II-B-4) La capacité de charge d'espace en présence d'un seul niveau	
III Le matériau: $Li_xNi_{1-x}O$	57
III-A) Propriétés physiques	57
III-A-1) Structure cristallographique	
III-A-2) Mécanisme de "valence contrôlée"	
III-A-3) Phénomènes de transport	
III-A-4) Structure de bandes	

III-B) Comportement électrochimique	63
III-B-1) Comportement $i(V)$ de l'interface NiO(Li)/solution	
III-B-2) Mesures d'impédance différentielle	
IV Conditions expérimentales et résultats	71
IV-A) Conditions expérimentales	71
IV-A-1) Elaboration et caractérisation des monocristaux	
IV-A-2) Etude de la conductivité	
IV-A-3) Dispositif expérimental	
IV-A-4) Choix des conditions expérimentales	
IV-B) Influence de la préparation de surface	79
IV-B-1) Clivage selon $\langle 100 \rangle$	
IV-B-2) Décapage H ₃ PO ₄ 42%; HNO ₃ 3%; H ₂ O	
IV-B-3) Décapage H ₂ SO ₄ N	
IV-B-4) Décapage H ₃ PO ₄ 84%; H ₂ SO ₄ 0,3%; H ₂ O	
IV-C) Influence de la solution électrolytique	88
IV-C-1) Influence de la nature de l'électrolyte	
IV-C-2) Influence du pH	
IV-D) Influence de la teneur en Lithium	92
IV-E) Vieillessement des électrodes	92
IV-F) Sonde ionique (SIMS)	92
V) Discussion des résultats expérimentaux: l'interface Li_xNi_{1-x}O/Solution	96
V-A) Influence du décapage	97
V-A-1) Influence de la nature du décapage	
V-A-2) Existence d'états d'interface	
V-B) La région A: $V > +0,4$ V/ENH	99
V-B-1) L'hypothèse d'un niveau totalement ionisé	
V-B-2) Limites de l'explication par les états de surface	
V-C) Couche de Helmholtz et hydratation	107
V-C-1) Influence de la couche de Helmholtz	
V-C-2) L'équilibre d'hydratation	
V-C-3) La capacité globale de l'interface	
V-C-4) Interprétation du comportement de NiO(Li) dans la région A par un équilibre d'hydratation	

V-D) La région B ($V < + 0,4$ V/ENH)	119
V-D-1) Région B et niveau lithium	
V-D-2) Position énergétique du niveau lithium	
V-D-3) Temps de relaxation du niveau $\text{Li}^+\text{Ni}^{3+}$	
V-D-4) Interprétation de l'impédance de l'interface dans la région B par une bande profonde liée au lithium	
V-E) Synthèse	129
Conclusion	131
Annexe	133
Références Bibliographiques	136
Table des matières	140



ANNÉE : 1987

NOM DE L'AUTEUR : BIGOT Jean-Pierre

UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNIQUES DU LANGUEDOC
(MONTPELLIER II)

RESUME

Ce travail développe une approche globale du problème de l'interface entre une solution électrolytique et un semiconducteur doté d'une densité d'impuretés ionisables élevée (environ 10^{16} puissance 20 par centimètre cube) : épaisseur réduite de la zone de charge d'espace, influence de la couche de Helmholtz, existence de niveaux profonds. A cette occasion, une expression très générale de la capacité de charge d'espace en présence de niveaux profonds est établie. Cette approche est appliquée au cas de l'oxyde de nickel lithié ($\text{Li}_x\text{Ni}_{1-x}\text{O}$) et conduit à une explication originale du comportement de l'interface.

MOTS-CLES

Electrochimie

Semiconducteur

Interface

Hydratation

Oxyde de nickel (NiO)

Capacité de charge d'espace

Niveaux profonds

Couche de Helmholtz