



**HAL**  
open science

## “ Liaisons et défauts dans les solides: relations entre structure/type de liaisons/propriétés physiques ”

H Dumont

### ► To cite this version:

H Dumont. “ Liaisons et défauts dans les solides: relations entre structure/type de liaisons/propriétés physiques ”. Master. France. 2022. <halshs-04194624>

**HAL Id: halshs-04194624**

**<https://shs.hal.science/halshs-04194624v1>**

Submitted on 3 Sep 2023

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire HAL, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



Distributed under a Creative Commons CC BY-NC 4.0 - Attribution - Non-commercial use - International License

====Université Claude Bernard\_Lyon1====

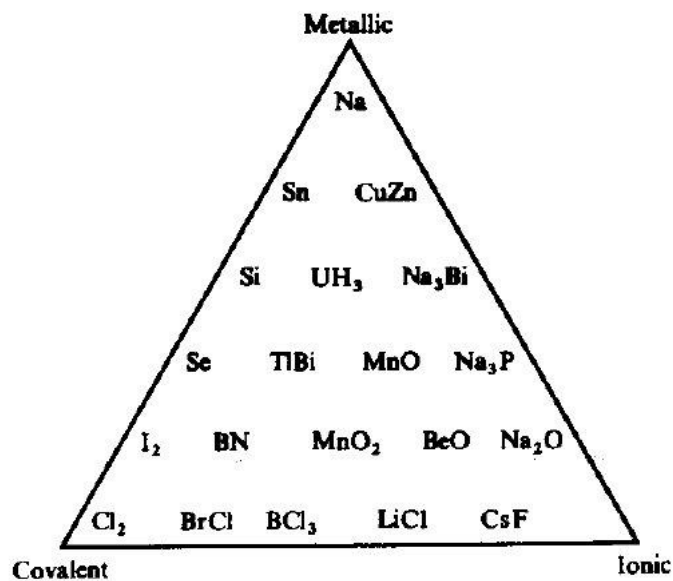
====Master Chimie des Matériaux====

Notes de cours (2021-2022)

« Liaisons et défauts dans les solides: relations entre structure/type de liaisons/propriétés physiques »

H. Dumont

dumont@univ-lyon1.fr





## Abondance croûte terrestre

Hydrogen 0.15%	Niobium 0.0017%	Thallium 0.000053%
Helium $5.5 \times 10^{-7}\%$	Molybdenum 0.00011%	Lead 0.00099%
Lithium 0.0017%	Technetium None	Bismuth $2.5 \times 10^{-6}\%$
Beryllium 0.00019%	Ruthenium $9.9 \times 10^{-8}\%$	Polonium N/A
Boron 0.00086%	Rhodium $7 \times 10^{-8}\%$	Astatine None
<b>Carbon 0.18%</b>	Palladium $6.3 \times 10^{-7}\%$	Radon N/A
Nitrogen 0.002%	<b>Silver <math>7.9 \times 10^{-6}\%</math></b>	Francium N/A
<b>Oxygen 46%</b>	Cadmium 0.000015%	Radium $9.9 \times 10^{-12}\%$
Fluorine 0.054%	Indium 0.000016%	Actinium N/A
Neon $3 \times 10^{-7}\%$	Tin 0.00022%	Thorium 0.0006%
Sodium 2.3%	Antimony 0.00002%	Protactinium $9.9 \times 10^{-13}\%$
Magnesium 2.9%	Tellurium $9.9 \times 10^{-8}\%$	Uranium 0.00018%
<b>Aluminum 8.1%</b>	Iodine 0.000049%	Neptunium None
<b>Silicon 27%</b>	Xenon $2 \times 10^{-9}\%$	Plutonium None
Phosphorus 0.099%	Cesium 0.00019%	Americium None
Sulfur 0.042%	Barium 0.034%	Curium None
Chlorine 0.017%	Lanthanum 0.0034%	Berkelium None
Argon 0.00015%	Cerium 0.006%	Californium None
Potassium 1.5%	Praseodymium 0.00086%	Einsteinium None
Calcium 5%	Neodymium 0.0033%	Fermium None
Zirconium 0.013%	Mercury $6.7 \times 10^{-6}\%$	Nobelium None
Titanium 0.66%	Samarium 0.0006%	Lawrencium None
Vanadium 0.019%	Europium 0.00018%	Rutherfordium None
Chromium 0.014%	Gadolinium 0.00052%	Dubnium None
Manganese 0.11%	Terbium 0.000093%	Seaborgium None
<b>Iron 6.3%</b>	Dysprosium 0.00062%	Bohrium None
Cobalt 0.003%	Holmium 0.00012%	Hassium None
Nickel 0.0089%	Erbium 0.0003%	Meitnerium None
Copper 0.0068%	Thulium 0.000045%	Darmstadtium None
Zinc 0.0078%	Ytterbium 0.00028%	Roentgenium None
Gallium 0.0019%	Lutetium 0.000056%	Ununbium None
Germanium 0.00014%	Hafnium 0.00033%	Ununtrium None
Arsenic 0.00021%	Tantalum 0.00017%	Ununquadium None
Selenium $5 \times 10^{-6}\%$	Tungsten 0.00011%	Ununpentium None
Bromine 0.0003%	Rhenium $2.6 \times 10^{-7}\%$	Ununhexium None
Krypton $1.5 \times 10^{-8}\%$	Osmium $1.8 \times 10^{-7}\%$	Ununseptium None
Rubidium 0.006%	Iridium $4 \times 10^{-8}\%$	Ununoctium None
Strontium 0.036%	Platinum $3.7 \times 10^{-6}\%$	
Yttrium 0.0029%	<b>Gold <math>3.1 \times 10^{-7}\%</math></b>	

# Plan

## **Partie I : Les différents types de liaison dans les solides et quelques propriétés relatives**

### **Introduction générale**

### **Chapitre I : Liaisons**

#### I.1 Les liaisons dans les phases condensées

1. structure ionique
2. structure métallique
3. structure covalente-iono covalente

#### I.2 Energie de cohésion : modélisation et approche pour les solides ioniques

##### I.2.1 propriétés électriques des métaux et des semi-conducteurs

*(I.2.2 Introduction à la théorie des bandes pour les semi-conducteurs, )*

### **Chapitre II : Défauts ponctuels dans les solides cristallins**

*Introduction : les différents types de défauts ponctuels*

*II.1 Mécanisme de formation des lacunes*

*II.2 Bilan thermodynamique et concentration en fonction de la température*

# Introduction

## Généralités

Nous allons nous intéresser aux liaisons au sein des solides et tenter de relier les différents types de liaison aux propriétés macroscopiques des solides comme leur énergie de cohésion, conductivité électrique, thermique, et quelques propriétés optiques (absorption, émission de lumière). Les propriétés mécaniques ne sont pas abordées. La structure cristalline des solides fait également l'objet de ce cours mais est traitée indépendamment.

Dans une certaine mesure la description des liaisons au sein d'un solide peut se faire à partir des théories développées pour former les molécules. On peut citer par exemple les liaisons de type covalentes et la théorie qui en découle comme la LCAO. Dans tous les cas on retrouve néanmoins le fait que ce sont les caractéristiques des électrons de valence qui vont permettre de décrire la nature de la liaison. La cohésion d'un solide est due à un ensemble d'interactions entre électrons atomes et ions.

Cela peut sembler surprenant malgré le nombre d'atomes très élevé que contient un solide élémentaire par unité de volume, la matière condensée peut être très ordonnée dans l'espace. Elle se présente sous forme de monocristaux parfaits lorsque cet arrangement est périodique et sans défauts. La périodicité d'arrangement des atomes se fait selon un réseau cristallin bien défini. Ce réseau, limité à un petit nombre d'atomes, s'appelle la maille atomique et permet de simplifier considérablement la description du système complet et de prévoir certaines de leurs propriétés physiques.

On peut donc noter les deux aspects qui vont nous servir à décrire le solide :

- 1) Distribution spatiale des noyaux: formation d'une structure cristalline, forme extérieure du cristal, symétrie, répartition (défauts), spectre d'absorption IR (mode vibration), partie abordée par C. Brylinski dans ce cours)
- 2) Nature des liaisons, type d'interaction en jeu, et distribution énergétique des électrons de valence (OA): énergie de cohésion du solide (solide ionique, métal); notion de bande et de niveaux d'énergie, notion de bande d'énergie interdite, absorption optique dans le visible-UV .

On s'intéressera principalement au point 2), qui est du ressort de la chimie-physique du solide. Par ailleurs on détaillera également différents types de défauts rencontrés dans les solides.

### **I.1 Les liaisons dans les phases condensées**

Pour décrire les liaisons dans les solides on doit prendre en compte différentes grandeurs physico-chimiques comme la structure électronique des atomes constitutifs, la différence d'électronégativité entre les éléments ainsi que leur taille respective atomes ou ions. Ces différences vont conditionner l'état de charge électrique des atomes, leur répartition spatiale (type de maille cristalline, paramètre de maille) et de ce fait la nature de la liaison. On distingue donc trois grandes classes de liaisons dans les solides.

- La liaison ionique
- La liaison métallique
- La liaison covalente

Cette classification est quelque peu arbitraire dans le sens où l'on peut parfois passer continument d'un type de liaison à l'autre en modifiant simplement l'un des deux éléments. Par exemple on passe du semi-conducteur Ge (liaison covalente) au métal Sn d'une façon continue en modifiant la composition avec l'alliage GeSn. On passe aussi d'une classe à l'autre en se déplaçant dans la classification périodique le long d'une période ou d'une colonne. Certains éléments sont placés dans une région frontière: Ge, As, Se car on passe de s.c. aux métaux le long d'une colonne.

On note dans le tableau une classification empirique des cristaux solides et leurs principales caractéristiques. On définira par la suite ce que l'on définit comme l'énergie de cohésion.

<u>Type</u>	<u>Caractéristique</u>	<u>Cristal</u>	<u>Energie de cohésion (eV/molécule)</u>	<u>Température de fusion (°C)</u>
Ionique	-Forte absorption infra-rouge -Point de fusion élevé -Faible conductivité électrique à basse température -Bonne conductivité ionique à haute température	Sel gemme NaCl	7.8	800
		CsCl	6.7	643
Covalents	-grande dureté -point de fusion élevé -faible conductivité électrique mais augmente quand T augmente, Conduction électrique type Semi-Conducteur	Diamant	7.4	3000
		Si Ge		1515
Métalliques	-Grande conductivité électrique (Cu) - résistance électrique augmente avec T -T fusion très variable - bonne conduction de la chaleur -éclat caractéristique	Ga		30
		Hg		
		Na	1.1	97.7
		Fe	4.1	1530

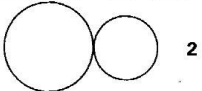
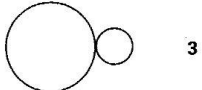
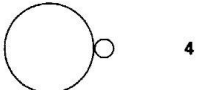

On va passer en revue les principales caractéristiques de chaque type de liaison.

### I.1.1 Structure ionique:

- La liaison ionique est caractérisée par une forte différence d'électronégativité entre les éléments constitutifs,  $\Delta E > 2$  dans l'échelle de Pauling. De ce fait, on combine un élément de forte électronégativité (halogène ou encore élément de la colonne VI, caractère oxydant) avec un élément électropositif (alcalin, voir métal, caractère réducteur). D'un point de vue schématique, le réseau cristallin est constitué d'un assemblage de cations et d'anions.
- Les cations sont en contact avec les anions les plus proches
- Le rayon ionique dépend de la coordination, de la symétrie et de la nature des plus proches voisins. Chaque ion est soumis au champ électrique de ses voisins. Pas de recouvrement d'OA.

CN= coordination number = nombre de plus proches voisins

Rapport entre les rayons atomiques : radius ratio : rayon du cation /rayon anion

Coordination number	Radius ratio	Diagram
8	$> 0.7$	 2
6	$0.4-0.7$	 3
4	$0.2-0.4$	 4
3	$0.1-0.2$	 5

NaCl: maille cubique F,  $a=5.64 \text{ \AA}$ , deux réseaux cubiques face centrée, ce qui aboutit à un réseau CFC et les autres atomes occupent les milieux des arêtes.

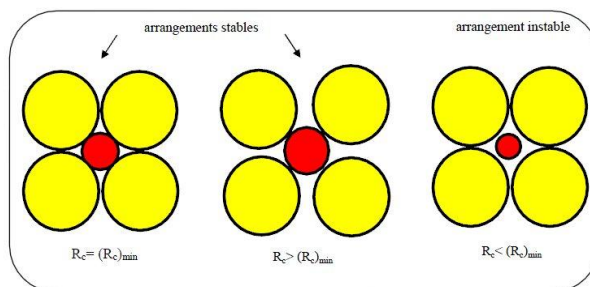
CsCl: Cubique centrée. Les ions  $\text{Cs}^+$  occupent le centre du cube et sont entourés de 8 atomes de  $\text{Cl}^-$ . La coordination est de 8.

Cation en site octaédrique (CN = 6)

- L'interaction qui maintient ces ions en cohésion est la même que dans les molécules gazeuses de type ioniques (HCl-HF). C'est l'attraction électrostatique entre charges + et charges – **et un terme de répulsion entre les nuages électroniques**. On comprendra que ces solides conduisent très mal le courant électrique puisqu'il n'y a pas de charge électrique libre. Ils peuvent néanmoins conduire le courant à haute température par l'intermédiaire des ions du cristal qui se déplacent. On retrouve des solides avec un élément commun comme NaCl, CsCl: structure cristalline qui diffère mais chaque cation s'entoure du maximum d'anions.
- La liaison ionique n'est pas directionnelle, contrairement à la liaison covalente, mais se fait par empilement de sphères dures qui interagissent. On détaillera et modélisera dans la suite de ce cours l'aspect énergétique/thermodynamique de la liaison ionique.
- Les cristaux ioniques sont très solides à cause de leur liaison chimique forte. Leur point de fusion et d'ébullition sont élevés. Le rayon ionique est obtenu en considérant des sphères solides en séries et des composés avec un ion commun. Les anions sont généralement plus gros que les cations (à nombre d'électrons équivalents). Différents effets peuvent être mis en évidence, comme celui de la charge du cation, ou celui de la coordinence sur la taille du cation.

- Effet de la charge: on peut comparer les ions:

	$\text{Cr}^{2+}$	$\text{Cr}^{3+}$	$\text{Cr}^{4+}$	$\text{Cr}^{6+}$
Rayon ionique (Å)	0.73	0.61	0.55	0.30



**Fig. 5 :** Les possibilités d'insertion stables d'un cation dans un site interstitiel anionique, avec la condition  $R_c \geq (R_c)_{\min}$ . Un cation trop petit conduit à un arrangement instable.

### Paramètre de maille de quelques composés avec structure ionique de type NaCl-CsCl

Some compounds with the NaCl structure						Some compounds with the CsCl structure					
$a(\text{Å})$		$a(\text{Å})$		$a(\text{Å})$		$a(\text{Å})$		$a(\text{Å})$		$a(\text{Å})$	
MgO	4.213	MgS	5.200	LiF	4.0270	KF	5.347	CsCl	4.123	CuZn	2.945
CaO	4.8105	CaS	5.6948	LiCl	5.1396	KCl	6.2931	CsBr	4.286	CuPd	2.988
SrO	5.160	SrS	6.020	LiBr	5.5013	KBr	6.5966	CsI	4.5667	AuMg	3.259
BaO	5.539	BaS	6.386	LiI	6.00	KI	7.0655	CsCN	4.25	AuZn	3.19
TiO	4.177	$\alpha$ -MnS	5.224	LiH	4.083	RbF	5.6516	NH <sub>4</sub> Cl	3.8756	AgZn	3.156
MnO	4.445	MgSe	5.462	NaF	4.64	RbCl	6.5810	NH <sub>4</sub> Br	4.0594	LiAg	3.168
FeO	4.307	CaSe	5.924	NaCl	5.6402	RbBr	6.889	TlCl	3.8340	AlNi	2.881
CoO	4.260	SrSe	6.246	NaBr	5.9772	RbI	7.342	TlBr	3.97	LiHg	3.287
NiO	4.1769	BaSe	6.600	NaI	6.473	AgF	4.92	TlI	4.198	MgSr	3.900
CdO	4.6953	CaTe	6.356	NaH	4.890	AgCl	5.549				
SnAs	5.7248	SrTe	6.660	ScN	4.44	AgBr	5.7745				
TiC	4.3285	BaTe	7.00	TiN	4.240						
UC	4.955	LaN	5.30	UN	4.890						

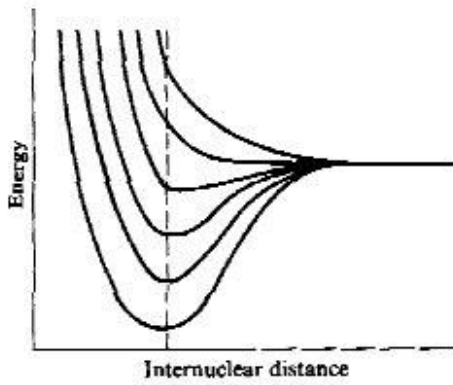
Some compounds with the zinc blende (sphalerite) structure									
$a(\text{Å})$		$a(\text{Å})$		$a(\text{Å})$		$a(\text{Å})$		$a(\text{Å})$	
CuF	4.255	BeS	4.8624	$\beta$ -CdS	5.818	BN	3.616	GaP	5.448
CuCl	5.416	BeSe	5.07	CdSe	6.077	BP	4.538	GaAs	5.6534
$\gamma$ -CuBr	5.6905	BeTe	5.54	CdTe	6.481	BAAs	4.777	GaSb	6.095
$\gamma$ -CuI	6.051	$\beta$ -ZnS	5.4060	HgS	5.8517	AlP	5.451	InP	5.869
$\gamma$ -AgI	6.495	ZnSe	5.667	HgSe	6.085	AlAs	5.662	InAs	6.058
$\beta$ -MnS, red	5.600	ZnTe	6.1026	HgTe	6.453	AlSb	6.1347	InSb	6.4782
$\beta$ -MnSe	5.88	$\beta$ -SiC	4.358						

## I.1.2 Structure métallique:

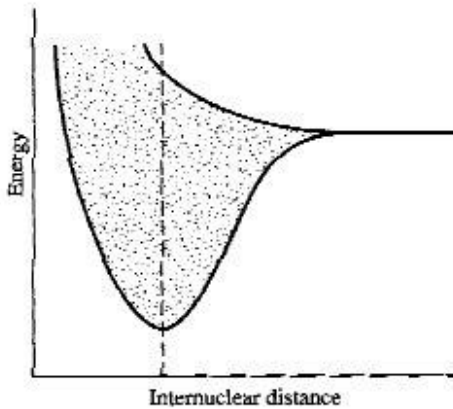
C'est un réseau cristallin constitué de **cations** et **d'électrons libres**.

Les électrons sont considérés comme délocalisés et se comportent comme un gaz parfait (gaz d'électrons libres). Généralement les métaux sont bons conducteurs de l'électricité et de la chaleur, ils possèdent en outre des propriétés de déformation élastique/plastique. Les solides cristallins avec structures les plus courantes de type hexagonal, cubique centré, cubique face centrée.

La liaison métallique ne concerne que les éléments électropositifs: cad ceux qui ont tendance à céder facilement les électrons de valence (alcalins, alcalino-terreux, éléments de transition). De ce fait, chaque atome cède en moyenne 1 électron au réseau. C'est cet électron qui devient un électron libre de circuler dans le solide. La stabilité du mélange (cations+électrons) est assurée par l'attraction entre l'ensemble de ces électrons et l'ensemble des ions. On retrouve deux types de métaux, les alcalins et les métaux de transition.



**FIGURE 12.3**  
The molecular orbitals resulting from interaction of the 2s orbitals of six lithium atoms. The relative positions of the six levels depend on the arrangement of the atoms in the cluster.



**FIGURE 12.4**  
The valence band in lithium metal, shown as a function of the internuclear distance. The dashed line indicates the equilibrium internuclear distance in the actual metal.

**Résistivité électrique** Conductivité électrique des différents éléments : Les propriétés électriques et leur modélisation doit faire appel aux concepts de la mécanique quantique. Les métaux ont des résistivités de l'ordre de quelques  $\mu\text{cm}$  seulement. A très basse température, les métaux sont supraconducteurs.

On verra plus en détail la définition des grandeurs comme résistivité-conductivité dans la suite du cours. On donne la valeur pour quelques éléments. Si on considère l'évolution de la conductivité

**TABLE 12.4**  
**Electrical resistivities at 22°C† of the elements**  
**of the first long row of the periodic table**

Element	Resistivity, $\mu\Omega$ cm	Element	Resistivity, $\mu\Omega$ cm
K	7.19	Co	5.80
Ca	3.35	Ni	7.04
Sc	46.8	Cu	1.70
Ti	43.1	Zn	5.92
V	19.9	Ga	14.8
Cr	12.9	Ge	$\sim 10^8$
Mn	136	As	29
Fe	9.8	Se	$\sim 10^{11}$

† D. E. Gray, ed., "American Institute of Physics Handbook," 3d ed., McGraw-Hill, New York, 1972.

pour différents éléments.

## Superconductivity Transition Temperatures

**TABLE 12.8**  
**Superconductivity transition**  
**temperatures of the elements†**

Element	$T_c$ , K
Al	1.140
Ti	0.39
V	5.38
Zn	0.875
Ga	1.091
Zr	0.546
Nb	9.50
Mo	0.92
Tc	7.77
Ru	0.51
Cd	0.56
In	3.404
Sn(w)	3.722
La(ccp)	6.00
Lu	0.1
Hf	0.12
Ta	4.483
W	0.012
Re	1.4
Os	0.655
Ir	0.14
Hg( $\alpha$ )	4.153
Tl	2.39
Pb	7.193
Th	1.368
Pa	1.4

† C. Kittel, "Introduction to Solid State Physics," 5th ed., Wiley, New York, 1976.

**TABLE 12.9**  
**Superconductivity transition**  
**temperatures of some compounds**

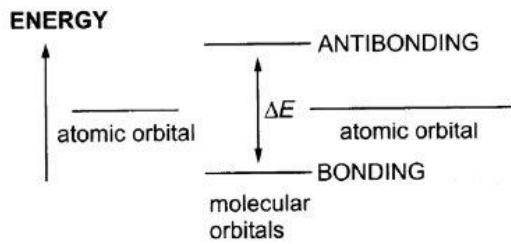
Compound	$T_c$ , K
(SN) <sub>x</sub>	0.26
TiO	1
TiC	1.15
WC	1.28
$\epsilon$ -TaN	1.8
Mo <sub>2</sub> C	2.78
Ti <sub>2</sub> Co	3.44
TiN	4.8
Mo <sub>2</sub> N	5.0
VN	7.5
ZrN	9
TaC	9.7
La <sub>3</sub> In	10.4
NbC	11.1
LiTi <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	13
NbN	16.0
V <sub>3</sub> Ga	16.5
V <sub>3</sub> Si	17.1
Nb <sub>3</sub> Al	17.5
$\delta$ -TaN	17.8
Nb <sub>3</sub> Sn	18.05
Nb <sub>3</sub> Ge	23.2
(La, Ba) <sub>2</sub> CuO <sub>4</sub>	35
YBa <sub>2</sub> Cu <sub>3</sub> O <sub>7</sub>	95
Tl <sub>7</sub> Ba <sub>2</sub> Ca <sub>2</sub> Cu <sub>3</sub> O <sub>10</sub>	120

### I.1.3 Structure covalente:

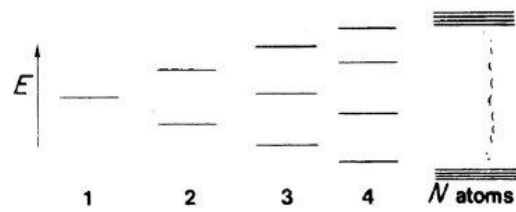
- Les liaisons covalentes sont formées à partir d'atomes neutres, le plus souvent identiques.
- Les liaisons sont dirigées par hybridation des orbitales atomiques et spatialisation des électrons de valence: ce type de liaisons est identique à celles formées dans les molécules covalentes. On fait appel à la théorie LCAO. La liaison covalente implique l'existence d'un doublet électronique mis en commun par l'intermédiaire d'un recouvrement de deux Orbitales Atomiques pour former une orbitale moléculaire.
- D'une façon générale, ces solides sont d'assez mauvais conducteurs de l'électricité et de la chaleur et ce sont généralement des semi-conducteurs. Solides ayant une structure covalente: B, C, Si, Ge. La combinaison des orbitales atomiques compte tenu du très grand nombre d'atomes dans le cristal va conduire à l'apparition de bandes d'énergies dans les solides d'une façon semblable aux niveaux d'énergies dans les molécules. Les électrons dans ce type de solide à réseau non-métallique, n'ont pas la même liberté de mouvement que dans les métaux. Il y a en général assez d'électrons dans les orbitales de valence pour former trois-quatre liaisons covalente entre chaque atome et ses plus proches voisins. Ce type d'interaction est fondamentalement différent du précédent. Appel aux notions de mécanique quantique: L'état énergétique d'un électron isolé est représenté par sa fonction d'onde (probabilité de présence). L'opération qui permet de former une liaison est une combinaison linéaire d'orbitales atomiques qui est également solution de l'équation de Shrodinger. BANDES D'ÉNERGIE THÉORIE DES BANDES

Dans un atome isolé, les électrons se répartissent, en obéissant au principe de Pauli, entre des niveaux d'énergie bien déterminés, pratiquement sans largeur. Quand on rapproche par la pensée  $N$  atomes (avec  $N \propto 10^{23}$ ) pour construire un solide et qu'on oublie l'interaction entre les atomes, on est en droit de dire que chaque niveau atomique d'énergie  $\varepsilon_i$  donne naissance à  $N$  niveaux équivalents de même énergie. Mais l'interaction entre les atomes, qui se fait sentir d'autant plus que la distance  $r$  entre atomes voisins est faible, sépare les uns des autres ces  $N$  niveaux. À cause de ces interactions, le niveau atomique  $\varepsilon_i$  donne naissance à une bande d'énergie, plus ou moins centrée sur  $\varepsilon_i$ ; un électron est autorisé à posséder une énergie située dans cette bande : on dit que c'est une bande permise. L'interaction entre atomes affecte très peu les électrons qui sont très liés aux noyaux ; les largeurs des bandes permises originaires des niveaux atomiques profonds seront très faibles et le comportement des électrons qui occupent ces bandes sera très analogue à celui qu'ils ont dans les atomes isolés. En revanche, le niveau des électrons de valence ou les niveaux voisins donnent naissance à des bandes très larges.

**Chemical approach:** molecular orbital theory



Overlap of MOs, delocalized over both atoms



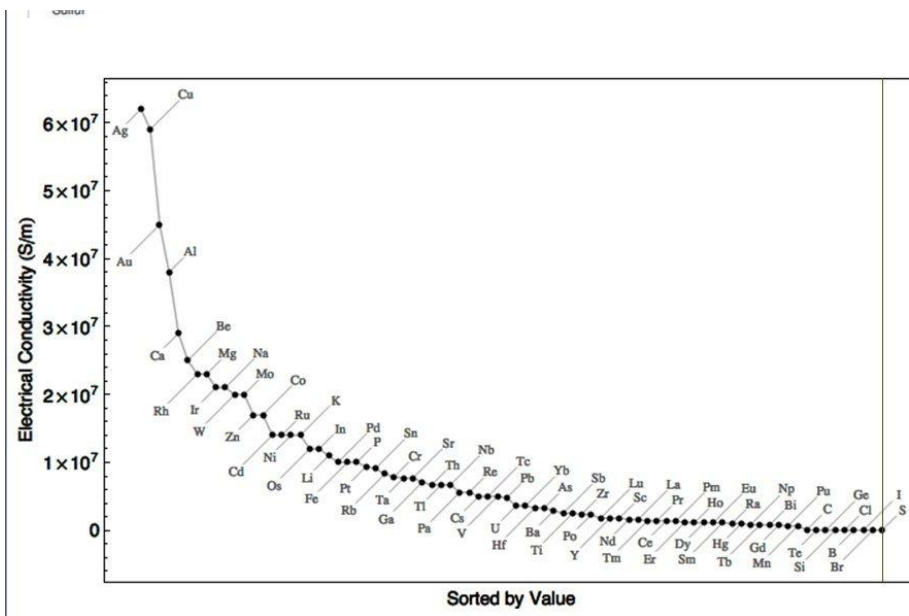
Formation of energy level (delocalized over all atoms in crystal)

Pour fixer les idées, leur largeur est de l'ordre de la dizaine d'électronvolts. Au même titre que les niveaux atomiques sont séparés les uns des autres, les bandes d'énergie permises sont séparées par des bandes (d'énergie) interdites. Quand on s'élève dans l'échelle des énergies, en même temps que les largeurs des bandes permises croissent, celles des bandes interdites décroissent. Nous n'avons considéré jusqu'ici que des notions d'énergie ; il reste à préciser les états quantiques qui correspondent à ces niveaux d'énergie. Pour cela, il convient de résoudre l'équation de Schrödinger décrivant un électron se déplaçant dans un potentiel dont la forme détaillée est a priori très complexe

Properties of Si

Crystal Properties	
Atoms/cm <sup>3</sup>	5.0e22
Atomic weight	28.086
Crystal structure	Diamond
Density	~3e5
Lattice Constant	5.4310 Å
Band structure Properties	
Dielectric constant	11.9
Eff. Density of states (conduction, N <sub>c</sub> )	2.8e19 cm <sup>-3</sup>
Eff. Density of states (valence, N <sub>v</sub> )	1.04e19 cm <sup>-3</sup>
Electron affinity	4.05
Minimum Indirect Energy Gap (300K)	1.12 eV
Minimum Direct Energy Gap	3.4 eV
Intrinsic Carrier concentration	1.45e10 cm <sup>-3</sup>
Intrinsic Debye length	24 μm
Intrinsic resistivity	2.3e5 ohm-cm
Minority carrier lifetime	2.5e-3 s
Mobility (drift) (cm <sup>2</sup> /V-s)	1500(electron);450(hole)
Thermal Properties	
Linear coefficient of thermal expansion	2.6e-6 (degC <sup>-1</sup> )
Melting point	1414 degC (estimated)
Boiling Point	2878degC
Specific heat	0.7 J/g-degC
Thermal conductivity @ 300K	1.5 W/cm-degC
Thermal diffusivity	0.99 cm <sup>2</sup> /s
Vapor Pressure (Pa)	1@1850degC; 1e-8@900degC

Les semi-conducteurs ont des résistivités intermédiaires entre celles des isolants et des métaux. Au zéro absolu, ce sont des isolants et ils ne conduisent pas l'électricité. En réalité ce classement reste très sommaire car certaines substances solides passent d'un caractère ionique à conducteur selon les conditions extérieures: T, P. Par exemple, VO<sub>2</sub> (VIV, O<sub>2</sub>-) T=25°C est un solide iono-covalent et pour T>66°C, il devient solide conducteur métallique, NiO: P=1 atm isolant, P=2kbar conducteur métallique



*Annexe : Propriétés optiques* : on peut s'intéresser aux propriétés de transmission/absorption de la lumière et plus particulièrement pour les diélectriques(isolants) et les semi-conducteurs. L'absorption de la lumière par les métaux est très forte et l'étude présente peu d'intérêt pour nous. On peut montrer que dans le cas d'un alliage semi-conducteurs, le coefficient de transmission de la lumière varie très fortement avec la composition.

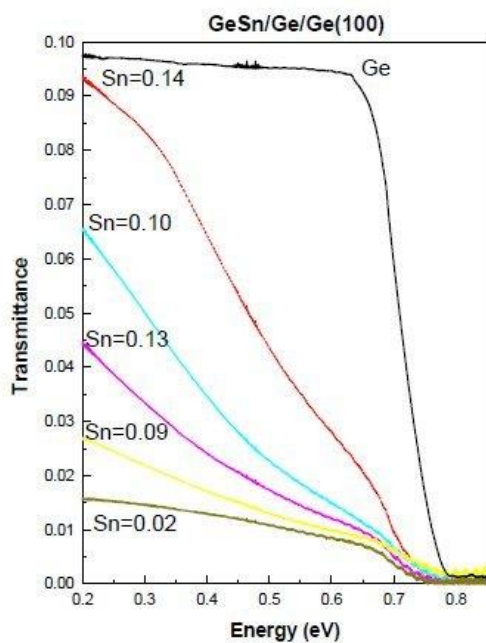


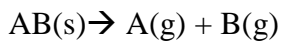
Figure 7. Transmittance measurements of the  $Ge_{1-x}Sn_x$  alloys grown on Ge(100) substrates. The Sn concentration of the alloys is shown for each curve.

## I.2 Aspect énergétique - Nature des interactions et énergie de cohésion du système

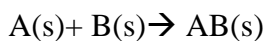
La stabilité d'un solide, ou d'une phase condensée, peut être mesurée de différentes manières: soit par son énergie de cohésion, son enthalpie de sublimation (vaporisation), son enthalpie de formation et ces grandeurs sont reliées entre elles.

### a) Solide type covalent :

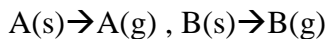
L'énergie de cohésion est définie comme la différence d'énergie entre l'état solide le plus stable et l'état des atomes gazeux pris séparément. D'un point de vue thermodynamique cela revient à déterminer pratiquement une relation entre l'enthalpie de sublimation et l'enthalpie de formation. On peut considérer les réactions suivantes et les combiner pour obtenir :



$E_c$  = énergie de cohésion



Enthalpie de formation avec état standard le plus stable pour les éléments et pour AB,  
par convention  $\Delta H_f < 0$  pour un solide stable



$\Delta H_{sub}$  (élément)  $> 0$

Par l'intermédiaire d'un cycle on obtient ; **Exo : Etablir** la relation entre ces différentes grandeurs :

$$\Delta H_f = \Delta H_{sub}(A) + \Delta H_{sub}(B) - E_c(AB) \text{ ou encore}$$

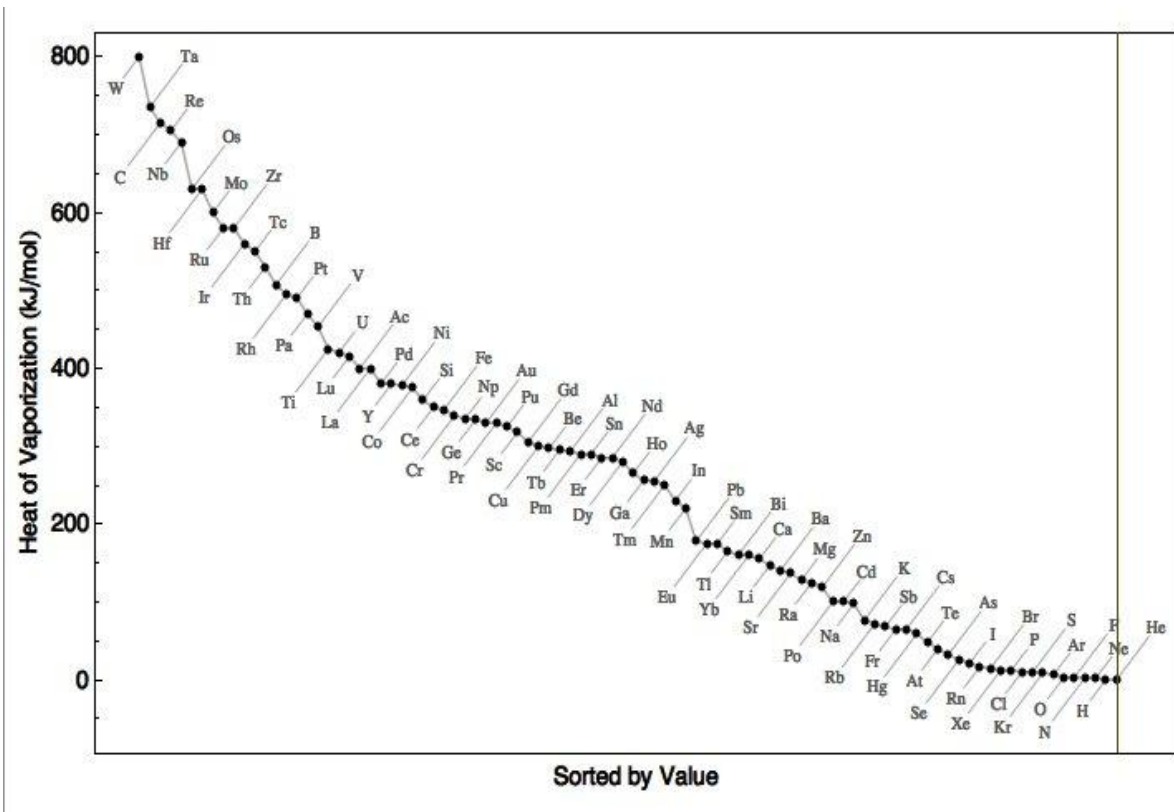
$$E_c(AB) = \Delta H_{sub}(A) + \Delta H_{sub}(B) - \Delta H_f$$

On notera qu'avec la référence précédente,  $E_c > 0$ ,  $H_{vap} > 0$  et en général  $\Delta H_f < 0$  pour un solide stable ce qui implique que :  $E_c > (H_{vap}) + H_{vap}(B)$ . Où encore il faut moins d'énergie pour vaporiser deux éléments pris séparément que les deux constituants du même composé. Ceci est normal car la différence provient justement de l'énergie de cohésion !!.

L'enthalpie de sublimation donne une bonne échelle relative de l'énergie de cohésion d'un solide pur. On donne dans le tableau quelques valeurs des enthalpies de sublimation et des températures de fusion.

Elément	$\Delta H_{\text{sub}}(\text{kJ/mol})$	$T_{\text{fusion}}(^{\circ}\text{C})$
As	35	808
Na	97	98
B	490	2300
W	800	sublime

Courbe présentant les énergies de vaporisation des éléments.



Exo TD : Calculer  $E_c$  pour le composé  $\text{Na}_2\text{S}(\text{s})$  sachant que  $\Delta H_{\text{sub}}(\text{Na})= 98$  kJ/mol,  $\Delta H_{\text{sub}}(\text{S})= 13\text{kJ/mol}$ ,  $\Delta H_f=-373\text{kJ/mol}$

### b) Solide ionique :

Dans le cas des cristaux ioniques, plusieurs grandeurs thermodynamiques et plusieurs types d'interactions permettent d'évaluer la stabilité du réseau selon l'état de charge des éléments.

Parmi ces grandeurs on trouve:

- l'énergie de réseau--énergie de cohésion
- enthalpie de formation
- enthalpie de sublimation
- énergie d'ionisation et affinité électronique

Energie de réseau : on appelle aussi énergie réticulaire  $U$  (lattice enthalpy) d'un solide ionique, l'énergie nécessaire pour séparer le solide en ses différents ions constitutifs à l'état gazeux:



Cette énergie réticulaire est bien adaptée aux solides ayant une structure de type Rocksalt (NaCl, CsCl) ou bien Zincblende car les ions et les éléments occupent des positions atomiques de haute symétrie (cf cours cristallographie). Attention les espèces gazeuses sont électriquement chargées donc considérées comme ioniques. Ne pas confondre énergie réticulaire et enthalpie de formation.

L'énergie réticulaire est toujours positive pour un solide stable, il faut de l'énergie pour le dissocier. Par contre il est quasiment impossible de mesurer expérimentalement cette grandeur car elle fait intervenir des ions en phase gazeuse et en proportions équivalentes, ce qui est difficilement réalisable. Pour tenter de l'évaluer, on fait appel au cycle de Born-Haber qui est une méthode thermochimique. (cf. TD). Rappel Born-Haber: le cycle prend en compte les espèces sous différentes formes (atomes, molécules, ions, solide), les énergies d'ionisation et les affinités électroniques.

### Enthalpie de formation-Enthalpie de sublimation

C'est la grandeur classique que vous connaissez bien, les éléments sont pris dans leur état standard le plus stable. Cf au dessus.

Exo TD : Etablir un cycle pour déterminer l'énergie réticulaire U

On montre grâce au cycle de Born-Haber que :

$$U = \Delta H_{\text{sub}}(\text{A}) + \Delta H_{\text{sub}}(\text{B}) - \Delta H_{\text{f}} + \text{EI} - \text{AE}$$

On prendra comme mécanisme de l'affinité électronique celui où l'on arrache un électron de l'anion stable....



$$\text{Ou on obtient encore : } U = E_{\text{c}} + \text{EI} - \text{AE}$$

Avec  $E_{\text{c}}$  l'énergie de cohésion du solide s'il était purement covalent (voir définition ci-dessus).

On donne dans le tableau suivant quelques valeurs de l'énergie de réseau déduite expérimentalement par l'intermédiaire du cycle de Born Haber. L'étape suivante va consister à tenter de prédire ces valeurs à l'aide d'un modèle pour décrire le solide.

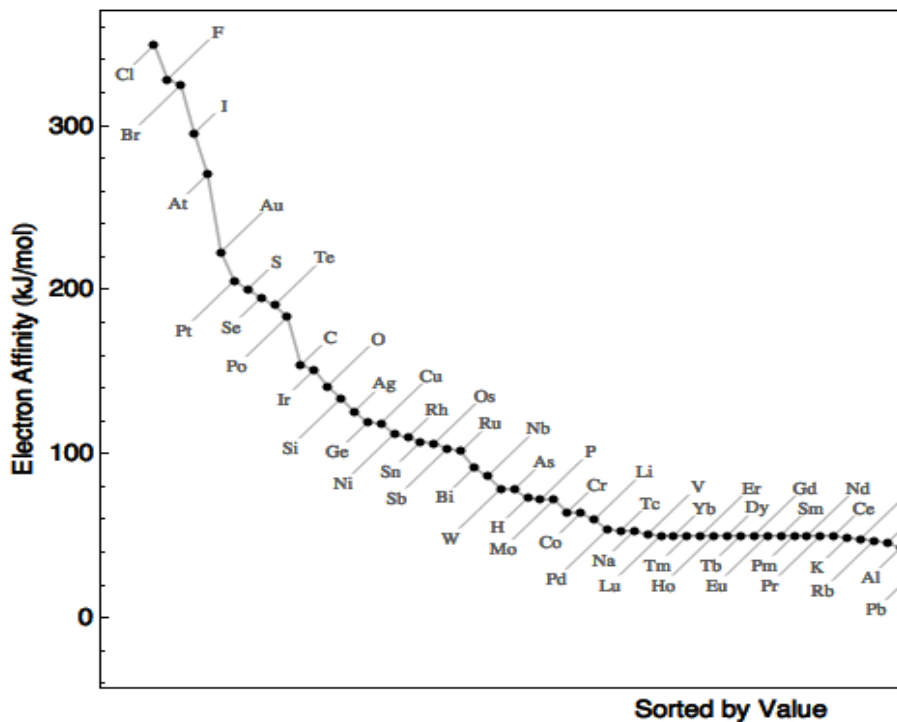
Tableau: valeurs énergie réticulaire.

Halogènes KJ/mol							
LiF	1046	LiCl	861	LiBr	818	LiI	759
NaF	929	NaCl	787	NaBr	751	NaI	700
KF	826	KCl	717	KBr	689	KI	645
AgF	971	AgCl	916	AgBr	903		
		MgCl <sub>2</sub>	2524	CaCl <sub>2</sub>	2260		
		MgF <sub>2</sub>	2961				

Pour certains oxydes, on a les valeurs suivantes:

MgO	3850	CaO	3461	SrO	3283	BaO	3114
MgS	3406	CaS	3119	SrS	2974	BaS	2832

On donne dans le graphe suivant quelques valeurs de l'affinité électronique en kJ/mol,



Oxydes, TiO<sub>2</sub>, ZnO.

## TD : Calculer le cycle de Born Haber pour NaCl.

### II.1 Modélisation et calcul de l'énergie réticulaire d'un solide ionique:

On fait le bilan entre différentes contributions :

- Forces d'attractions entre charges opposées anions-cations: énergie électrostatique dite de « Madelung »
- Fortes interactions de répulsion des nuages électroniques ion-ion. Energie de « Born » dans le cas des solides ioniques.

#### a) Energie électrostatique d'origine Coulombienne ou encore énergie de « Madelung » :

Au sein du cristal, l'énergie d'interaction entre deux ions de charges opposés dépend de la distance entre les deux particules considérées et peut s'écrire sous la forme d'un terme :

$$E = -Ae^2/r$$

$r$  est la distance entre un atome de Cl et un atome de Na. Pour une mole de matière, on a  $2N$  atomes, on peut la mettre sous la forme :

$$A = NZ^2\alpha$$

Où  $N$  est la constante Avogadro.  $\alpha$  est appelé la constante de « Madelung » et dépend du cristal considéré et  $Z$  est la charge portée par l'ion.  $X^{Z+}$

On reporte dans le tableau suivant quelques valeurs selon le système cristallin avec l'hypothèse que les ions occupent un réseau cristallin cubique.

Structure cristalline	$\alpha$
CsCl	1.76
NaCl	1.747
KCl	1.747
Zinc Blende -ZnS ; GaAs	1.63

**TABLE 11.6**  
**Values of Madelung constants for several crystal structures**

Crystal structure	Reduced Madelung constant, $M'$	Conventional Madelung constants	
		$M = \left(\frac{m+x}{2}\right)M'$	$M = \frac{z_M z_X (m+x)}{2}M'$
NaCl	1.7476	1.7476	1.7476
CsCl	1.7627	1.7627	1.7627
ZnS (zinc blende)	1.6381	1.6381	6.5522
ZnS (wurtzite)	1.6413	1.6413	6.5653
CaF <sub>2</sub> (fluorite)	1.6796	2.5194	5.0388
TiO <sub>2</sub> (rutile)	1.6053	2.4080	19.264
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (corundum)	1.6688	4.172	25.031

**TD : Evaluer le terme Coulombien**

1) pour un cristal unidimensionnel (chaîne linéaire distance « a » entre deux atomes)  
pour 7 atomes ...8 atomes ..10 atomes.....

2) Puis réseau plan cubique simple, puis cubique centré, Calculer le terme  $\alpha$  pour les 4 premiers voisins dans le cas d'un réseau Cubique centré. Estimer l'énergie Coulombienne totale...Attention on compte deux fois les termes , par exemple interaction 1-2 puis interaction entre 2-1....

### Plan carré

Ordre voisin	Distance	Nombre de voisins	signe énergie
1 <sup>er</sup>	a	4	Att.
2eme	$a\sqrt{2}$	4	Rep
3eme	2a	4	Rep
4 eme	$a\sqrt{5}$	8	Att.
5 eme	$a\sqrt{8}$	6	Rep
6eme	3a	4	Att

En faisant le bilan sur ces 6 premiers voisins,

$$E_C = 1/a \cdot (-4x1 + 4x1/\sqrt{2} + 2x1/2 - 8x1/\sqrt{5} + 6x1/\sqrt{8} - 4x1/3 + \dots) = -1/a \times 2.96$$

Exemple : Calcul de  $\alpha$  pour réseau cubique centré

	Nombre	Signe	Distance	énergie
1 er voisin	8	+ (attrac)	$a\sqrt{3}/2$	$NxSx1/d$
2 eme voisins	6	- (rep)	A	
3 eme voisins	12	-		
4 eme voisin	24	+		

**Pour un cristal à 3 dimensions, la série est convergente et converge vers  $\alpha$ .....**

### b) Energie de répulsion de Born:

Cette énergie de répulsion vient du fait que les couches externes des ions, par exemple, Na<sup>+</sup> et Cl<sup>-</sup>, sont identiques à celles d'un gaz rare et ne peuvent s'interpénétrer. Cette situation correspond à celle de deux sphères tangentes solides et incompressibles. Cette répulsion ne joue qu'entre plus proches voisins et s'apparente aux forces de Van der Waals mais avec une décroissance cependant plus rapide en fonction de la distance.

On peut l'exprimer sous la forme:

$$E_{\text{rep}} = B \exp(-r/\rho) \quad \text{Cette énergie est positive...et } r/\rho < 1$$

Où B et  $\rho$  sont des paramètres empiriques. Leur valeur est « approximée » pour que l'énergie de cohésion coïncide avec les valeurs déterminées par la thermodynamique.  $\rho$  est un rayon effectif et plus sa valeur est élevée plus la décroissance est faible. A titre limite, si  $\rho \rightarrow$  infini on obtient une courbe plate.

*Rappel force de répulsion selon WanDerWaals*, force à courte distance s'établissant entre atomes/molécules non polaires avec leur couche électronique de valence saturée. Apparaît dans des édifices et des phases condensées à basse température (N<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>, gaz rares Xe, Ar).

Dans notre cas, pour le terme de répulsion, l'énergie est de la forme

$$E_{\text{repW}} = C/r^n$$

Où n est une constante empirique qui dépend du milieu:

Structure de l'ion	n
He	5
Ne	7
Ar	9
NaCl	8

L'énergie de répulsion décroît très rapidement si n est grand, de l'ordre de 7-8.

**1) Tracer graphiquement les deux termes de répulsion et d'attraction en fonction de la distance pour différentes valeurs de n.**

**2) Tracer graphiquement la résultante des deux termes, Madelung et Born**

**3) Calculer la distance à l'équilibre....on obtient une équation implicite....**

**Energie totale:** C'est évidemment la somme des deux termes. La variation de  $E_{\text{tot}}$  avec la distance est représentée sur la figure suivante pour les termes de répulsion et d'attraction. A l'équilibre,  $dE/dr = 0$  la distance  $r_0$  est fixée. L'énergie totale par mole pour des ions séparés d'une distance  $r_0$  d'une telle configuration peut être calculée et abouti pour le cristal infini a l'expression ;

$$E_{\text{tot}} = -1/(4\pi\epsilon_0) N_a \cdot e^2 Z^2 \alpha / r_0 (1 - \rho/r_0)$$

Le signe (–) vient du fait que l'énergie totale est négative pour un système stable.  $r_0$  étant la distance entre ions les plus proches, soit distance à l'équilibre,  $Z$  leur charge électrique,  $e$  la charge élémentaire de l'électron. Lorsque les ions deviennent plus proches, l'énergie augmente dû au terme de répulsion entre les nuages électroniques. L'oxyde de baryum (BaO), par exemple, qui a la structure de NaCl et donc la même constante de Madelung, a un rayon de 275 picometers et une énergie de réseau de -3054 kJ/mol, alors que le chlorure de sodium (NaCl) a un rayon de 283 picometer et une énergie de réseau de -786 kJ/mol.

Comme le terme  $\rho/r_0$  est voisin de 0.1 en général, le premier terme qui est l'attraction de « Madelung » est prépondérant.

Calcul pour KCl et NaCl:

KCl             $Z=1, r_0 = 3.147 \text{ \AA}, \rho=0.326 \text{ \AA}, a=6.29 \text{ \AA}$

NaCl            $Z=1, r_0=2.82 \text{ \AA}, \rho= 0.321 \text{ \AA}$

MgO            $Z= ? \quad r_0=2.75 \text{ \AA}, \rho= 0.3$

On trouve  $E_t = -692 \text{ kJ/mol}$  et  $-763 \text{ kJ/mol}$  pour NaCl et KCl à comparer aux valeurs du tableau, le signe est opposé car on prend la référence avec une vaporisation (717 pour KCl).

**Donner des exemples à calculer pour faire coïncider les valeurs de  $B$  et de  $\rho$  pour différents cristaux :**

*(Nota on peut également raisonner avec l'expression connue des forces de VanDerWaals précédente: un calcul (à l'équilibre) montre que  $E_{\text{tot}}$  peut se mettre sous la forme:*

$$E_{\text{tot}} = -Ne^2 Z^2 \alpha / r_0 (1 - 1/n)$$

*On peut donc assimiler  $1/n$  à  $\rho/r_0$  c'est à dire que  $n$  est équivalent au rapport entre distance à l'équilibre /rayon effectif. Plus  $n$  est grand et plus ce rapport est petit donc plus la répulsion est faible.)*

## II.2 Température de fusion

On donne dans le tableau suivant quelques valeurs de la température de fusion de sels ioniques. Les températures de fusion et d'ébullition sont relativement élevées, ils sont conducteurs de l'électricité à l'état fondu.

Solide	LiF	LiCl	NaCl	KCl	MgCl <sub>2</sub>	MgF <sub>2</sub>	MgO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
T <sub>fusion</sub> (°C)	842	614	800	776	714	1261	2800	2015
T <sub>eb</sub>	1676	1382	1413	1500	1412	2239	3600	2980