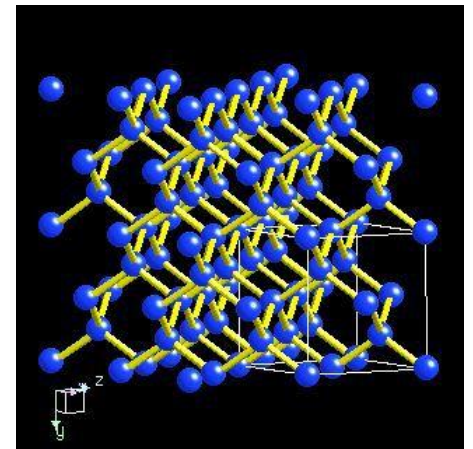


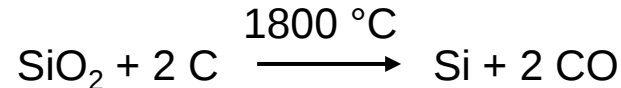
Le Silicium

- Le silicium est le 7^{ème} élément le plus abondant dans l'univers et le second plus abondant dans la croûte terrestre.
- Il existe deux formes allotropiques du silicium à température ambiante: la forme **amorphe** et la forme **cristalline**. La forme amorphe se présente comme une poudre brune tandis que la forme cristalline (**réseau diamant**) est de couleur grise et d'aspect métallique.



Préparation du silicium

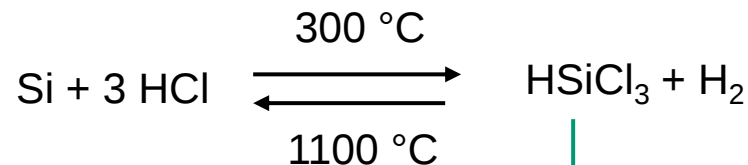
- Pour la préparation de silicium de qualité technique, SiO_2 est réduit avec du C dans un four électrique:



- Au laboratoire, Mg ou Al sont utilisés comme agents réducteurs:



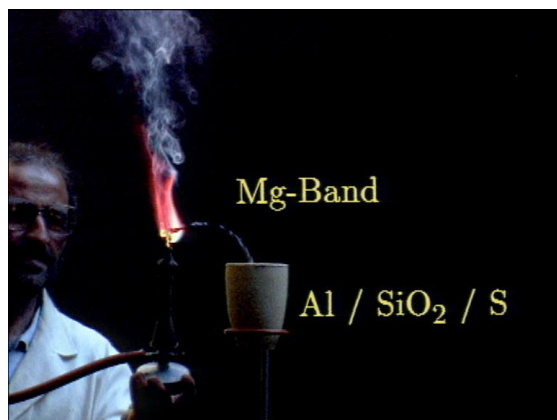
- Pour obtenir du Si de grande pureté, du Si de qualité technique est transformé en trichlorosilane qui est ensuite purifié par distillation puis à nouveau réduit en Si. De cette manière, il est possible d'obtenir du Si poly-cristallin avec moins de 10^{-8} % d'impuretés.



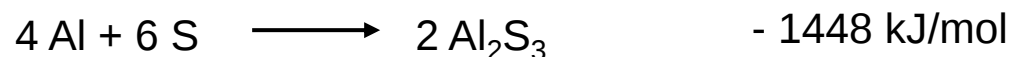
Distillation!

- Des monocristaux de Si peuvent être obtenus par le procédé CZ (voir ci-dessous).

Préparation de Silicium par Aluminothermie

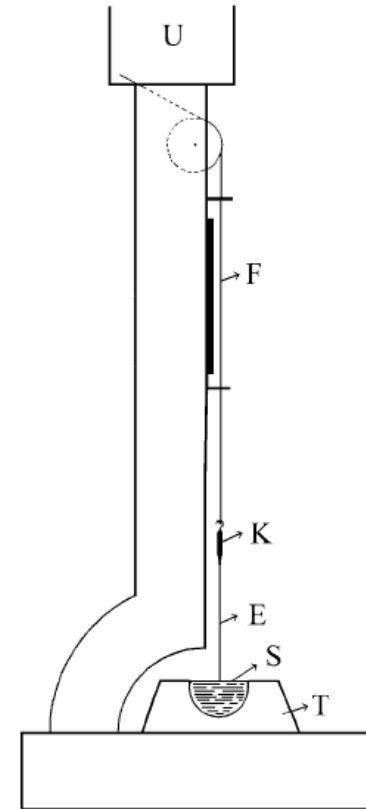


Pour la production de silicium cristallin par aluminothermie, lors de laquelle du quartz est réduit par de l'aluminium; du soufre est ajouté afin d'élever la température de la réaction. Le soufre réagit avec l'aluminium en excès pour produire du sulfide d'aluminium.



L'heureuse erreur de Jan Czochralski

- La première fois qu'un cristal d'étain (Sn) a été obtenu à partir d'un creuset contenant de l'étain fondu, c'était par accident.
- Le procédé a été publié en 1918.
- L'appareil illustré ci-contre peut être utilisé pour préparer des monocristaux d'étain, de plomb et de zinc.
- La taille des monocristaux d'étain obtenu avec le premier appareil de Czochralski était d'environ 15 cm avec un diamètre d'approximativement 1 mm et un poids d'environ 1 g.
- Voir: [*Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 5684.](#)



L'appareillage de production de cristaux de Czochralski's en 1916. Le moteur de montre (U) tire le monocristal (E) du métal fondu (S) qui est dans le creuset (T). L'amorce de cristal est dans un capillaire (K), qui est attaché à un fil (F).

Le Procédé de Czochralski (CZ)

- Environ 95 % de la production mondiale de monocristaux de silicium est réalisée avec le procédé de Czochralski (CZ).
- Dans les années septante, il était possible d'obtenir un monocristal de 50 mm de diamètre. En 1980 un diamètre de 100 mm a été obtenu, puis 200 mm en 1995, et enfin 300 mm en 2002.
- Le monocristal (3) est tiré du métal fondu (1) avec une amorce (2) à une température d'environ 1420 °C. Le creuset contenant SiO_2 et le monocristal de Si peuvent être ajustés en hauteur et tournés. Des bobines magnétiques externes (7) peuvent être attachées au fourneau, ainsi le monocristal peut être produit en présence d'un champ magnétique. Durant la croissance du cristal, le fourneau est rempli d'un gaz protecteur: l'argon. La croissance peut être suivie et contrôlée directement avec un capteur optique (13).

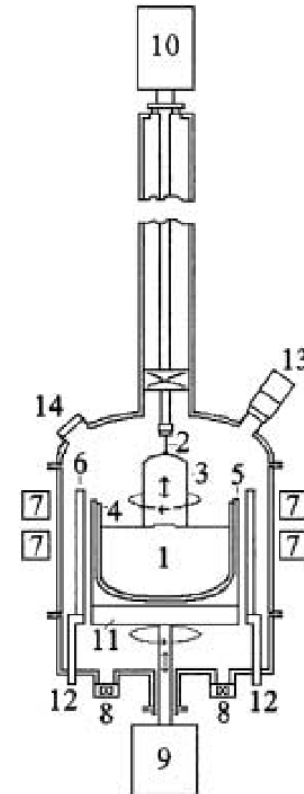
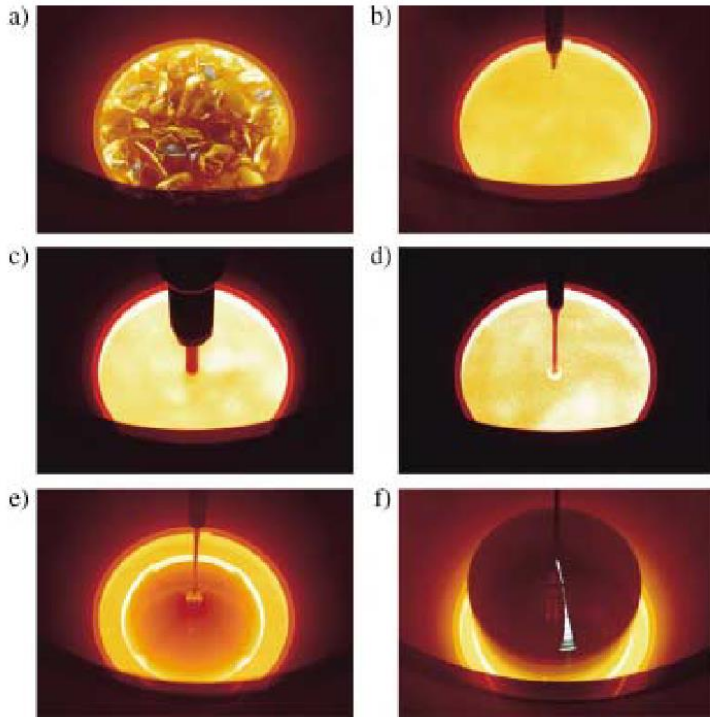


Schéma d'une usine utilisant le procédé CZ pour la production de monocristaux de silicium d'un diamètre de 300 mm. La hauteur de cette installation est d'environ 15 m.

Préparation de Monocristaux de Silicium

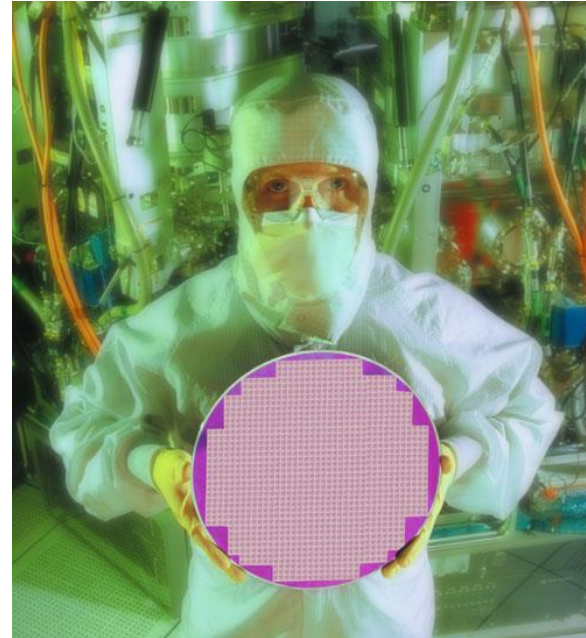
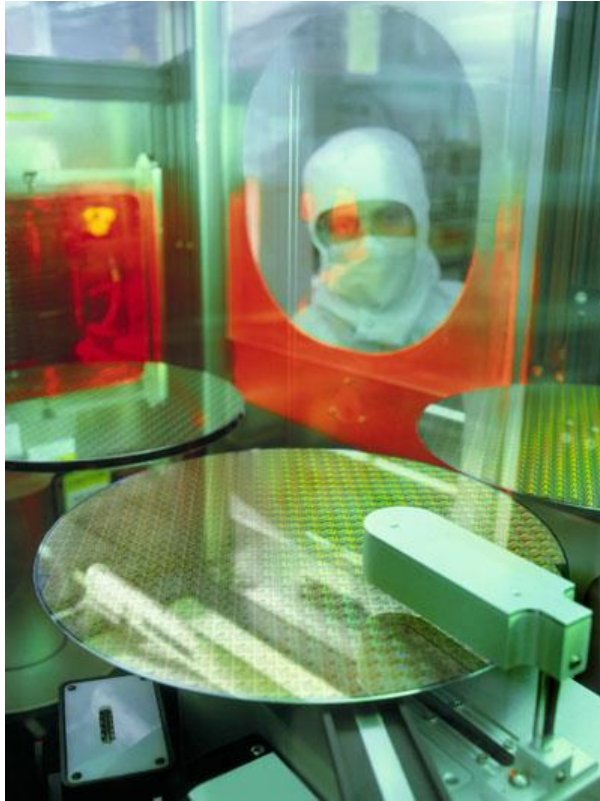


Pour un monocristal de 300 mm de diamètre, 3 à 4.5 jours sont nécessaires pour obtenir une longueur de 2 m. La vitesse de tirage dans la partie cylindrique est de $0.4-1.2 \text{ mm min}^{-1}$.



Un monocristal de silicium, d'un diamètre de 300 mm, de 2 m de long et pesant 265 kg, préparé avec le procédé CZ (Photo: Wacker-Chemie).

A la Base des Techniques de Production de Chips



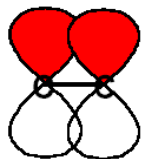
Aujourd'hui, les techniques de production de semi-conducteurs les plus modernes utilisent des wafers (disques) de 300 mm (12-inch) de diamètre.

Le Carbone comparé au Silicium



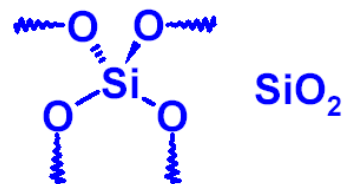
gas

Strong
 $p\pi-p\pi$ bonding



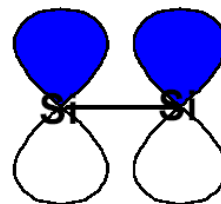
D (C-O) 358 kJ/mol

D (C=O) 799



network solid

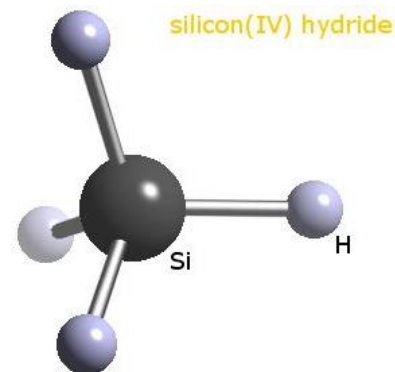
Weak
 $p\pi-p\pi$ bonding



D (Si-O) 452

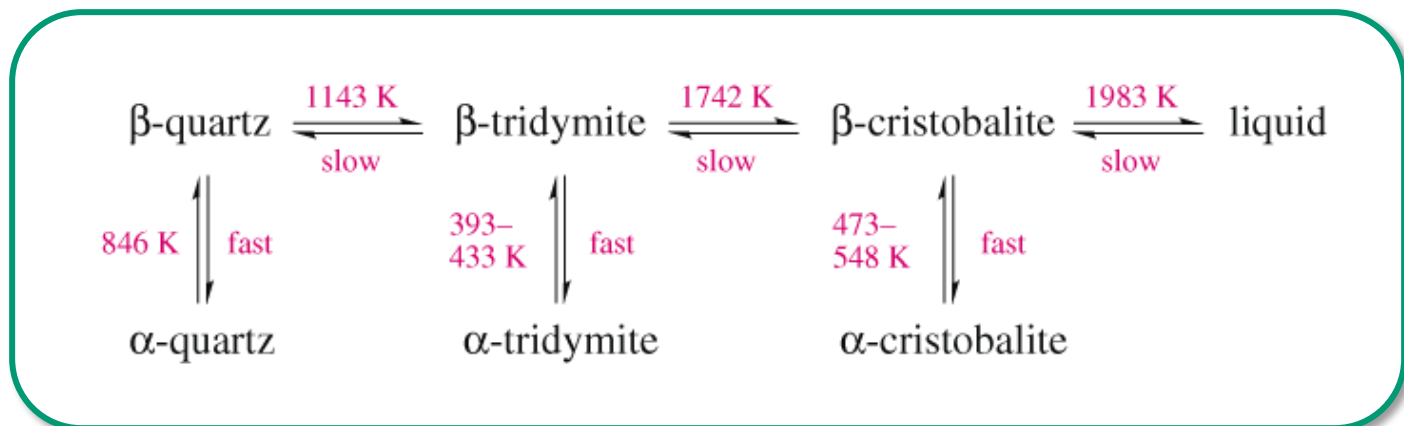
Les Silanes

- Le silicium forme des chaînes hydrogénées avec la **formule générale $\text{Si}_n\text{H}_{2n+2}$** qui sont similaires aux alcanes.
- Lorsqu'ils sont chauffés, les silanes se **décomposent en Si et H_2** .
- A l'air, **ils brûlent** immédiatement et donnent **SiO_2 et H_2O** .



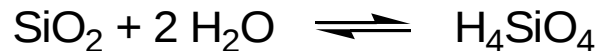
Le Dioxyde de Silicium (SiO₂)

- SiO₂ existe sous différentes formes allotropiques. Elles diffèrent dans l'orientation du tétraèdre SiO₄.
- La transformation du **quartz** à la **tridymite/cristobalite** est très lente car des liaisons doivent être rompues. Les transformations entre les formes α et β sont plus rapides car seuls les angles Si-O-Si doivent être modifiés.
- A température ambiante, **la forme α -quartz est la plus stable** d'un point de vue thermodynamique. Toutes les autres formes sont métastables.

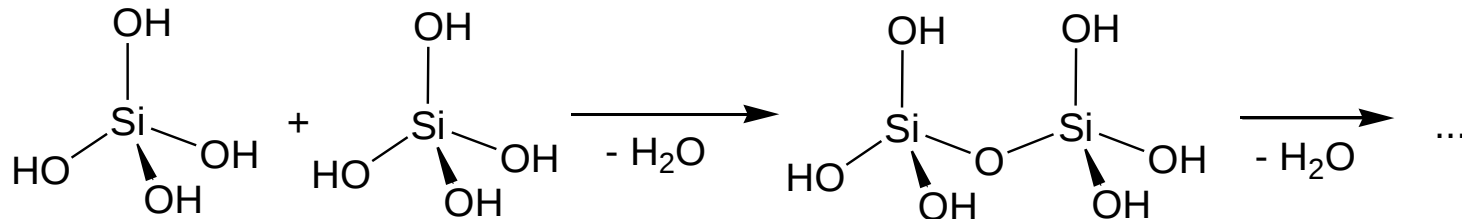


L'Acide Silicique (H₄SiO₄)

- L'oxo-acide de silicium le plus simple. Il est formé à partir de SiO₂ et d'eau:



- Stable uniquement à très faibles concentrations. Au-delà de 2 mmol/l: il condense et produit des acides polysiliciques:

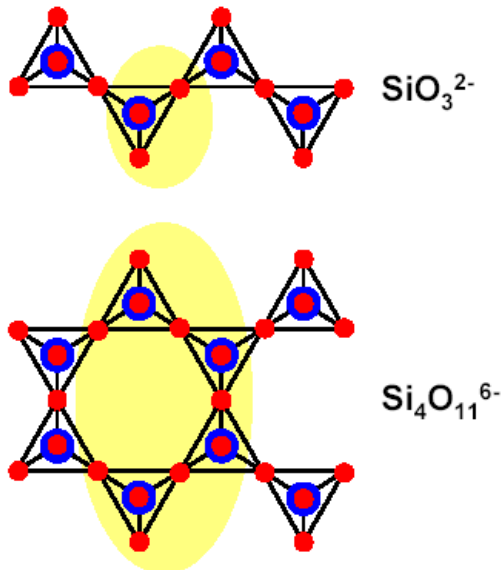
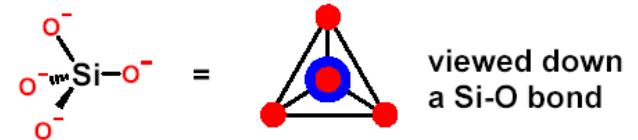


- La déshydratation totale donne de la silice.

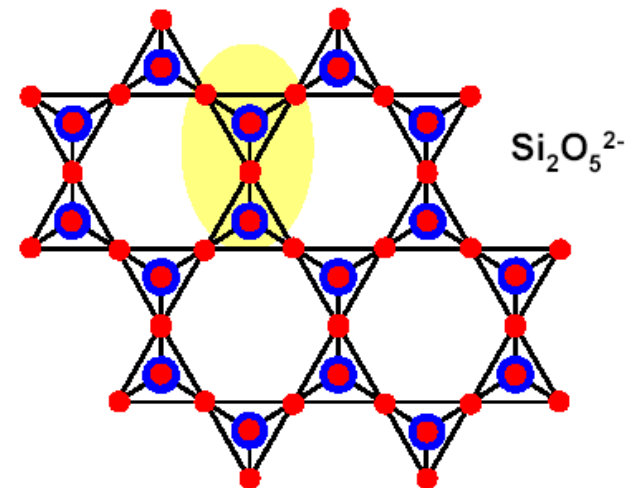


Les Silicates

- Composés anioniques Si-O dérivés de SiO_4^{4-} ainsi que de ses condensats.
- Beaucoup de minéraux sont des sels métalliques de silicates insolubles.
- Les degrés intermédiaires de condensation donnent des chaînes simples et doubles ainsi que des structures en feuillets (prochaine diapositive).



Chaîne simple et chaîne double



Structure en feuillets

Classification des Structures des Silicates I

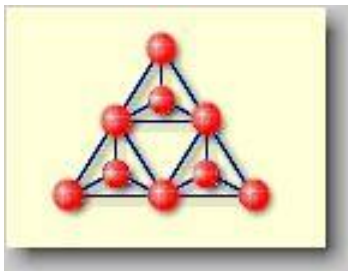
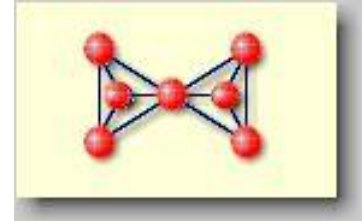


Nésosilicates [*neso* (*gr.*) = île] ou silicates tétraédriques indépendants. Les tétraèdres $[\text{SiO}_4]^{4-}$ sont isolés les uns des autres et reliés entre eux par des cations (p. ex. **zircon** $\text{Zr}[\text{SiO}_4]$).



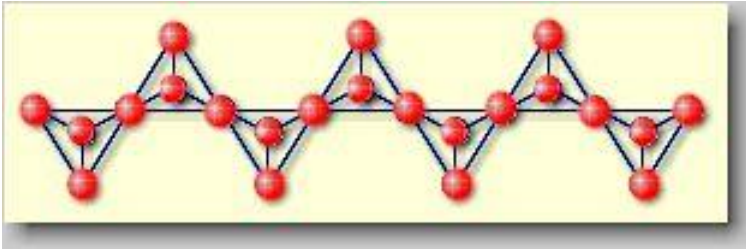
'Zircon'

Sorosilicates [*soro* (*gr.*) = groupe] ou silicates à double tétraèdres. Deux tétraèdres $[\text{SiO}_4]^{4-}$ sont reliés entre eux par un de leurs sommets formant la molécule $[\text{Si}_2\text{O}_7]^{6-}$



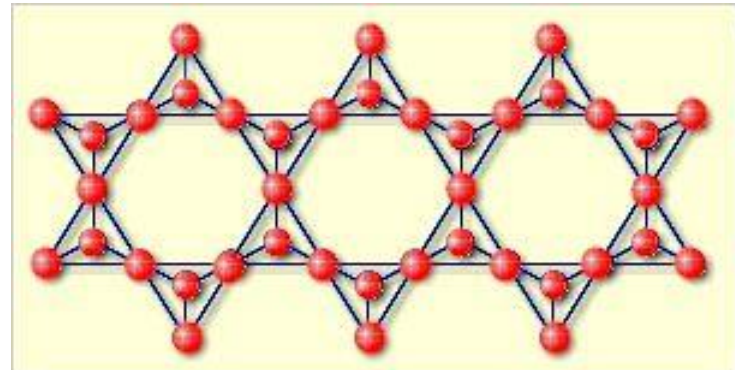
Cyclosilicates [*cyclo* (*gr.*) = anneau]: Trois tétraèdres $[\text{SiO}_4]^{4-}$ sont reliés entre eux de manière à constituer une structure annulaire avec la formule suivante $[\text{Si}_3\text{O}_9]^{6-}$. Il existe également des anneaux à six tétraèdres $[\text{SiO}_4]^{4-}$ dont la formule est $[\text{Si}_6\text{O}_{18}]^{12-}$.

Classification des Structures des Silicates II

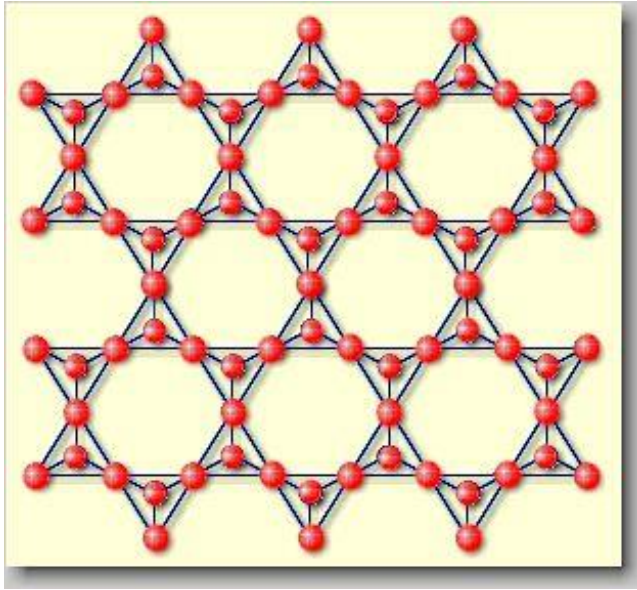


Silicates en chaînes. Ces silicates consistent en des chaînes continues de tétraèdres $[\text{SiO}_4]^{4-}$. Ils peuvent être décrits par la formule suivante: $[\text{SiO}_3]^{2-}$.

Silicates à chaîne double: Deux chaînes d'inosilicates sont reliées par les sommets formant ainsi une chaîne double dont la formule est $[\text{Si}_4\text{O}_{11}]^{6-}$.

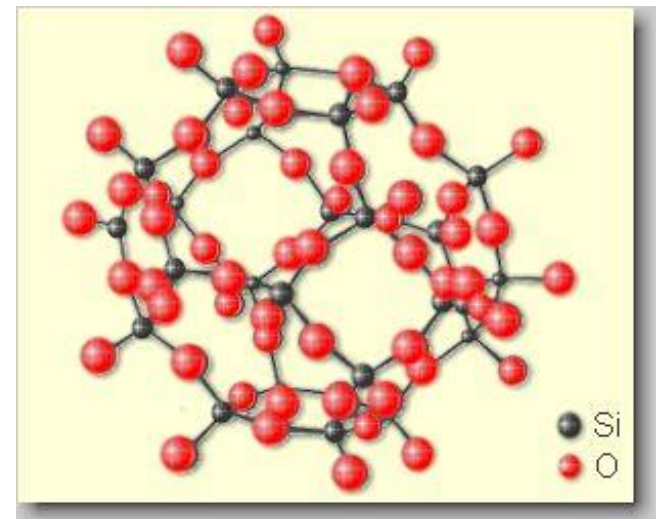


Classification des Structures des Silicates III



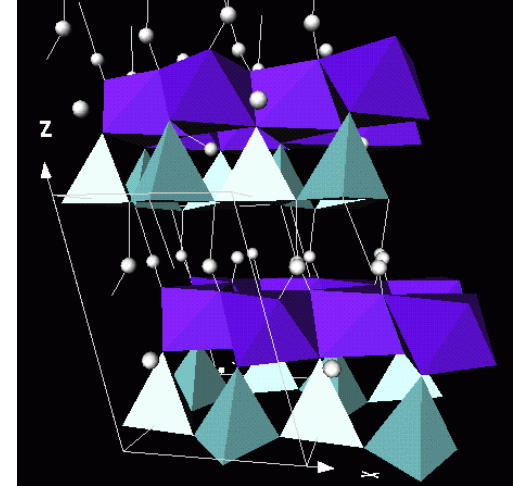
Silicates en feuillets: Ils se forment lorsque les chaînes $[\text{SiO}_3]^{2-}$ décrites ci-dessus sont liées entre elles de manière à former des feuillets continus dont la formule est $[\text{Si}_2\text{O}_5]^{2-}$.

Tectosilicates [*tecto* (gr.) = réseau]: Les tectosilicates consistent en un tétraèdre $[\text{SiO}_4]^{4-}$ qui est lié à quatre autres tétraèdres de façon à constituer un réseau tridimensionnel dans lequel les tétraèdres partagent un atome d'oxygène.

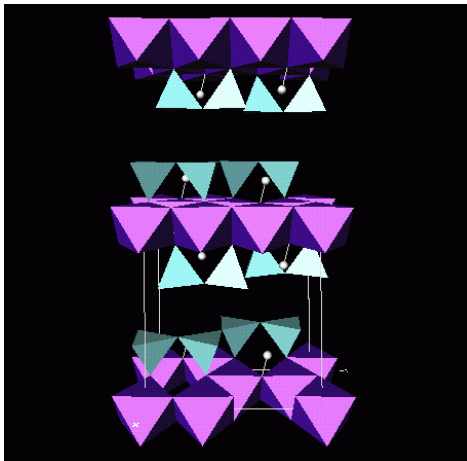


Les Argiles

Les argiles sont des silicates dont les feuillets de silice sont maintenus ensemble par de faibles forces inter-atomiques entre les couches, il s'agit souvent de ponts hydrogène via l'eau interstitielle. Dans le cas de la **kaolinite**, une des argiles les plus importantes, une couche de tétraèdres de silice connectés par leurs sommets est reliée à une couche d'octaèdres d'alumine connectés par leurs arêtes via des atomes d'oxygènes communs. La kaolinite est utilisée dans le processus de fabrication du papier et du caoutchouc.



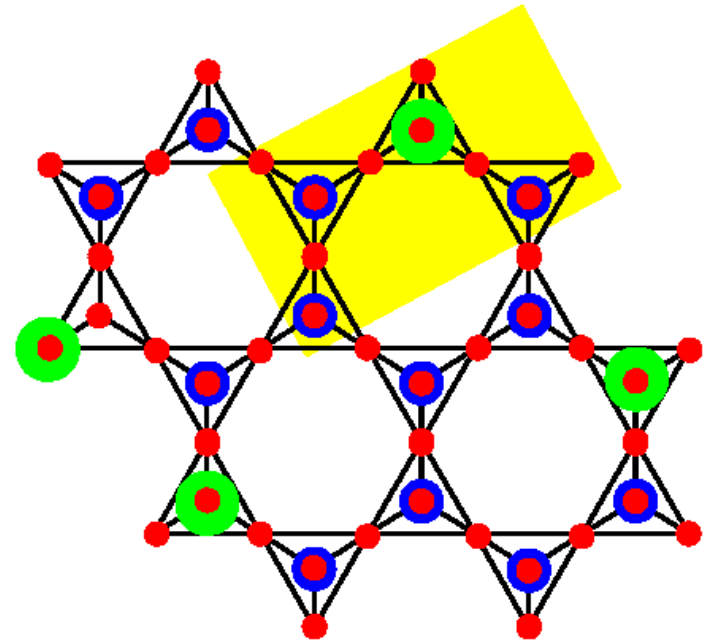
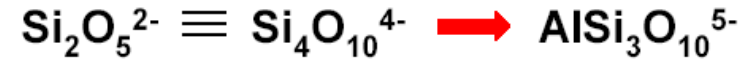
Structure de la kaolinite
 $\text{Al}_4(\text{OH})_8[\text{Si}_4\text{O}_{10}]$



Structure du talc
 $\text{Mg}_3(\text{OH})_2[\text{Si}_4\text{O}_{10}]$

Le talc est un autre silicates en feuillets. Il est formé de double couches de tétraèdres de silice qui renferment une couche unique d'octaèdres MgO. Les atomes d'hydrogène ne semblent pas jouer de rôle dans les liaisons entre ces couches, ce qui explique pourquoi le talc peut servir de lubrifiant!

Les Aluminosilicates

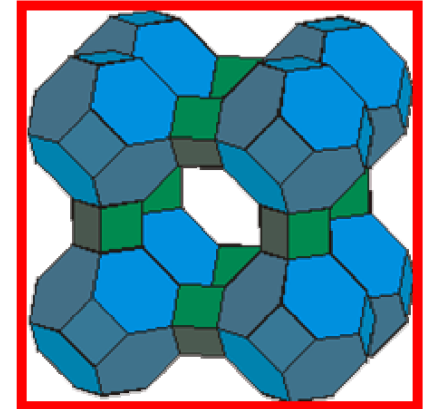


Sheet structure in mica: $\text{KAl}_2[\text{AlSi}_3\text{O}_{10}][\text{OH}]_2$

- Al^{3+} se substitue à Si^{4+} dans les silicates.
- Les substitutions peuvent être de type statistique ou régulières.

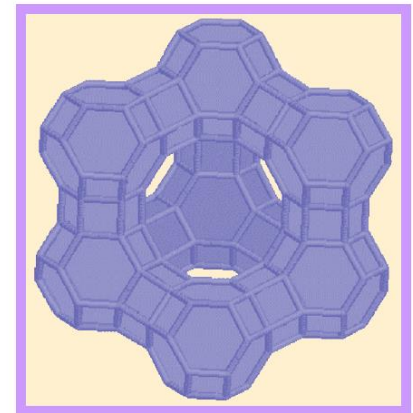
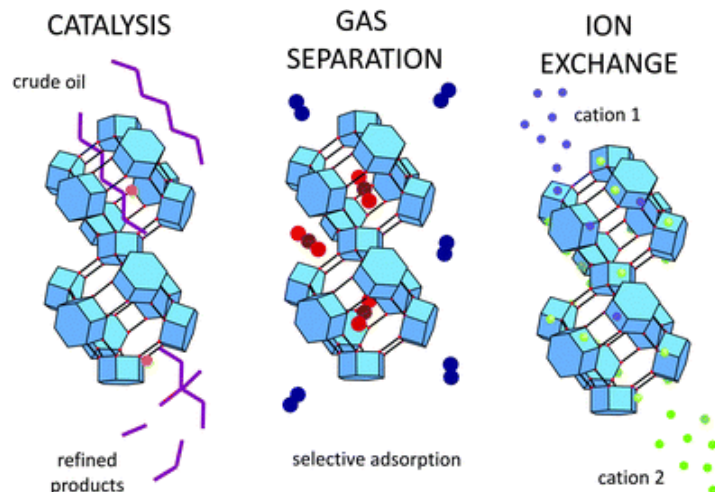
Les Zéolites ('Tamis Moléculaires')

- Ce sont des aluminosilicates naturels ou synthétiques qui forment des structures 3-D avec des pores ouvertes ou des cavités.
- Elles sont produites industriellement.
- Les zéolites sont souvent dessinées de façon à souligner la structure des cavités en reliant les atomes de Si et Al. Les atomes d'O se trouvent au milieu de chaque arête et sur certains sommets.
- Utilisation: échangeur d'ion; agent absorbant, déssiccant; séparation de gaz; catalyseurs.



'Zéolite A'

Tamis moléculaire de 4 Å

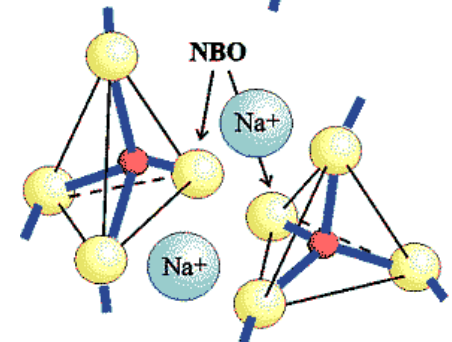
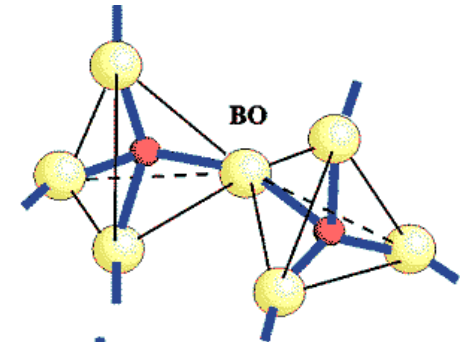
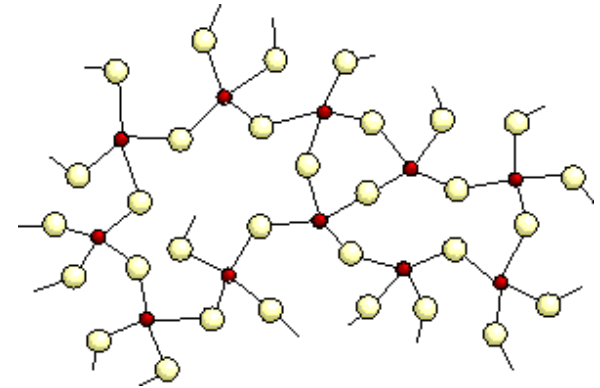


'Faujasite'

Pores de 7 Å

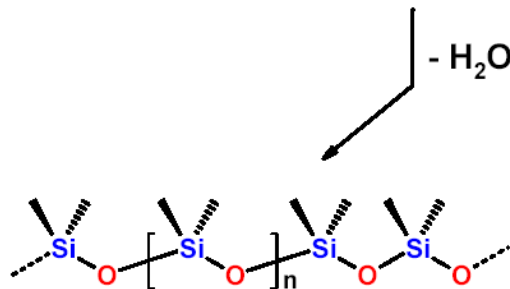
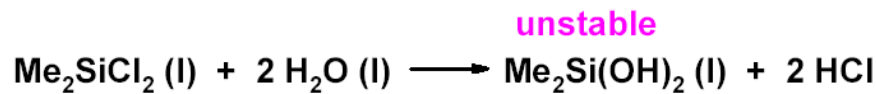
Différents Types de Verre

- Si du SiO_2 liquide est refroidi rapidement, du quartz métastable est formé. Il cristallise quand il est tempéré à $T > 1000^\circ\text{C}$.
- Le verre usuel est constitué de SiO_2 et d'oxydes basiques tels que Na_2O , K_2O et CaO . Les oxydes métalliques servent de modificateurs de réseau. Leur charge est compensée par les oxygènes non-liants (NBO: non-bonding oxygens) créés lors de la rupture des liaisons entre les tétraèdres SiO_4 adjacents.
- Autres modificateurs: PbO (indice de réfraction élevé); B_2O_3 (résistance chimique plus élevée), Al_2O_3 (plus rigide).



Les Silicones

- Sont obtenus par l'hydrolyse de R_2SiCl_2 (R est en général CH_3).
- Ils sont plus stable à l'air (O_2), et ont une stabilité thermique et chimique plus élevée que les polymères organiques, à base de carbone. ($Si-O > C-C$ d'env. 90 kJ/mol = 30 %).
- Utilisés comme huiles, graisse ou solides suivant leur poids moléculaire.

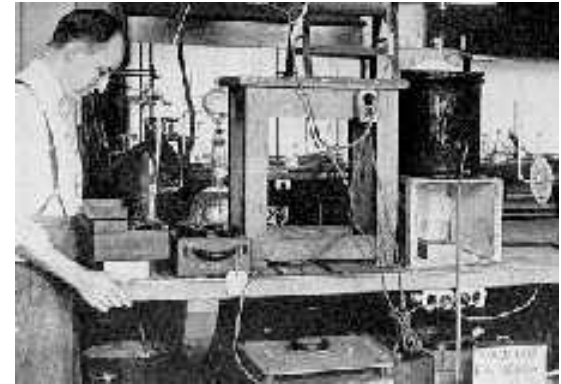


$(CH_3)_3SiCl$ = groupes terminaux

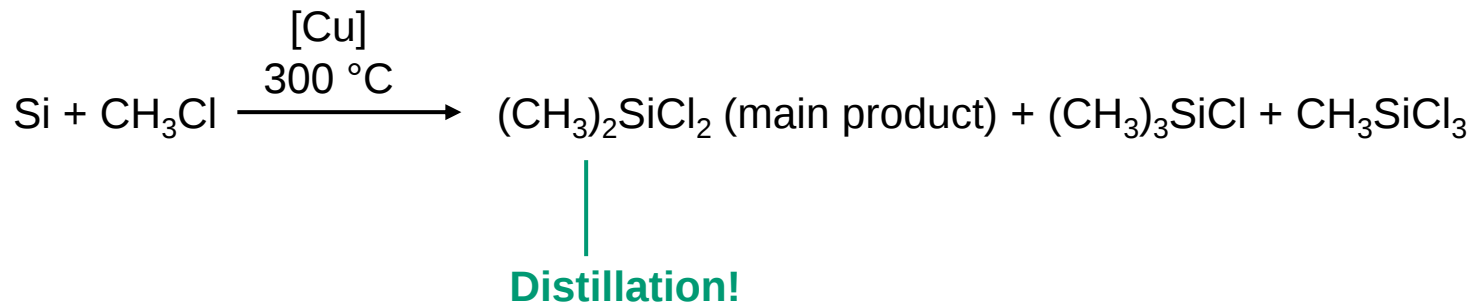
CH_3SiCl_3 = groupes de branchements

Le Procédé de Müller et Rochow

- Les silicones ont été développés quasi simultanément par Eugène Rochow chez General Electric et par Richard Müller chez Wacker. Ceux-ci ont découvert un procédé de production du diméthyl-dichlorosilane peu coûteux. Ce procédé est toujours utilisé de nos jours, avec une modification mineure et est appelé le «Procédé de Müller et Rochow».
- Le catalyseur cuivre, essentiel de cette réaction, fut découvert par accident (impuretés de Cu dans le Si).

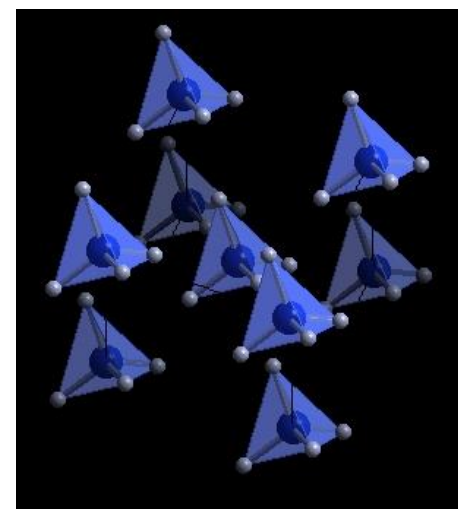
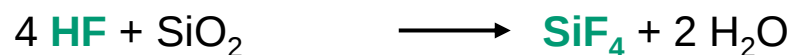
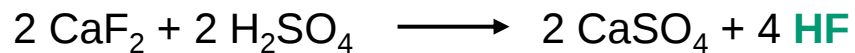


Rochow répète sa première synthèse (1940).



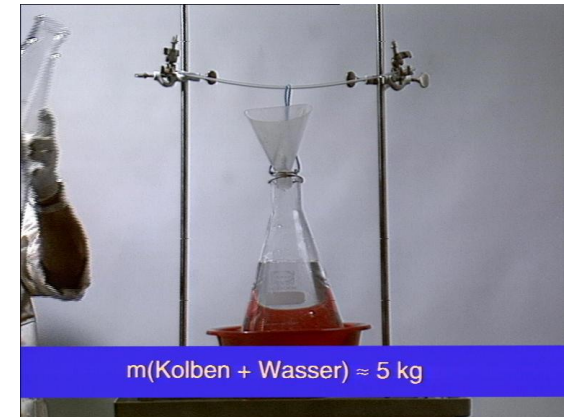
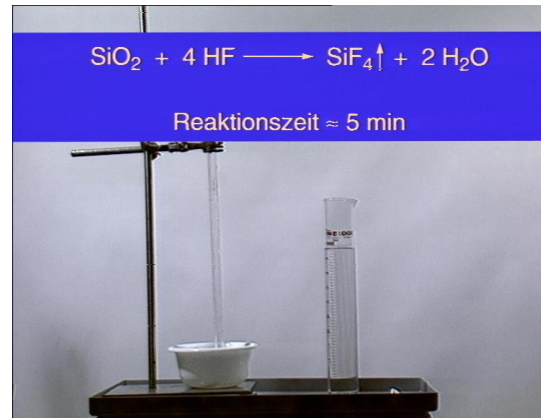
Les Composés Si-F

- Le **SiF₄** (**tétrafluorure de silicium**) est un gaz très réactif. Il est obtenu à partir d'un mélange de CaF₂, SiO₂ et de H₂SO₄ concentré:



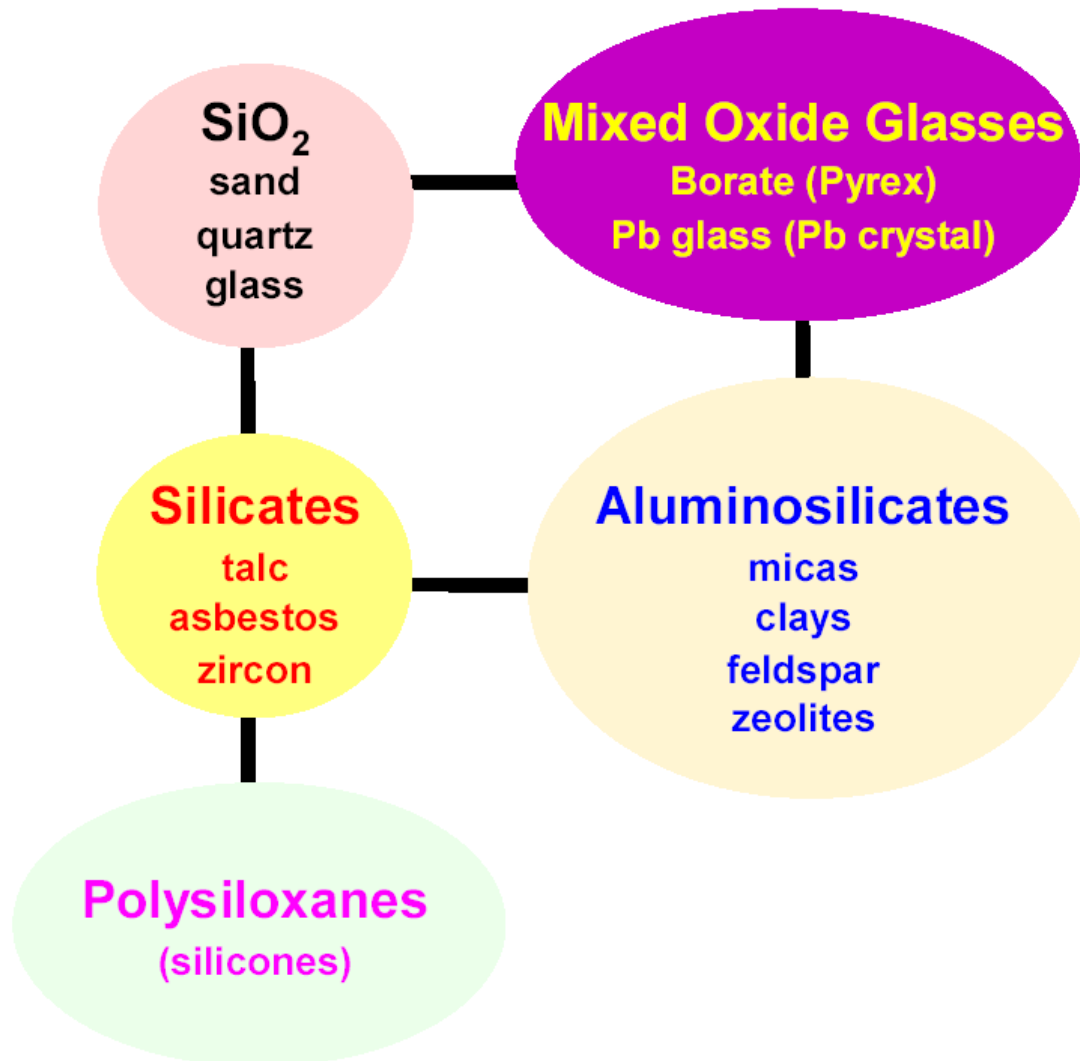
Structure of SiF₄

La Baguette de Verre Magique



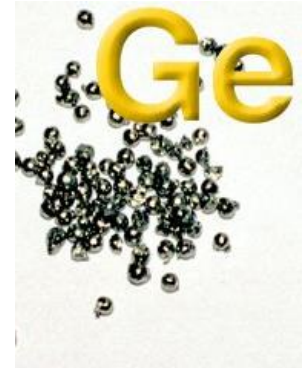
La fragilité du verre est due à des fissures microscopiques à sa surface. Le verre se rompt le long de ces fissures. La charge est concentrée aux extrémités des ces fissures lorsque l'on essaie de plier une baguette de verre. La structure ne peut pas supporter les forces exercées sur celle-ci, la fissure grandit et finalement la baguette se rompt. La surface du verre réagit avec l'acide fluorhydrique. Cela conduit à une réduction (fonte) des fissures de surface ou du moins, les extrémités de ces fissures sont émoussées. La résistance de la baguette de verre est ainsi augmentée de façon conséquente.

Les Composés Si-O – Résumé



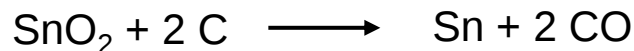
Le Germanium

- Dmitri Mendeleev a prédit son existence sur la base de «lacunes» dans son nouveau Tableau Périodique des Éléments.
- Le Ge peut être récupéré comme sous-produit du raffinage du cuivre et du zinc. Le germanium peut être séparé des autres métaux par distillation fractionnée du tétrachlorure de germanium (volatile). Cette technique permet d'obtenir du germanium d'extrêmement haute pureté.
- Si le germanium est dopé avec de l'arsenic, du gallium, ou d'autres éléments, il peut être utilisé comme transistor dans des applications électroniques très diverses. L'utilisation la plus commune de germanium est en tant que semi-conducteur.



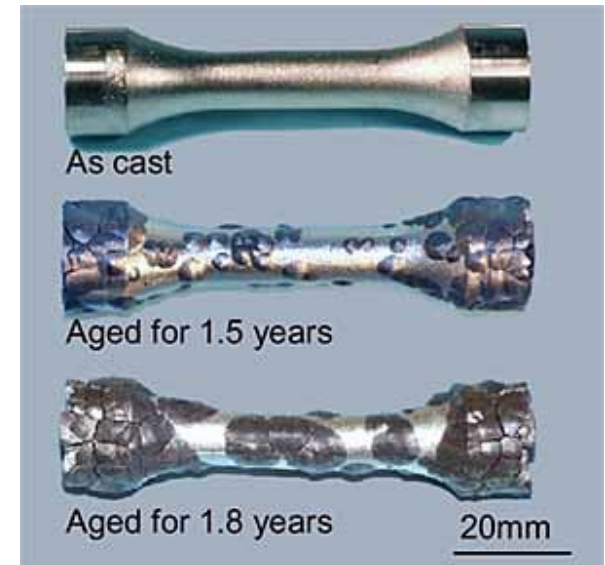
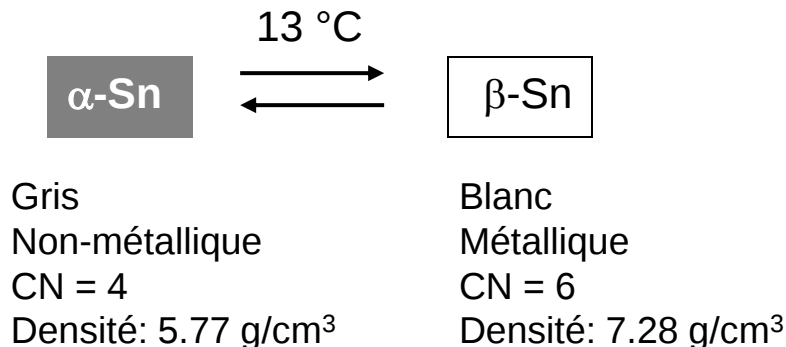
L'Étain

- Des indices archéologiques suggèrent que l'étain était déjà utilisé il y a 5500 ans. L'étain est obtenu principalement du minerai cassitérite (SnO_2) et il en est extrait par torréfaction dans un fourneau avec du charbon.
- Il existe deux formes allotropiques de l'étain à température ambiante: l'étain non-métallique gris et l'étain métallique blanc.
- L'étain résiste à la corrosion et est utilisé comme couche protectrice pour d'autres métaux. Une boîte en fer blanc (tin can) est en fait en acier. Une fine couche d'étain est appliquée à l'intérieur et à l'extérieur de la boîte pour prévenir la rouille.
- On obtient l'étain par réduction de l'oxyde d'étain avec du charbon:



La Peste de l'Étain

- L'étain blanc (forme allotropique de l'étain stable à température ambiante) est thermodynamiquement moins stable que l'étain gris en dessous de 13°C. Comme l'étain gris est moins dense que l'étain blanc, l'intégrité structurale de la pièce est compromise lorsque des 'boursouflures' se forment à la surface du métal. Celles-ci grandissent et le métal se transforme lentement en une poudre grise.
- La peste de l'étain n'est que rarement observée. Elle n'apparaît normalement que sur des pièces qui sont conservées à -20°C ou plus froid pendant plusieurs mois.



Aspect de Sn + 0.5 masse% Cu vieilli à 255 K.

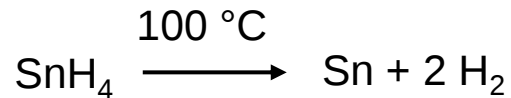
La Peste de l'Étain



http://www.youtube.com/watch?v=FUoVEmHuykM&feature=watch_response

Composés d'Étain(IV)

- Le stannane, SnH_4 , est un gaz toxique qui est stable à température ambiante. Il se décompose au dessus de 100 °C:



- Le tétrachlorure d'étain, SnCl_4 , est un liquide incolore et fumant qui est aisément hydrolysé:



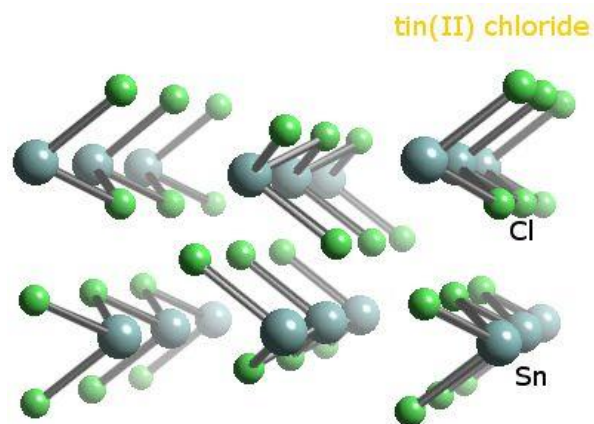
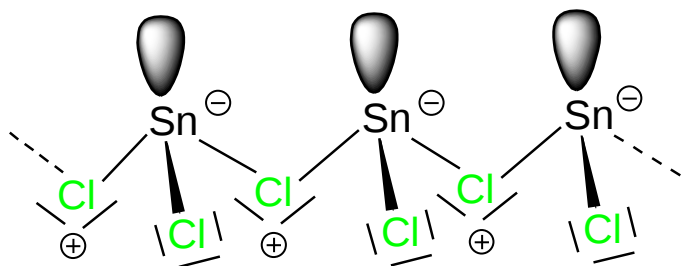
- Le dioxyde d'étain, SnO_2 , existe sous forme naturelle: c'est la cassitérite. Il est très stable d'un point de vue chimique et thermique. Utilisé dans l'industrie du verre.



La cassitérite, SnO_2 , est normalement de couleur brune ou noire. C'est la source la plus commune d'étain. Elle a une dureté de 6 à 7.

Composés d'Étain(II)

- Les composés d'étain(II) sont des agents réducteurs (**degré d'oxydation le plus courant: +4**). La paire d'électrons $5s^2$ non-liante est active stéréochimiquement.
- SnCl_2** peut réduire les sels d'or (Au), d'argent (Ag) et de mercure (Hg) en leurs métaux correspondants.



Le Plomb

- Le plomb est connu depuis les temps anciens. Il est parfois trouvé dans la nature à l'état métallique, mais en général il est obtenu des minerais (p. ex. Galène, PbS).
- Malgré le fait qu'il ne constitue qu'environ 0.0013% de la croûte terrestre, le plomb n'est pas considéré comme un élément rare parce qu'il aisément extrait et raffiné.
- Le plomb est un matériau mou et malléable et il résiste à la corrosion.
- Les Romains utilisaient le plomb pour faire des conduites d'eau, certaines de ces conduites sont encore utilisées de nos jours (malheureusement pour les Romains, le plomb est toxique par accumulation).
- La majeure partie du plomb utilisée de nos jours, l'est pour la production d'accumulateurs au plomb.

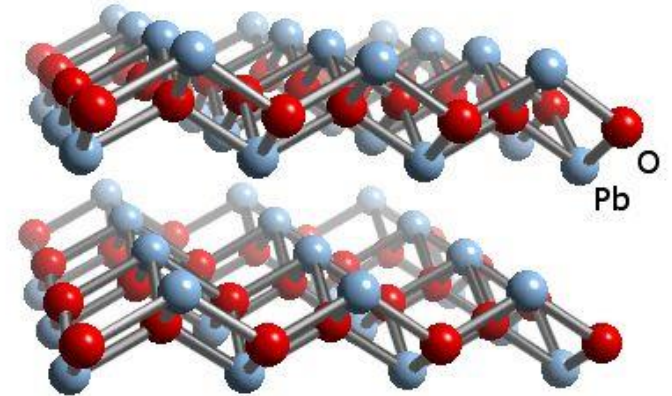


Galène, PbS , le principal minéral de plomb.

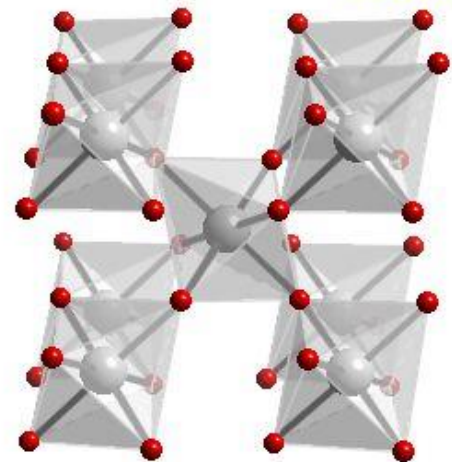
Oxydes de Plomb

- Le monoxyde de plomb (**PbO**) est un solide jaune. Celui-ci est utilisé pour faire certains types de verres, tels le cristal de plomb et le silex. Il est également utilisé en tant que pigment pour la peinture.
- Le dioxyde de plomb (**PbO₂**) est un matériau de couleur brune qui est utilisé dans les accumulateurs au plomb.
- Le tétraoxyde de tri-plomb (**Pb₃O₄**), aussi appelé plomb rouge, est utilisé pour faire une peinture de couleur rouge-brun qui prévient la rouille sur les structures en acier à l'extérieur.

lead(II) oxide

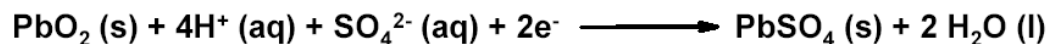
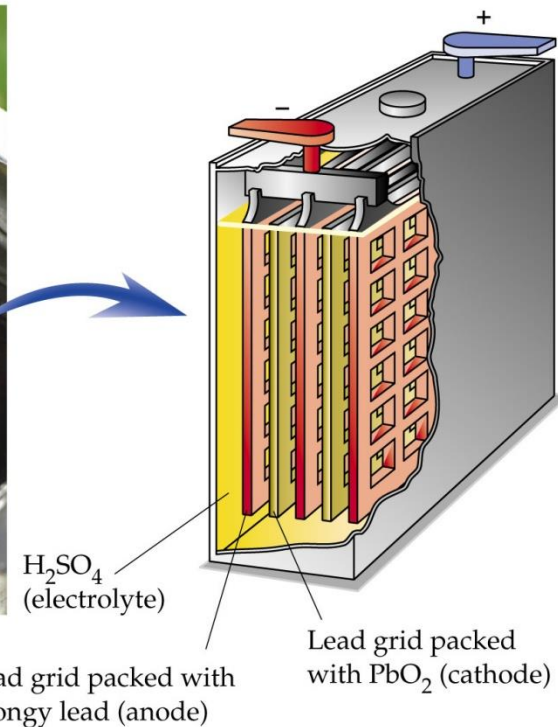


lead(IV) oxide



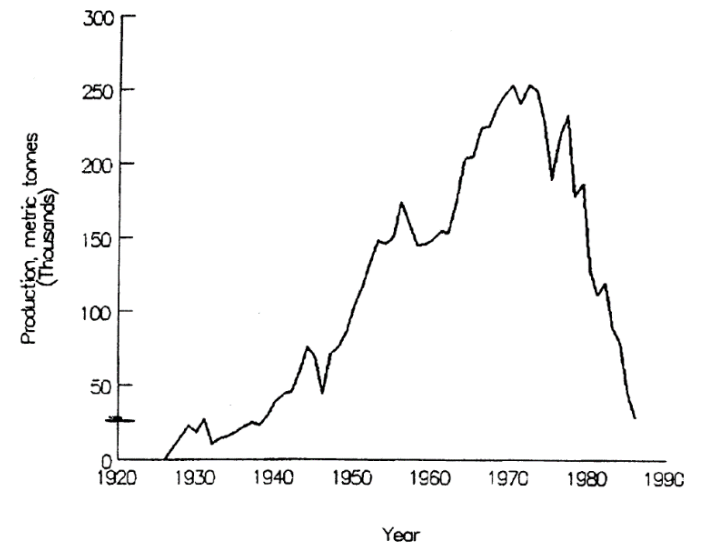
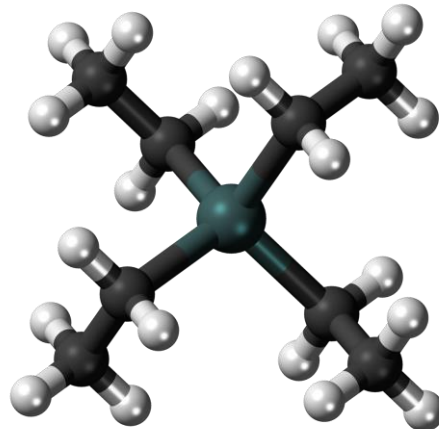
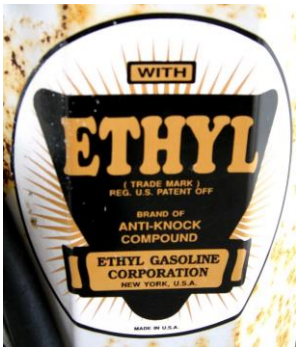
L'Accumulateur au Plomb

Un accumulateur au plomb (batterie de voiture) et une vue en coupe d'une cellule. Chaque électrode est constituée de nombreuses grilles avec une grande aire surfacique. Ainsi, l'accumulateur peut délivrer le fort courant nécessaire au démarrage du moteur d'une voiture. L'électrolyte est constitué d'acide sulfurique aqueux.



Tétraéthylplomb (PbEt_4)

Un agent antidétonant à «faible pourcentage».



Consommation de plomb dans
l'essence aux USA.