

## Chapitre 4. Propriétés électriques d'autres matériaux.

Dans ce chapitre, nous allons étudier les propriétés électriques d'autres matériaux comme les matériaux ioniques et les matériaux moléculaires.

### 4.1 Matériaux ioniques.

Les cristaux ioniques sont ceux dont les atomes sont devenus des anions ou des cations en partageant leurs électrons afin de former les liaisons ioniques. La cohésion du solide est alors une conséquence de la force Coulombienne entre les ions.

La conductivité à température ambiante de ces matériaux est inférieure à celle des métaux d'environ 20 ordres de grandeur. Ceci vient du fait que leur band gap est beaucoup plus élevé que celui des métaux.

Ce qui est particulier dans ce genre de matériaux est la manière dont le courant est conduit : on parle de conduction ionique. Ce type de conduction est produit par le saut d'ions de site en site par l'effet du champ électrique, de façon similaire à ce que l'on observe pour les électrolytes aqueuses.

La conductivité ionique peut être décrite comme :

$$\sigma_{ion} = ZN_{ion}e\mu_{ion}$$

Où  $N_{ion}$  est la densité d'ions présents dans le matériau et  $Z$  est la charge de l'ion

Afin que les ions puissent se déplacer dans le cristal, il faut d'abord qu'il y ait une lacune, puis ils doivent passer une barrière énergétique pour changer de position. Ceci veut dire que  $N_{ion}$  dépend de la concentration de lacunes du cristal. Ces dernières sont souvent appelés *défauts Schottky*. La théorie de la conduction ionique possède des éléments essentiels de la théorie de diffusion. Cette théorie montre qu'il y a un lien entre le coefficient de diffusion  $D$  et la mobilité d'un ion:

$$\mu_{ion} = \frac{DZe}{KT}$$

$$D = D_0 \exp - \frac{Q}{KT}$$

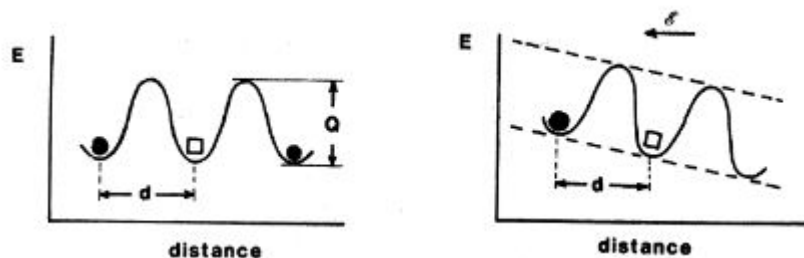
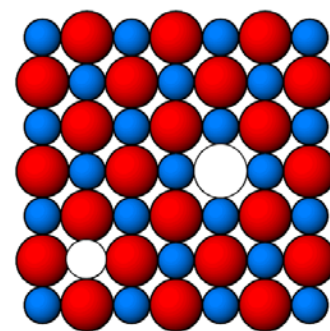


Figure 1 Energie d'activation en fonction de la distance interatomique



Schottky Defect  
(i.e. NaCl)

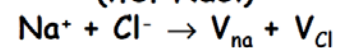


Figure 2 Défaut Schottky dans un cristal

Où  $Q$  est l'énergie d'activation. Et donc :

$$\sigma_{ion} = \frac{N_{ion} Z^2 e^2 D_o}{KT} \exp - \frac{Q}{KT} = \sigma_o \exp - \frac{Q}{KT}$$

On peut déduire  $Q$  en mesurant :

$$\ln \sigma_{ion} = \ln \sigma_o - \frac{Q}{K} \frac{1}{T}$$

Cette formule est illustrée sur l'exemple montré sur la figure 3, où l'on voit le déclin de la conductivité du chlorure de sodium, NaCl, en fonction de  $1/T$ .

Nous voyons qu'il y a deux régimes avec deux énergies d'activations différentes :

- À basse température, l'énergie thermique est suffisante pour permettre aux ions de bouger dans des lacunes
- À des températures élevées, l'énergie thermique est suffisante pour créer des nouvelles lacunes. L'énergie d'activation mesurée est la somme de celles responsables de la création des lacunes et du déplacement des ions.

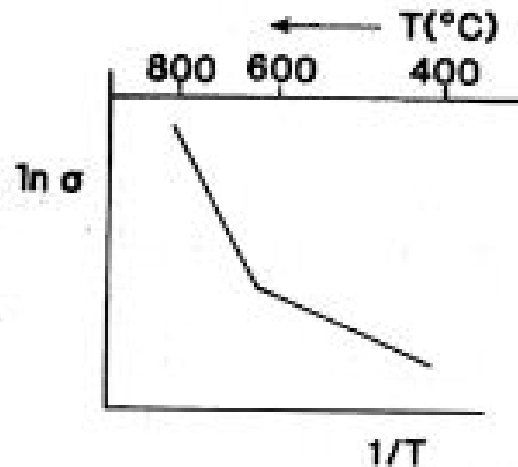


Figure 3 Evolution de la conductivité du NaCl en fonction de l'inverse de la température

#### NOTE SUR LA CREATION DE LACUNES.

1. Quand une lacune est créée dans un cristal ionique, il faut que la neutralité de charges soit maintenue. Ceci veut dire qu'un anion et un cation déplacés vont créer deux lacunes, par exemple. Ceci s'appelle un *défaut Schottky* (Fig. 2).
2. Il est aussi possible de créer une paire lacune-défaut interstitiel. Ceci s'appelle un *défaut Frenkel* (Fig. 5).
3. Un ion peut aussi être substitué par une impureté avec un degré différent d'oxydation (Fig. 4).

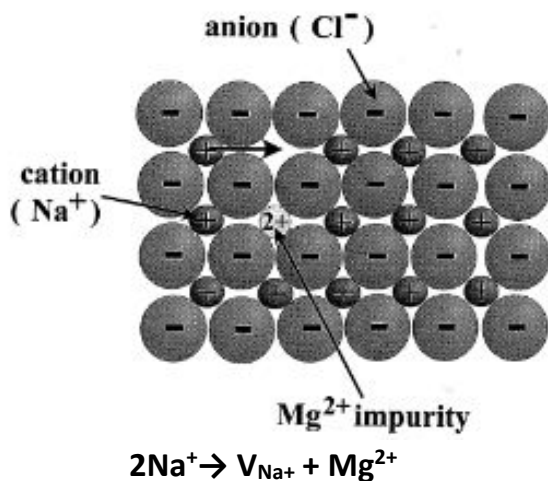


Figure 4 Création de lacunes dans un matériau ionique avec des impuretés

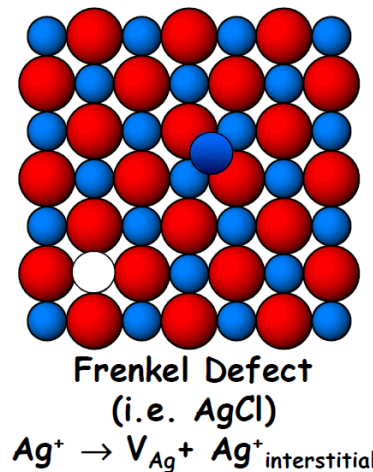


Figure 5 Défaut Frenkel dans un cristal

En principe, les cations et anions devraient pouvoir contribuer au courant. Néanmoins, il se trouve que cela dépend des matériaux. Par exemple, dans la majorité de halogène-alcalins, les porteurs de courant sont les ions métalliques les plus petits. Dans le cas des halogène de mercure, ce sont les ions halogènes.

Lorsque le matériau n'est pas un cristal unique, c'est-à-dire qu'il est polycristallin, les lacunes ont tendance à s'accumuler sur les **joints de grain**, ce qui augmente la conductivité du matériau.

#### 4.2 Oxydes conducteurs.

Les oxydes conducteurs trouvent des applications dans des dispositifs où il faut un recouvrement transparent qui peut conduire le courant. Les applications typiques sont dans les domaines des écrans plats et du photovoltaïque.

Le point intéressant des oxydes est que leur stœchiométrie peut changer complètement leurs propriétés.

##### TiO<sub>2</sub>

L'oxygène a 6 électrons de valence, dont 4 sont dans des orbitales p. Afin de remplir ces orbitales p, le titane, Ti, apporte 2 électrons de ses couches 3d et 4s. Comme le titane a 4 électrons de valence, il faut 2 oxygènes pour chaque atome de titane. Ceci fait que dans le dioxyde de titane, TiO<sub>2</sub>, tous les éléments sont dans la configuration de gaz noble. Si l'on essaie d'enlever un électron, cela demanderait beaucoup d'énergie.

Le dioxyde de titane est un isolant qui a un grand bandgap.

##### TiO

Dans ce cas, le titane apporte deux électrons à l'oxygène et les deux électrons qui restent sont libérés dans la bande de conduction. C'est pour cette raison que l'oxyde de titane est un très bon conducteur.

## ZnO

Le zinc a 2 électrons de valence, sur la couche 4s, qu'il partage avec l'oxygène. Dans la composition stœchiométrique de l'oxyde de zinc, ZnO, l'oxygène a ses orbitales p remplies et le zinc a ses orbitales 4s vides. Cet oxyde est un isolant avec un bandgap de 3.3eV.

Des défauts comme des atomes interstitiels et des lacunes, très souvent présents, peuvent emmener des électrons dans le matériau.

## SnO<sub>2</sub>

L'oxyde d'étain est un isolant. Lorsqu'on le dope avec de l'oxyde d'indium, In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, il devient conducteur. C'est l'oxyde indium-étain, ITO, qui est connu comme un oxyde conducteur transparent.

## 4.3 Polymères

La grande majorité des polymères et des matériaux moléculaires sont de pauvres conducteurs d'électricité à cause du fait qu'ils n'ont pas un grand nombre d'électrons libres pour participer à la conduction.

Les exceptions sont les polymères saturés et ceux similaires comme le poly acétylène, le poly aniline, le PPV et leurs dérivés. Ils sont utilisés pour des applications importantes comme les diodes électroluminescentes et le photovoltaïque.

Comme on l'a vu précédemment, dans des matériaux conjugués, les liaisons sont du type sp<sup>2</sup>. Les orbitales p qui ne participent pas à la liaison des atomes forment des orbitales  $\pi$ , et ainsi des bandes énergétiques, qui permettent la délocalisation des électrons (Fig. 6). Ceux-ci sont mobiles parce que cette bande n'est que partiellement remplie.

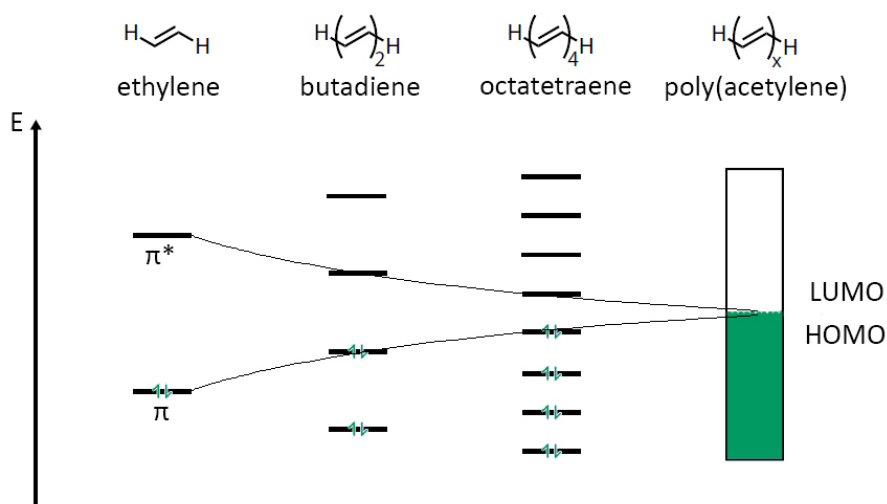


Figure 6 Augmentation de l'écartement des niveaux électronique dans une molécule conjuguée- $\pi$ . Les orbitales  $\pi$  peuvent interagir comme les électrons d'un solide, causant une séparation des niveaux orbitaux. Comme les niveaux électroniques, les orbitales moléculaires  $\pi$  peuvent former des bandes lorsqu'une "infinité" d'orbitales  $\pi$  interagissent, par exemple dans la chaîne polymérique du poly(acétylène).

La différence la plus importante entre les polymères conducteurs et les matériaux semiconducteurs inorganiques est la mobilité des électrons. Historiquement, la mobilité des électrons dans les polymères était très faible. Grâce à la découverte de nouveaux matériaux polymères et des nouvelles façons de les produire, la différence de mobilité est maintenant plus petite. La faible mobilité est liée au désordre structurel.

Comme on l'a vu précédemment, la structure électronique des polymères conjugués est similaire à celle des semiconducteurs inorganiques. Les HOMO et LUMO jouent le rôle de bande de valence et de conduction. Ceci veut dire que ces matériaux sont isolants mais qu'ils peuvent être dopés et donc que la conductivité peut être augmentée. Ceci permet par exemple de les utiliser dans des applications comme les transistors à effet de champ organiques et les cellules solaires.