

Oxydes transparents conducteurs

Les oxydes transparents conducteurs (acronyme anglais TCO) sont des matériaux combinant une bonne transparence à la lumière visible, comme les isolants, et une conductivité électrique élevée, comme les métaux. Ces matériaux une fois déposés sous forme d'une couche mince sur du verre sont utilisés pour des applications de haute technologie comme les cellules photovoltaïques ou les écrans tactiles.

Nous allons voir comment concevoir un TCO via l'exemple de l'oxyde d'étain dopé au fluor, $F:SnO_2$ (appelé FTO pour Fluor doped Tin Oxide).

Données :

Numéros atomiques : $Z(Sn) = 50$, $Z(O) = 8$ et $Z(F) = 9$

Masses molaires : $M(Sn) = 118.71 \text{ g.mol}^{-1}$ et $M(O) = 16 \text{ g.mol}^{-1}$

Constante de Planck : $h = 6,62.10^{-34} \text{ J.s}$

Permittivité du vide : $\epsilon_0 = 8,85.10^{-12} \text{ F.m}^{-1}$

charge élémentaire : $e = 1,602.10^{-19} \text{ C}$

masse de l'électron : $m_e = 9,1.10^{-31} \text{ kg}$

Partie I. Structure cristallographique de SnO_2 .

Le SnO_2 cristallise dans une structure type rutile, système quadratique, dont la maille est présentée sur la Figure 1.

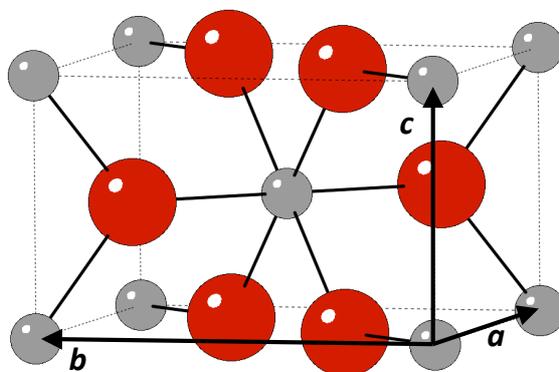


Figure 1 : Maille primitive de SnO_2 . Les atomes d'oxygène sont rouges (grandes sphères) et les atomes d'étain sont gris (petites sphères).

- 1- Quelles sont les relations entre paramètres de maille pour une structure quadratique ?
- 2- Combien y-a-t-il de groupements formulaires dans la maille de SnO_2 ?
- 3- Quelles sont les coordonnées fractionnaires des atomes d'étain dans la maille, sachant qu'un des atomes d'étain est au centre de la maille ?

Le diffractogramme de SnO_2 est présenté sur la Figure 2. Il a été réalisé avec la raie $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda=1.542 \text{ \AA}$).

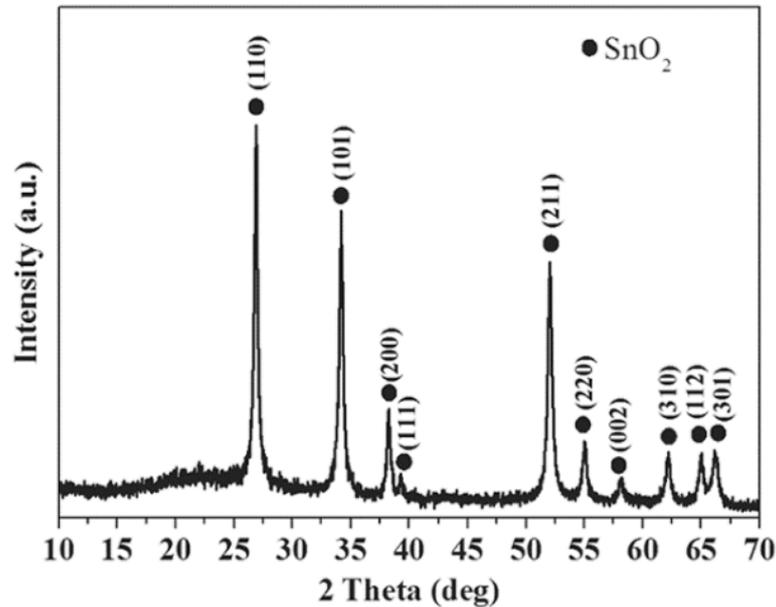


Figure 2 : Diffractogramme de SnO_2 .

- 4- Pourquoi peut-on négliger la diffraction engendrée par les atomes d'oxygène ?
- 5- Partant de l'hypothèse de la question précédente, proposez une forme pour le facteur de structure F_{hkl} . En déduire les conditions d'existence des raies en fonction des indices hkl .
- 6- L'indexation des pics donnés sur la Figure 2 sont-ils en accord avec le résultat précédent ? Sinon, proposez une explication.
- 7- Déterminez les paramètres de maille de SnO_2 à partir du diffractogramme.
- 8- Quelle est la masse volumique de SnO_2 en g.cm^{-3} ?
- 9- Sachant que les coordonnées fractionnaires d'un des oxygènes est $(0,31; 0,31; 0,00)$ et que le rayon ionique de l'oxygène est de 126 pm, quel est celui de l'étain dans la structure ?
- 10- En déduire la compacité.

Partie II. Structure électronique de SnO₂.

La structure de bandes ainsi que la densité d'état de SnO₂ sont présentés sur la Figure 3.

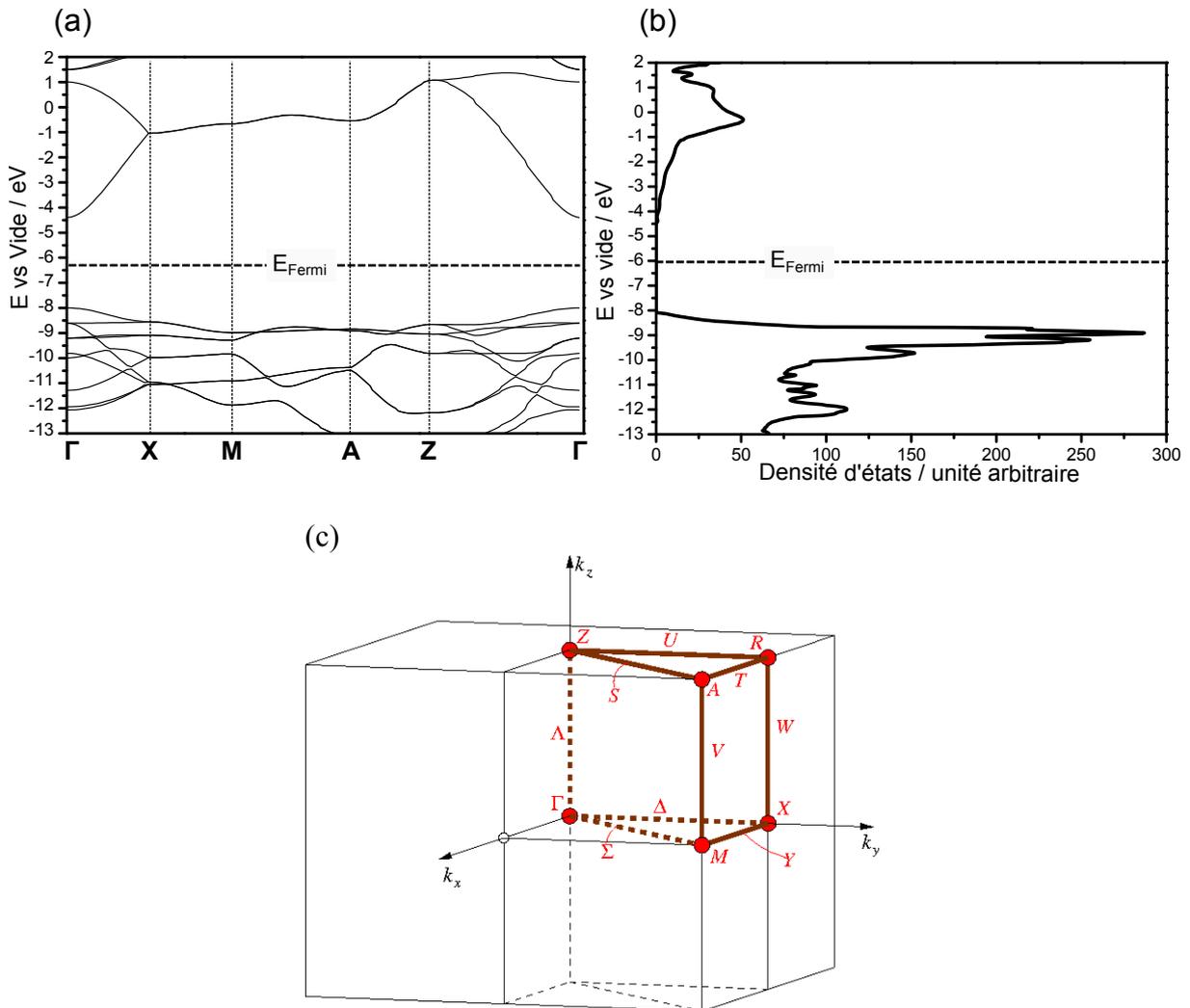


Figure 3 : (a) Structure de bandes, (b) densité d'états de SnO₂ et (c) les points particuliers de la première zone de Brillouin.

- 11- Ce matériau est-il un isolant ou un métal ?
- 12- Quels sont les degrés d'oxydation de Sn et O dans SnO₂ ? Ecrivez les configurations électroniques des ions correspondants. Que proposez vous comme nature d'orbitales constituant les bandes de valence et de conduction ?
- 13- Caractérissez le gap de ce matériau et représentez qualitativement le spectre d'absorption en longueur d'onde attendu. De quelle couleur est SnO₂ ?
- 14- Pourquoi la longueur du chemin (Γ -X) est plus courte que celle du chemin (Z- Γ) dans la structure de bandes ?

Nous allons essayer de rendre SnO₂ bon conducteur soit en peuplant la bande de conduction, soit en dépeuplant la bande de valence.

- 15- Quels sont les porteurs de charges responsables de la conductivité dans les deux cas de figure évoqués ?
- 16- Un affinement du haut de la bande de valence et du bas de la bande de conduction par une fonction quadratique a été réalisé à partir de la structure de bandes et est présenté

sur la Figure 4. Déterminez la masse effective (en masse de l'électron) associée à chaque porteur de charge dans SnO₂. Concluez sur la meilleure approche pour rendre SnO₂ (bon) conducteur.

17- Proposez une interprétation orbitalaire simple aux masses effectives obtenues.

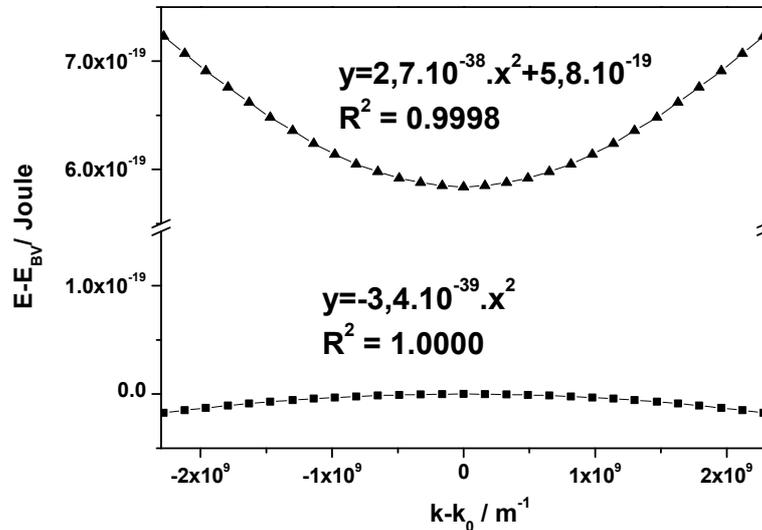


Figure 4 : Affinement des bandes de valence (symbole carré) et de conduction (symbole triangle). Cet affinement a été fait le long de la direction [001].

Partie III. SnO₂ dopé au fluor.

Le SnO₂ est rendu conducteur par un dopage au fluor par substitution d'atomes d'oxygène de la structure par des atomes de fluor.

- 18- En écrivant l'équation de cette substitution avec la notation de Kroger-Vink, montrez que le mécanisme proposé dans la question 16 est bien rendu possible par le dopage au fluor.
- 19- Comment appelle-t-on ce type de dopage dans le domaine des semiconducteurs ?

Les porteurs de charge ainsi générés ont un comportement d'électron libre. Ils sont donc très mobiles, ce qui est un point positif, mais ils peuvent réfléchir la lumière visible, ce qui est un point négatif pour les applications envisagées.

Le modèle du gaz d'électrons libres soumis à un champ électrique oscillant de pulsation ω nous dit que la partie réelle de la constante diélectrique peut s'écrire sous la forme (en système SI) :

$$\varepsilon(\omega) = 1 - ne^2/\varepsilon_0 m^* \omega^2$$

Dans cette équation n est la densité d'électrons libre (en m⁻³), e est la charge électrique élémentaire, m^* est la masse effective des électrons (en kg) et ε_0 est la permittivité du vide.

- 20- A partir de cette équation, estimez la valeur limite de la densité d'électrons libre (en cm⁻³) dans le FTO pour que celui-ci ne réfléchissent pas la lumière sous 800 nm.
- 21- En combinant le résultat précédent au volume de la maille élémentaire, en déduire le nombre d'atomes de fluor moyen par maille de SnO₂.
- 22- En écrivant le taux de dopage comme le rapport entre le nombre de fluor sur le nombre de site cristallographique d'oxygène, donnez le dopage (en %) à ne pas dépasser pour le FTO. Quelle serait la formule brut du FTO dans ces conditions ?

Les courbes de résistivité ont été mesurées en fonction de la température pour plusieurs FTO ayant des taux de dopage différents (Figure 5).

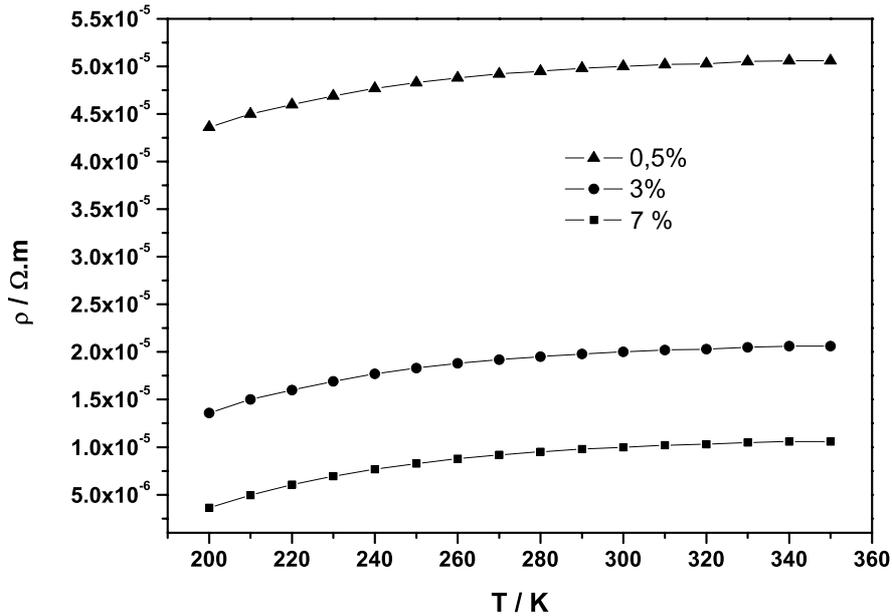


Figure 5 : Variation de la résistivité en fonction de la température pour trois échantillons de FTO ayant respectivement 0,5%, 3% et 7% de dopage.

- 23- L'évolution de la résistivité en fonction de la température correspond-t-elle au comportement attendu ?
- 24- Même question pour l'évolution de la résistivité en fonction du dopage.
- 25- A 300 K, quelle est la conductivité pour l'échantillon ayant 3% de dopage ?
- 26- En supposant que les paramètres de maille ne change pas lors du dopage, quelle est la concentration en électron libre pour l'échantillon à 3% ? En déduire la mobilité des porteurs de charges.
- 27- Déterminez la mobilité des porteurs de charges à la même température pour les deux autres échantillons. Ces trois échantillons sont-ils tous transparents à la lumière visible ?
- 28- Comment cette mobilité évolue en fonction du dopage ? Proposez une explication à cette observation.

Pour des applications en électronique, comme les écrans tactiles, le paramètre clef caractérisant un métal est la fonction de travail de ces électrons.

- 29- Définissez la fonction de travail.
- 30- Que vaut-elle dans le cas de SnO₂ pure et dans le cas du FTO ?
- 31- Les propriétés optiques du FTO permettent aussi de l'envisager pour concevoir des vitrages améliorant l'isolation thermique des bâtiments. Comment l'expliquez vous ?