

SEMI-CONDUCTEUR À L'ÉQUILIBRE THERMODYNAMIQUE

Semi-conducteur à l'équilibre thermodynamique

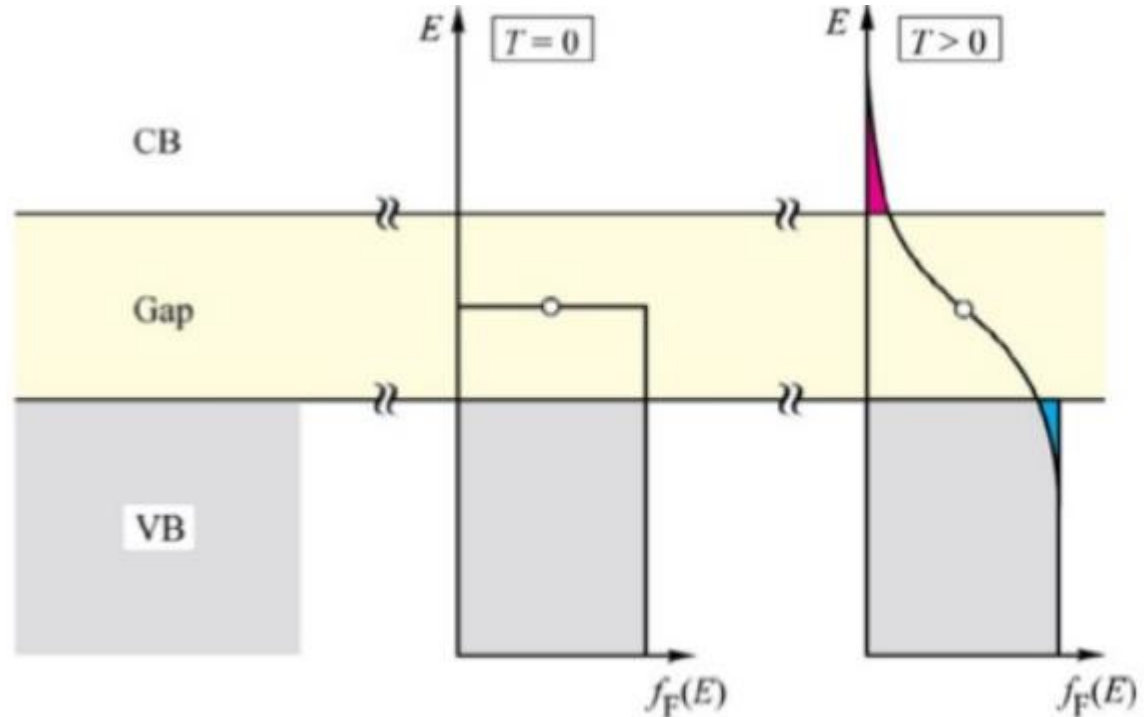
- C'est quoi l'équilibre?
 - Pas de forces extérieures:
 - Pas de tension appliquée
 - Pas de champ magnétique
 - Pas de gradient de température

Questions:

- Combien d'électrons existe-t-il dans la bande de conduction?
- Combien de trous existe-t-il dans la bande de valence?

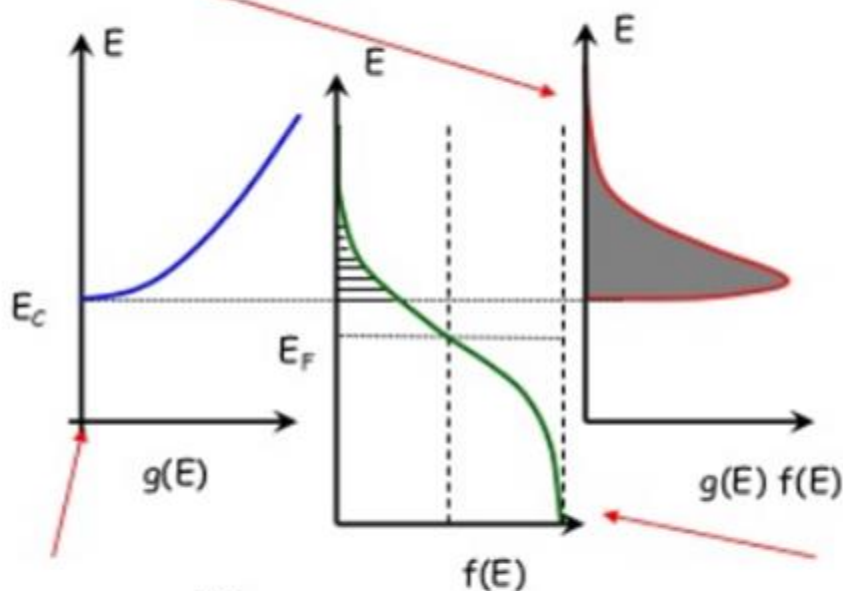
Répartition des porteurs dans un semi-conducteur

- Distribution des électrons dans la bande de conduction (BC) et dans la bande de valence (BV) et distribution de Fermi dans un semi-conducteur intrinsèque à $T=0$ et $T>0$



Question: Combien d'électrons
dans la bande de conduction?

$$n = \int_{E_C}^E g_C(E) f(E) dE$$

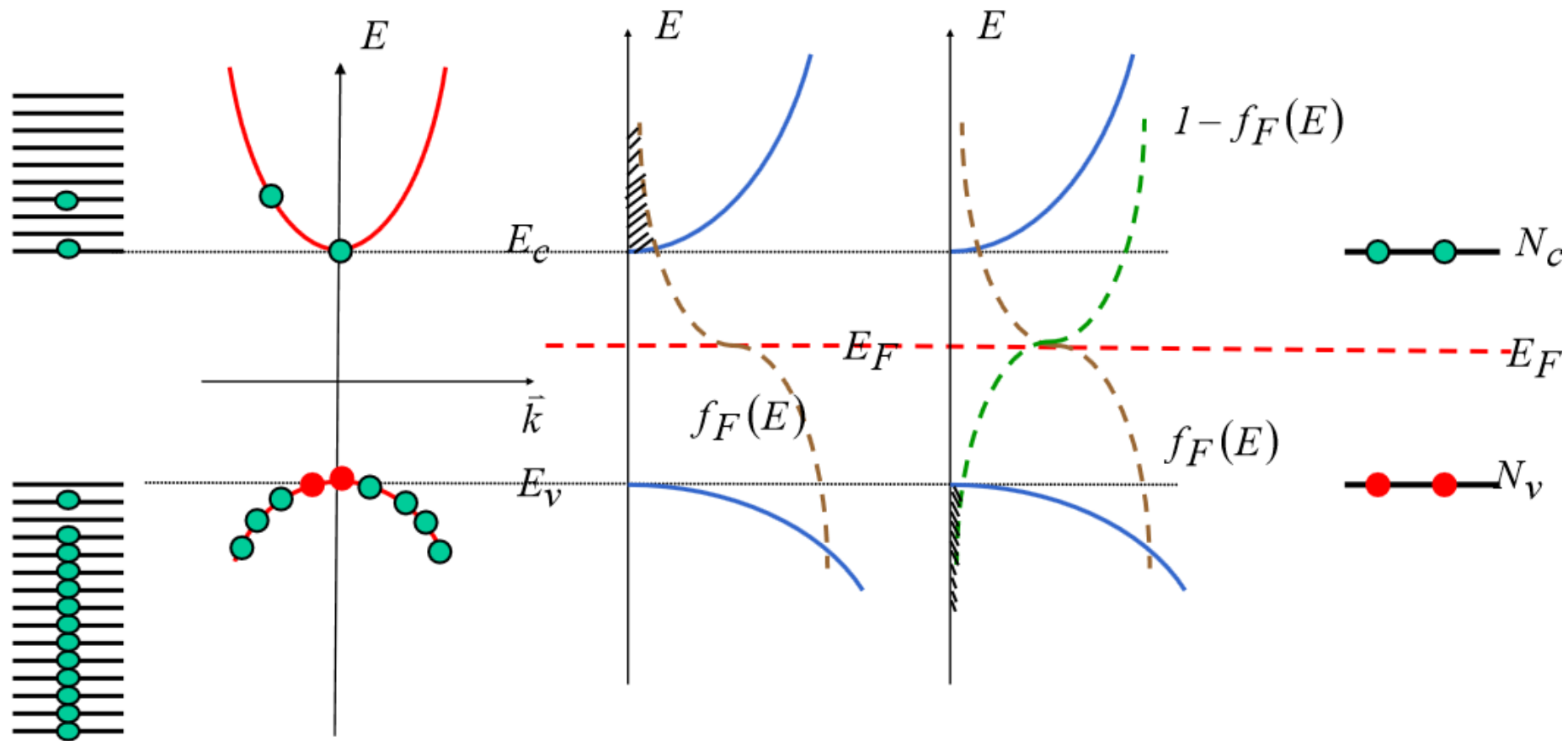


$$f(E) = \frac{1}{e^{(E-E_F)/kT} + 1}$$

Probabilité d'occupation des électrons

$$g_C(E) = \frac{1}{4\pi^2} \cdot \left(\frac{2m_C^*}{\hbar^2} \right)^{3/2} (E - E_C)^{1/2}$$

Or cette expression n'est valable qu'au voisinage des extremums (E_C).



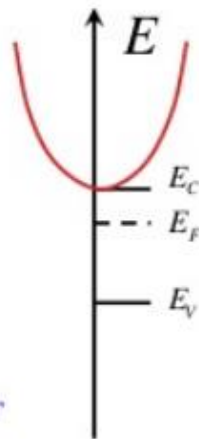
$$n = \int_{E_C}^E g_C(E) f(E) dE$$

$$n = \int_{E_C}^E \frac{1}{4\pi^2} \cdot \left(\frac{2m_C^*}{\hbar^2} \right)^{3/2} \frac{(E - E_C)^{1/2}}{e^{(E - E_F)/kT} + 1} dE$$

Dans le cas d'un semiconducteur non dégénéré

Le niveau de Fermi se trouve dans la bande interdite

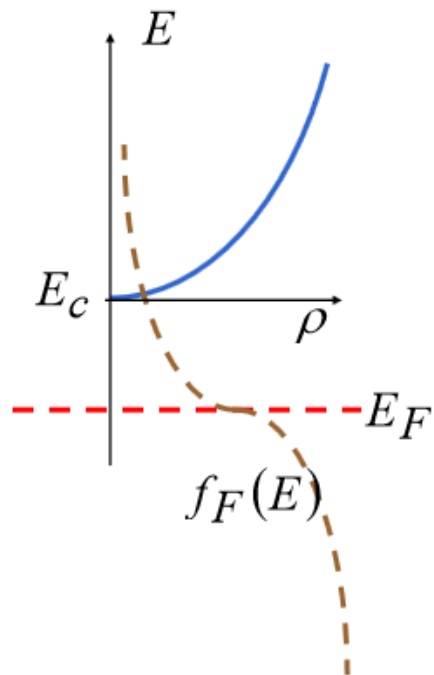
$$E_C - E_F \gg kT \quad \text{et} \quad E_F - E_V \gg kT$$



$$\Rightarrow E - E_F = E - E_C + \underbrace{E_C - E_F}_{\gg kT} \gg kT$$

$$e^{(E - E_F)/kT} \gg 1 \quad \Rightarrow f(E) = \frac{1}{e^{(E - E_F)/kT} + 1} \approx e^{-(E - E_F)/kT}$$

C'est l'approximation de Boltzmann



$$n = \int f_F(E) \rho(E) dE$$



Nombre d'états accessibles

Probabilité d'occupation

$$f_F(E) = \frac{1}{1 + e^{\frac{E-E_F}{kT}}} \approx e^{-\frac{E-E_F}{kT}} \quad \text{si} \quad \boxed{E_c - E_F \gg kT}$$

semiconducteur non dégénéré

$$\Rightarrow n = \int_{E_c}^{\infty} \frac{1}{2\pi^2} \left(\frac{2m_c}{\hbar^2} \right)^{3/2} (E - E_c)^{1/2} e^{-\frac{E-E_F}{kT}} dE$$

$$\Rightarrow n = \frac{1}{2\pi^2} \left(\frac{2m_c}{\hbar^2} \right)^{3/2} \int_0^\infty (E - E_c)^{1/2} e^{-\frac{(E - E_c) + (E_c - E_F)}{kT}} dE$$

$$\Rightarrow n = \frac{1}{2\pi^2} \left(\frac{2m_c}{\hbar^2} \right)^{3/2} (kT)^{3/2} \underbrace{e^{-\frac{E_c - E_F}{kT}} \int_0^\infty u^{1/2} e^{-u} du}_{\sqrt{\pi}/2}$$

$$n = N_c e^{-\frac{E_c - E_F}{kT}}$$

$$N_c = \frac{1}{4} \left(\frac{2m_c}{\pi \hbar^2} \right)^{3/2} (kT)^{3/2}$$

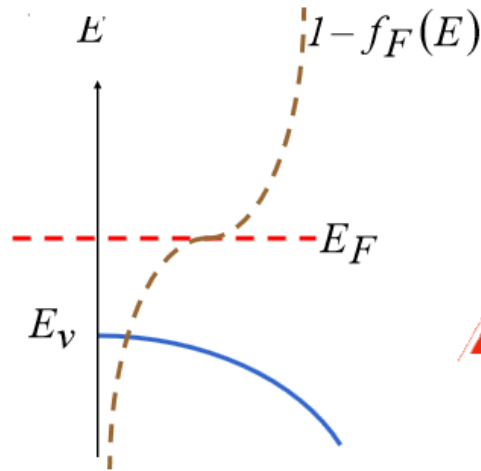
Tout se passe comme si:



N_c : densité effective d'états dans la bande de conduction

Question: Combien de trous dans
la bande de valence?

Dans la bande de valence...



$$p = \int_{-\infty}^{E_v} (1 - f_F(E)) \rho_v(E) dE$$

Nombre d'états accessibles

*probabilité de non occupation
par un électron \rightarrow occupation
par un trou*

$$1 - f_F(E) = 1 - \frac{1}{1 + e^{\frac{E - E_F}{kT}}} = \frac{1}{1 + e^{-\frac{E - E_F}{kT}}} \approx e^{\frac{E - E_F}{kT}}$$

semiconducteur non dégénéré

$$p = \int_{-\infty}^{E_v} \frac{1}{2\pi^2} \left(\frac{2m_c}{\hbar^2} \right)^{3/2} (E_v - E)^{1/2} e^{\frac{E - E_F}{kT}} dE$$

**N_v : densité effective d'états
dans la bande de valence**

$$p = N_v e^{\frac{E_v - E_F}{kT}}$$

$$N_v = \frac{1}{4} \left(\frac{2m_v}{\pi \hbar^2} \right)^{3/2} (kT)^{3/2}$$

Résumé

□ Dans ces conditions (Boltzmann), la densité de porteurs libres s'écrit:

▣ Dans la bande de conduction (électrons):

$$n = N_C \exp\left(-\frac{E_C - E_F}{kT}\right)$$

avec

$$N_C = 2 \left(\frac{2m_C^* kT}{h^2} \right)^{3/2}$$

▣ Dans la bande de valence (trous):

$$p = N_v \exp\left(-\frac{E_F - E_v}{kT}\right)$$

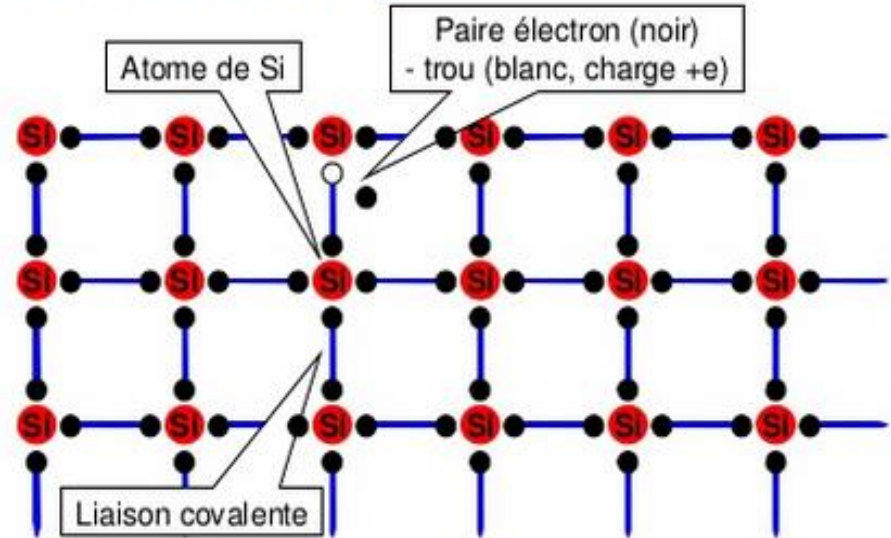
avec

$$N_v = 2 \left(\frac{2m_v^* kT}{h^2} \right)^{3/2}$$

Semi-conducteur intrinsèque

- Un semi-conducteur intrinsèque est un SC pur qui ne possède aucun atome étranger.

- En se libérant, l'électron laisse une place vide sur la couche périphérique de son atome : le trou.

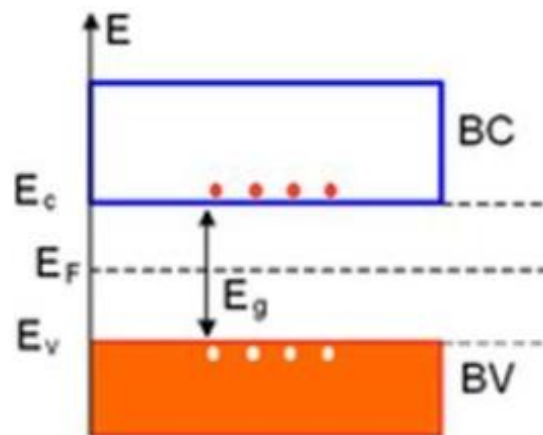


Concentration des atomes de Si : environ 10^{23} atomes/cm³.

- A 0 K : bande de valence pleine et bande de conduction vide
 \Rightarrow **les semi-conducteurs intrinsèques sont des isolants à 0K**
- Si T augmente : des e^- passent de BV à BC
- Chaque électron de la BC vient de la BV en laissant un trou

$$n = p = n_i$$

Densité d' e^- = densité de trous = densité de porteurs intrinsèque



- Dans un semi-conducteur intrinsèque, la densité de trous est égale à la densité d'électrons:

$$n = p = n_i$$

$$n = n_i \equiv N_c e^{(E_F - E_c)/kT} = N_c e^{(E_i - E_c)/kT} \quad \text{avec} \quad N_c = \frac{1}{2\pi^{3/2}} \left(\frac{2m_e^* kT}{\hbar^2} \right)^{3/2}$$

$$p = n_i \equiv N_v e^{(E_v - E_F)/kT} = N_v e^{(E_v - E_i)/kT} \quad \text{avec} \quad N_v = \frac{1}{2\pi^{3/2}} \left(\frac{2m_v^* kT}{\hbar^2} \right)^{3/2}$$

Loi d'action de masse

$$n \cdot p = n_i^2 = N_c N_v e^{-E_g/kT} = cte$$

□ Exercice:

Calculer n_i pour le Si à 300K: $n_i = 2 \left(\frac{2\pi kT}{h^2} \right)^{3/2} (m_n^* m_p^*)^{3/4} e^{-E_g/2kT}$

$$n_i = 2 \left(\frac{2\pi \times 1.38 \times 10^{-23} \text{ J/K} \times 300 \text{ K}}{(6.63 \times 10^{-34} \text{ J-s})^2} \right)^{3/2} (1.1 \times 0.56 \times 9.11 \times 10^{-31} \text{ kg}^2)^{3/4} e^{-\frac{1.11}{2 \times 0.0259}}$$

$$n_i = 2 (5.91771 \times 10^{46} / \text{J-s}^2)^{3/2} (5.112 \times 10^{-61} \text{ kg}^2)^{3/4} e^{-21.236}$$

$$n_i = 2 \times 1.4396 \times 10^{70} \frac{1}{\text{kg}^{3/2} \text{ m}^3} \times 6.04593 \times 10^{-46} \text{ kg}^{3/2} \times 5.99143 \times 10^{-10}$$

$$n_i = 1.043 \times 10^{16} \text{ m}^{-3}$$

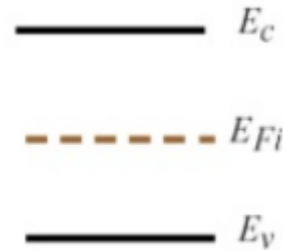
$$n_i = 1.043 \times 10^{10} \text{ cm}^{-3}$$

- En faisant $n=p$, on obtient le niveau de Fermi intrinsèque:

$$E_i = E_{Fi} = \frac{E_C + E_V}{2} - \frac{kT}{2} \ln\left(\frac{N_C}{N_V}\right)$$

- Compte-tenu du fait que d'une part N_C et N_V sont de même ordre de grandeur et d'autre part KT est petit devant les énergies des bandes on peut simplifier cette dernière équation est considérer que:

$$E_F \cong \frac{E_C + E_V}{2}$$



Régime intrinsèque

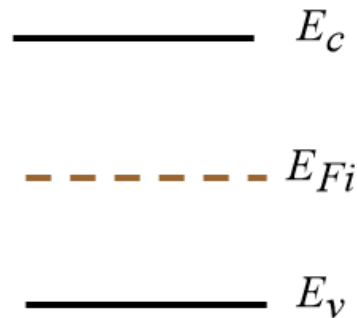
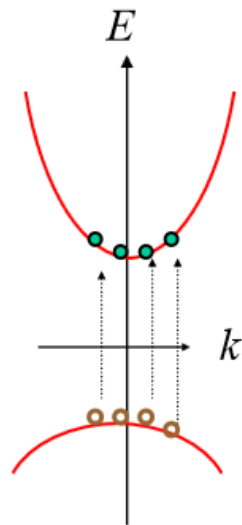
Si pas d'impuretés: $n = p \equiv n_i$

$$n = p = n_i = \sqrt{N_c N_v} e^{-E_g / 2kT}$$

Niveau de Fermi donné par : $N_c e^{-\frac{E_c - E_F}{kT}} = N_v e^{\frac{E_v - E_F}{kT}}$

$$E_{Fi} = \frac{E_c + E_v}{2} + \frac{kT}{2} \ln \frac{N_v}{N_c}$$

Le niveau de Fermi intrinsèque est quasiment au mi-gap !



- En définit un nouveau niveau d'énergies de référence le niveau de fermi intrinsèque **noté E_i** qui correspond au milieu de la bande interdite. Ainsi pour un semi-conducteur intrinsèque $E_F \cong E_i$

$$n = N_c e^{-\frac{E_C - E_i}{KT}} e^{-\frac{E_i - E_F}{KT}} \quad \text{et} \quad p = N_v e^{-\frac{E_i - E_v}{KT}} e^{-\frac{E_F - E_i}{KT}}$$

$$n = n_i e^{-\frac{E_i - E_F}{KT}}$$

avec

$$n_i = N_c e^{-\frac{E_C - E_i}{KT}}$$

$$p = n_i e^{-\frac{E_F - E_i}{KT}}$$

$$n_i = N_v e^{-\frac{E_i - E_v}{KT}}$$

Semiconducteurs intrinsèques

- ❑ Désavantages des semiconducteurs intrinsèques:
 - faible conductivité à basse température;
 - la conductivité dépend fortement de la température.

- ❑ Il faut chercher un moyen pour surmonter ces problèmes

- ❑ C'est le dopage!!!

Semiconducteurs dopés

- On fera intervenir le **dopage** pour augmenter la concentration des porteurs et ainsi s'affranchir de la dépendance en température.
- L'introduction de dopants va permettre de changer et surtout contrôler les propriétés électriques du SC
- L'introduction d'impuretés (dopants) qui vont modifier la relation $n = p$:
 - Impuretés de type donneur $\Leftrightarrow n > p \Leftrightarrow$ type n
 - Impuretés de type accepteur $\Leftrightarrow p > n \Leftrightarrow$ type p

Semi-conducteur extrinsèque

- Un semi-conducteur **extrinsèque** est un semi-conducteur dopé. Les propriétés électriques d'un cristal semi-conducteur sont profondément modifiées si l'on remplace certains atomes du réseau par des atomes ayant, par rapport à l'atome substitué, **un électron de plus ou en moins dans son cortège électronique**.

Semi-conducteur type N

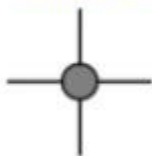
Type n : insertion d'atomes possédants 5 électrons de valence dans le réseau cristallin du Si, l'électron excédant se libère facilement pour la bande de conduction, le dopage produit ainsi des porteurs de charge négative (électrons), d'où dopage de **type n**.

	IIIA	IVA	VA	VIA
	5 B	6 C	7 N	8 O
	13 Al	14 Si	15 P	16 S
IIB	30 Zn	31 Ga	32 Ge	33 As
	48 Cd	49 In	50 Sn	51 Sb

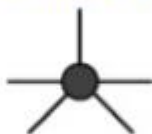
Silicium
Dopants
"Donneurs"

Le phosphore

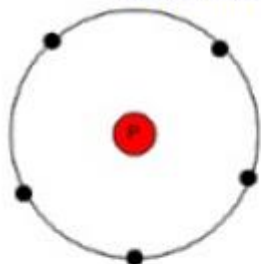
Silicium (Si)



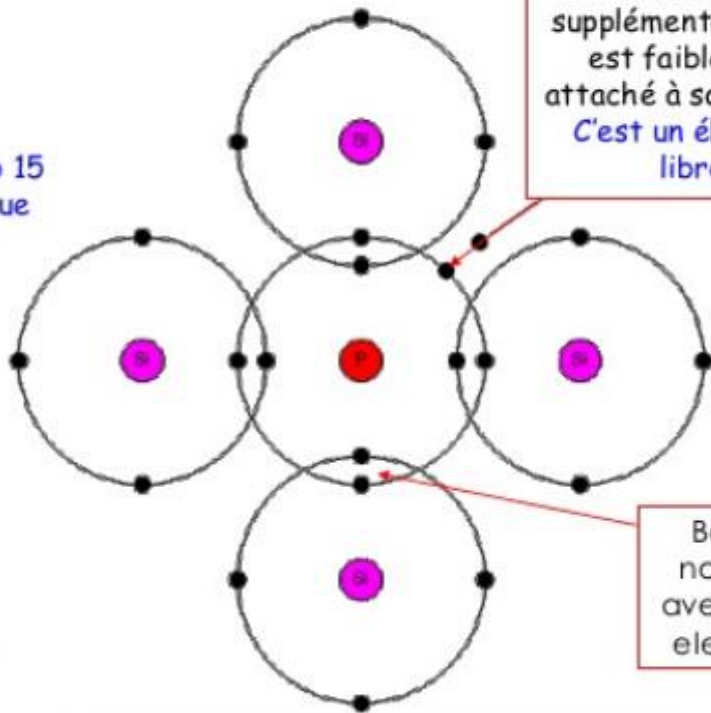
Phosphore (P)



Le phosphore (P) est le numéro 15 dans la classification périodique des éléments



Il possède 15 protons et 15 électrons - 5 de ces électrons sont dans la couche extérieure (électrons de valence)

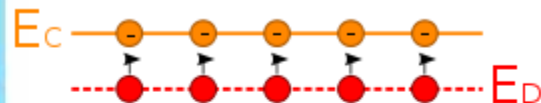
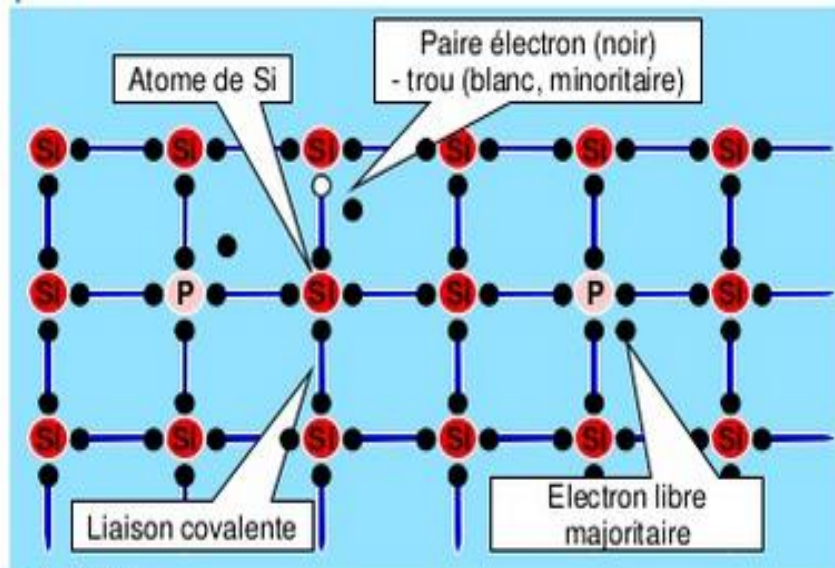


L'électron supplémentaire de P est faiblement attaché à son atome. C'est un électron libre

Bande normale avec deux électrons

■ Le Phosphore est lié dans le silicium

Représentation à plat



Représentation simplifiée

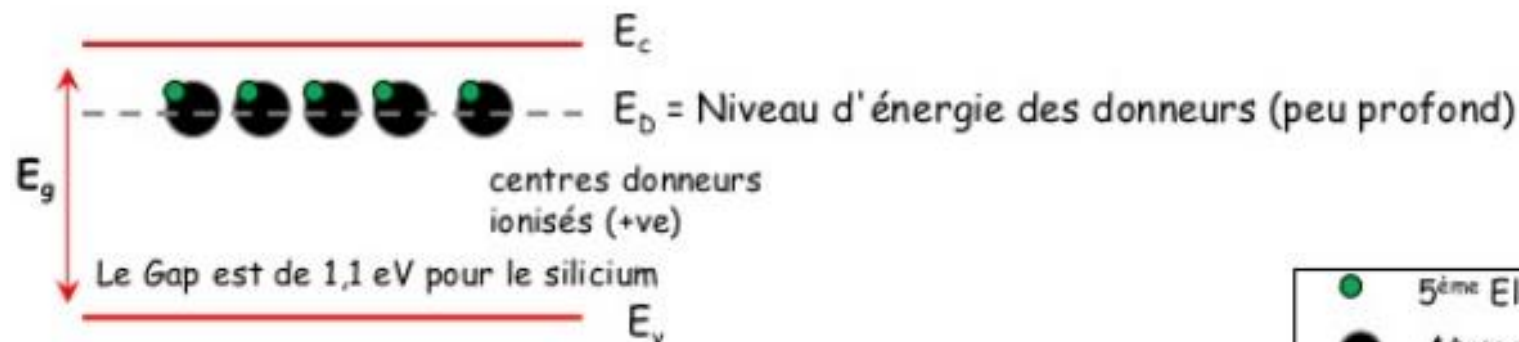
- Paires électrons-trous du Si
- Electron libres du donneur
- ⊕ Donneur = Ion positif



E_V —————

Niveaux d'énergie des impuretés

Si + colonne V (avec 5 e^- de valence)



● 5^{ème} Electron
● Atomes ionisés

Semiconducteur type-n

Niveaux d'énergie des impuretés

Exemples

- Ge: $m_e^* = 0.04m_0$; $\frac{\mathcal{E}_{SC}}{\mathcal{E}_0} = 16 \Rightarrow E_D = -2.1\text{meV}$ (avec $1\text{meV} = 10^{-3}\text{ eV}$)
- GaAs: $m_e^* = 0.067m_0$; $\frac{\mathcal{E}_{SC}}{\mathcal{E}_0} = 13 \Rightarrow E_D = -5.4\text{meV}$
- Si: $m_e^* = 0.26m_0$; $\frac{\mathcal{E}_{SC}}{\mathcal{E}_0} = 12 \Rightarrow E_D = -25\text{meV}$
- ZnSe: $m_e^* = 0.21m_0$; $\frac{\mathcal{E}_{SC}}{\mathcal{E}_0} = 9 \Rightarrow E_D = -35\text{meV}$

Semi-conducteur type P

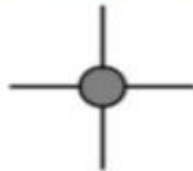
➤ **Type P** : insertion d'atomes possédants 3 électrons de valence dans le réseau cristallin du Si.

Un lien laissé vacant est rempli par un électron de l'atome de Si voisin, ce qui crée un trou dans la bande de valence. Le dopage produit des porteurs chargés positivement (trous), d'où dopage de **type P**.

Bore (B)



Silicium (Si)



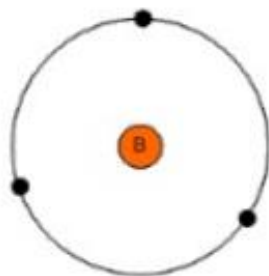
Silicium
type-p (trous)
dopants
“accepteurs”

	IIIA	IVA	VA	VIA
	5 B	6 C	7 N	8 O
	13 Al	14 Si	15 P	16 S
IIIB	30 Zn	31 Ga	32 Ge	33 As
	48 Cd	49 In	50 Sn	51 Sb
			52 Te	



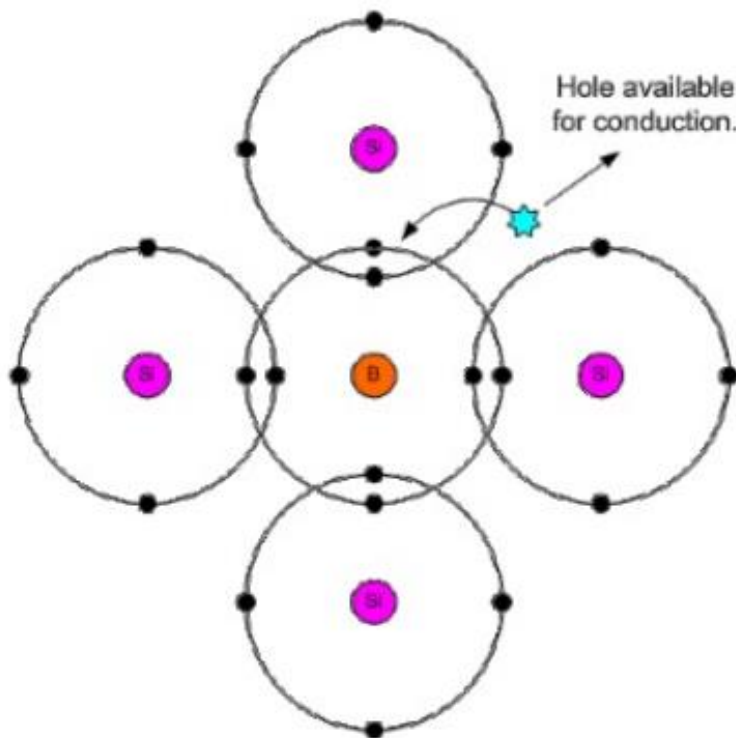
L'atome de bore

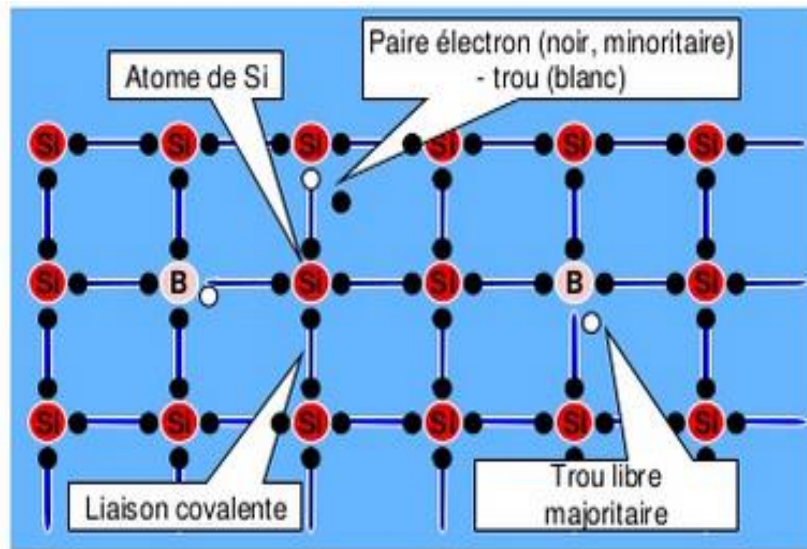
Le Bore (B) est le numéro 5 dans le tableau périodique



Il dispose de 5 protons et 5 électrons.

3 de ces électrons sont dans sa couche externe



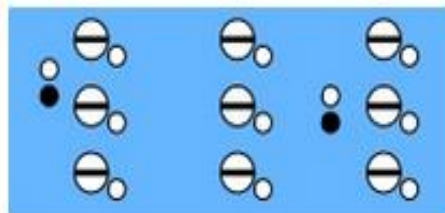


E_C —————

E_V ————— E_A

Représentation simplifiée

- Paires électrons-trous du Si
- Trous libres du donneur
- ⊖ Accepteur = Ion négatif



Densité de porteurs extrinsèques

- nb d'électrons différents du nb de trous

$$n - p = \Delta n \neq 0$$

- Mais loi d'action de masse toujours valable, avec $n.p = \text{cte}$ (sauf si dopage trop élevé).

$$n.p = n_i^2 = \text{cste}$$

- Pour déterminer ces concentrations (n et p), on écrit la **neutralité électrique** du système.

$$n + N_A = p + N_D$$



$$n^2 - (N_D - N_A)n - n_i^2$$

Semi-conducteurs type n ($N_D > N_A$):

$$n - p = N_d \quad \xrightarrow{n \cdot p = n_i^2} \quad n - \frac{n_i^2}{n} = N_d$$

$$n = \frac{\sqrt{N_d^2 + 4n_i^2} + N_d}{2} \approx N_d$$

$$n = N_C e^{-(E_C - E_F)/kT}$$

$$E_C - E_F = kT \ln(N_C/N_D)$$



$$E_F = E_C + kT \ln \frac{N_D}{N_C}$$

Semi-conducteurs type P ($N_D < N_A$):

$$p - n = N_a \xrightarrow{n \cdot p = n_i^2} p - \frac{n_i^2}{p} = N_a$$

$$p = \frac{\sqrt{N_a^2 + 4n_i^2} + N_a}{2} \approx N_a$$

$$p = N_v e^{(E_v - E_F)/kT}$$

$$E_F = E_v + KT \ln \frac{N_v}{N_a}$$

- **Au lieu d'exprimer E_f en fonction de N_c et N_v , on peut écrire:**

type n

$$E_f - E_i = kT \ln \left(\frac{N_d}{n_i} \right)$$

type p

$$E_i - E_f = kT \ln \left(\frac{N_a}{n_i} \right)$$

Effet de la température sur le semi-conducteur

- Etats donneurs:

- Densité d'électrons sur E_D ?

$$n_D = N_D \times f_D(E_D) = \frac{N_D}{1 + \frac{1}{2} \exp\left(\frac{E_D - E_F}{kT}\right)}$$

- Soit encore:

$$n_d = N_d - N_d^+$$

- Etats donneurs:
 - Densité d'électrons sur E_D ?

$$n_D = N_D \times f_D(E_D) = \frac{N_D}{1 + \frac{1}{2} \exp\left(\frac{E_D - E_F}{kT}\right)}$$

- Soit encore:

$$n_d = N_d - N_d^+$$

- États accepteurs:
 - Densité d'électrons sur E_A ?

$$n_A = N_A \times f_A(E_A) = \frac{N_A}{1 + 4 \exp\left(\frac{E_A - E_F}{kT}\right)}$$

- Soit encore:

$$p_A = N_A - n_A = N_A - N_A^- = \frac{N_A}{1 + \frac{1}{4} \exp\left(\frac{E_F - E_A}{kT}\right)}$$

- Équation de neutralité:

- Charges positives = charges négatives

$$e[p + N_D^+] = e[n + N_A^-]$$

- Simplifions le problème: $N_A = 0$ (type n)

$$n - p = N_D^+$$

$$N_C \exp\left[\frac{-(E_c - E_F)}{kT}\right] - N_V \exp\left[\frac{-(E_F - E_v)}{kT}\right] = \frac{N_D}{1 + 2 \exp(-\frac{E_D - E_F}{kT})}$$

Et la densité de porteurs ?

- BT



Freeze out (« gel des porteurs »)

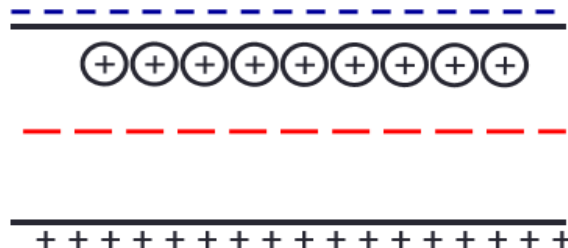
- T « intermédiaire »

Épuisement des donneurs

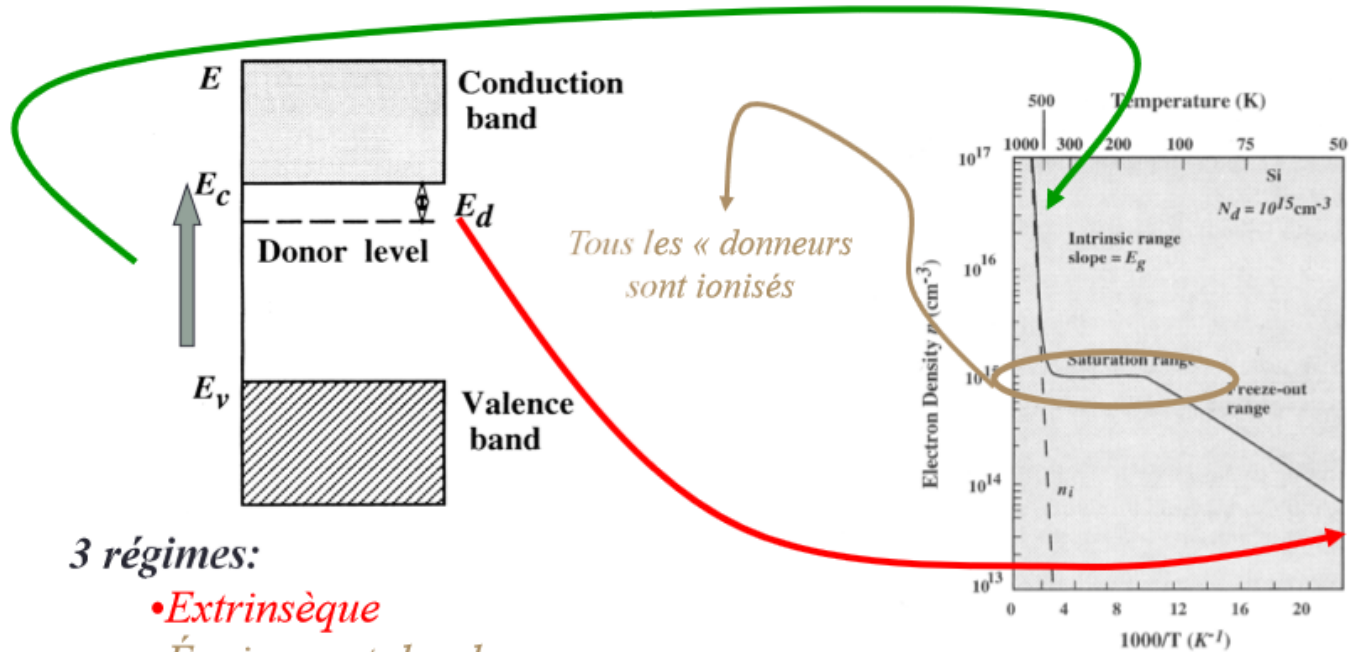


- « Haute » Température

intrinsèque



Variation de la conduction d'un semi-conducteur dopé en fonction de la température



3 régimes:

- Extrinsèque
- Épuisement des donneurs
- Intrinsèque