

## Chapitre IV : Structure électronique des solides : métaux et oxydes

Les propriétés électroniques des solides peuvent être représentées par un diagramme de bandes d'énergies. Afin d'obtenir une représentation simplifiée pour tous les solides, nous partirons de la méthode des orbitales moléculaires, construites à partir des orbitales atomiques, appliquées aux solides (approximation des liaisons fortes).

### IV.1 Métaux. (Systèmes constitués d'un seul élément ou d'alliages métalliques)

#### IV.1.1 Métaux alcalins (Li, Na, K, Rb, Cs)

Les métaux alcalins, de structure électronique  $ns^1$ , ne possèdent qu'un électron de valence par atome. Un solide contenant  $N$  atomes a donc  $N$  électrons de valence et  $N$  niveaux pouvant recevoir  $2N$  électrons de spins opposés. Ces  $N$  niveaux peuvent se répartir en  $N/2$  niveaux liants et  $N/2$  niveaux antiliants.

Seuls les  $N/2$  niveaux liants sont occupés par les  $N$  électrons. Ce qu'on appelle la bande  $s$ , schématisée sur la figure 4.1.

C'est une bande large de plusieurs eV. Les alcalins sont de bons métaux, conducteurs, de faible résistivité  $\rho$  (en  $\Omega.m$  à 25 °C). Li :  $8,5 \cdot 10^{-8}$ , Na :  $4,2 \cdot 10^{-8}$ , K :  $6,1 \cdot 10^{-8}$ .

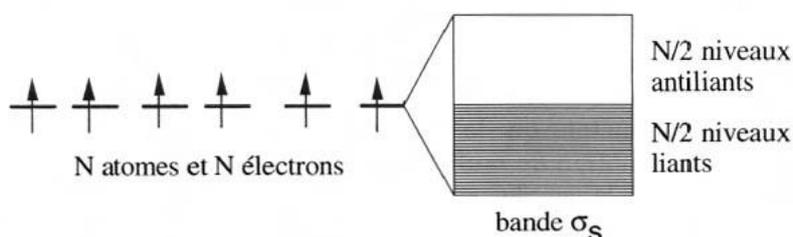


Fig. 4.1- Schéma de bande simplifié des métaux alcalins

#### IV.1.2 Métaux alcalino-terreux (Be, Mg, Ca, Sr, Ba)

Ces métaux possèdent 2 électrons de valence par atome; les  $N$  atomes possèdent donc  $2N$  électrons de valence qui vont aller occuper totalement les  $N/2$  niveaux liants et  $N/2$  niveaux antiliants, conduisant à une bande totalement occupée. Cette structure électronique conduit à un solide isolant. Or, les métaux alcalino-terreux sont aussi de bons conducteurs (Be,  $\rho = 2,8 \cdot 10^{-8} \Omega.m$  et Ba,  $\rho = 2,8 \cdot 10^{-8} \Omega.m$ ).

Aussi, l'occupation égale des niveaux liants et antiliants dans les molécules diatomiques de ces éléments a pour conséquence la non-existence de ces molécules.

Les orbitales  $p$  de la même couche, totalement vides se recouvrent avec l'orbitale  $s$ , conduisant à une bande large partiellement occupée, donc conductrice. D'où le schéma de la figure 4.2.

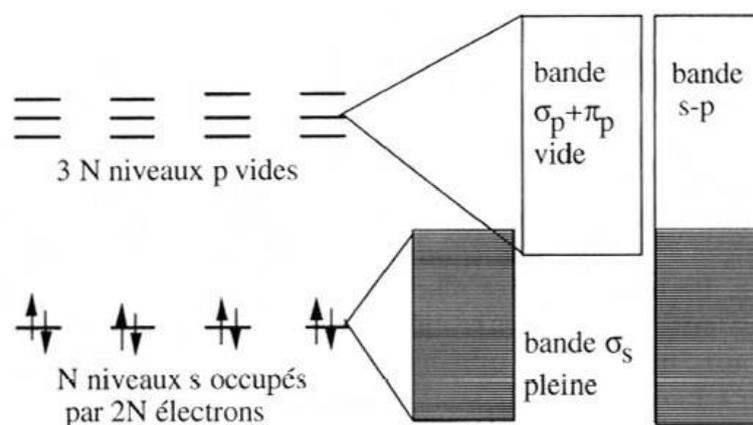


Fig. 4.2 - Schéma de bandes simplifié des métaux alcalino-terreux.

### IV.1.3- Métaux de transition

De structure électronique générale  $ns^2 (n-1)d^{1-10}$ , ils sont caractérisés par une bande **ns** large (plusieurs eV), subissant le recouvrement d'une bande (n-1)d étroite, de quelques dixièmes d'eV. D'où le schéma de la figure 4.3.

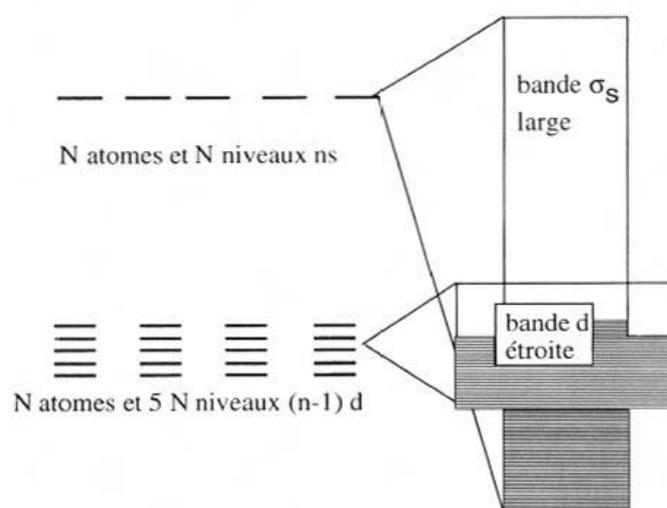


Fig. 4.3 - Schéma de bandes simplifié des métaux de transition.

## IV.2- Eléments de la colonne 14 (C, Si, Ge, Sn et Pb)

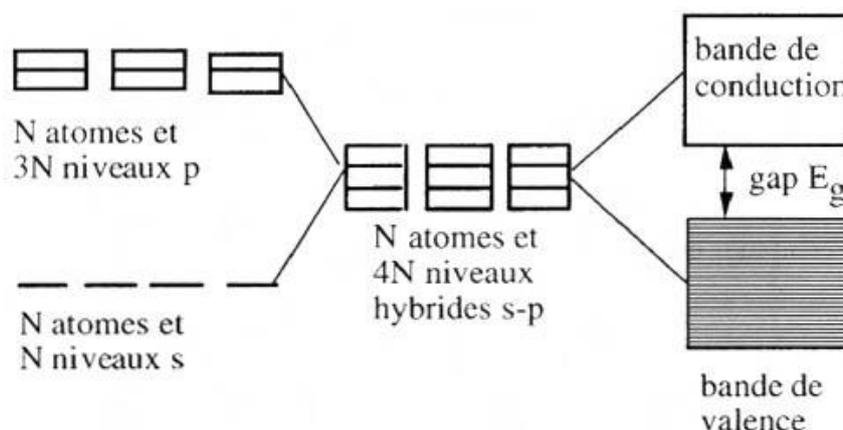
### IV.2.1 Carbone, silicium et germanium

Les éléments de la colonne 14 ont pour structure électronique  $ns^2 np^2$ . Les 3 premiers sont des semi-conducteurs, tandis que les 2 derniers sont des métaux. Ils ont chacun 4 électrons de valence. Les éléments semi-conducteurs ont une structure liée à l'environnement tétraédrique de chaque atome, impliquant une hybridation  $sp^3$  de leurs orbitales atomiques. Les niveaux liants et antiliants ne sont plus en continuité, formant ainsi 2 bandes séparées, l'une liante et l'autre antiliante.

### Exemple : C dans le CH<sub>4</sub>

Les  $N$  niveaux  $s$  et les  $3N$  niveaux  $p$  vont former  $4N$  niveaux hybrides, dans un solide contenant  $N$  atomes, se répartissant en  $4N$  niveaux moléculaires dont,  $2N$  niveaux liants et  $2N$  niveaux antiliants, séparés par une bande interdite. Les  $4N$  électrons ( $N : ns^2 np^2$ ) vont occuper totalement les  $2N$  niveaux liants (chaque niveau prend  $2 e^-$  de spin opposés), qui forment ainsi une bande totalement occupée : c'est la bande de valence. La bande immédiatement supérieure antiliante, totalement vide, issue des  $2N$  niveaux antiliants, est la bande de conduction. Elle reçoit les électrons excités de la bande de valence, qui contribuent à la conduction du matériau.

Une des caractéristiques d'un semi-conducteur est l'écart énergétique  $E_g$  séparant le haut de la bande de valence et le bas de la bande de conduction. Le composé est d'autant plus conducteur que cette énergie est plus faible (figure 4.4).



**Fig. 4.4** - Diagramme de bandes simplifié des éléments semi-conducteurs de la colonne 14.

La bande interdite diminue lorsqu'on passe du carbone au germanium qui est ainsi proche d'un métal. On obtient également des semi-conducteurs avec des composés binaires des familles 13-15 et 12-16, qui sont iso électroniques des éléments de la famille 14. Leurs gaps sont voisins de celui du silicium. Ce sont AsGa ( $E_g = 1,45$  eV), InSb (0,18), GaP (2,26), GaSb (0,8) et InAs (0,5).

#### IV.2.2 Etain gris et plomb

Ces deux éléments sont des métaux à l'état solide ; leurs résistivités sont, respectivement,  $\rho(\text{Sn}) = 10^{-7} \Omega \cdot \text{m}$  et  $\rho(\text{Pb}) = 2 \cdot 10^{-7} \Omega \cdot \text{m}$ . Il n'y a plus d'hybridation des orbitales  $s$  et  $p$  (ils sont moins électronégatifs, donc les orbitales  $s$  et  $p$  sont plus distincts) et les niveaux liants et antiliants ne se recouvrent pas. Les  $N$  niveaux  $s$  vont donner une bande liante  $s$  avec  $N/2$  niveaux liants et une bande antiliante  $s^*$  avec  $N/2$  niveaux antiliants : les  $3N$  orbitales  $p$

conduisent à une bande liante p avec  $3N/2$  niveaux liants et une bande antiliante  $p^*$  avec  $3N/2$  niveaux antiliants. Les  $4N$  électrons vont donc occuper totalement les bandes s et  $s^*$  et partiellement la bande liante p (figure 4.5).

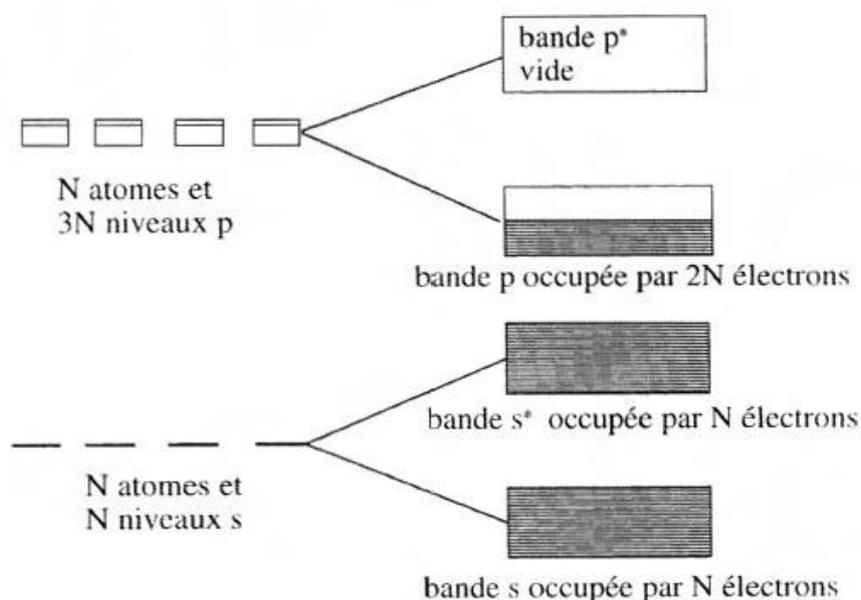


Fig. 4.5 - Schéma de bandes simplifié de l'étain et du plomb (famille 14).

### IV.3 Solides constitués d'un métal M et d'un non-métal X (Cl, F, O, S)

Le non-métal, plus électronégatif, a des orbitales plus basses en énergie que le métal, moins électronégatif.

Lorsque les bandes étaient construites à partir d'orbitales atomiques d'éléments différents, il y avait formation de bandes liantes et antiliantes.

Celles correspondant aux énergies les plus basses étaient à dominante anionique, et l'on parlait de bandes anioniques, tandis que celles d'énergies supérieures étaient à dominante cationique, et appelées bandes cationiques.

L'étude est limitée à celle des oxydes qui ont non seulement un grand intérêt pratique, mais qui ont aussi été les plus étudiés.

#### IV.3.1-Composés MX (MO)

Les monoxydes de métaux alcalino-terreux ( $MgO$ ...  $BaO$ ) et les monoxydes de métaux de transition ( $ScO$ ,  $TiO$ ,...  $CdO$ ) appartiennent à la structure type  $NaCl$ . Chaque cation est entouré de six anions et réciproquement.

##### a) Le métal n'est pas un élément de transition

Exemple :  $MgO$ ;  ${}_{12}Mg$  :  $[Ne] 3s^2$      ${}_{8}O$  :  $[He] 2s^2 2p^4$

Les orbitales atomiques à considérer sont les orbitales 3s et 3p de Mg et 2s et 2p de l'oxygène. Les orbitales de même symétrie vont se combiner pour donner, selon le cas, des bandes liantes  $\sigma(s)$ ,  $\sigma(p)$  et  $\pi(p)$  à dominante anionique, et des bandes antiliantes  $\sigma^*(s)$ ,  $\sigma^*(p)$  et  $\pi^*(p)$  à dominante cationique.

Pour déterminer l'occupation de chaque bande, le plus simple est de se rapporter au motif MgO.

Le nombre d'électrons est:

$$\sigma(s)(2), \sigma(p_z)(2), \pi(p_x p_y)(4), \sigma^*(s)(0), \sigma^*(p)(0) \text{ et } \pi^*(p)(0)$$

Le schéma de bande est représenté sur la figure 4.6.

On voit ainsi que les bandes anioniques sont totalement occupées tandis que les bandes cationiques antiliantes sont totalement vides.

L'écart énergétique, entre ses bandes est l'énergie de « gap »  $E_g$ .

MgO est un isolant à large gap. C'est également le cas des autres oxydes CaO, SrO, BaO.

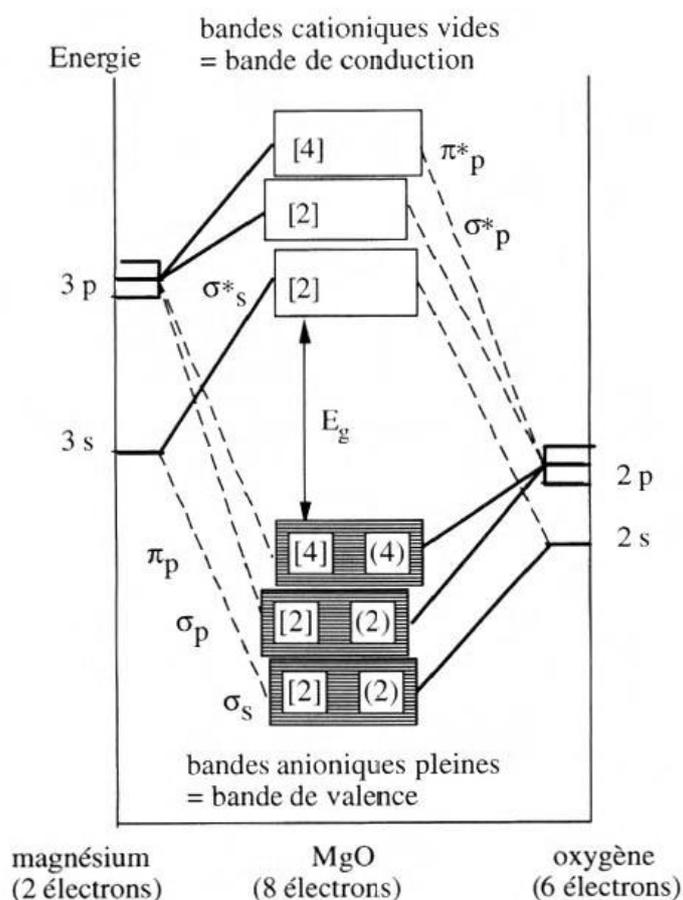


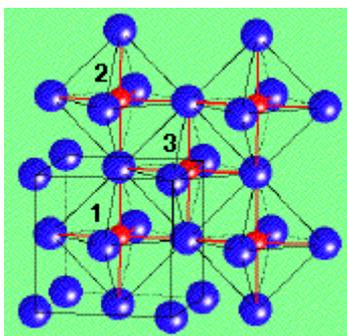
Fig. 4.6 - Schéma de bandes simplifié de l'oxyde de magnésium MgO

### b) Le métal est un élément de transition

**Exemple :** TiO ;  ${}_{22}\text{Ti} : [\text{Ar}] 3d^2 4s^2$  ;  ${}_{8}\text{O} : [\text{He}] 2s^2 2p^4$

Les cations sont en coordination 6. Les orbitales d éclatent en deux sous-niveaux :  $t_{2g}$  (OA  $d_{xy}$   $d_{xz}$   $d_{yz}$ ) et  $e_g$  (OA  $d_{x^2-y^2}$ ,  $d_{z^2}$ ).

**Le fait nouveau :** est que les orbitales  $t_{2g}$  sont orientées de telle façon que des recouvrements directs cation-cation peuvent se produire.



Donc, en plus des interactions entre orbitales d'atomes de nature différente (Ti et O), il faut considérer les interactions entre orbitales d des atomes de titane.

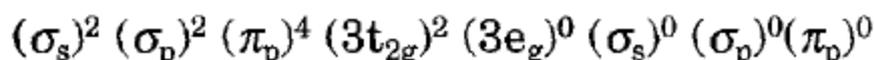
Le titane n'ayant que 2 électrons d, seules les orbitales  $t_{2g}$  doivent être prises en compte. Ces orbitales métalliques vont donc présenter deux types d'interactions,

- interactions cation-anion (liaisons de type  $\pi$ ).
- interactions directes cation-cation (liaisons assimilables à des liaisons  $\sigma$ ).

La bande  $t_{2g}$  se trouve élargie par rapport à une bande d normale car elle possède à la fois un caractère  $\pi$  par le premier type d'interactions et un caractère de liaison cation-cation.

Le nombre d'électrons occupant ces bandes correspond au nombre d'électrons par motif (TiO).

Le nombre d'électrons de valence disponibles est alors : 4 pour Ti et 6 pour O, soit 10 électrons en tout à placer sur les orbitales d'énergie croissante, ce qui donne l'occupation :



On ne précise pas le type des liaisons  $t_{2g}$ , en raison de leur dualité  $\sigma$  et  $\pi$ . Le schéma de bande est représenté sur la figure 4.7

La bande  $3t_{2g}$  étant occupée au tiers, il en résulte des propriétés de conduction métallique. La résistivité de TiO est proche de celle d'un métal ( $\rho = 3 \cdot 10^{-6} \Omega \cdot m$  à 300 K).

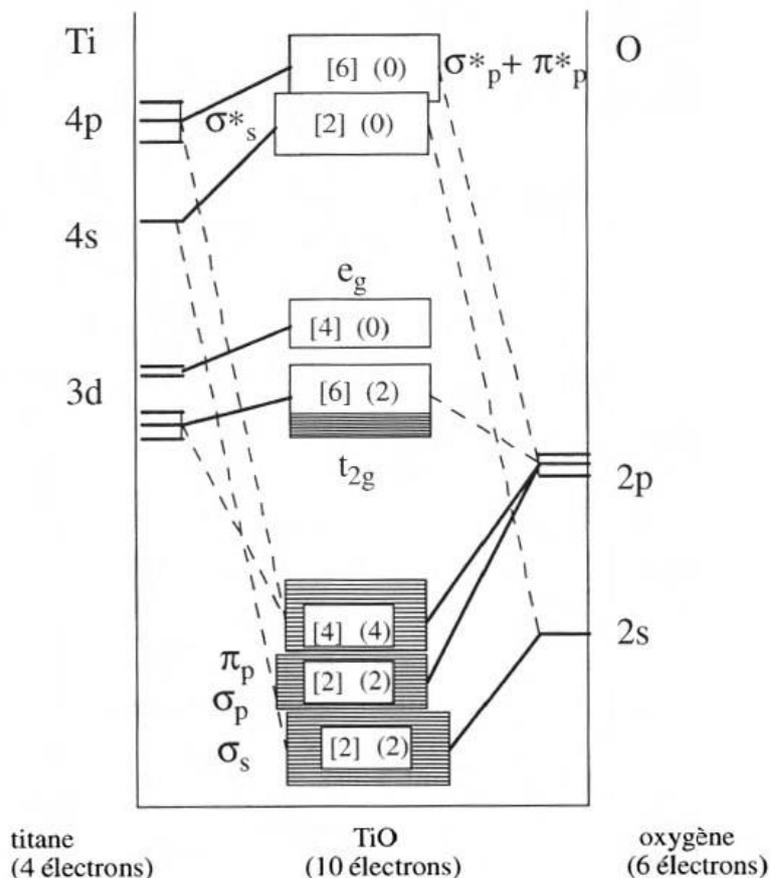


Fig. 4.7 - Diagramme de bandes simplifié du monoxyde de titane

La distance inter-cationique est aussi responsable des propriétés électriques. Si l'on compare alors TiO ( $d^2$ ) et MnO ( $d^5$ ), on voit sur la figure 4.8 que l'extension des orbitales  $t_{2g}$  du manganèse est insuffisante pour permettre leur recouvrement.

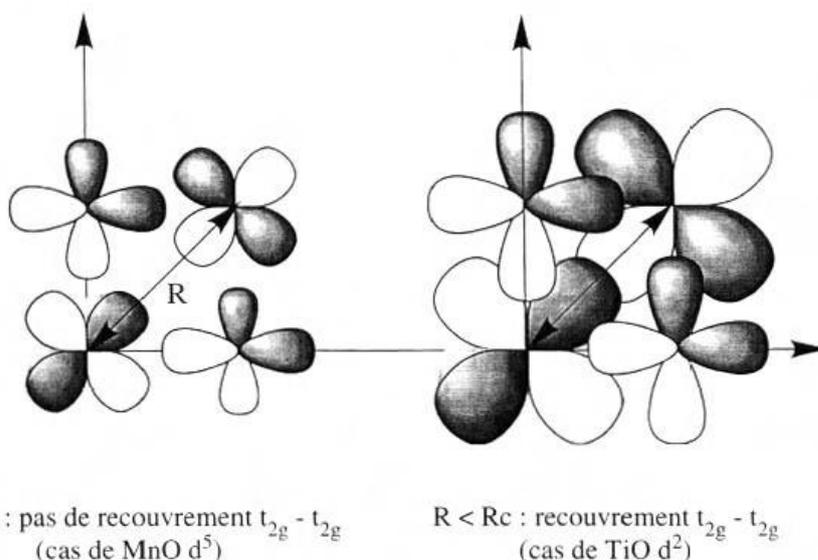


Fig. 4.8 - Comparaison entre MnO et TiO.

### IV.3.2-Composés MX<sub>2</sub>

#### a) Métaux alcalino-terreux

Les oxydes de métaux alcalino-terreux possèdent la structure carbure de calcium CaC<sub>2</sub>, où l'oxygène remplace le calcium sous forme d'ions dioxygène (O<sub>2</sub>)<sup>2-</sup>. Ce sont des peroxydes. Dans cette structure, les atomes de métal occupent les sommets et les milieux des faces d'un prisme quadratique, tandis que les paires (O<sub>2</sub>)<sup>2-</sup> occupent les milieux des arêtes de ce prisme. Les cations sont entourés de 6 groupements (O<sub>2</sub>)<sup>2-</sup> et se trouvent en symétrie O<sub>h</sub>, comme dans la structure NaCl.

Les peroxydes de métaux alcalino-terreux sont tous des isolants électroniques.

#### b) Éléments de transition

La plupart des dioxydes d'éléments de transition possèdent la structure rutile plus ou moins déformée, avec une coordination 6 pour le métal. Pour Zr et les éléments lourds (Hf, U, Ce et les terres rares), la structure observée est celle de la fluorine CaF<sub>2</sub>. Les dioxydes de ces éléments sont des isolants électroniques. Par contre, ce sont des conducteurs ioniques et ils servent à élaborer des électrolytes solides pour fabriquer des piles.

La structure des dioxydes dérive toujours de la règle du rapport des rayons ioniques.

Les structures des principaux dioxydes, rutile, fluorine et quartz sont données dans le tableau 4.2.

**Tab. 4.2** - Structures cristallines des principaux dioxydes.

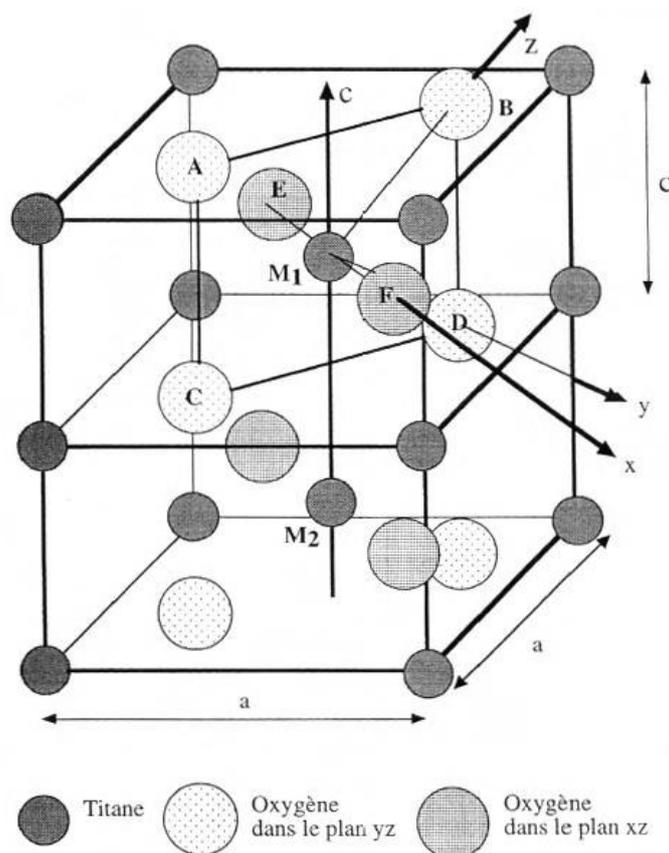
								Si
								Ge*
Ti	V	Cr	Mn					
Zr	Nb	Mo		Ru	Rh			Sn
Hf	Ta*	W	Re	Os	Ir	Pt		Pb
	Ce	Pr						
	Th		U					

structure quartz  
 structure fluorine      structure rutile

Dans le cas des oxydes à structure rutile, l'approche est la même que dans le cas des monoxydes, la différence provenant du fait qu'il faut considérer deux atomes d'oxygène au

lieu d'un seul. La figure 4.9, présente la structure rutile détaillée sous la forme de deux parallélépipèdes rectangles à base carrée dont les sommets sont occupés par des cations notés M ainsi que les centres occupés par les cations notés  $M_1$  et  $M_2$ . La maille est constituée de 3 motifs  $MO_2$ .

Les structures rutile sont caractérisées par  $0,5 < c/a < 0,8$ . Les 6 atomes d'oxygène de la maille se répartissent en 4 atomes désignés par A, B, C et D, disposés selon un carré situé dans un plan diagonal du parallélépipède et dont le centre est occupé par le cation  $M_1$  ; ils sont distants de 194 pm de  $M_1$ . Les 2 derniers atomes d'oxygène (E et F) se trouvent sur un axe perpendiculaire à ce plan passant par  $M_1$  dont ils sont distants de 198 pm. L'octaèdre constitué par ces six atomes d'oxygène est donc légèrement distordu. On remarquera que les axes cristallographiques ne coïncident pas avec les axes Mxyz utilisés pour orienter les orbitales. Pour simplifier, on assimilera l'environnement du titane  $M_1$  à un octaèdre régulier.



**Fig. 4.9** - Double maille de  $TiO_2$  de structure quadratique.

Les orbitales impliquées et les interactions correspondantes sont les suivantes :

### *métal*

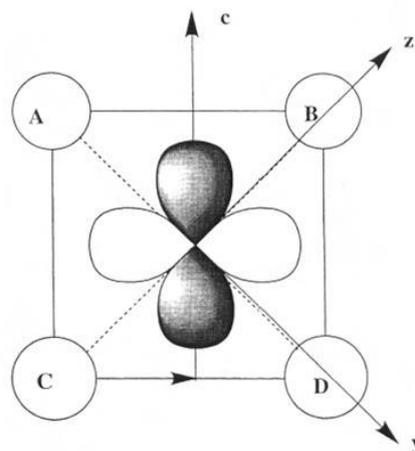
OA s et p

OA de symétrie  $e_g$  :  $dx^2 - y^2$  (plan AEDF) et  $dz^2$  (dirigée suivant BC)

OA de symétrie  $t_{2g}$  :  $dyz$  dirigés suivant l'axe c, on l'appelle t// (t parallèle à c) (figure 4.10)

$dxz$  (plan  $xMz \equiv EFBC$ ) et  $dxy$  (plan  $xMy \equiv EFAD$ )

Ces deux orbitales sont perpendiculaires au plan ABCD. On les appelle  $t_{\perp}$  (t perpendiculaires à l'axe c).



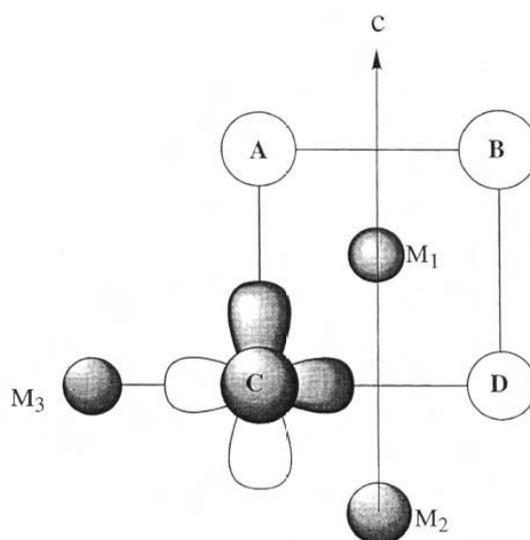
**Fig. 4.10-** Orbitale  $d_{yz}$  appelée orbitale  $t_{\parallel}$ , parallèle à l'axe c.

### oxygène

Sur la figure 4.11, considérons l'atome d'oxygène C que l'on peut considérer à égale distance des 3 atomes de titane,  $M_1$  au centre du parallélépipède de référence,  $M_2$  au centre du parallélépipède adjacent et  $M_3$  à un sommet du parallélépipède de référence.

Considérons également les 2 OA p de l'oxygène dans le plan  $M_1 M_2 M_3$ . On les appelle  $p_b$ . De plus, la géométrie des liaisons O-M, identiques, suggère une hybridation  $sp^2$  (figure 4.12).

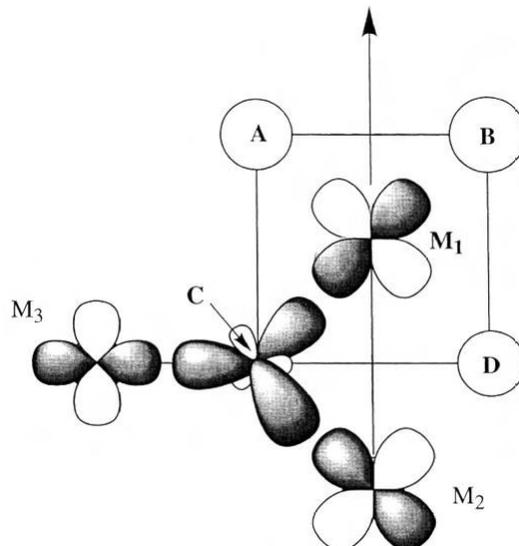
La troisième OA p est perpendiculaire à ce plan et on l'appelle  $p_{\perp}$ .



**Fig. 4.11** -Orbitales atomiques p de l'atome d'oxygène C, répertoriées  $p_b$ .

A partir de ces orbitales cationiques et anioniques, on peut établir les différents types de liaisons et les bandes correspondantes :

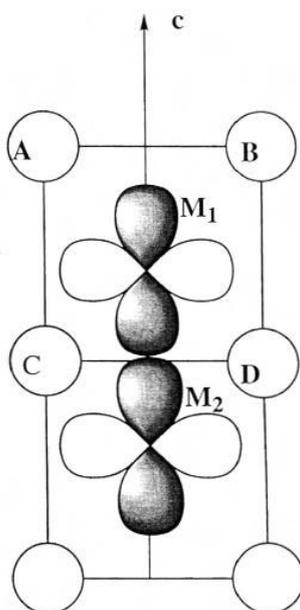
**1. liaisons  $\sigma$**  par interactions métal (s, p,  $e_g$ ) - oxygène (s,  $p_b$ ) : elles donnent les bandes  $\sigma$  liantes larges anioniques et les bandes  $\sigma^*$  antiliantes plus étroites, cationiques.



**Fig. 4.12** - Interactions des orbitales atomiques hybridées  $sp^2$  de l'atome d'oxygène C avec les orbitales  $e_g$  des atomes de titane  $M_1$ ,  $M_2$  et  $M_3$ .

**2. liaisons  $\pi$**  par interactions métal (p et  $t_{2g}$ ) - oxygène ( $p_{\perp}$ ): elles sont à l'origine des bandes  $\pi$  liantes anioniques et  $\pi^*$  antiliantes cationiques;

**3. liaisons directes métal-métal par les OA  $t_{2g}$  le long de l'axe c, qualifiées de  $t_{2g}-t_{2g}$**  : elles forment les sous-bandes  $t_{//}$  et  $t_{\perp}$  (figure 4.13).



**Fig. 4.13**- Interaction  $t_{2g}-t_{2g}$  entre deux atomes de titane le long de l'axe c.

La figure 4.14, présente le diagramme de bandes de  $\text{TiO}_2$ .

Pour déterminer le taux d'occupation des bandes, il suffit de se rapporter à un motif  $\text{MO}_2$ , et comptabiliser les électrons de valence. Ainsi, pour  $\text{TiO}_2$ , Ti ( $3d^24s^2$ ) apporte 4 électrons tandis que les deux oxygènes ( $s\text{O} : [\text{He}] 2s^2 2p^4$ ) apportent en tout 12 électrons, ce qui donne 16 électrons à répartir. La structure de bande est alors :  $(\sigma_s)^4(\sigma_p)^8(\pi_p)^4(t_{2g})^0$ .

La dernière bande liante ( $\pi_p$ ) est totalement occupée et constitue la bande de valence, tandis que la première bande à caractère antiliante ( $t_{2g}$ ) est totalement vide et constitue la bande de conduction. L'écart énergétique  $E_g$  entre ces deux bandes est de 3 eV et représente l'énergie de gap ou largeur de bande interdite.

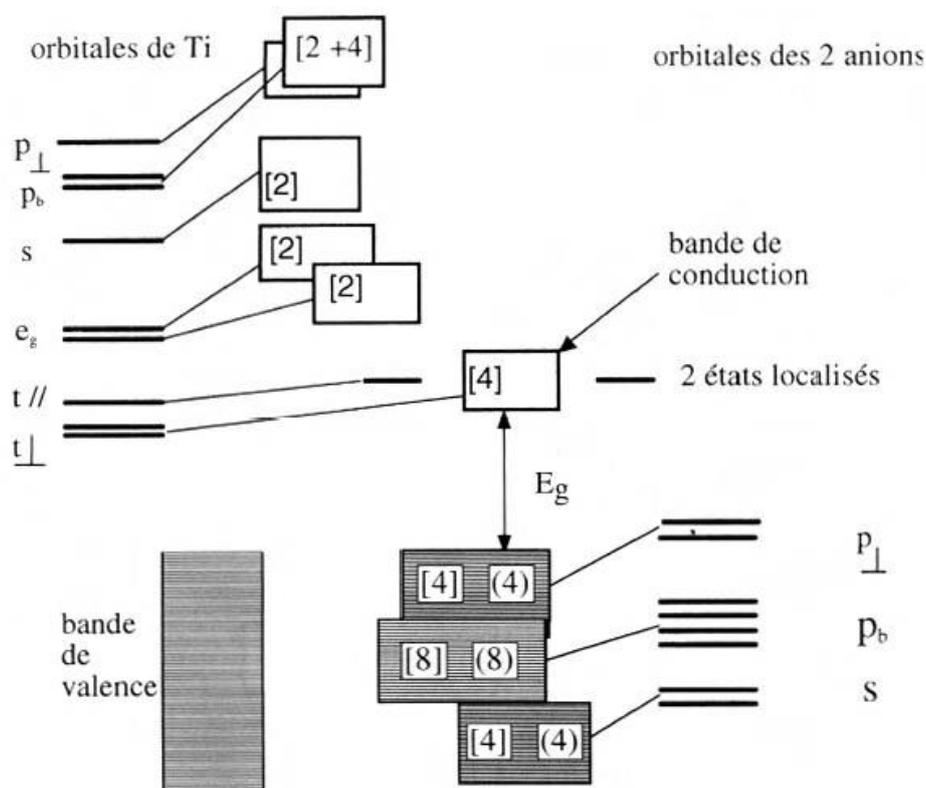
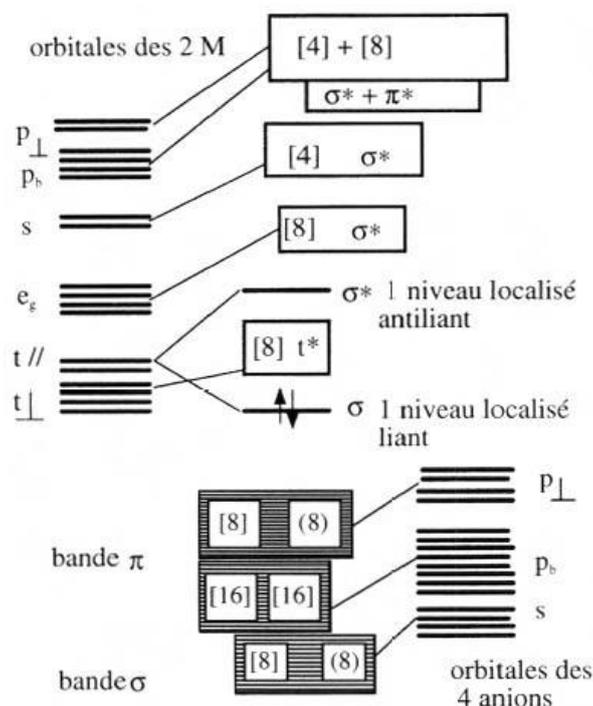


Fig. 4.14 - Diagramme de bandes d'un dioxyde  $\text{MO}_2$  (ici  $\text{TiO}_2$ ).

### c) Transition quadratique-monoclinique (Transition de Peierls)

Les liaisons  $t_{2g}$ - $t_{2g}$  sont à l'origine d'une distorsion monoclinique de la structure rutile. En effet, si les distances de type  $M_1$ - $M_2$  sont suffisamment courtes, les interactions cation-cation de la figure 4.13 deviennent importantes et, dans le cas du dioxyde de vanadium, où le vanadium possède un électron d, les atomes de vanadium vont se coupler pour donner des paires  $V\uparrow\downarrow V$ , constituant un couplage antiferromagnétique (distorsion de Peierls).

Pour établir le diagramme de bandes, il faut considérer le motif double  $V_2O_4$ , donc comptabiliser deux fois les OA et les électrons. Ce diagramme est reporté sur la figure 4.15.



**Fig. 4.15** - Diagramme de bandes du dioxyde  $V_2O_4$  de structure monoclinique

On remarque alors que les niveaux atomiques  $t_{//}$ , en l'occurrence les deux niveaux liés aux 2 atomes de vanadium couplés, vont donner un niveau liant de type  $\sigma$  totalement occupé, en dessous de la bande  $t_{\perp}^*$  (appelée  $t^*$  sur la figure) et un niveau antilient  $\sigma^*$ , vide, au-dessus de cette bande. Dans le cas de la structure quadratique ( $T > 69\text{ }^{\circ}\text{C}$ ), les électrons sont délocalisés dans la bande  $t^*$  et le composé est conducteur métallique.

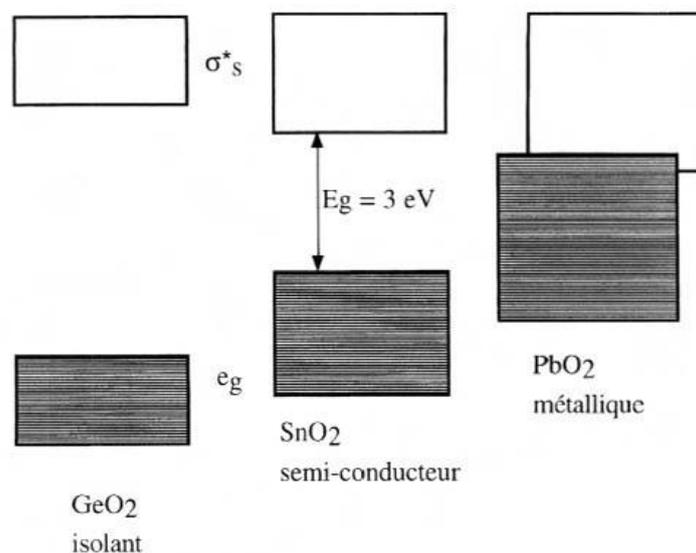
On constate que la plupart des dioxydes possèdent une conduction métallique du fait du non remplissage de la bande  $t_{2g}$ .

#### ***d) Dioxydes des éléments de la colonne 14 (C, Si, Ge, Sn, Pb)***

Les dioxydes ont la même diversité des propriétés que les métaux. Le quartz  $SiO_2$  a une structure cristalline où le silicium possède un environnement tétraédrique ( $sp^3$ : 4 orbitales  $sp$ ). Les liaisons sont fortement covalentes et l'on pourrait imaginer une structure de bande faisant intervenir les quatre orbitales hybrides ( $s-p$ ) de Si interagissant avec les orbitales des deux oxygènes. Ce schéma conduit à un diagramme de bande d'un isolant. Les trois derniers oxydes,  $GeO_2$ ,  $SnO_2$  et  $PbO_2$ , possèdent la structure rutilite et ont pour structure électronique  $(n-1)d^{10}ns^2np^2$ , si bien que leur structure de bande est  $(\sigma_s)^4(\sigma_p)^8(\pi_p)^4(t_{2g})^6(e_g)^4(\sigma_s^*)^0$ . Ces trois

dioxydes devraient être isolants. Si  $\text{GeO}_2$  est isolant,  $\text{SnO}_2$  est semi-conducteur, avec un gap de 3 eV, ce qui représente l'écart énergétique entre  $e_g$  et  $\sigma^*$ .

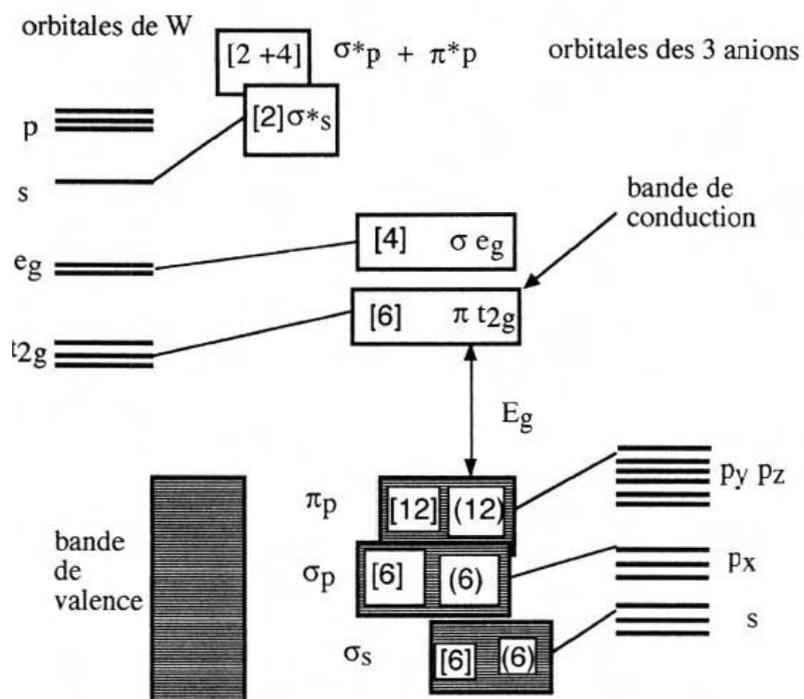
Par contre, dans  $\text{PbO}_2$ , il y a recouvrement des bandes  $e_g$  et  $\sigma^*$  avec formation d'une bande unique large.  $\text{PbO}_2$  est conducteur. On peut schématiser l'évolution de ces oxydes sur la figure 4.16.



**Fig. 4.16** - Les dioxydes de structure rutile de la colonne 14

### IV.3.3- Trioxydes $\text{MO}_3$ de structure $\text{ReO}_3$

Les trioxydes  $\text{MO}_3$ , ou  $M = \text{Mo}, \text{W}, \text{Re}$ , ont une structure dans laquelle les cations ont un environnement octaédrique et l'oxygène une coordination 2. En ce qui concerne les cations, on retrouve le même type d'interaction entre les orbitales  $e_g$  et  $t_{2g}$ . Le diagramme de bandes du trioxyde de tungstène est porté sur la figure 4.17 en considérant ici 3 atomes d'oxygène, donc en comptabilisant 3 fois les OA de l'anion. Les 6 électrons du cation ( $(n-1)d^5 ns^1$ ) et les 18 électrons des 3 anions remplissent totalement les bandes anioniques, d'où un comportement isolant de  $\text{WO}_3$  et aussi de  $\text{MoO}_3$ . Par contre, dans le cas de l'oxyde de rhénium  $\text{ReO}_3$ , ( $\text{Re} : 5d^5 6s^2$ ) qui possède un électron de plus, la bande  $t_{2g}$  est occupée pour 1/6 et l'oxyde est un conducteur métallique.



**Fig. 4.17** - Structure de bandes de  $WO_3$