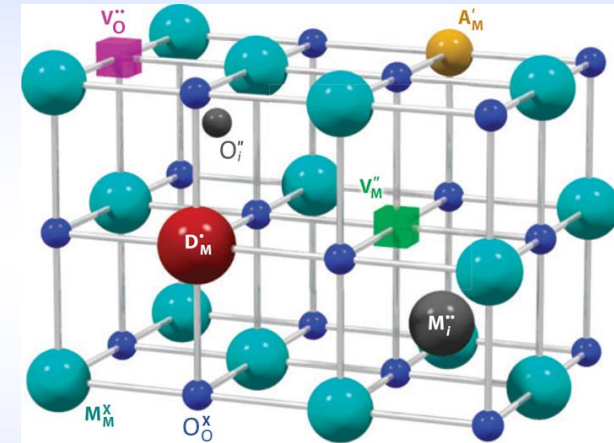


Défauts ponctuels

Thermodynamique des défauts



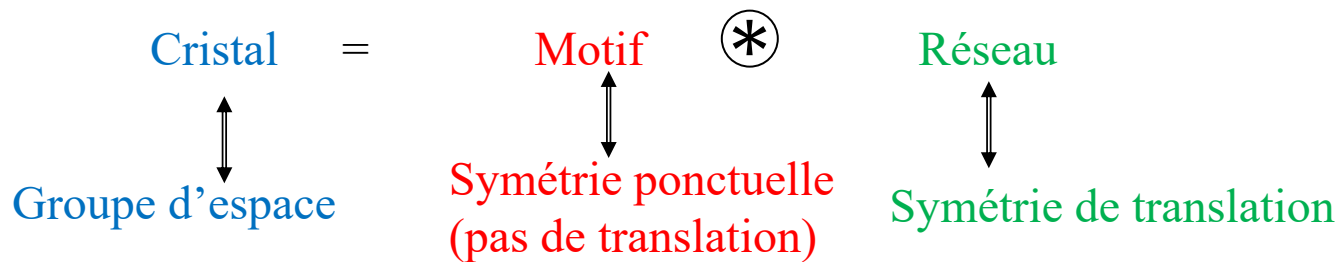
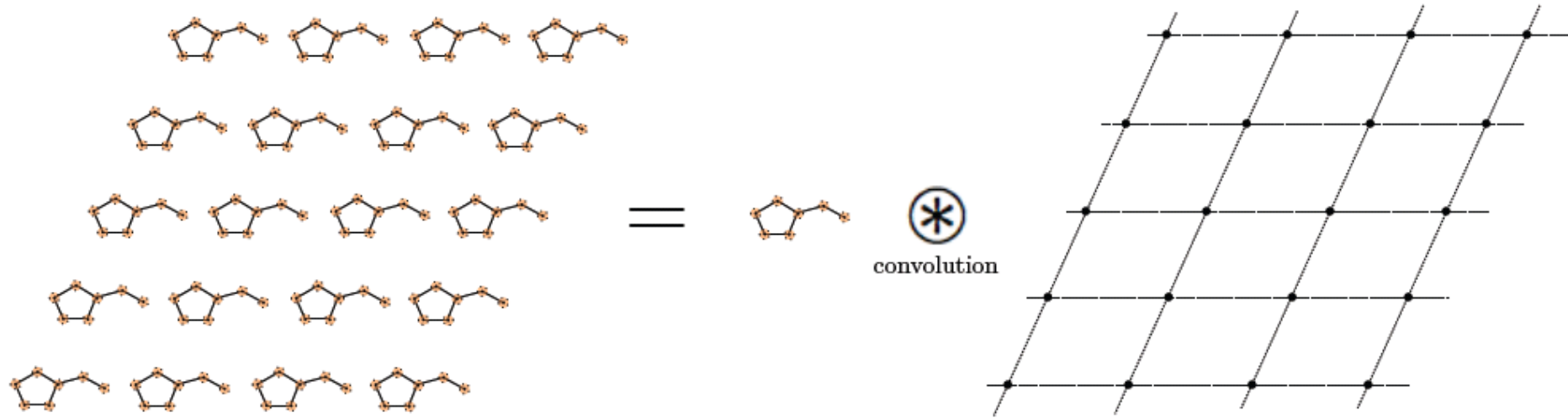
Pascal Loiseau

Université PSL, Chimie-ParisTech (ENSCP), Institut de Recherche de Chimie
Paris (UMR 8247)

Du cristal parfait au cristal réel

Cristal parfait : description cristallographique

Cristal = arrangement infini et régulier d'atomes d'un solide dans l'espace
= répétition périodique d'un motif (groupement minimal d'atomes)



Arrangement parfait d'un cristal = maximisation de son enthalpie de formation $|\Delta H|$

Réalité du cristal

Certaines propriétés ne peuvent pas s'interpréter selon le modèle du solide parfait :

- 1- La conductivité électrique inattendue de certains solides ioniques, d'origine électronique (déplacement d'électrons ou de trous) ou ionique (déplacement d'ions, alors thermiquement activé)
- 2- La diffusion (mobilité) facilitée des éléments au sein des cristaux : réactivité chimique, cinétique de transformation de phase (précipitation)
- 3- Le désaccord entre valeurs mesurées et valeurs attendues des propriétés mécaniques (en particulier pour les métaux)
- 4- Certaines colorations de cristaux soumis par exemple à des rayonnements ionisants
- 5- La non stœchiométrie de certains composés ioniques, en particulier de métaux de transition

Tout ces phénomènes s'expliquent par une rupture de périodicité produite par l'existence de défauts, c'est-à-dire par l'**altération de la structure électronique** ou **cristalline** du solide parfait

Beaucoup de ces **défauts** sont même **stables et nécessaires à l'équilibre du cristal !**

Origine thermodynamique des défauts = contribution entropique ΔS

$$\text{(Enthalpie libre } \Delta G = \Delta H - T\Delta S)$$

Classification des défauts

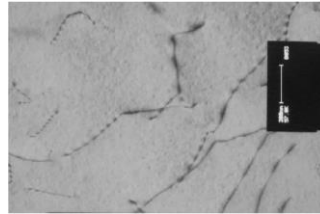
Classification des défauts suivant leur **dimensionnalité**

0D : défauts ponctuels (lacune, interstitiel, répartition (antisite), électronique, impureté)

↳ intrinsèques : modification de la composition globale

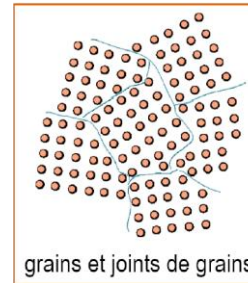
↳ extrinsèques : modification de la composition

1D : dislocations



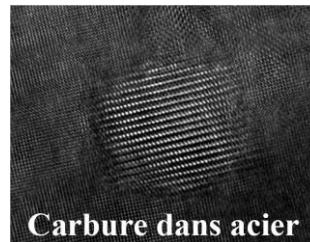
Alliage d'Al

2D : défauts d'empilement
plans de cisaillement
joints de grain



grains et joints de grains

3D : précipités
agglomérats de défauts



Carbure dans acier

Défauts ponctuels dans les solides :

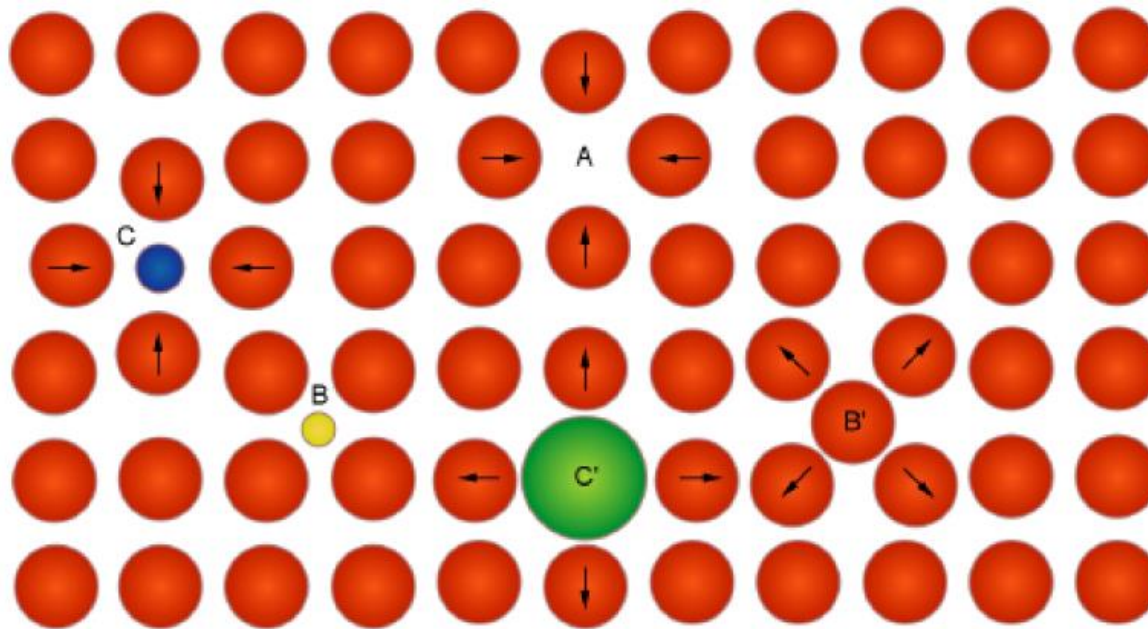
↳ les plus nombreux

↳ les plus importants sur les propriétés des matériaux fonctionnels.

↳ perturbation du réseau sur quelques distances interatomiques (typiquement de 200 à 600 pm)

Défauts ponctuels dans les métaux (corps purs)

Illustration de défauts ponctuels dans un métal :

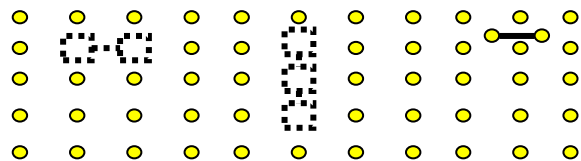


A - Lacune
B - atome étranger interstitiel
B' - auto-interstitiel
C et C' - atomes étrangers en substitution

Défauts ponctuels \Rightarrow distorsion locale du réseau cristallin

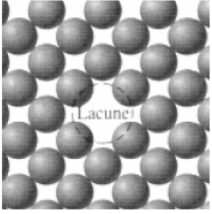
\Rightarrow champs de contraintes

\Rightarrow interaction de défauts pour réduire l'énergie de déformation
(ex : bilacune, en particulier à basse température)



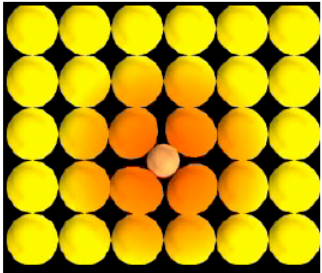
Défauts ponctuels dans les métaux (corps purs)

❑ Lacunes: défaut de Schottky-Wagner



- Absence d'un atome sur un site cristallographique
- Défaut facilitant le déplacement des atomes (diffusion)
- Mécanisme : migration d'un atome vers la surface (création d'un site en surface)

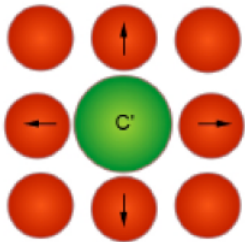
❑ L'interstitiel:



- Défaut intrinsèque d'anti-Schottky : diffusion d'un atome de surface en site interstitiel, sans lacune (disparition d'un site de surface)
- Défaut intrinsèque de Frenkel : interstitiel accompagné d'une lacune (irradiation)
- Impuretés = défauts extrinsèques : occupation d'un site interstitiel par un atome généralement plus petit (alliages)

Compacité structure
⇒ champ de contrainte
⇒ rarissime

❑ Atomes en substitution:



- Remplacement d'un atome du cristal par un atome étranger : défaut extrinsèque important pour alliages

Défauts ponctuels intrinsèques dans les solides ioniques

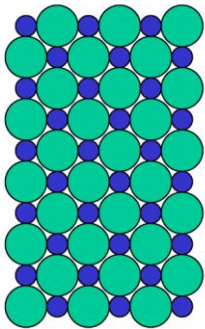


Ions \Rightarrow défauts potentiellement chargés (électroneutralité)
Composés \Rightarrow conservation stœchiométrie des sites

Défauts ponctuels intrinsèques dans un cristal ionique MX :

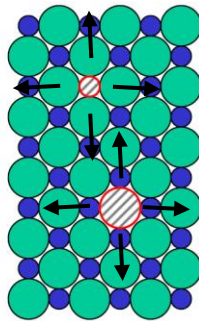
Cristal parfait M^+X^-

1 site cationique pour 1 site anionique



Paire de Schottky

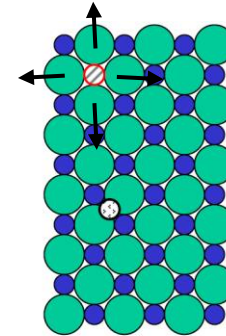
Lacunes cationiques + anioniques



Ex : NaCl

Défaut de Frenkel

Lacune + interstitiel du même ion
(souvent cations mais pas toujours !)



Ex : AgCl, AgBr

Passage Ag^+ en site Oh vers site interstitiel Td

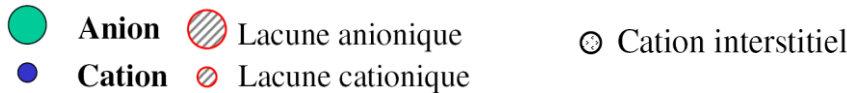


Table 2.1 Predominant point defects in various ionic crystals

Crystal	Crystal structure	Predominant intrinsic defect
Alkali halides (not Cs)	Rock salt, NaCl	Schottky
Alkaline earth oxides	Rock salt	Schottky
AgCl, AgBr	Rock salt	Cation Frenkel
Cs halides, TlCl	CsCl	Schottky
BeO	Wurtzite, ZnS	Schottky
Alkaline earth fluorides, CeO_2 , ThO_2	Fluorite, CaF_2	Anion Frenkel

Formalisme de Kröger-Vink

Formalisme des défauts : notation de **Kröger-Vink**

Formalisme de Kröger-Vink : A_Y^c

A → nature du défaut : nom de l'atome/ion, V pour lacune (encore notée \square_A dans le formalisme de Rees), e' pour électron libre et h• pour trou positif libre

Y → position du défaut : nom de l'élément correspondant au site normalement occupé, i pour interstitiel (encore noté A_Δ dans le formalisme de Rees)

c → charge effective du défaut : différence entre la charge formelle réelle du défaut et la charge formelle réelle de la référence correspondant au cristal parfait. Par exemple, la charge effective est nulle (défaut neutre) si le défaut possède la même charge électrique que celle du site attendu pour le cristal parfait. On note : (•) pour une charge effective +1 (perte d'un électron = gain d'un trou), (x) pour une charge effective nulle, (') pour une charge effective -1 (gain d'un électron = perte d'un trou).

Exemples de défauts pour un cristal ionique $MX = M^+X^-$

Ions sur leur sites normaux → $M_{M^+}^x, X_{X^-}^x$

Paire de Schottky → $V_{M^+}', V_{X^-}^\bullet$ (paire de lacunes vides → simplement ionisées)

Défaut de Frenkel → V_{M^+}', M_i^\bullet ou $V_{X^-}^\bullet, X_i'$ (statut normal du site interstitiel : vide)

Permutation ionique, antisite → $M_{X^-}^{\bullet\bullet}, X_{M^+}''$

Centre F → $e_{X^-}^x = V_{X^-}^x$ (électron piégé dans une lacune anionique)



Formalisme des défauts : notation de **Kröger-Vink**

Equation de formation de défauts

L'écriture des réactions de formation de défauts doit respecter 3 règles :

1. Conservation de la stœchiométrie des sites, i.e. conservation du rapport entre le nombre de sites cationiques et anioniques du cristal parfait
2. Conservation de la masse, sachant que la masse des lacunes ou des défauts électroniques est considérée comme nulle
3. Conservation de la charge totale entre les « réactifs » et les « produits »

Remarques :

1. On notera 0 ou $\underline{0}$ le cristal parfait
2. On supposera que la loi d'action de masse est applicable au calcul des constantes d'équilibre : idéalité vérifiée pour de faibles concentrations en défauts pour des solides avec une constante diélectrique (ou permittivité) élevée ($\epsilon_r > 50-100$)
3. L'activité d'un défaut sur un type de site sera prise comme sa concentration exprimée en fraction molaire, comme une fraction de site ou toute autre unité de concentration (taux de défaut sur un site ne dépassant pas 1% voire quelques %, équivalent d'un soluté)
4. L'activité d'un élément « normal » sur son site sera prise égale à un (éléments de structure majoritaires équivalents d'éléments solvant)
5. Toutes les pressions partielles seront implicitement exprimées en bar (ainsi $P^0 = 1$)
6. Lacune « vide » = lacune totalement ionisée

Formalisme des défauts : notation de **Kröger-Vink**

Exemples d'équation de formation de défauts

- Paire de Schottky dans ZrO_2 : $Zr_{Zr^{4+}}^{\times} + 2O_{O^{2-}}^{\times} \rightleftharpoons Zr_{Zr^{4+},surf.}^{\times} + 2O_{O^{2-},surf.}^{\times} + V_{Zr^{4+}}^{4'} + 2V_{O^{2-}}^{2\bullet}$
ou $\underline{0} \rightleftharpoons V_{Zr^{4+}}^{4'} + 2V_{O^{2-}}^{2\bullet}$

$$\text{Constante d'équilibre } K_S = [V_{Zr^{4+}}^{4'}][V_{O^{2-}}^{2\bullet}]^2$$

- Défaut de Frenkel dans AgBr : $Ag_{Ag^+}^{\times} + V_i^{\times} \rightleftharpoons V'_{Ag^+} + Ag_i^{\bullet}$ ou $\underline{0} \rightleftharpoons V'_{Ag^+} + Ag_i^{\bullet}$

$$\text{Constante d'équilibre } K_F = [V'_{Ag^+}][Ag_i^{\bullet}]$$

- Permutation ionique (antisite) dans $YAlO_3$: $\underline{0} \rightleftharpoons Y_{Al^{3+}}^{\times} + Al_{Y^{3+}}^{\times}$

$$\text{Constante d'équilibre } K_{AS} = [Y_{Al^{3+}}^{\times}][Al_{Y^{3+}}^{\times}]$$

- Centre F dans NaCl en présence d'une vapeur de gaz alcalin M : $M_{gaz} \rightleftharpoons M_{Na^+}^{\times} + V_{Cl^-}^{\times}$

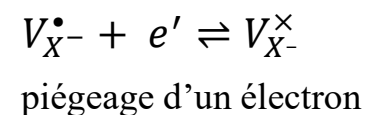
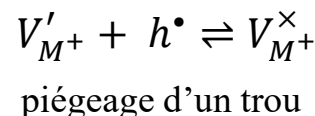
$$\text{Constante d'équilibre } K_{CF} = [M_{Na^+}^{\times}][V_{Cl^-}^{\times}]/P(M_{gaz})$$

- Ionisation intrinsèque (création de paires électron-trou) : $\underline{0} \rightleftharpoons e' + h^{\bullet}$

$$\text{Constante d'équilibre } K_i = [e'][h^{\bullet}] = n.p = NcNve^{-E_g/kT}$$

Dans un semi-conducteur dit intrinsèque (non dopé), on a $n \approx p$

- Interaction défaut ponctuel – électronique :
(ionisation des défauts ponctuels)



Traitement thermodynamique

Traitement thermodynamique des défauts intrinsèques

Les défauts intrinsèques : une nécessité thermodynamique

La formation d'un défaut est endothermique mais elle conduit à une augmentation de l'entropie du système ! Le cristal parfait ne peut exister qu'à 0 K.

Exemple : paires de Schottky dans halogénure alcalin MX

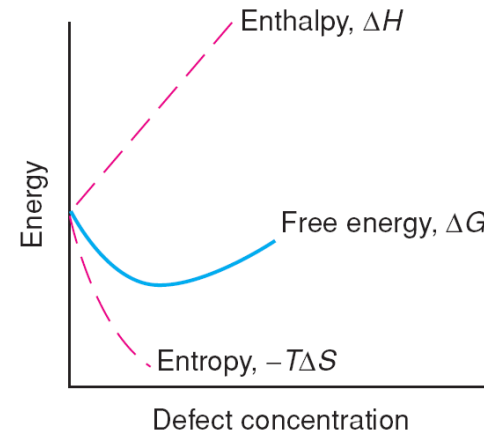


Cristal contenant n_s paires de Schottky,

N ions M^+ et N ions X^-

$$\Delta H = n_s \Delta H_s$$

ΔH_s : enthalpie de formation d'une paire de Schottky (> 0)



Energy changes on introducing defects into a perfect crystal.

$$\Delta S_c = k \ln \left(\frac{W_M W_X}{W_{\text{cristal parfait}}} \right) = k \ln(W_M W_X)$$

$$W_M = W_X = \frac{(n_s + N)!}{n_s! N!} \quad k = R/N_A$$

$$\ln(m!) \approx m \ln m - m$$

($m \gg 1$: approximation de Stirling)

$$\Delta S = n_s \Delta S_v + \Delta S_c \approx \Delta S_c$$

ΔS_v : variation d'entropie de vibration due à la perturbation des plus proches voisins d'une paire de Schottky

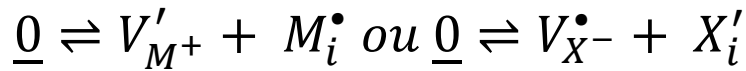
ΔS_c : variation d'entropie de configuration associée au nombre de combinaisons des lacunes sur chacun des $n_s + N$ sites des sous réseaux cationiques et anioniques

Traitement thermodynamique des défauts intrinsèques

Exemple : paires de Schottky dans MX

$$\frac{\partial \Delta G}{\partial n_S} = 0 \quad \frac{n_S}{n_S + N} \approx \frac{n_S}{N} \approx e^{-\frac{\Delta H_S}{2kT}} \left(= e^{-\frac{\Delta H_S}{2RT}} \text{ si } \Delta H_S \text{ molaire} \right)$$

Exemple : défauts de Frenkel dans MX



(2 sites defectueux par type de défaut)

$$\frac{n_i}{(NN_i)^{1/2}} \approx e^{-\frac{\Delta H_F}{2kT}} \left(= e^{-\frac{\Delta H_F}{2RT}} \text{ si } \Delta H_F \text{ molaire} \right)$$

N_i : nombre de sites interstitiels disponibles

TABLE 5.1 The formation enthalpy of Schottky and Frenkel defects in selected compounds

	Compound	$\Delta H/10^{-19} \text{ J}$	$\Delta H/\text{eV}^a$	
Schottky defects	MgO	10.57	6.60	
	CaO	9.77	6.10	
	LiF	3.75	2.34	
	LiCl	3.40	2.12	
	LiBr	2.88	1.80	
	LiI	2.08	1.30	
	NaCl	3.69	2.30	
	KCl	3.62	2.26	
	Frenkel defects	UO ₂	5.45	3.40
		ZrO ₂	6.57	4.10
CaF ₂		4.49	2.80	
SrF ₂		1.12	0.70	
AgCl		2.56	1.60	
AgBr		1.92	1.20	
β -AgI		1.12	0.70	

Tendances

- $\uparrow T \rightarrow \uparrow \text{défauts} \leftarrow \underline{\text{contrôle thermique}}$

TABLE 5.2 Values of n_s/N

T(K)	$\Delta H_s = 5 \times 10^{-19} \text{ J}$	$\Delta H_s = 1 \times 10^{-19} \text{ J}$
300	6.12×10^{-27}	5.72×10^{-6}
1000	1.37×10^{-8}	2.67×10^{-2}

- Rayon ionique $\uparrow \rightarrow \downarrow \Delta H$
- structure compacte favorise d'autant plus Schottky que r_{cation} et r_{anion} proches
- $r_{\text{cation}} \ll r_{\text{anion}}$ favorise Frenkel cationique
- $r_{\text{cation}} \sim$ ou $> r_{\text{anion}}$, $Z^- < Z^+$, réseau anionique non compact favorise Frenkel anionique

^aThe literature often quotes values in eV, so these are included for comparison. 1 eV = 1.60219×10^{-19} J.

Défauts extrinsèques, non stœchiométrie

Défauts extrinsèques : variation de composition par rapport au cristal parfait.
Deux familles de défauts ponctuels possibles

Sans impureté :

Lacunes ou interstitiels : $A_{1-x}B$ ou $A_{1+x}B$
Élément dans un état différent : $A_{1-3x}^{2+}A_{2x}^{3+}B^{2-}$
Désordre de répartition : $A_{1+x}B_{1-x}$
etc ...

Avec impuretés :

Substitution : $A_{1-x}C_xB$
Insertion : AC_xB
Molécule insérée
etc ...
 $x < qq \%$: dopage
 $x > qq \%$: solution solide

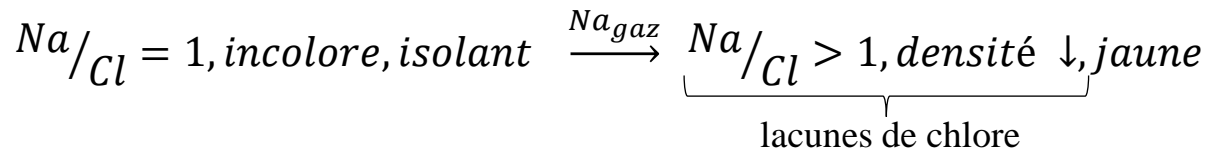
Le solide ainsi formé est dit **non stœchiométrique** :
rapport non entier des éléments constitutifs

Concentration en défauts/impuretés x peut être importante ($> qq \%$). Alors, des interactions significatives entre les défauts/impuretés peuvent intervenir, de même que des modifications locales ou étendues de la structure.

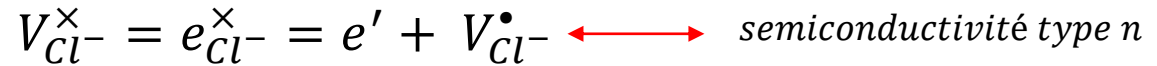
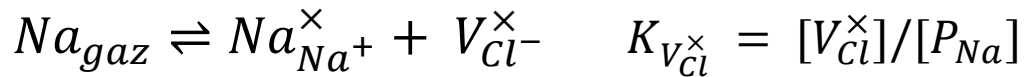
Par simplicité, nous ne considérerons que le cas des défauts ponctuels isolés en négligeant leur interaction mutuelle et leurs effets sur une altération possible de la structure hôte.

Centres F dans NaCl

Première expérience : chauffage en présence d'une vapeur de Na

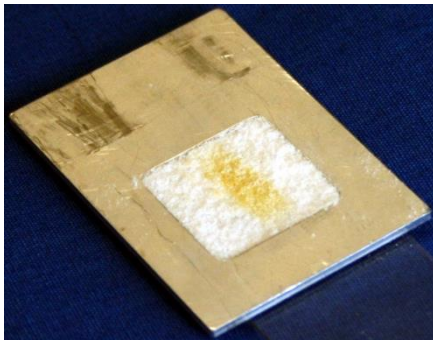


Origine : équilibre thermodynamique avec la vapeur de Na

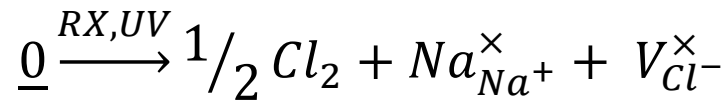


Libération d'un électron lors de la fixation de Na_{gaz} en Na^+

Deuxième expérience : irradiation par un rayonnement ionisant (rayons X, UV)



Hypothèse de réaction :



Défauts créés hors équilibre

Formule chimique selon le formalisme de Kröger-Vink : $Na_{Na^+}^{\times} Cl_{Cl_{1-x}^-}^{\times} V_{Cl_x^-}^{\times}$

Non stœchiométrie des oxydes de métaux de transition

Les solides contenant des éléments à valence variable sont prédisposés à être non stœchiométriques

⇒ le changement du nombre d'ions du composé peut être compensé par le changement de charge de l'ion.

⇒ Levier de contrôle pour les oxydes : équilibre avec P(O₂)

Intérêt des composés non stœchiométriques:

Modification des propriétés électroniques, optiques, magnétiques ou mécaniques par changement de composition.

TABLE 5.5 Approximate composition ranges for some non-stoichiometric compounds

Compound		Composition range ^a
TiO _x	[≈TiO]	0.65 < x < 1.25
	[≈TiO ₂]	1.998 < x < 2.000
VO _x	[≈VO]	0.79 < x < 1.29
Mn _x O	[≈MnO]	0.848 < x < 1.000
Fe _x O	[FeO]	0.833 < x < 0.957
Co _x O	[≈CoO]	0.988 < x < 1.000
Ni _x O	[≈NiO]	0.999 < x < 1.000
CeO _x	[≈Ce ₂ O ₃]	1.50 < x < 1.52
ZrO _x	[≈ZrO ₂]	1.700 < x < 2.004
UO _x	[≈UO ₂]	1.65 < x < 2.25
Li _x V ₂ O ₅		0.2 < x < 0.33
Li _x WO ₃		0 < x < 0.50
TiS _x	[≈TiS]	0.971 < x < 1.064
Nb _x S	[≈NbS]	0.92 < x < 1.00
Y _x Se	[≈YSe]	1.00 < x < 1.33
V _x Te ₂	[≈VTe ₂]	1.03 < x < 1.14

^aNote that all composition ranges are temperature dependent and the figures here are intended only as a guide.

Non stœchiométrie des oxydes de métaux de transition

Exemple : Oxyde MO non stœchiométrique

Paramètre influençant la non stœchiométrie : équilibre avec P_{O_2}

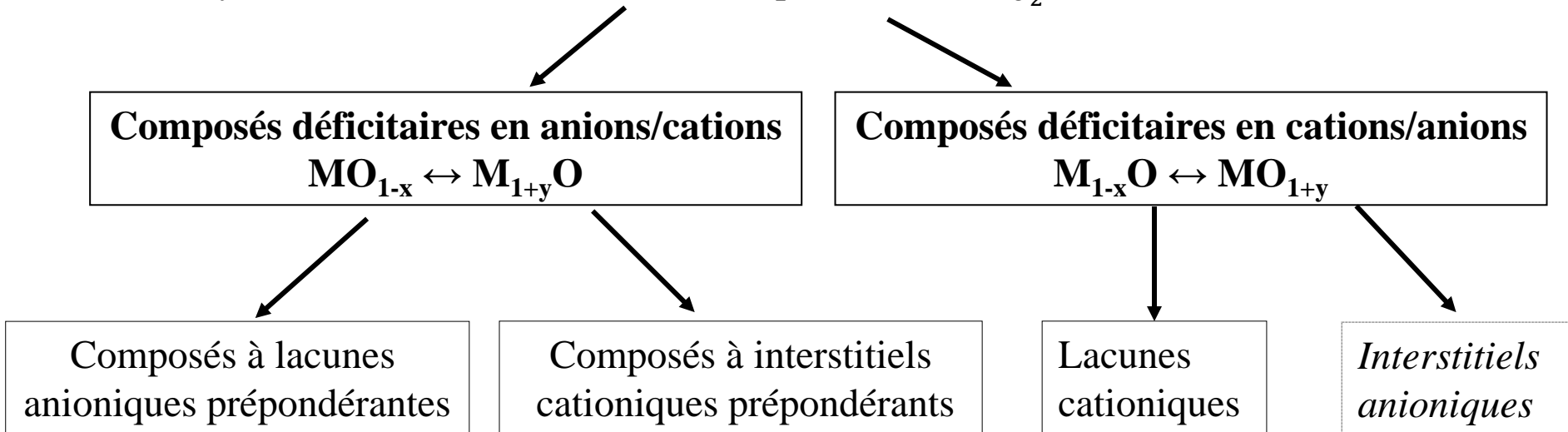


TABLE 5.7 Types of non-stoichiometric oxides (MO)

Metal excess Reduced metal M		Metal deficiency Oxidized metal M	
A anion vacancies	B interstitial cations	C interstitial anions	D cation vacancies
MO_{1-x}	$M_{1+x}O$	MO_{1+x}	$M_{1-x}O$
TiO, VO	CdO, ZnO		TiO, VO, MnO, FeO, CoO, NiO

Non stœchiométrie des oxydes de métaux de transition

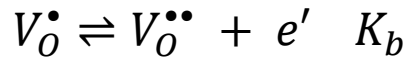
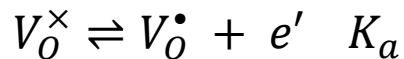
Exemple : Oxyde MO non stœchiométrique

Hypothèse de lacunes d'oxygène : MO_{1-x}

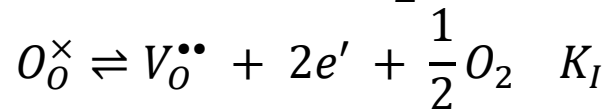
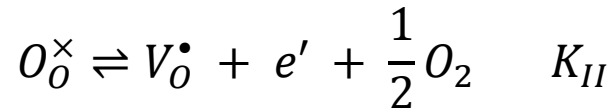


Ionisation des lacunes due aux deux électrons laissés par O^{2-} dans le solide, promus dans la bande de conduction : défaut donneur d'électrons

Ionisation des lacunes



Formation directe lors du départ de O^{2-}

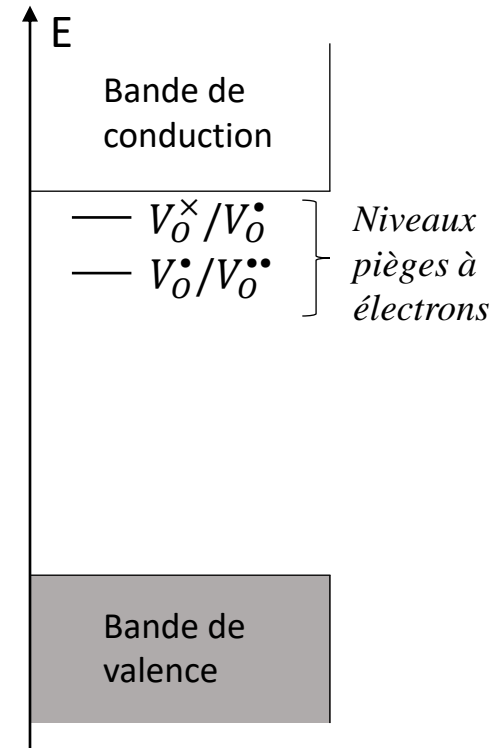


Electroneutralité :

$$n = [e'] = [V_O^\bullet] + 2[V_O^{\bullet\bullet}] \quad \text{d'où} \quad n^3 = \frac{K_{V_O^\times} K_a}{(P_{O_2})^{1/2}} (n + 2K_b)$$

Non stœchiométrie : $x = [V_O^\times] + [V_O^\bullet] + [V_O^{\bullet\bullet}]$

Conductivité électronique de type semi-conducteur n



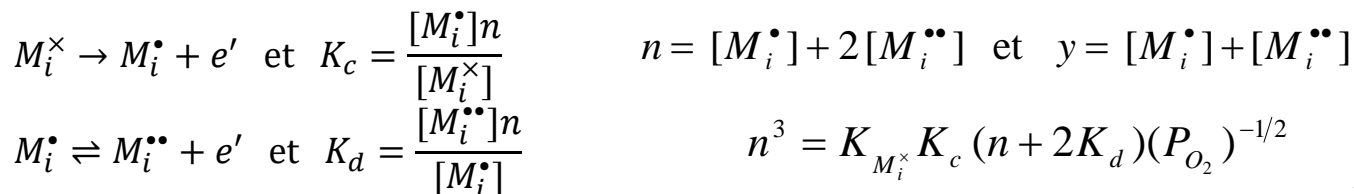
Non stœchiométrie des oxydes de métaux de transition

Exemple : Oxyde MO non stœchiométrique

Hypothèse d'interstitiels cationiques : $M_{1+y}O$



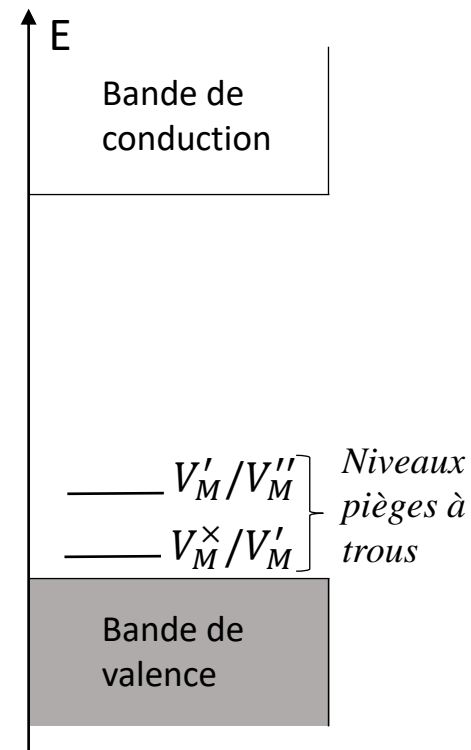
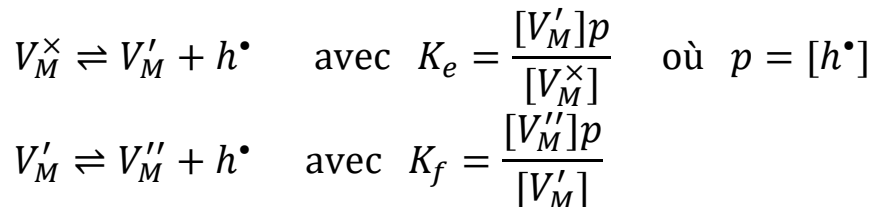
Ionisation des interstitiels, multiple si cation à valence mixte (promotion d'électrons dans la BC) \Rightarrow donneur



Hypothèse de lacunes cationiques : $M_{1-x}O$



Ionisation des lacunes, libérant des trous dans la bande de valence (deux électrons de la bande de valence sont prélevés lors de la « formation » de O^{2-})
= défaut accepteur d'électron



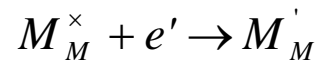
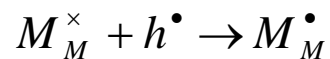
Non stœchiométrie des oxydes de métaux de transition

Exemple : Oxyde MO non stœchiométrique

Les cations à valence mixte : des pièges potentiels pour les trous, voire les électrons

Possibilité de piégeage des trous : $M^{2+} \rightarrow M^{3+}$

Possibilité de piégeage des électrons : $M^{2+} \rightarrow M^+$



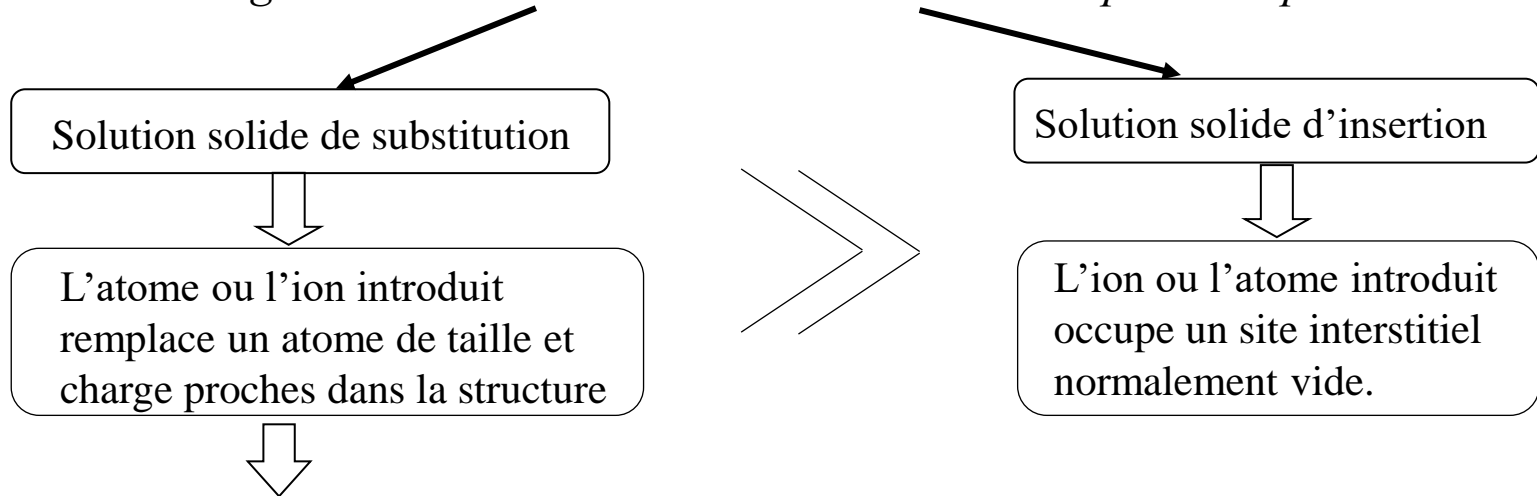
Common Oxidation States of the First-Row Transition Metals

	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn
+1									d ¹⁰	
+2		d ²	d ³	d ⁴	d ⁵	d ⁶	d ⁷	d ⁸	d ⁹	d ¹⁰
+3	d ⁰	d ¹	d ²	d ³	d ⁴	d ⁵	d ⁶			
+4		d ⁰	d ¹		d ³					
+5			d ⁰							
+6				d ⁰						
+7					d ⁰					

Dopage et impuretés

Dopage et impuretés

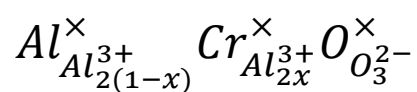
Solution solide : dissolution continue et homogène d'une impureté (ou plusieurs) dans un réseau cristallin sans changement structural. Son domaine d'existence peut être partiel ou total



Conditions favorables à une solution solide totale entre 2 éléments (de substitution) :

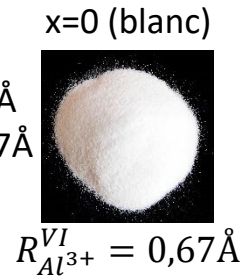
- Charges identiques
- Rayons proches : $\Delta R/R \leq 15\%$
- Les 2 composés limites de la solution solide sont iso-structuraux

Ex : $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3$

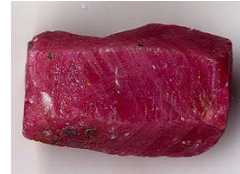


$a=4,75\text{\AA}$
 $c=12,97\text{\AA}$

Maille R du système trigonal



x=0,1-0,25 (rubis)



x=1 (vert)



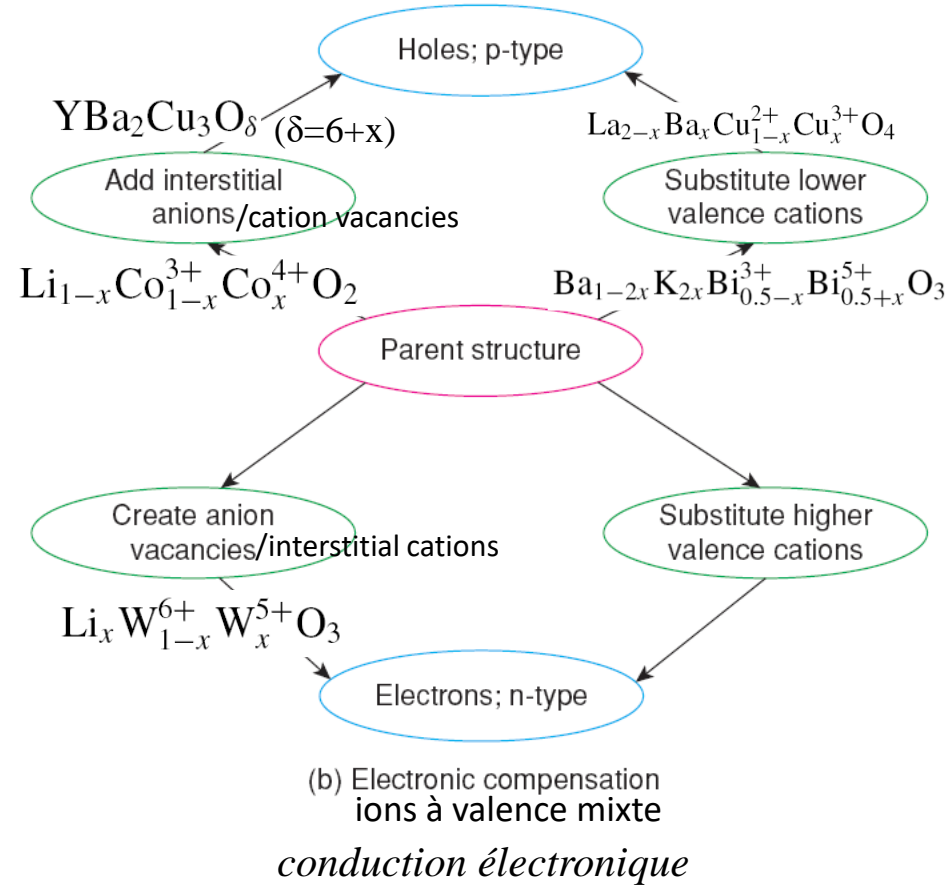
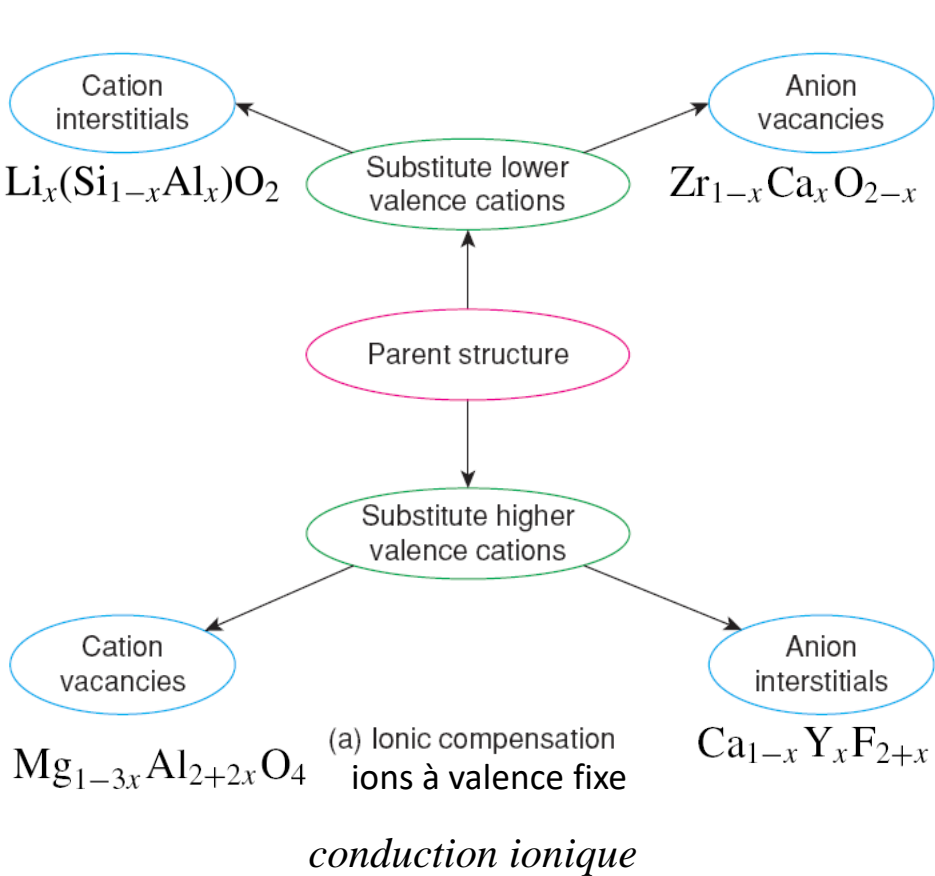
$a=4,93\text{\AA}$
 $c=13,56\text{\AA}$

$R_{\text{Cr}^{3+}}^{\text{VI}} = 0,75\text{\AA}$

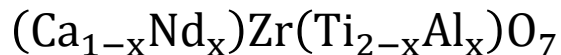
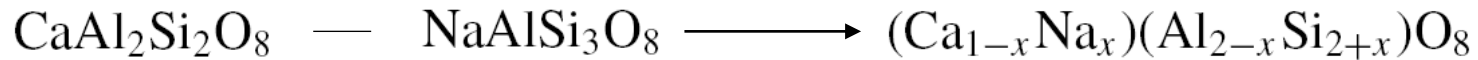
Loi de Végard (empirique) : au sein d'une solution solide homogène, on observe une évolution linéaire des paramètres de maille en fonction du taux de substitution

Dopage et impuretés

Cas des solutions solides où l'impureté chimique, unique, est de charge différente



Exemples de solutions solides couplées faisant intervenir plusieurs impuretés chimiques :

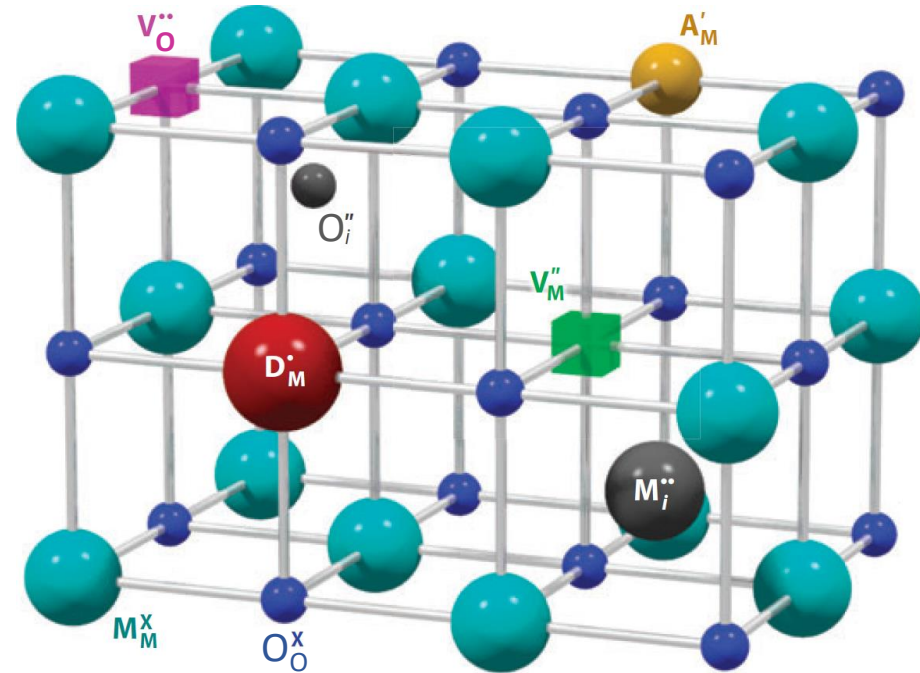


Contrôle des défauts

Contrôle des défauts : « defect engineering »

Fondements :

- Equilibres des défauts intrinsèques (Schottky, Frenkel, auto-ionisation)
- Equilibres des défauts extrinsèques (lacunes et interstitiels) avec la phase gaz par ex.
- Electroneutralité de la structure (modification des quantités de défauts par introduction de défauts donneurs $D^{z\bullet}$ ou accepteurs $A^{z'}$).



Leviers de contrôle de la population de défauts :

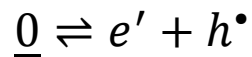
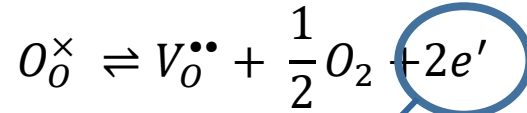
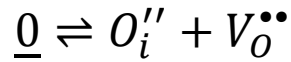
- Température d'élaboration
- Composition de la phase gazeuse (ex: $P(O_2)$) et des phases en équilibre lors de la synthèse
- Co-dopage (modification des quantités et natures de défauts)

Limitations :

- Connaissance des énergies de formation de défauts (calculs ab-initio)
- Connaissance des niveaux pièges créés dans la bande interdite
- Interaction et association des défauts

Contrôle des défauts : SOFC CeO₂

Défauts prépondérants : $V_O^{\bullet\bullet}$ et O_i'' (structure fluorine)



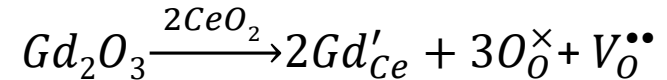
$$K_F = [O_i''] [V_O^{\bullet\bullet}] = K_{0F} e^{-EF/kT}$$

$$K_V = [V_O^{\bullet\bullet}] n^2 [P_{O_2}]^{1/2} = K_{0V} e^{-EV/kT}$$

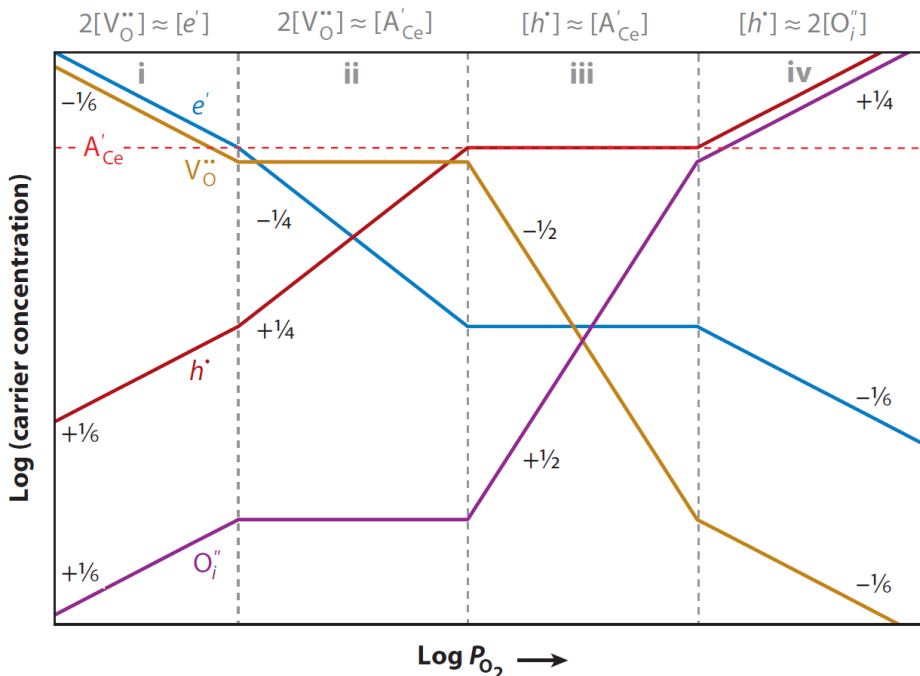
$$K_i = [e'] [h^{\bullet}] = n \cdot p = NcNve^{-E_g/kT}$$

Problème : conduction électronique en condition réductrice non souhaitée pour électrolyte

Solution : codopage par défaut accepteur A'_{Ce} comme Gd'_{Ce} (Gd^{3+})



$$\hookrightarrow p + 2[V_O^{\bullet\bullet}] = n + 2[O_i''] + [Gd'_{Ce}]$$



Région ii : pure conduction ionique étendue en condition réductrice et exacerbée

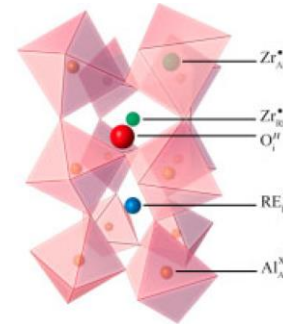
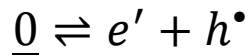
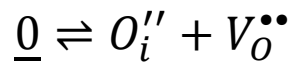
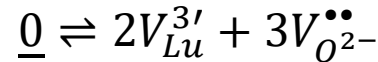
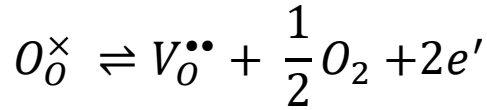
Limitation : association des défauts gênant leur mobilité pour les grandes concentrations d'accepteurs

Contrôle des défauts — LuAlO₃ : Ce³⁺

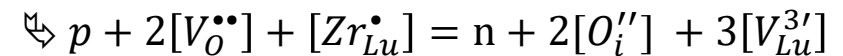
Défauts envisagés (*) : $RE_{Al}^{\times}, Al_{Lu}^{\times}, V_O^{\bullet\bullet}, V_{Lu}^{3'}, O_i''$ (pérovskite distordue)

(*) phys. stat. sol. (b) 242, No. 13, R113–R115 (2005) / DOI 10.1002/pssb.200541254

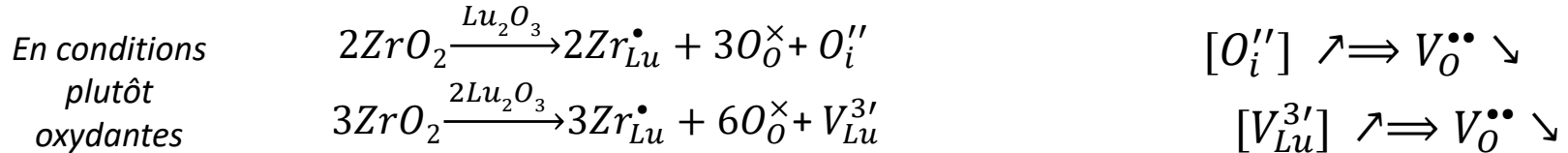
$\underline{0} \rightleftharpoons RE_{Al}^{\times} + Al_{Lu}^{\times}$ et origine extrinsèque (RE_{Al}^{\times}) due à un équilibre avec le bain de croissance par ex.



Défaut délétère pour scintillation Ce³⁺ : $V_O^{\bullet\bullet}$ (piège à électrons) → codopage défaut donneur Zr_{Lu}^{\bullet}



Démarche intuitive selon le mode d'incorporation majoritaire de Zr⁴⁺:



- Le dopage (ici Zr⁴⁺) ne diminue pas la quantité totale de défauts, il en modifie la distribution : diminution mais non suppression de l'afterglow de Ce³⁺.
 \hookrightarrow s'assurer que la nouvelle répartition de défauts ne soit pas délétère pour l'application (position des niveaux pièges dans la structure de bande)
- Pureté des matières premières (exemptes ici d'ions M²⁺ comme Ca²⁺ ou Mg²⁺ par exemple)

Contrôle des défauts — $\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12} : \text{Ce}^{3+}$

Défaut principal délétère pour scintillation : $\text{Lu}_{\text{Al}}^{\times}$ (niveau piège à électron $\approx 0,29$ eV sous BC)

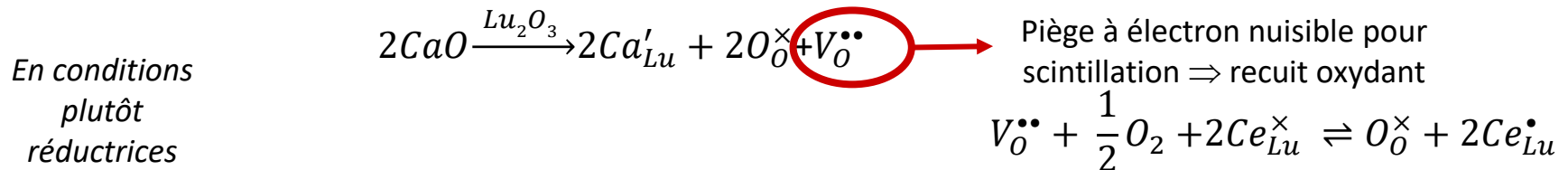
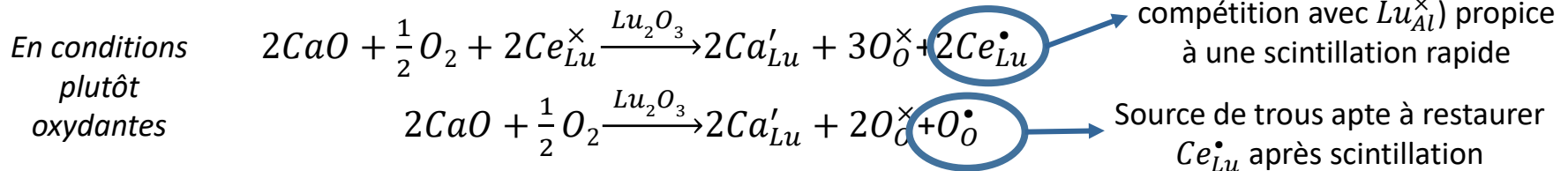
Origine intrinsèque $\underline{0} \rightleftharpoons \text{Lu}_{\text{Al}}^{\times} + \text{Al}_{\text{Lu}}^{\times}$

Origine extrinsèque ($\text{Lu}_{\text{Al}}^{\times}$, excès Lu) due à un équilibre avec le bain de croissance par ex.

Moyens d'action : température, conditions de croissance ...
codopage a priori peu efficace car défauts non chargés ?

Codopage : **❶** Défauts accepteurs M^{2+} , par ex. Ca^{2+} (*) (*) *Adv. Optical Mater.* **2016**, 4, 731–739
J Am Ceram Soc. 2021;104:966–973

Schéma de substitutions proposés :



Optimum de codopage $\sim 0,05\%$ pour $0,2\%\text{Ce}$

Contrôle des défauts — $\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12} : \text{Ce}^{3+}$

(★) PHYSICAL REVIEW APPLIED 6, 064026 (2016)
Journal of Luminescence 214 (2019) 116545

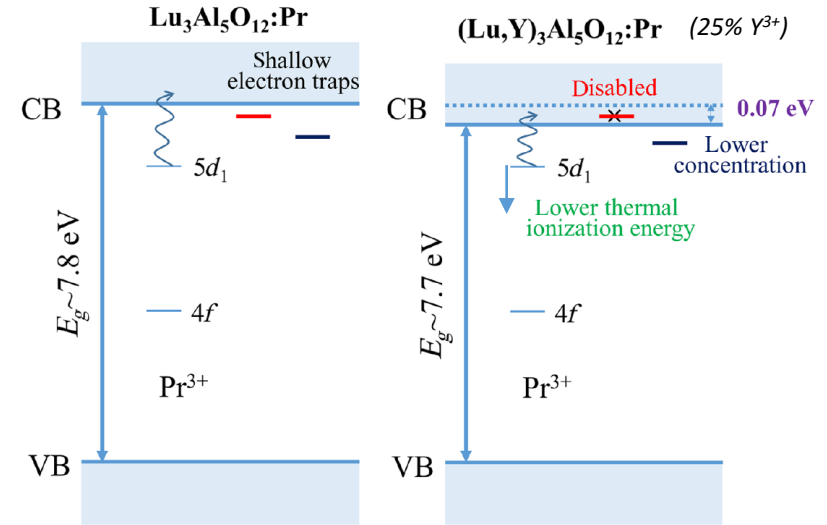
② Défauts neutres M^{3+} , par ex. Y^{3+} (★)

Calculated lattice constant (a), antisite-defect-formation energy [$E^f(\text{AD})$], and band gap (E_g) of LuAG and YAG using the PBE functional.

	$a(\text{Å})$	$E^f(\text{AD})^a$ (eV)	E_g (eV)
YAG			
This work	12.112	0.979 eV	4.49 eV
Ref.	12.114 ^b	1.232 eV ^c	4.71 eV ^d
Expt.	12.000 ^e	...	7.5 eV ^f
LuAG			
This work	12.021	0.822 eV	4.78 eV
Expt.	11.906 ^e	...	7.8 eV ^f

^aFormation energy of the dominant antisite defect, that is, $\text{Lu}_{\text{Al},16a}$ (or $\text{Y}_{\text{Al},16a}$) occurring under Lu_2O_3 (or Y_2O_3) excess condition. See Ref. [38] for more details.

↗ énergies de formation de défauts $\Rightarrow [\text{Lu}_{\text{Al}}^\times]$ ↘



↘ bas bande de conduction («band gap engineering») \Rightarrow disparition pièges à électron peu profonds



Trop de Y^{3+} conduit à une ionisation thermique des électrons 5d du luminophore

Intérêts du formalisme de Kröger-Vink

- formalisation des équilibres de défauts
- contrôle des défauts intrinsèques : température
- contrôle des défauts extrinsèques : composition des phases en équilibre (ex: $P(O_2)$), codopage

Limitations

- détermination des énergies de formation des défauts, de la nature des défauts prépondérants
- identification des défauts délétères
- agrégation-association-interaction des défauts, complexité des défauts
- codopage peut modifier environnement/répartition dopants et son mécanisme d'incorporation peut dépendre de la concentration
- effets cinétiques de recombinaison des défauts
- effets de surface (potentiel de surface modifiant les populations de défauts) – nanoparticules