

Durée 1h30, sans document, calculatrice autorisée, téléphone portable interdit.

Les réponses doivent être brèves et justifiées.

L'orthographe et la présentation comptent dans la notation.

Données générales :

$$\text{Nombre d'Avogadro} \quad N_A = 6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$$

$$\text{Constante de Boltzmann} \quad k = 1,38 \cdot 10^{-23} \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} = 8,6 \times 10^{-5} \text{ eV/K.}$$

$$1 \text{ J} = 6,24 \times 10^{18} \text{ eV} \quad \text{et} \quad 1 \text{ e}^- = 1,6 \times 10^{-19} \text{ C}$$

$$\text{Diamant : Rayon atomique } R = 77 \text{ pm ; Masse volumique } r = 3520 \text{ kg m}^{-3}$$

$$\text{Mobilité des porteurs : } m_e = 0,18 \text{ m}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} ; m_t = 0,12 \text{ m}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

$$\text{Diamant dopé : fraction atomique de phosphore } f_P = 2 \times 10^{-6}$$

$$\text{Loi d'action de masse des porteurs de charge : } K(T) = (N/V)_e (N/V)_t = 5,8 \cdot 10^{50} \exp(-E_g/kT) \text{ m}^{-6}$$

Le diamant est un allotrope du carbone (C, Z= 6). Il a donné son nom à la structure cristalline type dite structure diamant, qu'il partage avec deux autres éléments de la même colonne du tableau périodique, le silicium, le germanium et l'étain (α -Sn, désigné étain gris). Les atomes de carbone sont reliés entre eux par des liaisons covalentes très fortes, responsables de la température de fusion très élevée du solide ($T_f = 3547^\circ\text{C}$). Le diamant est également un matériau employé pour ses propriétés électroniques dans des technologies de pointe.

A – Structure-type diamant

La structure-type diamant cristallise dans le système cristallin cubique, mode de réseau F (faces centrées) avec, comme motif, un atome de carbone en (0,0,0) et un autre atome en ($\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4}$).

1 - Schématiser la maille cubique du diamant et indiquer les coordonnées réduites des différents atomes.
Calculer le nombre d'atomes présents dans la maille cubique.

2 - Définir la coordinence du carbone. Montrer que celle-ci est en accord avec la configuration électronique fondamentale de l'atome de carbone.

3 - Déterminer la plus courte distance carbone-carbone. En admettant que ces atomes sont au contact, établir la relation entre le rayon atomique du carbone R et la paramètre de la maille cubique a_{dia} . Calculer sa valeur numérique. Déterminer la compacité de la structure.

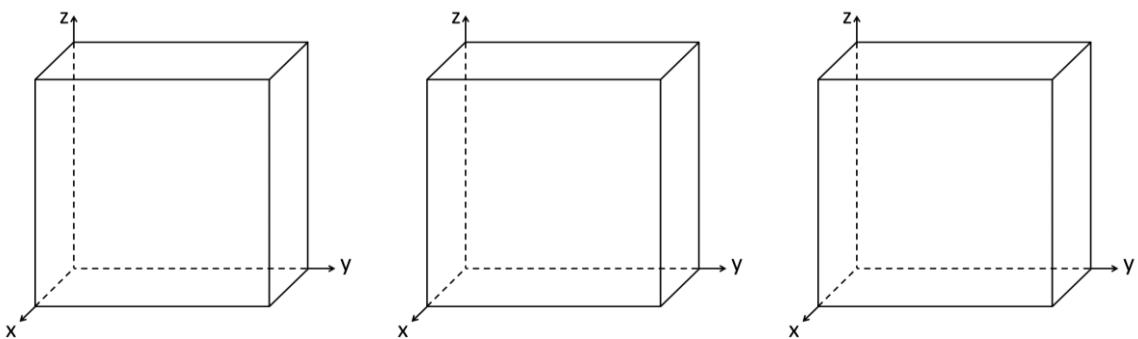
Une expérience de diffraction des rayons X est réalisée sur un échantillon de carbone diamant afin d'en vérifier la nature. Une anticathode de cuivre est utilisée, responsable de la production de photons de longueur d'onde λ ($\lambda = 154,06 \text{ pm}$). La structure diamant fait apparaître les raies de diffraction correspondantes à celle du mode de réseau cubique F avec une condition supplémentaire sur les indices h,

k , et 1 : les réflexions telles que la somme $h + k + l = 4n + 2$ (avec $n \in \{0 ; 1 ; 2 ; \dots\}$) ne sont pas permises.

4 - Rappeler la loi de Bragg (on admet dans toute la suite du problème que l'ordre de la diffraction sera pris égale à 1). Donner l'expression reliant la distance interréticulaire d_{hkl} au paramètre de maille a pour un cristal cubique.

5 - Rappeler la ou les conditions auxquelles doivent satisfaire les indices (h, k, l) pour un réseau cubique mode F. Identifier alors les indices (h, k, l) des trois réflexions autorisées de plus bas indices pour la structure-type diamant. Exprimer les distances interréticulaires et les valeurs $2\theta_{hkl}$ correspondantes des trois raies de diffraction. Calculer leurs valeurs numériques.

6 - Représenter sur le schéma donné ci-dessous les trois plans (h, k, l) correspondants.



B – Propriétés électroniques du diamant

Le carbone diamant possède une bande interdite dont la largeur est égale à $E_g = 5,47$ eV.

1 - Dessiner le diagramme de bande d'énergie, pour les niveaux les plus élevés, à température ambiante $T = 20$ °C. Identifier le type de comportement électrique attendu.

2 - Exprimer la concentration d'électrons et de trous d'électrons. Calculer leurs valeurs numériques à $T = 20$ °C.

3 - Calculer la conductivité électrique intrinsèque du diamant. Montrer qu'elle est en accord avec le comportement attendu.

La conductivité électrique du diamant peut être ajustée par l'ajout d'éléments dopants dans sa structure. On considère dans la suite l'ajout de l'élément phosphore (P , $Z = 15$) qui se substitue localement un atome de carbone et dont la fraction atomique dans le solide, $f_P = [P]/[C]$, est très faible.

4 - Écrire la configuration électronique du phosphore. La comparer à celle du carbone, puis expliquer le comportement attendu. Donner le nom du type de semiconducteur formé (type n ou type p).

5 - Déterminer, puis calculer numériquement, la concentration d'atomes de phosphore dans le diamant pour une fraction atomique f_P . En déduire les concentrations d'électrons et de trous dans le diamant dopé.

6 - Calculer la nouvelle valeur de la conductivité électrique et identifier le nouveau type de comportement.