Oxydes transparents conducteurs (TCO).

Partie I :

1) $a = b \neq c$ et $\alpha = \beta = \gamma = 90°$

2) * 8 Sn au sommet du cube + 1 Sn au centre

$\rightarrow N_{Sn} = 8 \times \frac{1}{8} + 1 = 2$

* 2 O à l'intérieur du cube + 4 O sur les faces.

$\rightarrow N_O = 2 + 4 \times \frac{1}{2} = 4$

* 2 groupements SnO_2 par maille.

3) Il y'a 2 Sn dans cette maille :

$Sn_a\ (0;0;0)$ à l'origine de la maille

$Sn_b\ (\frac{1}{2};\frac{1}{2};\frac{1}{2})$ au centre de la maille.

4) * L'intensité diffractée par un plan (h,k,l) dépend du facteur de structure : $I_{hkl} = |F_{hkl}|^2$

* $F_{hkl} = \sum_i^{\text{atomes}} f_i\, e^{2\pi i(hx_i + ky_i + lz_i)}$ avec f_i = facteur de forme atomique.

* $f_i \sim Z_i \Rightarrow I_{hkl} \sim Z_i^2$

* $\left(\frac{Z_{Sn}}{Z_O}\right)^2 = \left(\frac{50}{8}\right)^2 = 39$ (si on prend les charges $\left(\frac{Z_{Sn^{4+}}}{Z_{O^{2-}}}\right)^2 = \left(\frac{46}{10}\right)^2 = 21$)

⇒ Parce que la densité électronique est beaucoup plus grande sur Sn que O, les Sn contribuent plus à la diffraction des RX.

5) $F_{hkl} = \sum_i^{Sn} f_{Sn} e^{2\pi i(hx_i + ky_i + lz_i)} + \sum_j^{O} f_O e^{2\pi i(hx_j + ky_j + lz_j)}$

$= f_{Sn}\left(e^{2\pi i(k\times 0 + h\times 0 + l\times 0)} + e^{2\pi i(k\times\frac{1}{2} + l\times\frac{1}{2} + h\times\frac{1}{2})}\right)$

$= f_{Sn}\left(1 + e^{i(k+h+l)}\right)$

$F_{hkl} = 0$ si $k+h+l$ est impair

$F_{hkl} \neq 0$ si $k+h+l$ est pair.

6) • Oui, tous les pics correspondent à $h+k+l$ pair sauf le pic (111).

• Pour ce dernier, qui est peu intense, on peut penser qu'il vient des oxygènes dont nous avons négligé la contribution.

7) • Il faut déterminer 2 paramètres de maille : a et c.

• Il faut utiliser la loi de Bragg : $2d_{hkl}\sin\theta = n\lambda$.

• Il faut prendre les pics ayant les indices les plus simples.

• Pour a : $(200) \rightarrow 2\theta \simeq 38°$

$$d_{200} = \frac{\lambda}{2\sin\theta} = \frac{1,542}{2\sin\left(\frac{38}{2}\right)} = 2,368\ \text{Å}$$

$$d_{200} = \frac{1}{\sqrt{\frac{2^2}{a^2} + \frac{0^2}{b} + \frac{0^2}{c}}} = \frac{a}{2} \Rightarrow a = 2d_{200} = 4,736\ \text{Å}$$

Partie II

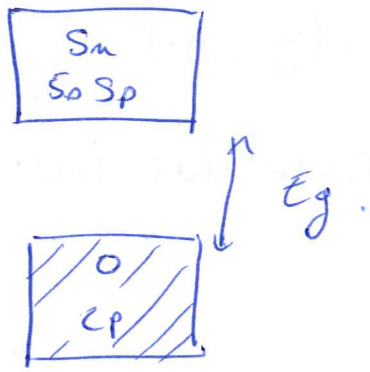
11) Le niveau de Fermi ne coupe aucune bande
⇒ isolant.

12) * $Sn \rightarrow Sn^{IV}$ $\quad O \rightarrow O^{-II}$

* Sn^{4+} : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 4d^{10}$

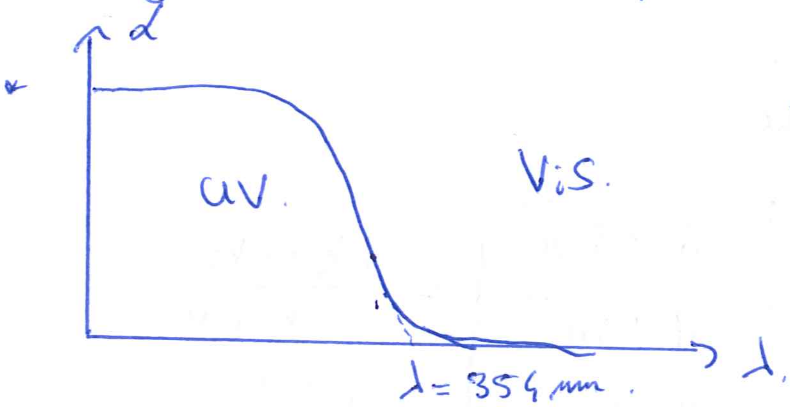
O^{2-} : $1s^2 2s^2 2p^8$

* Dernière bande remplie sur O (orbitales 2p)
Première bande vide sur Sn (orbitales 5s, 5p)



13) * Le gap est direct au point Γ et il vaut ~ 3,5 eV.

*



⇒ si poudre : SnO_2 blanc
si monocristal : SnO_2 incolore.

• Pour c : $(002) \rightarrow 2\theta = 58°$

$$d_{002} = \frac{1,542}{2\sin\left(\frac{58}{2}\right)} = 1,590 \text{ Å}$$

$$c = 2 \times d_{002} = 3,181 \text{ Å}$$

8) $$\rho_{SnO_2} = \frac{N_{SnO_2} \times M_{SnO_2}}{N_A \times a^2 \times c} = \frac{2 \times (118,71 + 16 \times 2)}{6,022.10^{23} \times (3,181 \times 4,738 \times 4,736) 10^{-24}}$$

$$= 7,01 \text{ g.cm}^{-3}$$

9) La distance de entre oxygène de l'étain central est :

$$d_{Sn-O} = \sqrt{(x_{Sn}-x_O)^2 a^2 + (y_{Sn}-y_O)^2 b^2 + (z_{Sn}-z_O)^2 c^2}$$

$$= \sqrt{(0,5-0,31)^2 \times 4,736^2 + (0,5-0,31)^2 \times 4,736^2 + (0,5-0)^2 \times 3,181^2}$$

$$= 2,037 \text{ Å}$$

$$d_{Sn-O} = R_{Sn} + R_O \rightarrow R_{Sn} = 2,037 - 1,26 = 0,777 \text{ Å}$$
$$= 78 \text{ pm.}$$

10) Compacité : $$\tau = \frac{V_{atomes}}{V_{maille}}$$

$$\left.\begin{aligned} V_O &= \frac{4}{3}\pi R_O^3 = \frac{4}{3}\pi \times 1,26^3 = 8,38 \text{ Å}^3 \\ V_{Sn} &= \frac{4}{3}\pi R_{Sn}^3 = \frac{4}{3}\pi\, 0,78^3 = 1,99 \text{ Å}^3 \\ V_{maille} &= a^2 c = 3,181 \times 4,736^2 = 71,35 \text{ Å}^3 \end{aligned}\right\} \quad \tau = \frac{4V_O + 2V_{Sn}}{V_{maille}} = 0,53$$

→ structure peu compacte

14) Le chemin $\Gamma \to X$ correspond à la direction (100)

$\Gamma = (0,0,0)$ et $X = (\frac{\pi}{a}, 0, 0)$

Le chemin $\Gamma \to Z$ correspond à la direction (001)

$\Gamma (0,0,0)$ et $Z = (0, 0, \frac{\pi}{c})$

Comme $a > c$ alors $\frac{\pi}{a} < \frac{\pi}{c}$ donc la distance $\Gamma - X$ est plus petite que la distance $\Gamma - Z$.

15) * Si on peuple la bande de conduction : dopage n

→ ce sont les e^- qui conduisent.

* Si on dépeuple la BV, dopage p

→ ce sont les h^+ qui conduisent.

16) * Pour les e^-, c'est la BC qu'il faut prendre en compte. $E(k) = E_0 + \frac{\hbar^2}{2 m_e^*} k^2$

$$= 5{,}8.10^{-19} + 2{,}7.10^{-38} k^2$$

$$\Rightarrow m_e^* = \frac{\hbar^2}{2 \times 2{,}7.10^{-38}}$$

AN : $m_e^* = \frac{(1{,}05.10^{-34})^2}{2 \times 2{,}7.10^{-38}} = 2{,}04.10^{-31}$ kg.

$$m_e^* = \frac{2{,}04.10^{-31}}{9.10^{-31}} = 0{,}23\, m_e.$$

* Pour m_h^*, on fait le m̂ calcul sur la BV :

$$m_h^* = \frac{\hbar^2}{2\times 3{,}4.10^{-39}} = \frac{(1{,}05.10^{-34})^2}{2\times 3{,}4.10^{-39}} = 1{,}62.10^{-30}\ \text{kg}.$$

$$m_h^* = 1{,}78\ m_e.$$

* $m_e^* \ll m_h^* \rightarrow SnO_2$ sera un meilleur conducteur de type n que de type p.

↳ il faut faire un dopage n : ajouter des e^- dans la BC.

17) • $m^* \propto \frac{1}{\beta}$ β : intégrale de résonance.

$\beta_{5s,5p} \gg \beta_{2p}$ car 5s, 5p plus diffuses que 2p.

$\Rightarrow m^*_{5s,5p} = m_e^* \ll m_h^* = m^*_{2p}$

Partie III

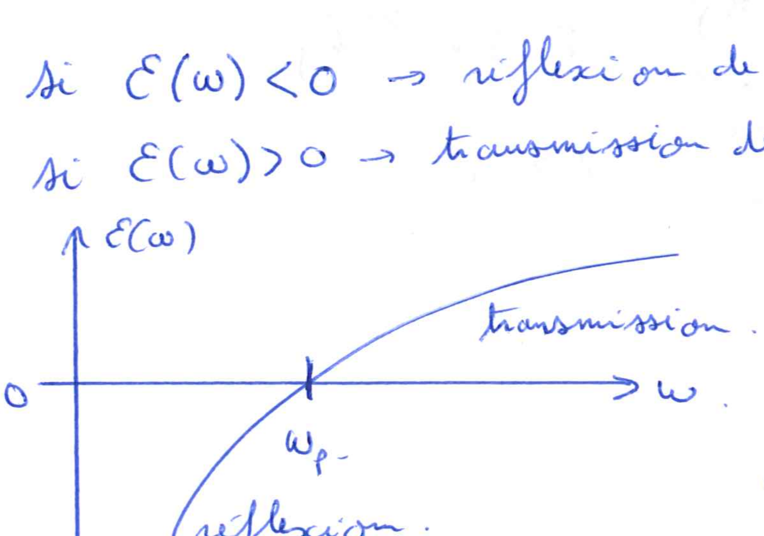
18) $F + O_O^x \longrightarrow \frac{1}{2} O_2 + F_O^\bullet + e'$

19) → 1 e^- est libéré dans le matériau

→ il va dans la BC → dopage de type n.

20) Si $\varepsilon(\omega) < 0$ → réflexion de la lumière.

Si $\varepsilon(\omega) > 0$ → transmission de la lumière.



$\varepsilon(\omega_p) = 0$

$\Rightarrow n = \frac{\varepsilon_0 m^* \omega_p^2}{e^2}$

or $\omega_p = \frac{2\pi c}{\lambda_p}$

$\Rightarrow n = \frac{\varepsilon_0 m^*}{e^2} \times \frac{4\pi^2 c^2}{\lambda_p^2}$

AN : $n = \dfrac{8,85.10^{-12} \times 0,23 \times 9,1.10^{-31} \times 4\pi^2 \times (3.10^8)^2}{(1,602.10^{-19})^2 \times (800.10^{-9})^2}$

$= 4.10^{26}\ m^{-3} = 4.10^{20}\ cm^{-3}$

21) Sachant que 1 e^- est généré par 1 F cela signifie que : $[F] = n = 4.10^{26}\ m^{-3}$.

$$= \frac{N_F}{V_{maille}}$$

$$N_F = 4.10^{26} \times (4,736 \times 4,736 \times 3,181) \cdot 10^{-30} = 0,029$$

Il y'a en moyenne 0,029 atomes de F par maille.

22) Dans une maille il y'a 4 O., si en moyenne 0,029 O est remplacé par 1F, alors il y'a 3,971 O

* $\Rightarrow \begin{cases} 2\ Sn \\ 3,971\ O \\ 0,029\ F \end{cases}$ par maille $\Rightarrow Sn\,O_{1,9855}\,F_{0,0145}$

* $\dfrac{N_F}{N_O} = \dfrac{0,029}{4} = 0,725\%$

23) Dès que SnO_2 est dopé, il devient métallique.

$\Rightarrow \rho \nearrow$ si $T \nearrow$

Cela correspond au comportement observé.

24) A T fixée, $\rho \searrow$ si le dopage $\nearrow$, or

$\rho = \dfrac{1}{\sigma} = \dfrac{1}{n e \mu_e}$ $\quad n \nearrow$ si le dopage $\nearrow$

$\Rightarrow$ c'est bien le comportement attendu.

25) graphiquement : $\sigma = \frac{1}{\rho} = \frac{1}{2.10^{-5}} = 5.10^4 \ \Omega^{-1}.m^{-1}$

26) • $\sigma = n e \mu_e \Rightarrow \mu_e = \frac{\sigma}{n e}$

• 3% $\rightarrow \frac{N_F}{4} = 0{,}03 \rightarrow N_F = 0{,}12$ / maille.

$\Rightarrow n = \frac{0{,}12}{(4{,}736 \times 4{,}736 \times 3{,}181).10^{-30}} = 1{,}68.10^{27} \ m^{-3}$

• $\mu_e = \frac{5.10^4}{1{,}602.10^{-19} \times 1{,}68.10^{27}} = 1{,}86.10^{-4} \ m^2.C^{-1}.\Omega^{-1}$

27)

	σ $\Omega^{-1}.m^{-1}$	n m^{-3}	μ_e $m^2.\Omega^{-1}.C^{-1}$
0,5%	$2\,10^4$	$2{,}80.10^{26}$	$4{,}46.10^{-4}$
3%	5.10^4	$1{,}68.10^{27}$	$1{,}86.10^{-4}$
7%	10^5	$3{,}92.10^{27}$	$1{,}59.10^{-4}$

→ transparent

} réfléchissant.

28) • On voit que $\mu_e \searrow$ si $n \nearrow$.

En effet : $\mu_e = e\frac{\tau}{m^*}$ τ : temps de collision.

si $n \nearrow$, le nbre de défauts $\nearrow \Rightarrow$ beaucoup de collision

$\Rightarrow \tau \searrow$

$\Rightarrow \mu_e \searrow$

• En conclusion : $\sigma = n e \mu_e$

si $[F] \nearrow$ $\begin{cases} n \nearrow\nearrow \\ \mu_e \searrow \end{cases} \Rightarrow \sigma \nearrow$

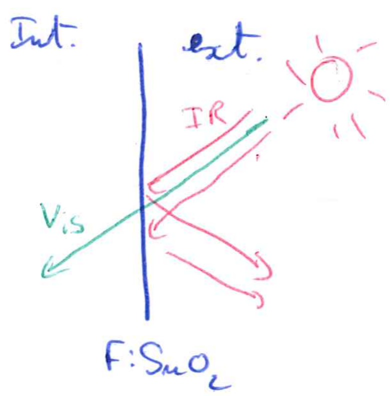
29) Noté W, la f° de travail correspond à l'énergie minimum à fournir à un matériau afin d'en extraire un e^- pour l'amener à l'énergie du vide.

30) Dans un solide : $W = |E_f|$

- Pour SnO_2 pure $E_f \simeq -6{,}2\,eV \rightarrow W = 6{,}2\,eV$. (cf Figure 3)
- Pour $SnO_2:F$, E_f est proche de la BC : $|E_f| \simeq 4{,}5\,eV$.

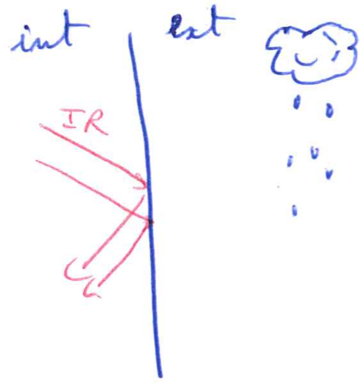
31) • $F:SnO_2$ laisse passer la lumière visible mais réfléchit les IR.

En été :



laisse passe la lumière Vis.
réfléchit les IR.

En hiver :



"