

Une bande totalement remplie est bande interdite

Approche documentaire : A partir de documents illustrant l'existence de bandes d'énergie dans les solides, analyser les propriétés de conduction électrique de matériaux.

A l'aide des documents n°1 à n°6, répondre aux questions suivantes :

- 1) Quelle est l'origine de l'existence de bandes d'énergie dans le diagramme énergétique des solides ?
- 2) Faire un schéma énergétique, rempli, pour :
 - a) - un métal des colonnes 1 ou 13, ou bien le cuivre
 - b) - un isolant (identifier la bande de conduction, la bande interdite, la bande de valence)
 - c) - un semi-conducteur (intrinsèque)
 - d) - un semi-conducteur dopé (rechercher la position de In et de P dans la classification périodique).
- e) Définir le terme « Bande interdite ».
- 3) Pourquoi les métaux de la colonne 2 sont-ils conducteurs ?
- 4) Classer les matériaux (conducteurs, semi-conducteurs et isolants) par conductivité croissante. Indiquer ce qui diffère dans leurs diagrammes énergétiques (utiliser la question 2) et faire le lien avec le classement.
- 5) Discuter de l'influence de la température sur les conducteurs et semi-conducteurs.

Document n°1 : Notion de bande d'énergie (Référence [1])

Les solides présentent une grande variété de propriétés électroniques intéressantes et utiles. La forte conductivité électronique est l'un des caractères typiques des métaux ; les semi-conducteurs ont entraîné « la révolution du silicium ». Mais pourquoi l'étain est-il un conducteur, pourquoi le silicium est-il un semi-conducteur et le diamant un isolant ? [...]

Historiquement, la description de la liaison dans les métaux était fondée sur l'idée d'électrons libres, une sorte de gaz d'électrons. [...] Il est cependant plus fructueux dans la plupart des cas d'imaginer les solides comme de très grandes collections d'atomes tous liés ensemble. Le chimiste y trouve l'avantage de traiter les solides comme des espèces pas trop différentes des petites molécules.

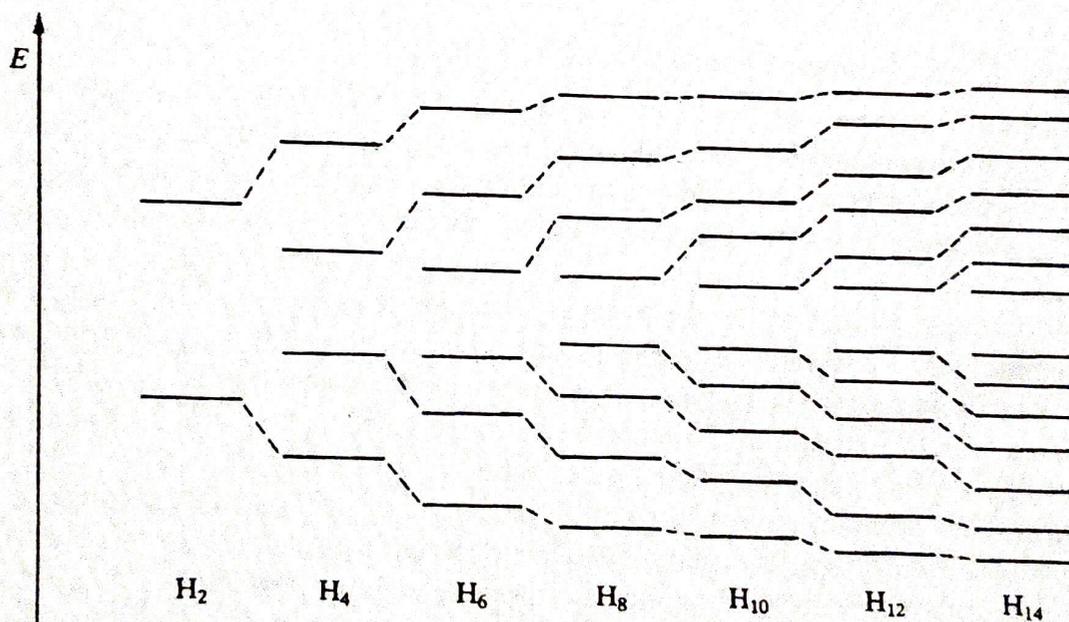
La théorie des orbitales moléculaires est le modèle le plus fréquemment utilisé pour décrire la liaison des noyaux atomiques par des électrons dans les molécules. La théorie se fonde sur les propriétés ondulatoires des électrons. Ces derniers sont décrits par des fonctions d'onde englobant leurs interactions avec tous les noyaux de la molécule. L'équation utilisée pour calculer les fonctions d'onde est l'équation de Schrödinger. La résolution d'une telle équation pour un solide est impossible car on ne trouve déjà pas de solutions pour de petites molécules et un cristal minuscule peut contenir de l'ordre de 10^{20} atomes. Avec de petites molécules, on utilise souvent l'approximation qui consiste à considérer les fonctions d'onde moléculaires formées comme une combinaison de fonctions d'onde atomiques. Cette approche, nommée

combinaison Linéaire d'Orbitales Atomiques (CLOA), peut aussi s'appliquer au solide.

Commençons par rappeler comment les orbitales atomiques se combinent dans une molécule très simple. Dans H_2 , les orbitales moléculaires sont formées par la combinaison des orbitales $1s$ de chacun des atomes d'hydrogène [...]

Supposons maintenant une chaîne d'atomes d'hydrogène. Pour N atomes, il doit se former N orbitales moléculaires. Dans celle de plus faible énergie, toutes les orbitales $1s$ se combinent en phase et dans celle de plus haute énergie, elles se combinent toutes en opposition de phase. Entre ces deux orbitales, il y a $(N-2)$ combinaisons où certaines orbitales atomiques sont en phase et d'autres en opposition de phase. La figure 1 représente le diagramme des niveaux d'énergie d'une chaîne de longueur croissante. Lorsque la chaîne s'allonge, le nombre de niveaux augmente mais l'écart entre les niveaux d'énergie croît lentement et ne varie plus beaucoup pour une longue chaîne. En extrapolant à une chaîne de la longueur d'un cristal, un très grand nombre de niveaux d'énergie est réparti sur un domaine d'énergie relativement étroit. [...]. La séparation [entre les niveaux d'énergie] est en fait si faible que l'on considère l'ensemble des niveaux comme un domaine continu d'énergie que l'on appelle une bande d'énergie.

Figure 1 : énergie des orbitales d'une chaîne d'atomes d'hydrogène de longueur croissante



[...] Pour la plupart des autres atomes de la classification, d'autres orbitales atomiques en plus des orbitales $1s$ sont mises en jeu.

Document n°2 : Application de la théorie des bandes aux métaux

Introduction (référence [2])

Pour N atomes alignés, on obtient N orbitales moléculaires couvrant une bande d'énergie de largeur finie. Quand N est infiniment grand, la différence entre deux niveaux d'énergie adjacents est infiniment petite mais **la bande conserve une largeur globale finie**. [...]. Des bandes de ce type se forment dans les solides à trois dimensions.

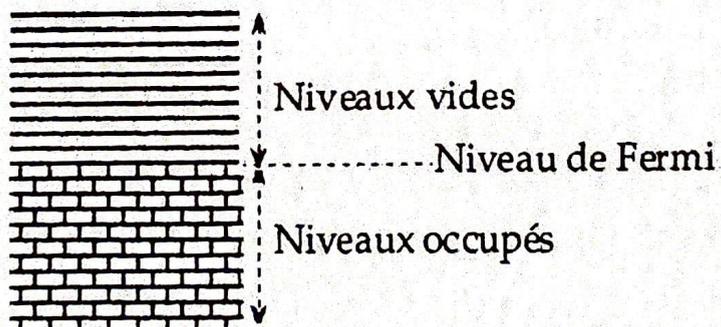
La bande formée par recouvrement d'orbitales s est dite bande s . Avec des orbitales disponibles p , on arrive de la même façon à former une bande p . Si les orbitales p se situent à un niveau d'énergie plus haut que les orbitales s , la bande p est généralement plus haute que la bande s et il peut y avoir une bande interdite, un domaine d'énergie auquel ne correspond aucune orbitale. Toutefois, les bandes s et p peuvent être contiguës ou même se recouvrir comme c'est le cas pour **les bandes $3s$ et $3p$ du magnésium**.

A propos des métaux alcalins (référence [2])

Voyons maintenant la structure électronique d'un solide constitué d'atomes susceptibles de fournir chacun un électron (**les métaux alcalins par exemple**). On dispose de N orbitales et les N orbitales moléculaires formées s'accumulent sous forme d'une bande apparemment continue. Il y a N électrons à placer.

A $T = 0$ K, seule la moitié des orbitales moléculaires d'énergie les plus faibles sont occupées et le niveau énergétique de l'orbitale HO est appelé **niveau de Fermi**. Toutefois, contrairement à ce que l'on a dans le cas des molécules, il y a des orbitales vides très proches en énergie du niveau de Fermi si bien qu'il suffit d'un apport minime d'énergie pour exciter les électrons du niveau le plus élevé. **Certains électrons sont donc très mobiles et sont à l'origine d'une conductivité électrique.**

Figure 2 (référence [3]) : remplissage des niveaux par les électrons pour le lithium



A propos du cuivre et de l'aluminium (référence [4])

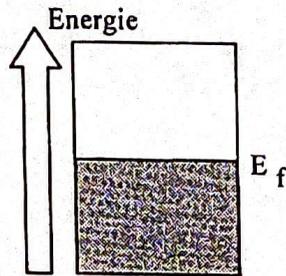
Cu ($Z=29$, $[\text{Ar}]3d^{10} 4s^1$) et Al ($Z=13$, $[\text{Ne}]3s^2 3p^1$) sont les conducteurs industriels dont on fait les lignes de transport électrique :

pour Cu : $\sigma(\text{Cu}) = 6.10^5 \text{ S.cm}^{-1}$

pour Al : $\sigma(\text{Al}) = 3,7.10^5 \text{ S.cm}^{-1}$.

Tous les deux sont situés dans des colonnes impaires du tableau périodique des éléments, ils ont donc un nombre impair d'électrons [de valence] d'où leur bonne conductivité électrique[...]. **La moitié inférieure de la bande de conduction est remplie, la moitié supérieure [est] libre [...].** Un faible champ électrique déplace donc facilement les électrons des plus hauts états occupés vers les plus bas vacants, de part et d'autre du [niveau de Fermi].

Figure 3 :

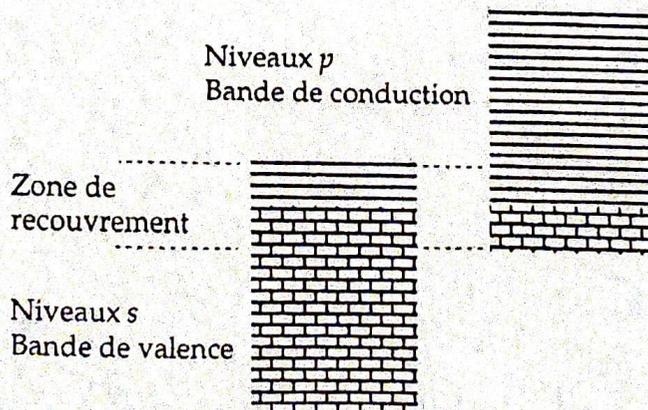


BANDE DE CONDUCTION DU CUIVRE (4s)

A propos des métaux alcalino-terreux (référence [3])

Si au lieu du lithium, nous prenons du béryllium ou du magnésium, les recouvrements ne changent pas puisque nous avons des orbitales s, mais cette fois-ci nous avons $2N$ électrons à placer, la bande se trouve complètement remplie. L'application d'un potentiel électrique ne [devrait] plus déplacer les électrons.[...] [Cependant,] le fait de recouvrir les orbitales s provoque aussi le recouvrement de toutes les autres orbitales atomiques peuplées ou non, en particulier les orbitales p de la même couche. Les orbitales s qui contiennent les électrons de valence forment la bande de valence. Les orbitales p forment par recouvrement multiple aussi une bande. Le niveau d'énergie de cette nouvelle bande a une valeur inférieure au niveau le plus haut de la bande de valence. Il y a ainsi **une zone d'énergie commune établissant une continuité énergétique entre les deux bandes, ce qui permet la conductibilité électrique, d'où le nom de cette nouvelle bande appelée bande de conduction.**

Figure 4 (référence [3]) : disposition des bandes dans un conducteur

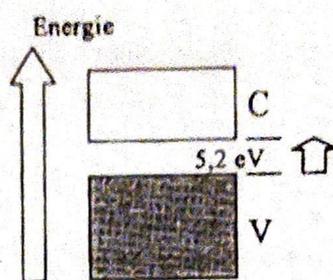


Document n°3 : Cas des éléments de la 14^{ème} colonne de la classification périodique : Isolants et semi-conducteurs (référence [3])

Le cas du diamant (référence [5])

Diamond is a giant structure of strong covalent bonds where all electrons are tightly bound. Now, there is a gap between occupied bonding molecular orbitals and vacant anti-bonding molecular orbitals of about 500 kJ.mol^{-1} . Since each C atom contributes for four atomic orbitals and four valence electrons, for N atoms, there will be $2N$ bonding molecular orbitals which are completely filled and $2N$ vacant anti-bonding molecular orbitals (at 0 K). The vacant levels are too high in energy to allow adjustment of the electron populations by an electric field, and diamond is an insulator. The full subband is called a valence band.

Figure 5 (référence [3]) :

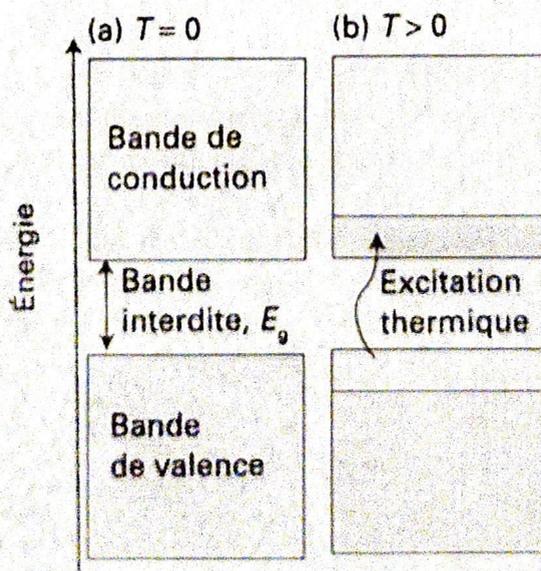


BANDE DE VALENCE (V)
ET DE CONDUCTION (C)

Le silicium (Si), le germanium (Ge), l'étain gris ($\text{Sn}\alpha$) : semi-conducteurs (référence [3])

Ils ont tous les trois la structure du diamant [...] mais la barrière d'énergie est beaucoup plus faible à 20°C : $\Delta E = 1,1 \text{ eV}$ pour Si, $\Delta E = 0,8 \text{ eV}$ pour Ge, $\Delta E = 0,1 \text{ eV}$ pour l'étain gris si bien qu'un fort champ électrique permet une faible conductivité : l'étain gris conduit 10^{10} fois moins bien l'électricité que le cuivre mais 10^{15} fois mieux que les isolants. Ils méritent le nom de semi-conducteurs intrinsèques.

Figure 6 (référence [2]) :



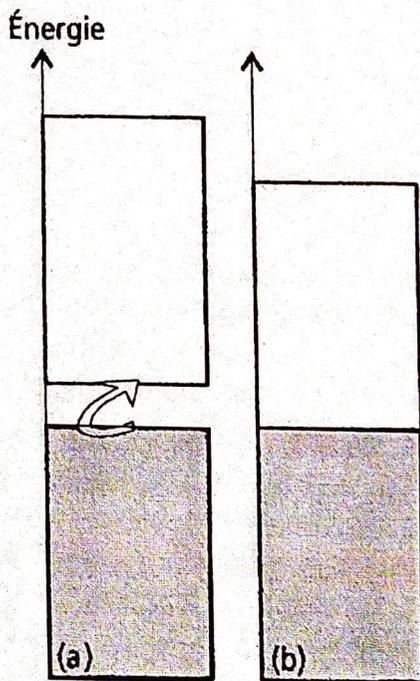
- (6-a) : à $T = 0$ K, quand $2N$ électrons sont présents, la bande est totalement occupée ; on est en présence d'un isolant
- (6-b) : à température supérieure à 0 K, les électrons peuplent les niveaux de la bande de conduction la plus haute au détriment de la bande de valence complète. Le solide devient semi-conducteur.

Document n°4 : Comparaison des matériaux

Distinction entre un isolant et un semi-conducteur (référence [2])

La distinction classique entre un isolant et un semi-conducteur est par conséquent liée à la largeur de la bande interdite ; elle n'est donc pas absolue comme peut l'être la distinction entre un métal (bandes incomplètes à $T = 0$ K) et un semi-conducteur (bandes complètes à $T = 0$ K)

Figure 7 : Distinction entre un conducteur et un semi-conducteur (référence [6])

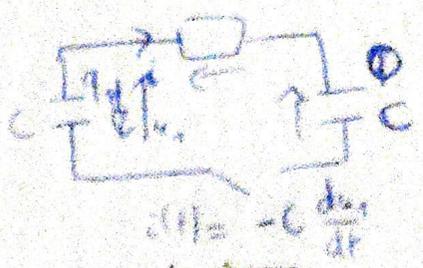


a) Dans un semi-conducteur, les porteurs de charge sont créés par l'excitation d'électrons de la bande de valence vers la bande supérieure vide.

b) Dans un métal, il y a un grand nombre d'électrons capables de transporter la charge car il existe des niveaux vides immédiatement au-dessus du niveau occupé le plus haut.

$$\frac{d^2 u_1}{dt^2} + RC \frac{du_1}{dt} - u_1 - Ri - u_2 = 0 \quad \frac{i}{C} = \frac{du_2}{dt}$$

$$\frac{du_1}{dt} - RC \frac{du_1}{dt} - \frac{du_2}{dt} = 0 \quad \frac{i}{C} = \frac{du_2}{dt}$$

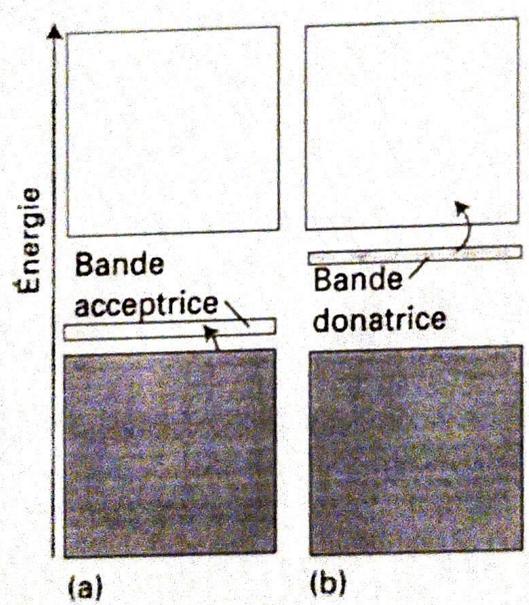


Document n°5 : Dopage de semi-conducteurs (référence [2])

On a affaire [...] à un semi-conducteur extrinsèque quand les porteurs de charge proviennent du remplacement de quelques atomes seulement (de l'ordre de 1 pour 10^9) par des atomes dopants, atomes d'un autre élément. Quand ces dopants peuvent capter des électrons, ils prélèvent des électrons à la bande complète, laissant des trous qui permettent aux autres électrons de se déplacer. Cette méthode de dopage entraîne **une semi-conductivité de type p**, « p » indiquant que les trous sont positifs par rapport aux électrons de la bande (figure 7-a). **C'est le cas du silicium dopé à l'indium**. On peut se représenter la semi-conduction comme provenant du transfert d'un électron de l'atome Si à l'atome In voisin. Les électrons en haut de la bande de valence du silicium sont maintenant mobiles et transportent le courant dans le solide. Mais un dopant peut aussi apporter un excédent d'électrons (des atomes de phosphore introduits dans le germanium par exemple) : ces électrons supplémentaires occupent des bandes vides, ce qui donne **une semi-conductivité de type n**, « n » indiquant la charge négative des porteurs de charge (figure 7-b).

$$\frac{du_1}{dt} = \frac{du_2}{dt}$$

Figure 7 :



- (7-a) : Un dopant présentant un déficit d'électrons par rapport au matériau hôte peut former une bande étroite qui accepte des électrons de la bande de valence. Les trous de la bande de valence deviennent mobiles et la substance est un semi-conducteur de type p.
- (7-b) : Un dopant avec un excédent d'électrons par rapport à l'hôte forme une bande étroite qui peut fournir des électrons à la bande de conduction. Les électrons qu'il fournit sont mobiles et la substance est un semi-conducteur de type n.

Document n°6 : Influence de la température sur la résistance d'un métal et d'un semi-conducteur

Conduction dans un métal (référence [2])

La conductivité électrique d'un solide métallique diminue quand la température augmente, en dépit du plus grand nombre d'électrons excités dans des orbitales vides. On explique ce qui peut sembler un paradoxe en remarquant que l'augmentation de température accentue aussi l'agitation thermique des atomes, augmentant ainsi la probabilité de collisions entre les électrons mobiles et les atomes. Les électrons sont détournés de leur trajectoire dans le solide et deviennent ainsi moins efficaces pour transporter la charge.

Conduction dans un semi-conducteur (référence [6])

Un conducteur métallique est un conducteur électronique dont la résistance augmente quand la température augmente. Un semi-conducteur est un conducteur électronique dont la résistance décroît quand la température augmente. [...]

La conductivité croissante du semi-conducteur provient de l'augmentation de population dans une bande vide supérieure quand la température augmente.

Bibliographie :

- [1] Introduction à la chimie du solide – Auteurs : Leslie Smart et Elaine Moore – Edition Masson – 1997 – pages 125 à 127
- [2] Chimie physique (4ème édition) – Auteurs : Peter Atkins et Julio De Paula – Editeur : De Boeck – 2013 – pages 719 à 724
- [3] Panorama des liaisons chimiques – Auteur : Pierre Granger – Editeur : Masson – 1997 – pages 137 à 146
- [4] Liaisons chimiques et solides – L'atome – Auteur : Dominique Weigel – Editeur : Ellipses – 1995 - pages 61 et 62
- [5] Orbitals in chemistry – Auteur : Victor Gil – Editeur : Cambridge University Press – 2000 - pages 262 et 263
- [6] Les concepts de chimie physique – Auteur : Peter Atkins – Editeur : Dunod – 1998 - pages 48 et 49