

Chapitre n°6. Matériaux - Concepts élémentaires - Partie 3

La matière dont est formé l'univers qui nous entoure revêt des formes très diverses :

- elle peut être condensée : solides, liquides ;
- elle peut être diluée, à des degrés divers et avec des natures diverses : vapeurs, gaz, plasmas (physiques, géophysiques ou astrophysiques).

Dans le cadre de ce cours, nous considérons les **solides**, relevant du domaine de l'électronique et de la photonique (circuits intégrés, capteurs, transducteurs, diodes électroluminescentes, etc.). Un solide est un édifice cristallin construit à partir d'éléments constitutifs, les briques de base étant des atomes, des ions ou des molécules. Dans ce chapitre nous allons tenter de répondre à trois questions clés :

1. **Comment bâtir l'édifice cristallin ?** Nous allons voir des notions de cristallographie, qui est l'étude des cristaux à l'échelle atomique. Les propriétés physiques d'un cristal sont étroitement liées à l'arrangement spatial des atomes dans la matière.
2. **Comment consolider l'édifice cristallin ?** Il s'agit de comprendre comment la cohésion s'effectue entre les atomes, ions ou molécules. Nous verrons en particulier le rôle crucial joué par les électrons périphériques (électrons de valence) des atomes dans l'établissement des liaisons entre atomes d'un solide.
3. **Comment modéliser le comportement des électrons dans le cristal ?** Il s'agit d'expliquer les niveaux d'énergie que peuvent prendre les électrons de valence à l'intérieur du cristal.

3. Modèle des bandes : approximation des liaisons fortes

3.1 Molécule de dihydrogène : théorie de l'orbitale moléculaire

3.1.1 Du point de vue des fonctions d'onde

Les niveaux d'énergie dans un atome sont discrets et bien définis. Pour comprendre comment se forment les liaisons au sein d'un cristal, nous allons commencer par la liaison H-H (molécule dihydrogène H₂). L'électron de l'atome d'hydrogène est situé sur l'orbitale 1s, selon la configuration électronique 1s¹, à laquelle on associe la fonction d'onde ψ_{1s} , solution de l'équation de Schrödinger et s'exprimant selon :

$$\psi_{1s}(r) = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{1}{a_0} \right)^{3/2} \exp \left(-\frac{r}{a_0} \right) \quad (6.9)$$

où a_0 est le **rayon de Bohr**. Il s'agit d'une fonction exponentielle avec le maximum obtenu pour $r = 0$ correspondant à la position du noyau et diminuant exponentiellement en s'éloignant du noyau.

Considérons deux atomes d'hydrogène (notés A et B) isolés (Figure 6.23.a) : il y a deux orbitales atomiques 1s caractérisées respectivement par leur fonction d'onde, ψ_{1s}^A et ψ_{1s}^B . Si on rapproche ces deux atomes d'hydrogène pour former une molécule H-H, les deux orbitales atomiques interfèrent (elles peuvent se chevaucher soit en phase, soit en opposition de phase), ce qui conduit à deux orbitales moléculaires caractérisées par deux nouvelles fonctions d'onde d'énergie différentes :

- une **orbitale moléculaire liante**, dont la fonction d'onde associée s'écrit $\Psi_{\sigma} = \psi_{1s}^A + \psi_{1s}^B$, qui est dite symétrique et présente une amplitude élevée entre les noyaux (Figure 6.23.b) ;
- une **orbitale moléculaire antiliante**, dont la fonction d'onde associée s'écrit $\Psi_{\sigma^*} = \psi_{1s}^A - \psi_{1s}^B$, qui est dite antisymétrique et présente un nœud ($\Psi_{\sigma^*} = 0$) entre les noyaux (Figure 6.23.c).

Les densités de probabilité de présence des électrons $|\Psi_\sigma|^2$ et $|\Psi_{\sigma^*}|^2$ sont représentées sur la figure 6.24. On note que $|\Psi_{\sigma^*}|^2 = 0$ entre les noyaux alors que $|\Psi_\sigma|^2$ présente une valeur élevée entre les deux noyaux : il y a donc une **forte probabilité pour les deux électrons de se trouver entre les noyaux des deux atomes et d'assurer ainsi une liaison interatomique**, d'où le nom d'**orbitale moléculaire liante associée à la fonction d'onde Ψ_σ** .

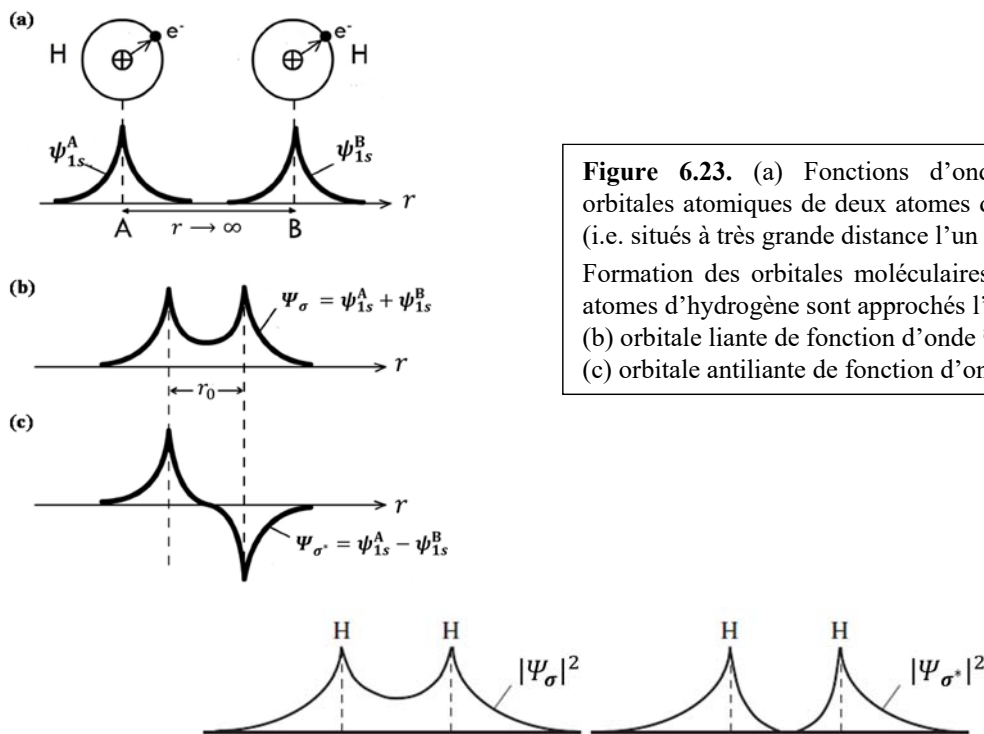


Figure 6.23. (a) Fonctions d'onde associées aux orbitales atomiques de deux atomes d'hydrogène isolés (i.e. situés à très grande distance l'un de l'autre). Formation des orbitales moléculaires lorsque les deux atomes d'hydrogène sont approchés l'un de l'autre : (b) orbitale liante de fonction d'onde Ψ_σ ; (c) orbitale antiliante de fonction d'onde Ψ_{σ^*} .

Figure 6.24. Densité de probabilité des électrons pour une orbitale liante (à gauche) et une orbitale antiliante (à droite).

3.1.2 Du point de vue des énergies potentielles

Quand deux atomes sont rapprochés (Figure 6.25), les deux orbitales atomiques identiques se combinent pour créer deux orbitales moléculaires différentes (de fonctions d'onde Ψ_σ et Ψ_{σ^*}), chacune avec une énergie potentielle différente ($W_{p\sigma}$ et $W_{p\sigma^*}$) et chacune pouvant contenir *a priori* deux électrons avec des spins appariés. Le niveau d'énergie $W_{p\sigma}$ est situé en dessous du niveau d'énergie W_{p1s} et le niveau d'énergie $W_{p\sigma^*}$ est situé au-dessus du niveau d'énergie W_{p1s} , comme illustré sur la figure 6.25.

Au fur et à mesure que la distance interatomique r diminue, l'énergie $W_{p\sigma}(r)$ associée à l'orbitale Ψ_σ diminue alors que l'énergie $W_{p\sigma^*}(r)$ associée à l'orbitale Ψ_{σ^*} augmente : l'orbitale moléculaire liante Ψ_σ est énergétiquement plus favorable que l'orbitale moléculaire antiliante Ψ_{σ^*} , puisqu'elle permet d'abaisser l'énergie du système H-H.

L'énergie $W_{p\sigma}(r)$ passe par un minimum à $r = r_0$. Les deux électrons des deux atomes d'hydrogène ainsi rapprochés s'apparient (l'un avec un spin de valeur $+1/2$ et l'autre avec un spin de valeur $-1/2$) dans l'orbitale Ψ_σ d'énergie la plus faible $W_{p\sigma}$ (état de repos) plutôt que sur l'orbitale Ψ_{σ^*} d'énergie plus élevée $W_{p\sigma^*}$ (état excité). **Cette configuration correspond à la molécule H_2 qui est énergétiquement plus favorable que celle de deux atomes H isolés.**

La différence entre l'énergie des deux atomes H isolés et l'énergie minimale $W_{p\sigma}(r = r_0)$ est appelée **énergie de cohésion W_{p0}** (valeur positive) du cristal.

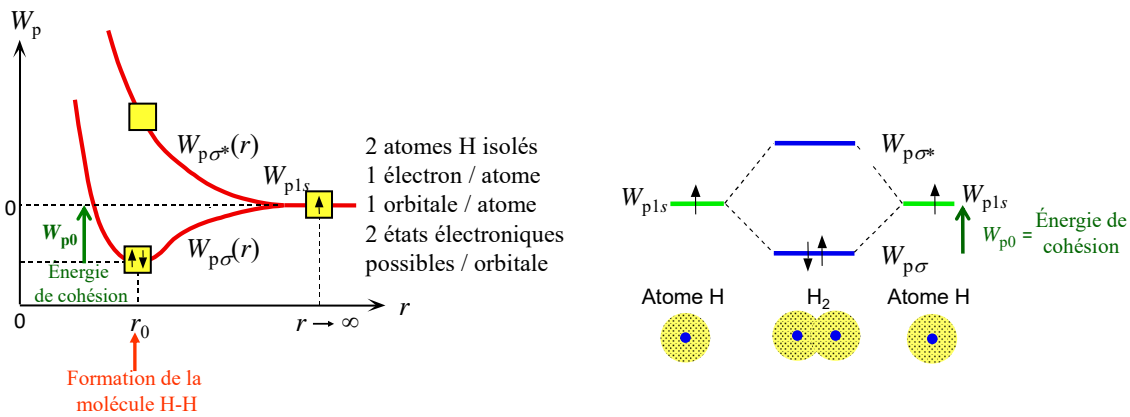


Figure 6.25. Énergie des électrons dans un système comprenant deux atomes d'hydrogène.

À gauche : Énergie potentielle W_p des orbitales moléculaires ψ_σ et ψ_{σ^*} en fonction de la distance interatomique. À droite : Diagramme schématisant les niveaux d'énergie lorsque deux atomes H isolés, l'un à l'extrême gauche et l'autre à l'extrême droite, se réunissent pour former une molécule de dihydrogène.

3.2 Que se passe-t-il si on rapproche deux atomes d'hélium ?

Considérons désormais deux atomes d'hélium (He) isolés. Le numéro atomique de l'hélium vaut 2. Il y a donc deux électrons par atome qui vont s'apparier sur l'orbitale 1s, celle-ci étant ainsi pleine. En approchant les deux atomes He l'un de l'autre, l'orbitale atomique 1s va se diviser en deux orbitales moléculaires ψ_σ et ψ_{σ^*} , d'énergies potentielles $W_{p\sigma}$ et $W_{p\sigma^*}$, comme illustré sur la figure 6.26.

Dans le système He-He ainsi créé à $r = r_0$, il y a quatre électrons : deux occupent l'orbitale ψ_σ et deux passent sur l'orbitale ψ_{σ^*} . Par conséquent, l'énergie du système He-He est globalement plus élevée que l'énergie des deux atomes He isolés : la molécule He-He ne peut donc pas se former. C'est la raison pour laquelle on trouve dans la nature l'hélium sous forme de gaz monoatomique.

De l'exemple He-He, nous pouvons conclure qu'en règle générale le recouvrement des orbitales atomiques qui sont pleines ne conduit pas à une liaison. En fait, les orbitales pleines se repoussent l'une l'autre, car tout recouvrement entraîne nécessairement une augmentation de l'énergie du système. Pour qu'une liaison interatomique se forme, il faut avoir un recouvrement d'orbitales à moitié occupées, comme dans la molécule H_2 .

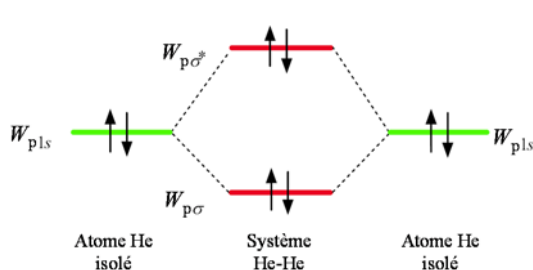


Figure 6.26. Diagramme schématisant les niveaux d'énergie lorsque deux atomes He isolés, l'un à l'extrême gauche et l'autre à l'extrême droite, sont rapprochés l'un de l'autre. Deux électrons se placent sur le niveau d'énergie $W_{p\sigma}$ et deux électrons sur le niveau d'énergie $W_{p\sigma^*}$, donc l'énergie globale du système He-He est supérieure à celle de deux atomes He isolés. La molécule He-He ne peut donc pas se former.

3.3 Que se passe-t-il si on rapproche trois atomes d'hydrogène ?

Lorsqu'on rapproche trois atomes d'hydrogène (étiquetés A, B et C), on crée trois orbitales moléculaires séparées, ψ_a , ψ_b et ψ_c , à partir des trois orbitales atomiques ψ_{1s}^A , ψ_{1s}^B et ψ_{1s}^C . Là encore, cela se produit de trois manières différentes, comme illustré sur la figure 6.27.a. Comme dans le cas de la molécule H_2 , chaque orbitale moléculaire peut être en phase ou en opposition de phase par rapport à l'atome B central.

La raison en est que la molécule A-B-C, dans laquelle A, B et C sont des atomes identiques, est symétrique par rapport à l'atome B central. Ainsi, les orbitales moléculaires possibles sont :

$$\begin{aligned}\psi_a &= \psi_{1s}^A + \psi_{1s}^B + \psi_{1s}^C \\ \psi_b &= \psi_{1s}^A - \psi_{1s}^C \\ \psi_c &= \psi_{1s}^A - \psi_{1s}^B + \psi_{1s}^C\end{aligned}$$

Par conséquent, l'orbitale 1s se divise en trois orbitales moléculaires ψ_a , ψ_b et ψ_c , d'énergies W_{pa} , W_{pb} et W_{pc} , comme le montre la figure 6.27.b.

Plus la fonction d'onde associée à une orbitale moléculaire présente de nœuds, plus son énergie est élevée. Ainsi, ψ_a a la plus basse énergie et ψ_c a l'énergie la plus élevée.

Il y a trois électrons pour le système à trois atomes H. Deux électrons appariés leurs spins et se placent sur l'orbitale ψ_a d'énergie W_{pa} , et le troisième électron entre dans l'orbitale ψ_b située à un niveau d'énergie W_{pb} plus élevée que W_{pa} . L'énergie du système à trois atomes H est donc plus élevée que celle du système H-H. Ainsi, la molécule H_3 est beaucoup moins stable que la molécule H_2 .

L'argument peut être généralisé en disant que s'il y a N atomes, il y a N orbitales atomiques, et donc N orbitales moléculaires, soit encore $2N$ états électroniques possibles. Si l'énergie du système à N atomes est inférieure à l'énergie des N atomes individuels, alors le solide cristallin sera stable énergétiquement (voir § 3.4).

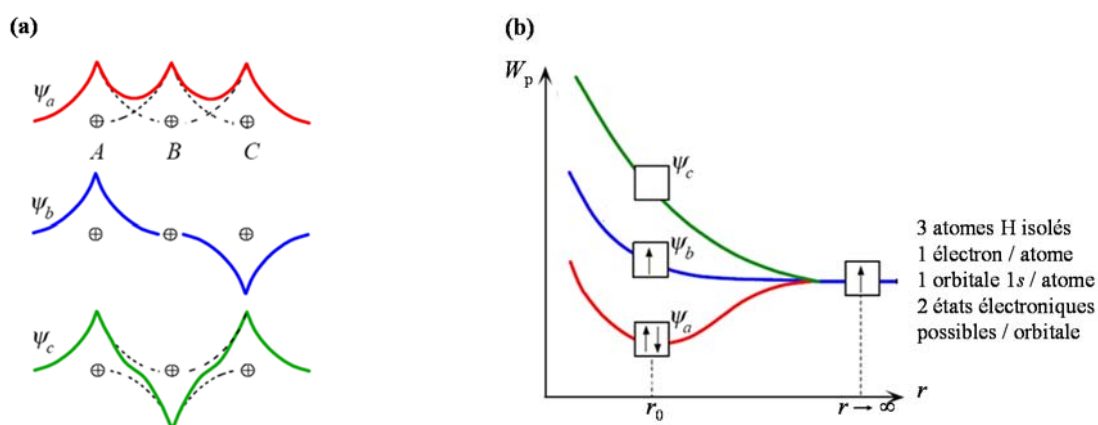


Figure 6.27. (a) Trois orbitales moléculaires ψ_a , ψ_b et ψ_c formées à partir de trois orbitales atomiques ψ_{1s} se recouvrant de trois façons différentes.

(b) Système comprenant trois atomes d'hydrogène : Énergie potentielle W_p des orbitales moléculaires ψ_a , ψ_b et ψ_c en fonction de la distance interatomique r .

3.4 Formation d'un cristal métallique

Considérons maintenant $N \approx 10^{23}$ atomes de lithium (Li) isolés que l'on rassemble pour former le cristal métallique de Li (Figure 6.28). La configuration électronique de l'atome de lithium est : $1s^2 2s^1$. Le lithium possède un électron de valence sur l'orbitale 2s. C'est cet électron sur l'orbitale 2s de chaque atome de Li qui va permettre d'assurer la cohésion du cristal. Comme la sous-couche 1s est pleine et proche du noyau, elle n'est que très faiblement influencée par les interactions atomiques. Nous n'en tiendrons donc pas compte dans la suite.

S'il y a N atomes isolés, il y a donc N orbitales 2s avec 2 états électroniques possibles par orbitale (spin $\sigma = +1/2$ ou $\sigma = -1/2$), soit $2N$ états possibles au total. Sur la base des discussions précédentes, au fur et à mesure qu'on rapproche les N atomes les uns des autres, le niveau d'énergie W_{p2s} se divise en N niveaux d'énergie finement séparés. L'espacement entre les niveaux d'énergie individuels dépend de la

distance interatomique d'équilibre et de la valeur de N . Plus la valeur de N est élevée, plus les niveaux individuels sont proches les uns des autres. Pour N de l'ordre de grandeur du nombre d'Avogadro, les orbitales moléculaires sont si proches que nous pouvons les considérer comme continues et formant une bande d'énergie. Dans le cas de Li, cette bande, appelée bande $2s$, est à moitié pleine car il y a N électrons pour $2N$ états électroniques disponibles.

La séparation entre les états remplis et les états vides s'appelle l'énergie de Fermi et est notée W_F . L'énergie nécessaire pour retirer du métal un électron situé à W_F (et donc l'amener au niveau de vide) est appelée le travail de sortie du métal Φ_m . L'énergie de Fermi et le travail de sortie pour le cristal de Li sont indiqués sur la figure 6.29.

Le niveau d'énergie $2p$, ainsi que les niveaux supérieurs à $3s$ et ainsi de suite, se divisent également en niveaux d'énergie finement séparés, comme le montre la figure 6.30. En fait, certains de ces niveaux d'énergie chevauchent la bande $2s$; par conséquent, ils fournissent des niveaux d'énergie supplémentaires et prolongent la bande $2s$ vers des niveaux d'énergie plus élevée.

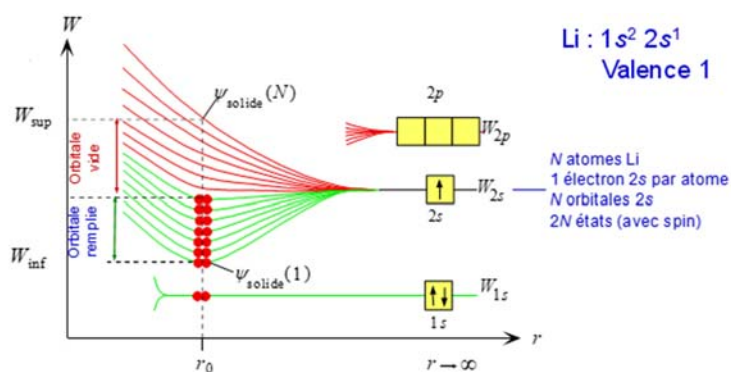


Figure 6.28. Formation de la bande d'énergie $2s$ à partir des orbitales $2s$ lorsque N atomes Li se rassemblent pour former le cristal de lithium. Il y a N électrons $2s$, mais $2N$ états dans la bande. La bande $2s$ n'est donc qu'à moitié remplie.

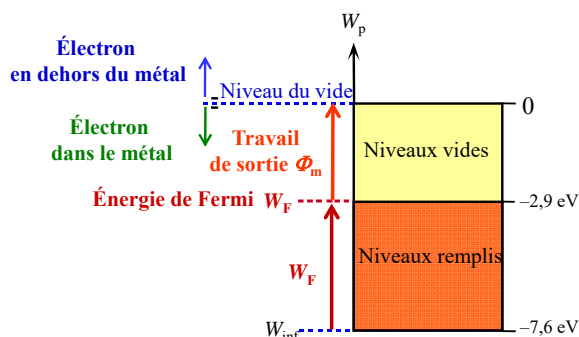


Figure 6.29. Diagramme de bande d'énergie pour le lithium (cristal métallique). Tous les électrons de valence sont dans une même bande d'énergie, qu'ils ne remplissent que partiellement. Le haut de cette bande est le niveau du vide, où l'électron est hors du cristal.

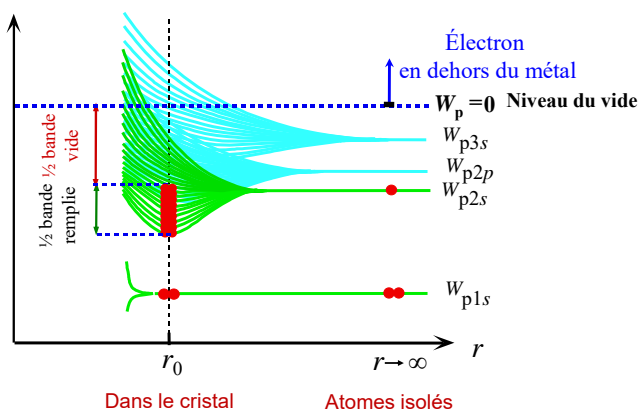


Figure 6.30. Au fur et à mesure que les atomes de Li sont rapprochés les uns des autres à partir de l'infini, les orbitales se chevauchent et donnent lieu à des bandes d'énergie. Les orbitales externes se chevauchent en premier. Les orbitales $3s$ donnent naissance à la bande $3s$, les orbitales $2p$ à la bande $2p$, etc. Ces différentes bandes se chevauchent pour produire une seule bande dans laquelle l'énergie forme un quasi-continuum.

3.5 Formation d'un cristal semi-conducteur

L'atome de silicium (Si) possède 14 électrons, qui se répartissent sur les différents niveaux d'énergie comme indiqué sur la figure 6.31. Les couches de cœur ($n = 1$ et $n = 2$) sont pleines et n'interviennent pas dans la formation du cristal. Ce sont les électrons des sous-couches $3s$ et $3p$ (électrons de valence) qui interagissent fortement les uns avec les autres lors de la formation du cristal. Nous ne considérons dans la suite que les niveaux $3s$ et $3p$.

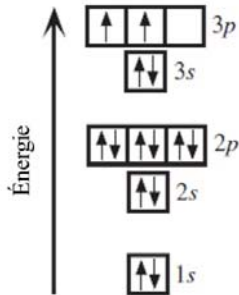


Figure 6.31. Configuration électronique de l'atome de silicium.

Nous allons tenter ici de comprendre comment un atome de silicium se lie avec quatre atomes voisins *via* ses quatre électrons des orbitales $3s$ et $3p$.

L'orbitale $3s$ est pleine et ne devrait donc pas *a priori* s'impliquer dans la liaison (cf. encadré rouge du §3.2). Seules deux orbitales $3p$ sont occupées chacune par un électron (donc elles sont chacune à moitié pleines) et des liaisons ne devraient être alors formées qu'avec deux atomes voisins. Mais ce n'est pas le cas.

Pour expliquer les liaisons d'un atome de Si avec quatre atomes voisins, nous devons étendre notre discussion sur le recouvrement orbital pour inclure le concept d'**hybridation** ou de mélange d'orbitales atomiques, lié à la géométrie moléculaire.

Quand un atome de silicium est sur le point de se lier, l'unique orbitale $3s$ (ψ_{3s}) et les trois orbitales $3p$ (ψ_{3p_x} , ψ_{3p_y} et ψ_{3p_z}) sont perturbées : cela cause l'un des électrons $3s$ à passer sur un niveau excité $3p$ (Figure 6.32). On se retrouve ainsi avec quatre orbitales hybrides identiques ψ_{hyb} , contenant chacune un seul électron. On a donc quatre électrons non appariés qui peuvent potentiellement former quatre liaisons avec quatre atomes voisins.

La forme de ces quatre orbitales hybrides présente un grand lobe principal et un petit lobe arrière, orientés vers les extrémités d'un tétraèdre. Nous appelons ce processus **l'hybridation sp^3** , car l'orbitale s et les trois orbitales p sont mélangées. L'exposant 3 sur p n'a rien à voir avec le nombre d'électrons ; il se réfère au nombre d'orbitales p utilisées dans le mécanisme d'hybridation.

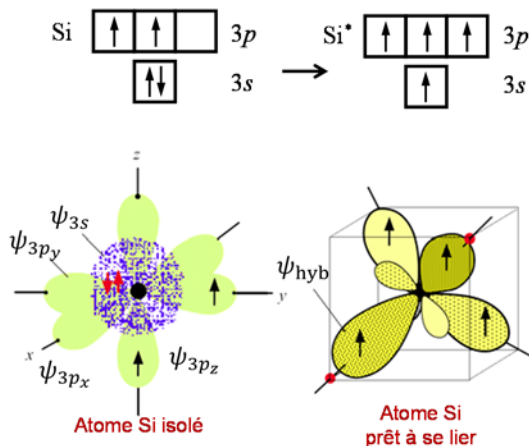


Figure 6.32. À gauche : Un atome de Si isolé possède deux électrons sur l'orbitale $3s$ et deux électrons sur les orbitales $3p$.

À droite : Lorsque l'atome est sur le point de se lier, les orbitales $3s$ et $3p$ sont perturbées et se mélangent pour former quatre orbitales hybrides identiques ψ_{hyb} appelées orbitales sp^3 , qui sont dirigées vers les extrémités d'un tétraèdre (angle de $109,5^\circ$ entre elles). L'orbite ψ_{hyb} présente un grand lobe principal et un petit lobe arrière. Chaque orbitale ψ_{hyb} est occupée par l'un des quatre électrons de valence.

Si on considère N atomes Si isolés que l'on rapproche progressivement les uns des autres pour former le cristal (Figure 6.33), il y aura $4N$ électrons non appariés sur les $4N$ orbitales hybrides. Chaque orbitale hybride dispose de deux états électroniques (spin $+1/2$ ou spin $-1/2$) ; il y a donc $8N$ états d'énergie hybrides qui, si on continue à rapprocher les atomes les uns des autres, vont se diviser en deux bandes d'énergie contenant chacune $4N$ états d'énergie et qui sont séparées par un **gap** (bande d'énergie interdite, de largeur E_g , cf. Figure 6.34) :

- la **bande de valence** qui va contenir les $4N$ électrons de valence et dont le haut se situe à l'énergie potentielle W_V ; ceci est vrai à 0 K.
- la **bande de conduction** qui est vide à 0 K et dont le bas se situe à un niveau d'énergie potentielle W_C , telle que $W_C = W_V + E_g$.

À 0 K, la bande de valence est complètement remplie avec les $4N$ électrons. La bande de conduction est vide. Le semi-conducteur est isolant. Un apport d'énergie suffisant conduit à faire passer des électrons de la bande de valence à la bande de conduction. Les électrons sont alors libres dans la bande de conduction : le cristal semi-conducteur voit sa conductivité augmenter du fait de la présence de ces électrons libres. Les états laissés vacants dans la bande de valence par les électrons passés dans la bande de conduction se comportent comme des particules fictives appelées trous.

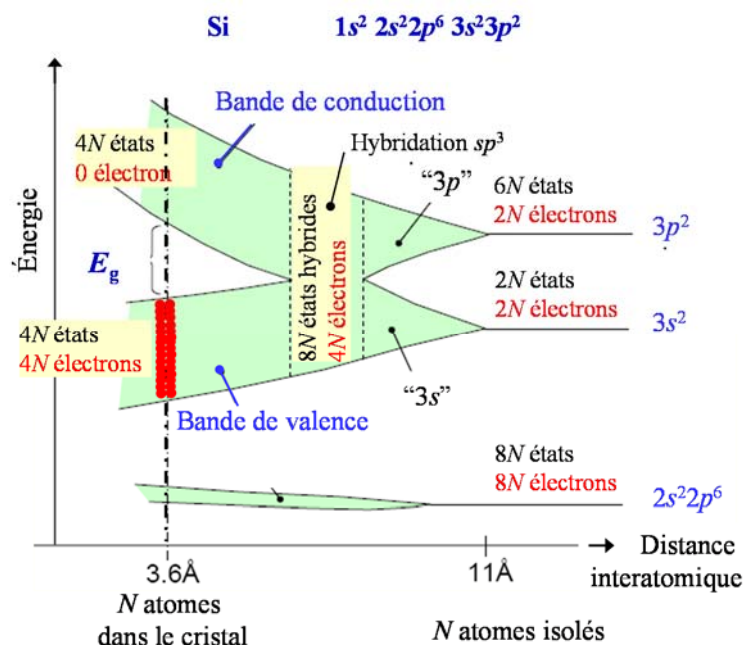


Figure 6.33. La formation des bandes d'énergie dans le cristal de silicium implique d'abord l'hybridation des N orbitales $3s$ (occupées par $2N$ électrons) et des $3N$ orbitales $3p$ (occupées par $2N$ électrons) en $4N$ orbitales ψ_{hyb} identiques. Dans le cristal, les orbitales hybrides se chevauchent et forment la bande de valence (complètement remplie avec les $4N$ électrons de valence) et la bande de conduction (vide), ces deux bandes étant espacées d'un *gap* de largeur E_g .

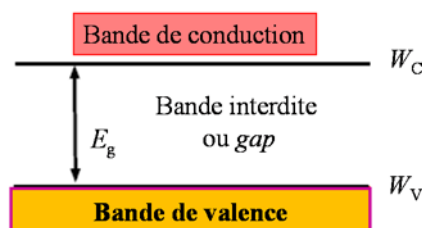


Figure 6.34. Représentation schématisée simplifiée du modèle des bandes dans un semi-conducteur.