

Chapitre V

Propriétés électroniques des matériaux

V.1. Conductivité électrique des matériaux

Du point de vue électrique, les matériaux sont classés en fonction de leur conductivité électrique : isolant, semi-conducteur et conducteur.

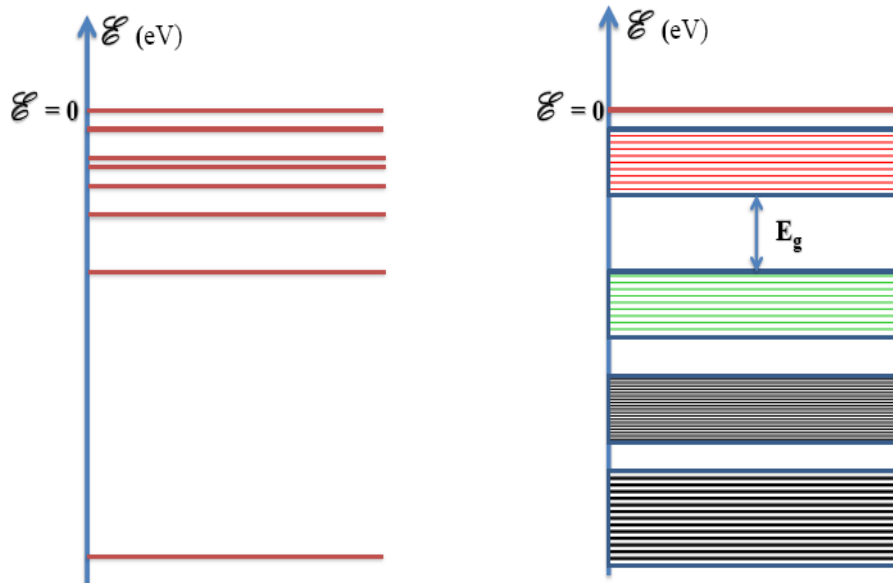
Matériaux	Conductivité S.m ⁻¹
Isolants	10 ⁻²⁰ - 10 ⁻⁸
Semi-conducteurs	10 ⁻⁷ - 10 ⁵
Conducteurs	10 ⁶ - 10 ⁸

Si cette classification des matériaux est établie sur la base des valeurs de la conductivité, il est nécessaire de donner une explication physique des différences de conductivité entre les différents types de matériaux.

Ceci n'est réalisable qu'à l'aide de la mécanique quantique et la théorie des bandes d'énergie dans les solides.

V.2. Approche qualitative de la notion de bandes d'énergie dans les solides

- Lors de la formation du solide le rapprochement des atomes modifie le nombre des niveaux d'énergie disponibles pour les électrons autour du noyau. L'influence des atomes les uns sur les autres tend à modifier les niveaux d'énergie. Les électrons voient leur niveaux d'énergie non plus distribués sur des états discrets mais plutôt sur des « bandes » discrètes d'énergie comme le montre la figure ci-dessous, séparées par des bandes interdites.

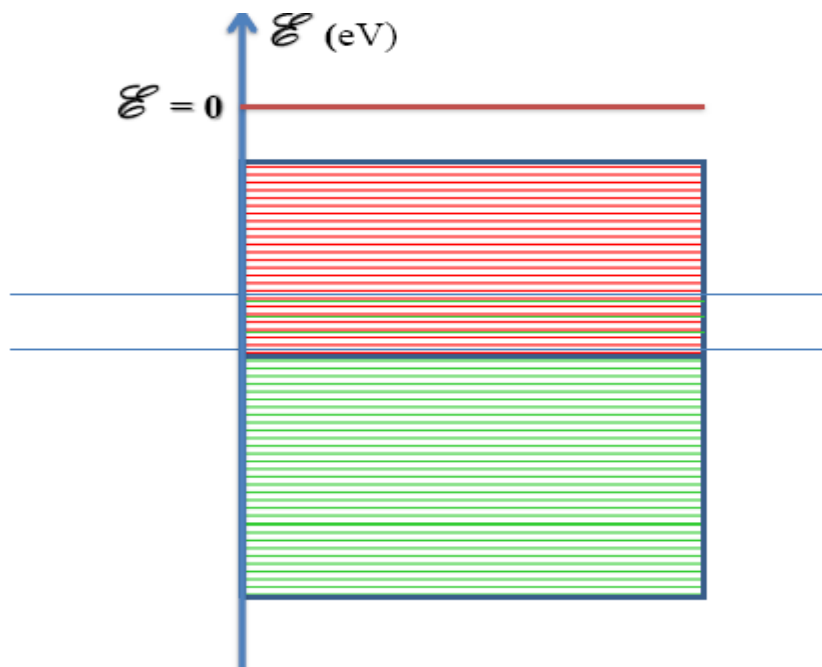


Niveaux d'énergie dans l'atome isolé et dans un cristal

- ✚ Aux couches les plus proches du noyau qui sont saturés pour l'atome isolé correspondent ainsi des bandes saturées pour l'état solide. A l'intérieur de ces bandes, tous les niveaux énergétiques sont occupés et aucun électron supplémentaire ne peut y pénétrer.
- ✚ La première bande présentant un réel intérêt est la bande de valence qui correspond aux électrons de valence. Cette bande est généralement saturée mais ses électrons peuvent en sortir plus ou moins facilement suivant la nature du solide.
- ✚ Enfin, après la bande de valence on rencontre la bande de conduction; elle est suivant les cas vide ou incomplète.
- ✚ La séparation d'énergie E_g entre la bande de conduction et la bande de valence, appelée **largeur de la bande interdite**, détermine le comportement électrique du corps.
 - Un isolant est un corps dont la bande de valence est saturée alors que la bande de conduction est entièrement vide ces deux bandes étant séparées par une bande interdite ou « **gap** » de valeur E_g supérieure à **6 eV**.
 - Les matériaux ayant une largeur de la bande interdite $0 < E_g < 5 \text{ eV}$, sont appelés les semi-conducteurs intrinsèques. Ils sont caractérisés par une

résistivité très supérieure à celle d'un bon conducteur et très inférieure à celle d'un bon isolant.

- En général, les isolants tendent à avoir une prédominance des **liaisons ioniques**, alors que les semi-conducteurs tendent à avoir une prédominance en **liaisons covalentes**. Cependant Certains semi-conducteurs sont de bons exemples de substances qui sont **partiellement ioniques** et **partiellement covalents**.
- Dans un conducteur un électron libre possède une énergie cinétique suffisante pour pouvoir circuler librement dans le cristal, son niveau d'énergie cinétique correspond à la bande de conduction. La largeur de la bande interdite **E_g est nulle**, il y a alors un chevauchement entre la bande de conduction et la bande de valence. Ainsi la bande de conduction est partiellement remplie par des électrons libres qui proviennent de la bande de valence. Dans cette représentation, la position exacte à la surface du métal ne peut pas être précisée. Un électron peut circuler librement à l'intérieur du métal et participer à la conduction mais il ne peut pas sortir du métal du fait de l'existence d'une barrière de potentiel à la surface du métal.



Chevauchement des bandes de valence et de conduction dans un conducteur

- Une importante distinction entre les conducteurs, les isolants et les semi-conducteurs est que la conductivité des conducteurs décroît en fonction de la température, alors que celle des deux autres croît en fonction de la température.
- Dans certains matériaux le bas de la bande de conduction a une énergie très légèrement inférieure à au haut de la bande de valence. Un léger chevauchement des bandes de valence et de conduction qui conduit à des faibles concentrations en électrons dans la bande de conduction. Ces matériaux sont appelés des semi-métaux. Parmi les semi-métaux on trouve des éléments du groupe V comme l'arsenic As, l'antimoine Sb et le bismuth Bi. Leurs atomes sont associés par paires dans le réseau et la maille élémentaire contient ainsi deux ions et dix électrons de valence, on observe un léger chevauchement de la cinquième et sixième bande.

V.3. Matériaux isolants

Le terme "**isolant**" est appliqué aux matériaux dont la fonction principale est d'isoler un système électrique de son environnement. L'utilisation des matériaux isolant nécessite la prise en considération non seulement des qualités électriques mais aussi d'autres qualités:

- Propriétés électriques: rigidité, permittivité, résistivités normale et superficielle, coefficient de température, facteur de perte.
- Propriétés mécaniques: résistance à la traction et à la flexion, dureté, élasticité.
- Propriétés chimiques: résistance aux acides, aux solvants, toxicité.

V.4. Matériaux conducteurs

Les principales caractéristiques des matériaux conducteurs sont:

- propriétés électriques: conductivité électrique, mobilité, densité de porteurs de charges etc...
- propriétés mécaniques: limite élastique et charge de rupture en da N/mm^2 , résilience en da J/cm^2 , dureté, résistance à l'usure;
- propriétés thermique : conductibilité thermique K qui s'exprime en $W.m^{-1}.K^{-1}$
- propriétés métallurgiques: température de fusion, fluidité, malléabilité, ductilité.

LES MATERIAUX DE LA CIVILISATION

- propriétés chimiques: résistance aux agents chimiques et en particulier à l'oxydation.

Il existe une grande diversité de matériaux conducteurs parmi lesquels on trouve des métaux simples, des alliages de métaux, des matériaux composites etc. Le tableau suivant donne quelques exemples d'alliages de métaux les plus courants.

Alliages de fer	Alliages de cuivre
Fentes (Fe, 1,7-6,7% C)	Laiton (cuivre, zinc)
Aciers (Fe, 0,05-1,7% C)	Bronzes (cuivre, étain)
Aciers alliés (Fe,Cr,Ni,Mo)	Maillechorts (Cu,Zn,Ni)
Aciers inoxydables (Fe,18%Cr,8%Ni)	Cupronickels (Cu,5-50%Ni)
Aciers au silicium (Fe,18%Cr,8%Ni,3%Si)	
Aciers au cobalt (30 – 35% Co)	
Aciers à l'aluminium (Fe,C,Ni,Al)	

Alliages de Nickel	Alliages divers
Nichrome (Ni,Cr,Mo) V	Métaux précieux (Au,Pt,Pd,Rh,Ir)
Tophet A (Ni,Cr)	Métaux réfractaires (Mo,W,Ta,Nb)
Chromel (Ni,Cr,Al)	Métaux inoxydables (Cr,Ti,Ni)

- Les variations des pourcentages dans ces différents alliages permet d'obtenir des conducteurs avec large gamme de conductivité électrique comme les **cupronickels** qui permettent de fabriquer des résistances électriques de faibles valeurs et de très grande précision. Les alliages de nickel chrome sont caractérisés par une conductivité assez faible mais une bonne tenue en température.
- Pour des utilisations spécifiques, les alliages des métaux précieux, réfractaires et non oxydables sont fabriqués sous forme de couches minces par évaporation cathodique sous vide.
- Il existe une famille particulière de conducteurs électriques qui ne sont pas des alliages mais obtenus par agglomération du **carbone** avec de la silice **SiO₂**, la conductivité de ces matériaux dépend du pourcentage de carbone dans le mélange. Ils permettent de fabriquer une large gamme de résistance de faible prix de revient.

V.5. Matériaux semi-conducteurs

- **Matériau semi-conducteur** : corps cristallin dont les propriétés de conductibilité électrique sont intermédiaires entre celle des métaux et celle des isolants. Un **semi-conducteur** serait isolant à une température de zéro kelvin (zéro absolu), contrairement à un métal.
- **Propriétés électriques des semi-conducteurs**

Les semi-conducteurs sont tous des cristaux covalents, contenant parfois une trace de liaison ionique. Au zéro absolu, un cristal pur, parfait, de n'importe quel semi-conducteur serait isolant. Les propriétés caractéristiques des semi-conducteurs sont habituellement dues à:

- l'agitation thermique;
- aux impuretés;
- aux différents défauts du réseau

- au défaut de stœchiométrie (écart par rapport à la composition chimique nominale).

- **Matériaux semi-conducteurs**

▶ **Eléments de la colonne IV**

Les éléments semi-conducteurs simples sont ceux qui appartiennent à la colonne 14 du tableau périodique. Le carbone, sous forme de diamant, est plus convenablement classé comme isolant, puisque la largeur de la bande interdite est de l'ordre de 5.5 eV. Le silicium et le germanium, qui cristallisent dans la structure diamant, sont les deux semi-conducteurs fondamentaux les plus importants. Le Si et Ge peuvent être considérés comme des solides où les électrons ne sont pas fortement localisés au voisinage des cœurs ioniques. Le silicium et le germanium ont des propriétés similaires, avec quelques différences.

▶ **Les cristaux III-V**

Les cristaux qui appartiennent des éléments des colonnes III et V du tableau périodique sont encore moins ioniques. Ils adoptent presque tous la structure de la blende caractéristique des cristaux covalents. La plupart se comportent comme des semi-conducteurs plutôt que comme des isolants, ce qui constitue une indication de leur nature ionique très faible. Ce sont des bons exemples de substances qui sont partiellement ioniques et partiellement covalentes. On dénombre 9 composés binaires

résultants de la composition des éléments In, Ga, Al avec Sb, As et P : InSb, InAs, GaSb, InP, GaAs, AlSb, AlAs, GaP et AlP.

► Les cristaux II–VI

Les composés II-VI sont isotype de PbS, PbSe et PbTe, de structure calchogénide. D'autres types de semi-conducteurs II-VI ont été largement étudiés et utilisés pour la fabrication de plusieurs dispositifs. On peut citer à titre d'exemple : CdS, Cu₂S, ZnS, Bi₂Te₃. Les liaisons interatomiques sont en partie covalentes, en partie ioniques.

► Les oxydes métalliques

Certains oxydes de métaux ont un comportement semi-conducteur avec une large bande interdite. Certains de ces oxydes ont été largement étudiés tels que le Cu₂O, le ZnO (qui fait l'objet actuellement d'intensives recherches dans le domaine de la spintronique) et le NiO. D'autres oxydes métalliques comme le V₂O₃ et le VO₂ présentent une transition structurale entraînant un changement de structure de bande et par la suite une transition métal/semi-conducteur.

► Autres matériaux semi-conducteurs

- Le carbure de silicium (SiC) est un matériau qui présente de nombreuses formes polymorphiques appelées polytypes). Elles diffèrent essentiellement par leur structure cristalline et plus précisément par des structures variées le long d'un axe cristallographique. En principe, les propriétés physiques du carbure de silicium en feraient un matériau semi-conducteur idéal pour l'électronique de puissance et pour des températures élevées. Sa technologie en vue d'applications électroniques est néanmoins peu développée jusqu'à la fin du siècle dernier.
- En plus des cristaux semi-conducteurs classiques, on rencontre des phases semi-conductrices parmi les composés qui réalisent localement la saturation des liaisons à l'intérieur de la cellule unitaire du réseau cristallin. Cette saturation peut être due à des structures cristallines très anisotropes construites en général sur des sous-réseaux d'anions. Ce sont des structures de type lamellaire comme des halogénures du type PbI₂ ou des chalcogénures du type MoS₂. Ce sont aussi des structures en chaîne comme des phosphures ZnP₂. La saturation locale des liaisons peut également être due à la formation de liaisons entre cations (composés polycationiques) comme GaSe.
- Les matériaux semi-conducteurs se rencontrent aussi au sein de la famille plus

complexe des composés de métaux de transition, avec des phases du type pyrite comme NiS_2 ou marcassite comme FeS_2 , et des phases présentant des degrés de symétrie plus bas. Parmi les systèmes non cristallins, il existe des verres semi-conducteurs comme le sulfure de germanium GeS_2 ou des chalcogénures (Se , As_2Se_3). Des alliages liquides donnent également, dans certains domaines de composition, des propriétés semi-conductrices comme Tl-Te .

- Un semi-conducteur amorphe important est le silicium amorphe a-Si. Le silicium amorphe de qualité est en fait un silicium hydrogéné obtenu par déposition à partir d'un plasma de silane.
- Enfin, il existe des semi-conducteurs parmi les polymères qui ont dans leur structure des liaisons conjuguées. Cette famille des polymères semi-conducteurs, s'ouvre vers l'électronique moléculaire, domaine appelé à un développement important.
- **La révolution des semi-conducteurs**

La réalisation du premier transistor bipolaire en germanium en 1947, dont le fonctionnement fait intervenir à la fois les électrons et les trous, est à l'origine de la révolution moderne dans les domaines de l'électronique et de l'informatique. Plus tard, le silicium est devenu le semi-conducteur, par excellence, le plus utilisé dans la fabrication de la plupart des dispositifs électronique. Parmi les dispositifs dont le fonctionnement est basé sur les propriétés des semi-conducteurs on peut citer les diodes, les transistors, les amplificateurs opérationnels, les circuits intégrés linéaires, les circuits intégrés logiques; les microprocesseurs, les détecteurs et les cellules photovoltaïques.

Les semi-conducteurs sont omniprésents dans notre vie quotidienne et ont un poids décisif dans l'économie ; ils ont été à la source d'une révolution tranquille qui a porté une grande part de la croissance de l'économie mondiale depuis un demi-siècle.

La présentation dans une pièce unique d'un même objet, un téléphone par exemple, fabriqué à des dates différentes, permet d'illustrer les progrès techniques. Or, si l'on comparait des objets de la vie quotidienne des années soixante à ceux de l'avant-guerre on observerait, certes, quelques différences. Mais si on les comparait à des

objets de l'an 2000 ces différences seraient beaucoup plus accentuées ; elles seraient encore beaucoup plus nettes si on s'attachait aux services que nous rendent aujourd'hui ces objets. Cette différence, l'addition progressive de ces plus-values minuscules dans notre vie quotidienne est, pour l'essentiel, imputable aux progrès de la microélectronique. Depuis notre réveil par la radio jusqu'à l'extinction des lumières, nous sommes environnés d'objets dont les fonctionnalités n'existent que grâce aux composants électroniques. Mais l'influence des composants électroniques sur la vie socio-économique ne se mesure pas uniquement aux objets de notre vie quotidienne ou à leurs conséquences sur la mondialisation financière. Dans un domaine vital pour l'économie mondiale, celui de l'énergie, la « main invisible » de l'électronique est tout aussi efficace. L'augmentation de la quantité d'énergie électrique produite dans le monde (6 500 milliards de KWh actuellement) est inférieure de moitié à la croissance de la consommation. L'ajustement de ces deux courbes sur une longue période n'a été rendu possible que grâce aux apports de l'électronique de puissance. L'amélioration des composants, le renforcement de leur intégration dans les systèmes de gestion de l'électricité et la miniaturisation ont contribué à accroître la quantité d'énergie électrique disponible à puissance initiale identique. Dans ce cas encore, la contribution directe de la microélectronique aux économies d'énergie, ou à ce que l'on appelle maintenant le développement durable, est décisif mais demeure confidentielle.

Il serait possible d'énumérer sans fin les domaines, comme l'espace, ou la médecine, où les avancées technologiques du secteur améliorent notre vie et structurent nos usages sociaux ; il en est un, cependant, qui doit être mentionné plus particulièrement dans un rapport de l'Office parlementaire d'évaluation des choix scientifiques et technologiques : **l'accélération du progrès scientifique.**

L'agrégation de la puissance de calcul, la miniaturisation des appareillages, les progrès de la métrologie vers l'infiniment petit ont considérablement accru l'éventail instrumental de nos chercheurs et leur ont permis de créer et de tester de nouveaux concepts.

V.6. L'ère de l'information

Il est des moments où se dessinent des changements qui vont façonner les prochaines décennies. Cela a été le cas du développement du chemin de fer au 19^{ième} siècle, ou de

l'électricité au 20^{ème} siècle. Les économistes désignent ces périodes par le terme de « révolution industrielle ».

Ce qui caractérise une révolution industrielle, ce n'est pas tant l'apparition d'une nouvelle technologie, car cela se produit presque à chaque instant et il est dans la nature profonde d'une économie de marché d'engendrer de nouvelles technologies et de nouveaux produits. Ce qui définit plutôt une révolution, ce sont les changements qu'entraîne la diffusion d'une technologie dans la façon de produire et de consommer, ou dans les relations de travail, ou encore dans l'aménagement de l'espace et le développement urbain.

De même que l'énergie (la machine à vapeur puis l'électricité) ont rendu possible l'apparition de l'usine, puis de la firme géante, entraînant la concentration des emplois dans les villes et les banlieues, l'Internet et la révolution numérique déterminent peu à peu la base organisationnelle d'une « nouvelle économie », fondée sur le réseau.

La révolution numérique a permis la convergence de deux domaines technologiques autrefois disjoints, celui de la communication et celui de l'information : les réseaux sont devenus intelligents et les ordinateurs, communicants.

C'est l'extension progressive de cette convergence à l'ensemble des secteurs économiques qui, en changeant les modes de production et de consommation, constitue la base d'une nouvelle révolution industrielle.

Les progrès de l'informatique et des télécommunications ont permis à une obscure technologie, qui n'avait pas d'application pratique en dehors de l'informatique, de devenir le levier d'une société de type nouveau : la société en réseau.

La flexibilité que permet l'organisation en réseau représente un atout essentiel dans une économie mondialisée, où les entreprises sont confrontées à de rapides changements. À l'opposé des grands systèmes hiérarchisés de l'ère de la production de masse, l'ère de l'information s'appuie sur le développement de systèmes décentralisés et coordonnés par le transfert d'informations à travers un réseau planétaire. Ce changement affecte certes au premier rang les entreprises, mais il conduit aussi les États et les administrations à refonder leurs relations avec les citoyens et les administrés. Le développement de l'Internet entraîne par ailleurs une mondialisation sans précédent des échanges financiers.