

1) RAPPELS SUR LA STRUCTURE DE LA MATIERE

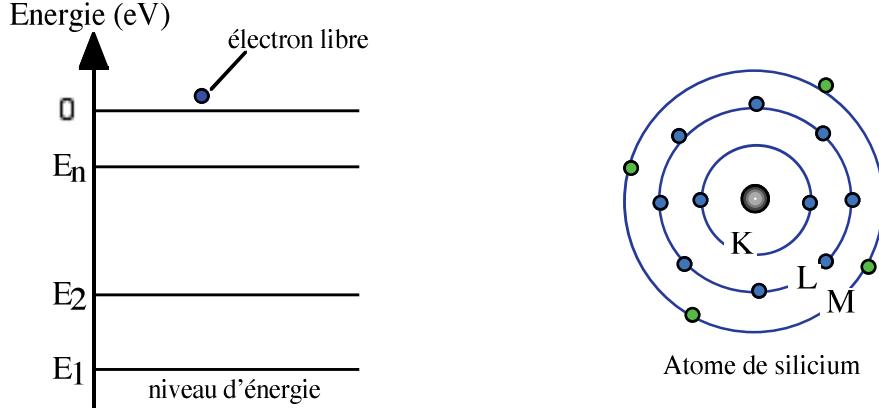
1.1 Structure de l'atome

L'atome est constitué d'un noyau autour duquel gravitent des électrons de charge électrique q négative ($-1.6 \cdot 10^{-19}$ Coulomb). Le noyau contient deux types de particules :

- Les neutrons qui ne sont pas chargés
- Les protons qui portent une charge électrique $+q$.

L'atome étant électriquement neutre, le nombre de protons est égal au nombre d'électrons.

Les électrons d'un atome gravitant autour du noyau sont assujettis à occuper des niveaux d'énergie discrets $E_1, E_2 \dots E_n$, définissant chacun une couche électronique. Plus le niveau est élevé, plus la couche qui lui correspond est éloignée du noyau. Si l'on choisit comme origine énergétique ($E = 0$ eV) celle d'un électron soustrait à l'influence du noyau (c'est-à-dire porté à une distance infinie), toutes les valeurs des niveaux d'énergies E_n sont négatives (1 eV représente $1.6 \cdot 10^{-19}$ Joule). Cela se traduit par le fait qu'il faut produire un travail pour éloigner un électron.



On distingue :

- Les électrons internes qui occupent les premières couches. Ils sont alors très fortement liés au noyau
- Les électrons de valence (ou périphériques) qui occupent la couche la plus externe. Ces électrons de valence sont peu liés au noyau.

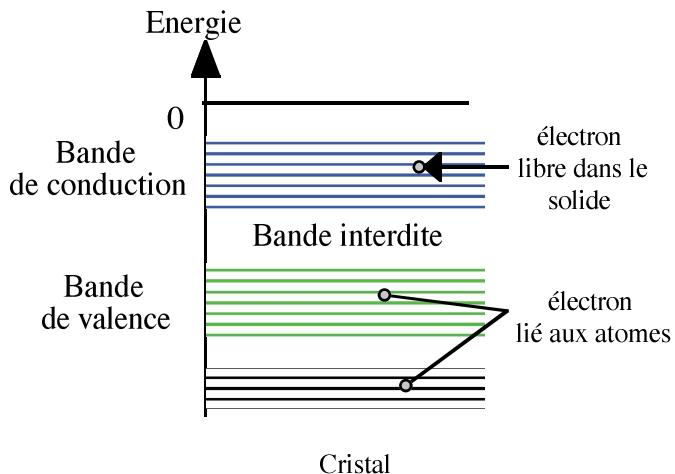
Considérons un atome de silicium qui possède 14 électrons ($Z = 14$). Ces électrons sont répartis sur trois couches électroniques :

- K (2 électrons)
- L (8 électrons)
- M (4 électrons)

Contrairement aux deux premières, la dernière couche (M) est incomplète, elle peut accueillir 4 électrons supplémentaires. En effet, Il faut savoir que tous les atomes tendent à avoir huit électrons sur leur couche périphérique.

1.2 Structure d'un cristal

Un cristal est constitué d'un ensemble d'atomes dont les noyaux sont répartis dans l'espace de façon régulière. La cohésion des atomes est assurée par la mise en commun des électrons de valence pour former des liaisons dites de covalence



Les états énergétiques possibles des électrons du cristal sont représentés par un diagramme analogue à celui de l'atome. Mais du fait de l'interaction des atomes entre eux, les niveaux d'énergie se transforment en bandes d'énergie séparées par des bandes interdites (où il n'y a pas d'états permis).

Comme dans le cas de l'atome, le nombre d'électrons susceptibles d'occuper une bande d'énergie est limité et les électrons du solide combinent en priorité les états d'énergie les plus faibles.

Un électron dont l'énergie est située dans une bande en dessous de la bande de valence est lié à un atome donné du solide. Par contre, un électron de la **bande de valence** est commun à plusieurs atomes. La bande située au-dessus de la **bande interdite** s'appelle la **bande de conduction**.

L'électron dont l'énergie se situe dans bande de conduction circule librement dans le solide. C'est un porteur de charge qui participe à l'écoulement du courant dans le solide lorsque ce dernier est soumis à une différence de potentiel (qui produit un champ électrique).

Chaque type de matériau présente une hauteur de bande interdite qui lui est propre, cette différence d'énergie, qui joue un rôle fondamental, permet de distinguer les matériaux isolants, semi-conducteurs et conducteurs.

2) SEMI-CONDUCTEUR PUR OU INTRINSEQUE

L'industrie fabrique les semi-conducteurs avec un **haut degré de pureté** (moins de 1 atome étranger pour 10^{11} atomes de semi-conducteur) : on parle alors de **semi-conducteur intrinsèque**. Par exemple, l'atome de silicium possède 4 électrons sur sa couche périphérique car il appartient à la 4^e colonne de la classification périodique des éléments indiquée ci-dessous.

II	III	IV	V
	Bore B ($Z=5$)	Carbone C ($Z=6$)	Azote N ($Z=7$)
	Aluminium Al ($Z=13$)	Silicium Si ($Z=14$)	Phosphore P ($Z=15$)
Zinc Zn ($Z=30$)	Gallium Ga ($Z=31$)	Germanium Ge ($Z=32$)	Arsenic As ($Z=33$)
Cadmium Ca ($Z=48$)	Indium In ($Z=49$)	Étain Sn ($Z=50$)	Antimoine Sb ($Z=51$)

SILICIUM

14 électrons

4 électrons de valence

$5 \cdot 10^{22}$ atomes cm^{-3}

densité : 2.33 g cm^{-3}

Lien Web : vue en 3D de la structure de semi-conducteurs :

<http://jas.eng.buffalo.edu/education/solid/unitCell/home.html>

2.1 Silicium non excité à $T = 0^\circ\text{K}$

Considérons un cristal de silicium pur, non excité, au zéro absolu (0°K) et dans l'obscurité. Afin de voir huit électrons sur sa couche externe, chaque atome de silicium met ses 4 électrons périphériques en commun avec les atomes voisins. On obtient ainsi, pour le cristal de silicium la représentation de la figure 1.

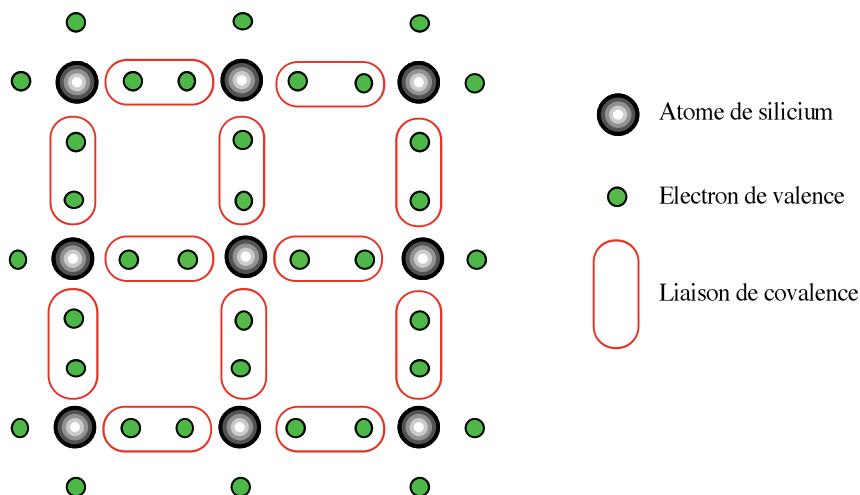


Figure 1 : Cristal de silicium à 0°K

La mise en commun des électrons périphériques, appelée liaison de covalence, assure la cohésion du cristal de silicium. Les électrons qui participent à ces liaisons sont fortement liés aux atomes de silicium. Il n'apparaît donc aucune charge mobile susceptible d'assurer la circulation d'un courant électrique. Le silicium est alors un isolant, en effet sa bande de valence est saturée (toutes les places sont occupées). Sa bande de conduction (qui offre cependant des places libres) est alors vide.

2.2) Ionisation thermique : génération de paires électrons trous

Lorsque la température augmente, l'agitation thermique désordonne la configuration figée précédente (0°K). En effet, les électrons qui possèdent une énergie positive supplémentaire, provoque la rupture de quelques liaisons de covalences.

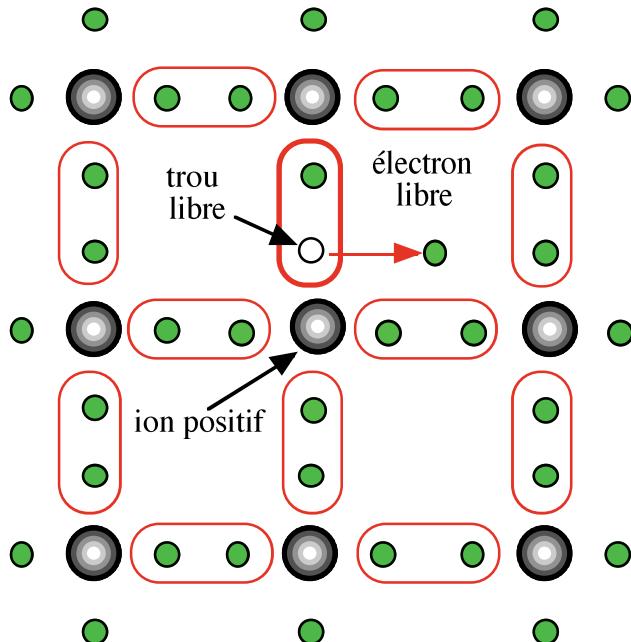


Figure 2 : Création d'une paire électron trou par rupture d'une liaison de covalence sous l'effet de la température

Supposons qu'un des électrons participant à une liaison de covalence acquière une énergie suffisante pour quitter l'atome auquel il était lié (figure 2). Il devient alors un porteur libre, capable de se déplacer dans le cristal, autorisant ainsi la circulation d'un courant électrique sous une différence de potentiel. **Le cristal devient alors un mauvais isolant d'où son appellation de semi-conducteur.**

Conséquences :

- La place vacante laissée par l'électron qui a quitté la bande de valence est devenue un trou.
- L'atome de silicium qui a perdu un électron n'est plus alors électriquement neutre : il est devenu un ion positif.

Remarque : ce phénomène d'ionisation thermique n'intéresse qu'un nombre très faible d'atomes de silicium ($3 \text{ sur } 10^{13}$ à la température de 300°K).

2.3) Hauteur de bande interdite et génération de paires électrons trous

Le paramètre essentiel qui caractérise le semi-conducteur est la quantité d'énergie minimale nécessaire pour briser une liaison de covalence, ce qui revient dans le modèle des « bandes d'énergie » à faire « grimper » un électron de l'un des niveaux de la bande de valence sur l'un des niveaux de la bande de conduction (figure 3 situation 1).

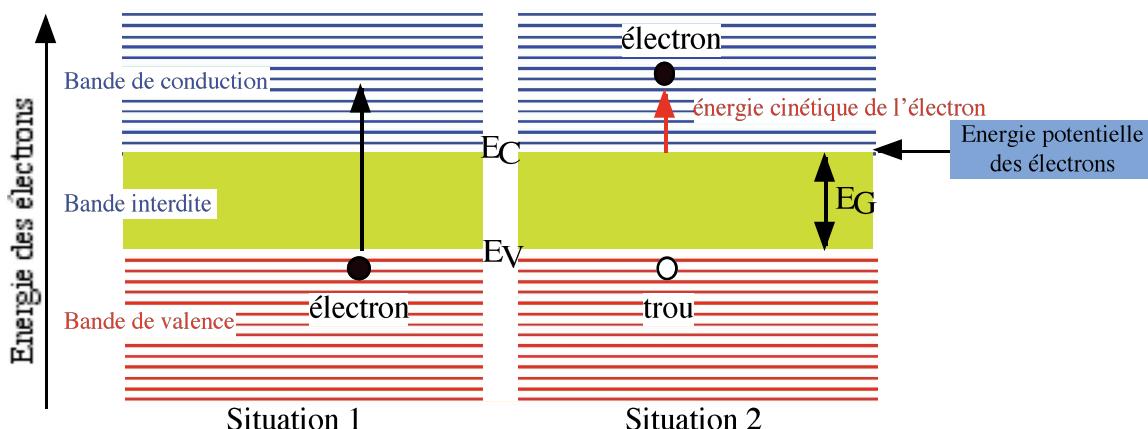


Figure 3 : Génération d'une paire électron trou.

Ainsi l'énergie minimale requise pour générer une paire électron-trou correspond à la **hauteur de bande interdite E_G** dont la valeur est indiquée dans le tableau suivant pour divers matériaux :

Semi-conducteur	E_G (eV) 300 °K	E_G (eV) 0°K
C diamant	5,47	5,51
G _e	0,66	0,75
S _i	1,12	1,16

A une température différente du zéro absolu, un certain nombre d'électrons de valence acquiert assez d'énergie thermique pour rompre leurs liaisons et devenir des électrons libres. Ce gain d'énergie, qui doit être au moins égal à E_G , fait accéder les électrons à des places libres de la bande de conduction.

Corrélativement, ils laissent derrière eux des places disponibles vides (trous) dans la bande de valence (figure 3 situation 2).

La hauteur considérable de bande interdite du diamant (5.47 eV) en fait un parfait isolant. En effet même aux températures élevées, il est impossible de faire passer des électrons de la bande de valence à la bande de conduction. L'oxyde de silicium SiO_2 matériau important pour la fabrication des circuits intégrés, avec une bande interdite de 9 eV, est lui aussi un isolant.

Remarque : les conducteurs métalliques ont une structure cristalline et à ce titre on leur associe un schéma de bandes. Celui-ci présente cependant une configuration particulière telle qu'à toutes les températures, il existe des électrons libres disponibles (environ 10^{23} cm^{-3}). En effet, soit la bande de conduction dispose toujours de places libres, soit il existe un chevauchement entre bandes de valence et de conduction supprimant alors la bande interdite.

2.4) Phénomène de recombinaisons des électrons libres

L'ionisation thermique devrait conduire à l'ionisation de tous les atomes de silicium à savoir : $5 \cdot 10^{22}$ atomes par cm^3 . En fait, elle est compensée par un autre phénomène : les recombinaisons d'électrons libres.

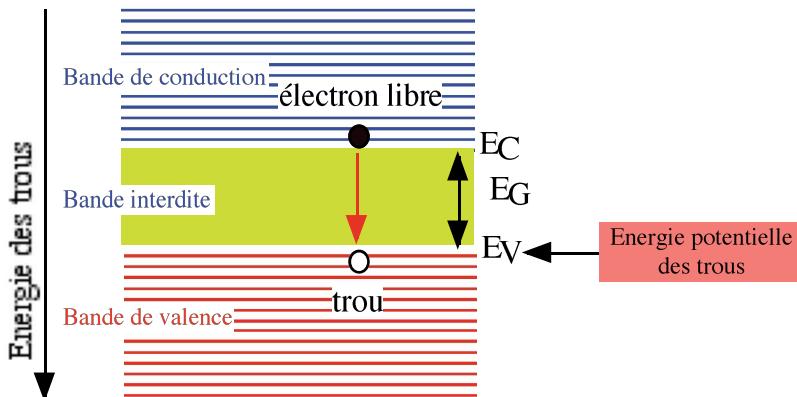


Figure 4 : Recombinaison d'une paire électron trou.

En effet, un électron libre, arrivant, lors de son déplacement dans le cristal, à proximité d'un ion positif peut être "capturé" par ce dernier afin de satisfaire sa liaison de covalence (trou libre). La liaison de covalence est alors rétablie. Dans le modèle des bandes (figure 4) un électron de la bande de conduction libère sa place et vient occuper une place libre dans la bande de valence, neutralisant alors un trou.

Lorsque l'électron descend de la bande de conduction vers la bande de valence, le semi-conducteur restitue l'énergie sous forme de chaleur ou émet de la lumière (photon). Ce dernier effet est utilisé dans les diodes électroluminescentes (L.E.D.) ou les lasers semi-conducteurs. Le photon émis a une énergie égale à E_G selon :

$$\lambda \cdot E_G = h c$$

- λ longueur d'onde
- h constante de Planck
- c vitesse de la lumière

soit : $\lambda(\mu\text{m}) \cdot E_G (\text{eV}) = 1.24$.

En sens inverse, un photon qui possède une énergie supérieure ou égale à E_G a le pouvoir de générer une paire électron trou.

2.5) Concentration intrinsèque n_i des électrons et des trous dans le silicium pur

A température constante, un équilibre s'établit entre les phénomènes d'ionisation thermique et de recombinaison, les électrons libres et les ions de silicium apparaissant en quantités égales.

Les concentrations par unité de volume (cm^3), n en électrons libres dans la bande de conduction et p en trous libres dans la bande de valence sont égales à n_i : la concentration intrinsèque. La mécanique statistique montre que la population des porteurs libres ($n \text{ électrons.cm}^{-3}$) dans la bande de conduction et ($p \text{ trous.cm}^{-3}$) dans la bande de valence s'exprime selon :

$$n = N_c \exp\left(-\frac{\Delta E_n}{kT}\right) \quad p = N_v \exp\left(-\frac{\Delta E_p}{kT}\right)$$

- Où N_c et N_v sont respectivement la densité effective d'états des électrons dans la bande de conduction ($2.82 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ à 300°K pour S_i) et la densité effective d'états des trous dans la bande de valence ($1.83 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ à 300°K pour S_i). Ces deux coefficients évoluent avec la température selon une loi en $T^{3/2}$.
- ΔE_c et ΔE_n représentent deux différences d'énergies liées à un niveau de Fermi E_F qui indique les écarts de population entre les électrons et les trous.
- k : constante de Boltzmann $8,6 \cdot 10^{-5} \text{ eV K}^{-1}$
- T : température absolue en $^\circ\text{K}$

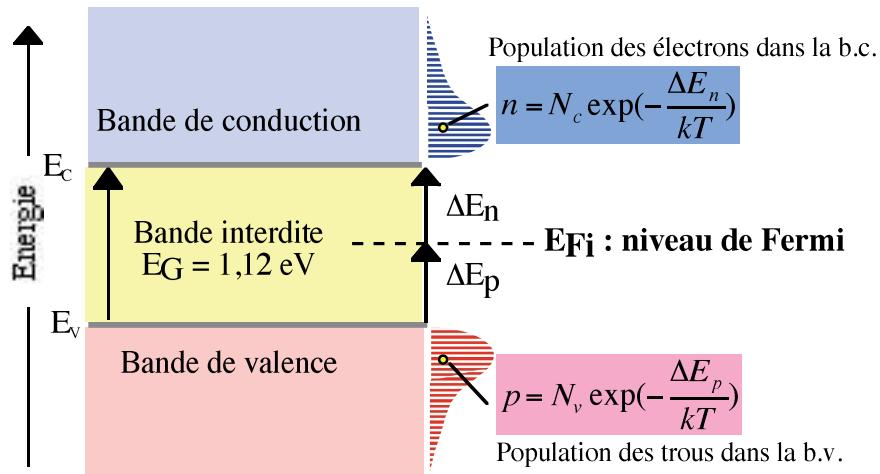


Figure 5 : Populations des électrons et des trous du silicium intrinsèque
position du niveau de Fermi E_{Fi}

Pour le silicium intrinsèque à 300 K , où les populations p et n sont égales à n_i , on montre que le niveau de Fermi E_{Fi} est pratiquement situé au milieu de la bande interdite. En effet : la différence $\Delta E_n - \Delta E_p$ (11.2 meV) est négligeable devant la hauteur de bande interdite $\Delta E_p + \Delta E_n$ égale à 1.12 eV .

La concentration intrinsèque n_i en électrons libres et en trous libres dépend de la hauteur de bande interdite E_G et de la température T (figure ci-après ou A1 de l'annexe) selon la relation :

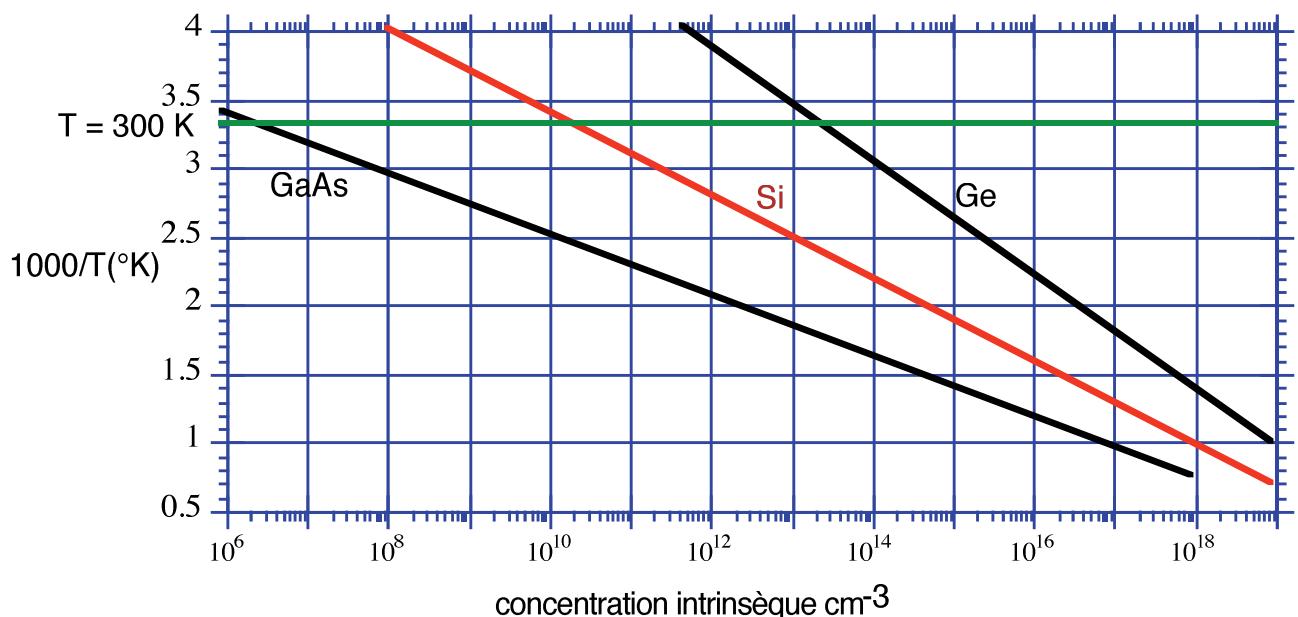
$$n = p = n_i = AT^{3/2} \exp\left(-\frac{E_G}{2kT}\right)$$

- A est une constante du matériau

Pour le silicium à $T = 300^\circ\text{K}$ on obtient :

$$n_i(300^\circ\text{K}) = 1,45 \cdot 10^{10} \text{ cm}^{-3}$$

Le silicium intrinsèque a des applications pratiques limitées : photos résistance, thermistance. Cependant, il est possible en introduisant certaines impuretés, par la technique du dopage en quantité contrôlée, de privilégier un type de conduction : par électrons libres ou trous libres.



La concentration intrinsèque n_i (cm^{-3}) en fonction de $1000/T (\text{K}^{-1})$ pour trois matériaux semi-conducteurs purs : arséniure de gallium, silicium et germanium

Documentation : Carrier concentration in Si (or in any Semiconductor) versus the Fermi Energy Level and the Density of States.

<http://jas.eng.buffalo.edu/education/semicon/fermi/levelAndDOS/index.html>

3) SILICIUM DOPE UNIQUEMENT N

On obtient un semi-conducteur de type N en dopant le cristal de silicium avec des atomes possédant **5 électrons sur leur couche de valence**. On utilise ainsi le phosphore (ou l'arsenic) appartenant à la 5^e colonne la classification périodique des éléments.

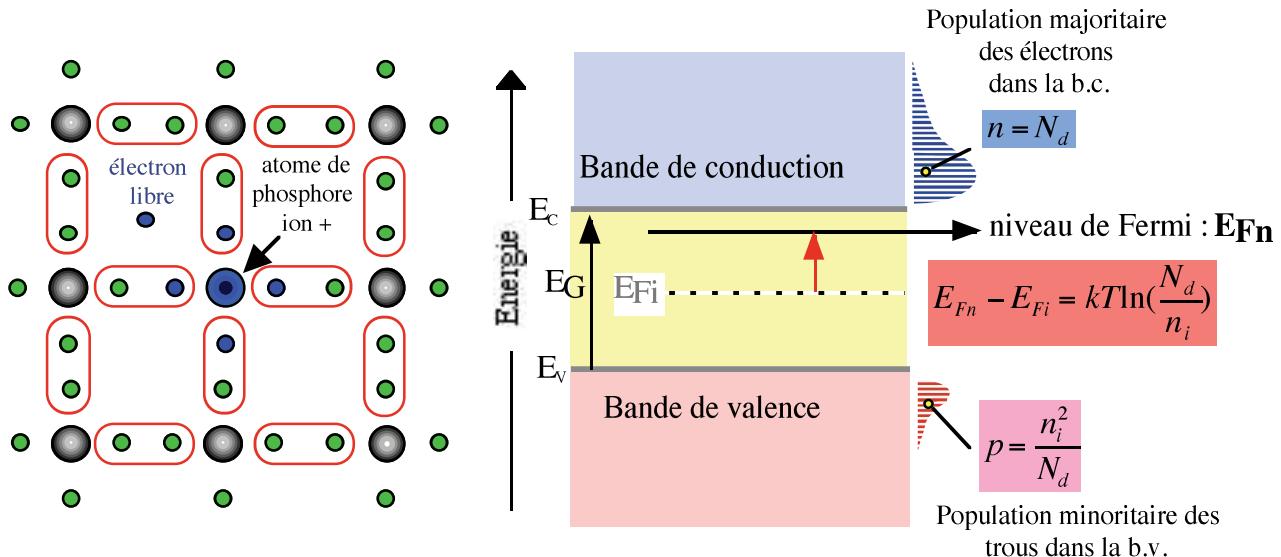


Figure 6 : Libération d'un électron par l'atome de phosphore et schéma des bandes

Quatre de ces cinq électrons de valence du phosphore sont mis en commun avec les atomes de silicium voisins pour réaliser des liaisons de covalences (figure 6 gauche). Le 5^e électron, inutilisé, est très faiblement lié à l'atome pentavalent. Une très faible énergie suffit pour le libérer et il se retrouve "libre" dans la bande de conduction. **L'atome de phosphore qui a fourni un électron libre est appelé atome donneur.** Il a perdu sa neutralité pour devenir un ion positif fixe.

A la température ordinaire, la quasi-totalité des atomes donneurs sont ionisés. Si N_d est la concentration des atomes donneurs, ceux-ci vont libérer une population n d'électrons libres, telle que : $n = N_d$.

Que devient alors la population de trous ? En fait, Les concentrations en électrons libres (n) et en trous libres (p) sont liées par la loi d'action de masse :

$$pn = n_i^2$$

Par exemple : Avec $N_d = n = 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ alors : $p = 225 \text{ cm}^{-3}$ à $T = 300 \text{ °K}$.

Les électrons sont les porteurs majoritaires et les trous les porteurs minoritaires.

Dans la modélisation du schéma des bandes d'énergie (figure 6 à droite), la population des électrons libres de la bande de conduction est beaucoup plus importante que celle des trous libres dans la bande de valence. En conséquence, le niveau indicateur de Fermi E_{Fn} se déplace du milieu de la bande interdite (E_{Fi}) vers la bande de conduction de telle manière que :

$$E_{Fn} - E_{Fi} = kT \ln\left(\frac{N_d}{n_i}\right)$$

4) SILICIUM DOPE UNIQUEMENT P

On obtient un semi-conducteur dopé P en injectant dans le silicium des atomes de la 3^e colonne comme le bore (ou l'indium) qui possède trois électrons périphériques.

Il manque un électron à l'atome trivalent de bore pour réaliser les liaisons covalentes avec les quatre atomes de silicium qui l'entourent (figure 7 de gauche). En fait, les électrons participant aux liaisons sont indiscernables les uns des autres. Tout se passe alors comme si un des atomes de silicium voisins avait cédé un électron à l'atome trivalent de bore, créant ainsi un trou dans le cristal de silicium.

L'atome de bore qui capte un électron d'un atome de silicium voisin est appelé atome accepteur, il a perdu sa neutralité pour devenir un ion négatif fixe.

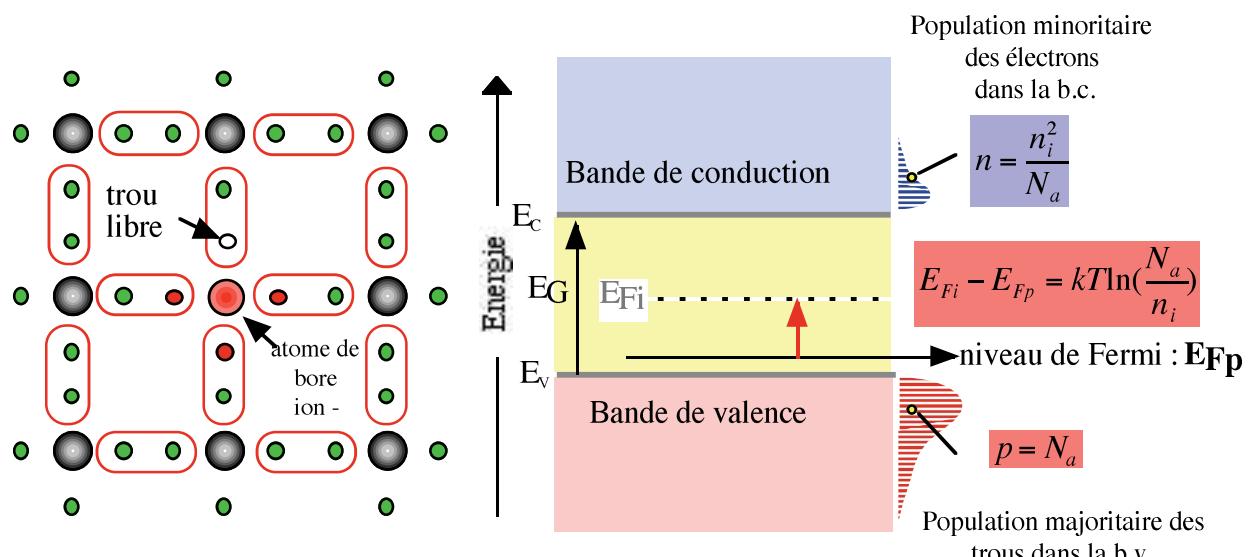


Figure 7 : Silicium dopé au bore, libération d'un trou et schéma des bandes

A la température ordinaire, la quasi-totalité des atomes accepteurs sont ionisés. Si N_a est la concentration par cm^{-3} des atomes accepteurs, ceux-ci vont libérer une population p de trous libres égale à la concentration N_a .

La population correspondante des électrons libres (n) est gérée à nouveau par la loi d'action de masse : $pn = n_i^2$.

Exemple : $N_a = p = 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ on obtient $n = 2.10^4 \text{ cm}^{-3}$ à $T = 300\text{K}$. Les trous sont les porteurs majoritaires et les électrons les porteurs minoritaires.

Dans la modélisation du schéma des bandes d'énergie (figure 7), la population des électrons libres de la bande de conduction est beaucoup plus faible que celle des trous libres dans bande de valence. Le niveau indicateur de Fermi E_{Fp} se déplace du niveau intrinsèque E_{Fi} vers la bande de valence de telle manière que :

$$E_{Fi} - E_{Fp} = kT \ln\left(\frac{N_a}{n_i}\right)$$

Lien Web : <http://jas.eng.buffalo.edu/education/semicon/fermi/levelAndDOS/index.html>

5) CAS GENERAL : DOPAGES SUCCESSIFS DU SILICIUM

Le silicium lors de la fabrication de composants électroniques subi des dopages successifs. Par exemple, un premier dopage au bore a été suivi par un deuxième dopage au phosphore. Après ces deux opérations, la population en électrons libres (n) et en trous libres (p) est encore donnée par la loi d'action de masse : $pn = n_i^2$. Cependant on doit aussi tenir compte de la neutralité électrique du cristal à savoir : charges + (trous libres et ions +) = charges - (électrons libres et ions -), qui conduit à satisfaire une deuxième relation :

$$q(p + N_d) = q(n + N_a)$$

Dans ces conditions, on obtient les expressions des concentrations en porteurs libres :

$$\begin{aligned}n &= \frac{(N_d - N_a) + \sqrt{(N_d - N_a)^2 + 4n_i^2}}{2} \\p &= \frac{-(N_d - N_a) + \sqrt{(N_d - N_a)^2 + 4n_i^2}}{2}\end{aligned}$$

Conséquences :

- $N_a > N_d$ le matériau est de type P
- $N_d > N_a$ le matériau est de type N
- $N_a = N_d$ le matériau est de type intrinsèque par compensation

La situation la plus courante est celle où l'une des concentrations domine très largement l'autre :

- $N_a \gg N_d$ le matériau est de type P affirmé
- $N_d \gg N_a$ le matériau est de type N affirmé