

Introduction générale. Dans les chapitres 6 à 9 suivants, nous allons appréhender quelques propriétés physiques macroscopiques (électriques, optiques) des matériaux qui sont à la base des dispositifs, composants et systèmes d'aujourd'hui, à l'aide de modèles microscopiques.

Nous insisterons plus particulièrement sur la conduction électrique dans les semi-conducteurs. Des techniques expérimentales d'étude des matériaux seront également décrites. Nous enchaînerons avec l'étude des jonctions (Schottky – contact métal / semi-conducteur ; jonctions PN) et enfin des dispositifs photoniques (diode électroluminescente, par exemple).

Chapitre n°6. Matériaux - Concepts élémentaires

La matière dont est formé l'univers qui nous entoure revêt des formes très diverses :

- elle peut être condensée : solides, liquides ;
- elle peut être diluée, à des degrés divers et avec des natures diverses : vapeurs, gaz, plasmas (physiques, géophysiques ou astrophysiques).

Dans le cadre de ce cours, nous considérons les **solides**, relevant du domaine de l'électronique et de la photonique (circuits intégrés, capteurs, transducteurs, diodes électroluminescentes, etc.). Un solide est un édifice cristallin construit à partir d'éléments constitutifs, les briques de base étant des atomes, des ions ou des molécules. Dans ce chapitre nous allons tenter de répondre à trois questions clés :

1. **Comment bâtir l'édifice cristallin ?** Nous allons présenter quelques éléments de cristallographie, qui est l'étude des cristaux à l'échelle atomique. Les propriétés physiques d'un cristal sont étroitement liées à l'arrangement spatial des atomes dans la matière.
2. **Comment consolider l'édifice cristallin ?** Il s'agit de comprendre comment la cohésion s'effectue entre les atomes, ions ou molécules. Nous verrons en particulier le rôle crucial joué par les électrons périphériques (électrons de valence) des atomes dans l'établissement des liaisons entre atomes d'un solide.
3. **Comment modéliser le comportement des électrons dans le cristal ?** Il s'agit d'expliquer les niveaux d'énergie que peuvent prendre les électrons de valence à l'intérieur du cristal.

1. Bâtir l'édifice cristallin

Nous nous intéressons aux solides cristallins. La propriété la plus importante d'un cristal est la périodicité, ce qui conduit à ce que l'on appelle l'ordre à longue distance et définit ainsi la structure cristalline.

1.1 Structure cristalline

Une structure cristalline est définie à la fois par son **réseau** et son **motif** (Figure 6.1) :

- **le réseau (dit de Bravais) :** un réseau est constitué de points tous identiques appelés **nœuds**, qui possèdent le même environnement et la même orientation de cet environnement : tous les nœuds du réseau peuvent être atteints à partir des **vecteurs de base** (ou vecteurs fondamentaux) \vec{a} , \vec{b} et \vec{c} par une translation de vecteur : $\vec{r} = u\vec{a} + v\vec{b} + w\vec{c}$, où u, v et w sont des entiers relatifs.

- **le motif** : un motif est un atome (ou un ion) ou un groupe d'atomes (ou d'ions) porté par chaque nœud du réseau.

A priori les nœuds du réseau ne doivent pas être confondus avec les positions des atomes ; mais il est souvent commode de placer un atome du motif sur le nœud du réseau.

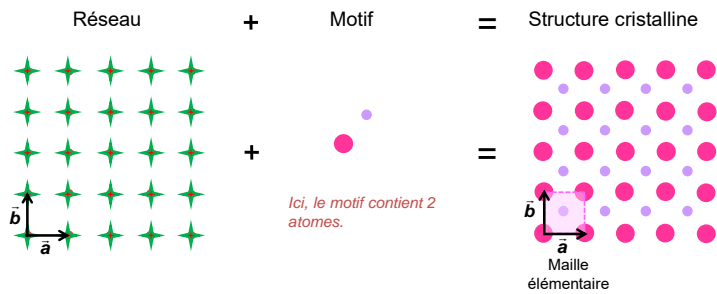


Figure 6.1. Exemple de structure cristalline 2D constituée d'un réseau carré avec un motif à deux atomes. Le motif est répété de façon identique en chaque nœud du réseau. La position d'un deux atomes est confondue avec celle du nœud.

1.2 Propriétés du réseau de Bravais

1.2.1 Maille élémentaire / Maille multiple

La **maille** dite **élémentaire** doit couvrir tout le réseau par translation \vec{r} . Elle est définie par les vecteurs de base \vec{a} , \vec{b} et \vec{c} . Elle contient par définition un seul nœud de réseau. On l'appelle encore maille primitive ou maille simple.

Une **maille multiple** est une maille qui contient au moins deux nœuds de réseau.

Quelques remarques :

- Le volume d'une maille est donné par : $V_{\text{maille}} = (\vec{a} \wedge \vec{b}) \cdot \vec{c}$.
- Quand un nœud est commun à n mailles, il faut le compter pour $1/n$.
- Il y a intérêt à introduire des mailles multiples parce que géométriquement elles sont plus faciles à appréhender. Dans ce cas, la maille multiple est souvent qualifiée de conventionnelle. Par exemple, la maille conventionnelle d'un réseau cubique à faces centrées est un cube qui contient quatre nœuds. La maille élémentaire de ce réseau est un rhomboèdre (Figure 6.2).
- **Attention à ne pas confondre le nombre de nœuds et le nombre d'atomes par maille.**

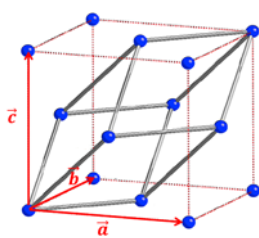


Figure 6.2. Réseau cubique à faces centrées (CFC). Ce réseau est constitué d'un nœud en chacun des huit sommets du cube rouge en traits pointillés (chacun de ces nœuds étant commun à huit cubes) et d'un nœud au milieu de chacune des six faces du cube rouge (chacun de ces nœuds étant commun à deux cubes), d'où le nombre de nœuds $= 8 \times \frac{1}{8} + 6 \times \frac{1}{2} = 4$ nœuds dans la maille CFC. Cette maille est donc multiple d'ordre 4. La maille élémentaire du réseau CFC forme un rhomboèdre (dessiné en noir).

1.2.2 Rangée

C'est une droite contenant une infinité de nœuds et caractérisée par son orientation, définie par le vecteur \vec{t} qui joint deux nœuds premiers voisins de la rangée, notée $[u \ v \ w]$: $\vec{t} = u\vec{a} + v\vec{b} + w\vec{c}$, où u , v et w sont des entiers relatifs.

Quelques remarques :

- $[u \ v \ w]$ définit une infinité de rangées parallèles, qui couvrent tout le réseau.
- En cristallographie, $-m$ se note \bar{m} (cf. exemples de la Figure 6.3).

- Plus les indices $[u \ v \ w]$ sont petits, plus les nœuds d'une rangée sont rapprochés, et plus les rangées parallèles sont éloignées les unes des autres.

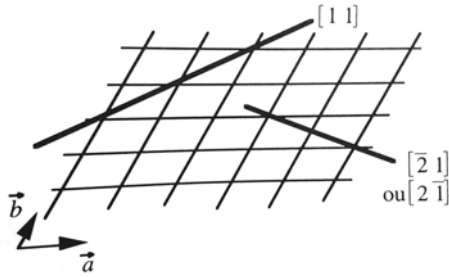


Figure 6.3. Exemple de rangées en 2D.

1.2.3 Plan réticulaire

Un plan réticulaire contient une infinité de nœuds. Une infinité de plans lui sont parallèles et équidistants, constituant une **famille**, définie par les **indices de Miller** h , k et ℓ qui sont des entiers relatifs. Les plans sont dénommés $(h \ k \ \ell)$ alors qu'une famille de plans est désignée selon $\{h \ k \ \ell\}$.

Méthode pour déterminer les indices de Miller d'un plan (Figure 6.4) :

- On commence par choisir un repère orthonormé direct (O, x, y, z) en prenant un nœud du réseau comme origine.
- On détermine les intersections du plan avec les trois axes : $A(p, 0, 0)$; $B(0, q, 0)$; $C(0, 0, s)$.
- L'équation du plan recherché est donnée par : $\frac{x}{p} + \frac{y}{q} + \frac{z}{s} = 1$. On obtient une équation équivalente en multipliant tous les coefficients de cette équation par le plus petit commun multiplicateur (PPCM) de p , q et s , de sorte que l'équation du plan ainsi obtenue devient à coefficients entiers. Ainsi :

$$h = \frac{\text{PPCM}(p, q, s)}{p} ; k = \frac{\text{PPCM}(p, q, s)}{q} ; \ell = \frac{\text{PPCM}(p, q, s)}{s}.$$

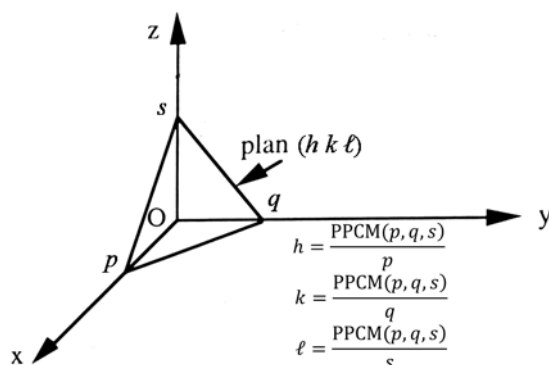


Figure 6.4. Détermination des indices de Miller $(h \ k \ \ell)$ d'un plan réticulaire.

1.2.4 Propriétés de symétrie

Un réseau de Bravais est un réseau ayant des symétries qui le laissent invariant : symétries de translation et symétries de rotation. On montre ainsi qu'il y a 5 réseaux de Bravais dans l'espace bidimensionnel (Figure 6.5) et 14 réseaux de Bravais dans l'espace tridimensionnel (Figure 6.6). Les axes sont indiqués par les vecteurs \vec{a} , \vec{b} et \vec{c} , les angles par α (entre \vec{b} et \vec{c}), β (entre \vec{a} et \vec{c}) et γ (entre \vec{a} et \vec{b}).

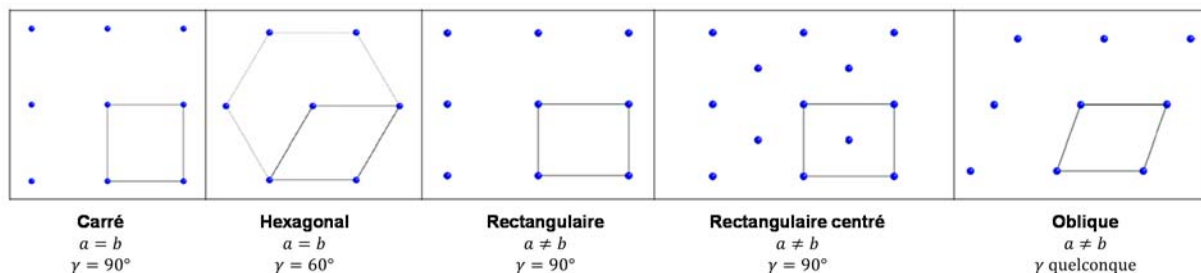


Figure 6.5. Les 5 réseaux de Bravais dans l'espace bidimensionnel.

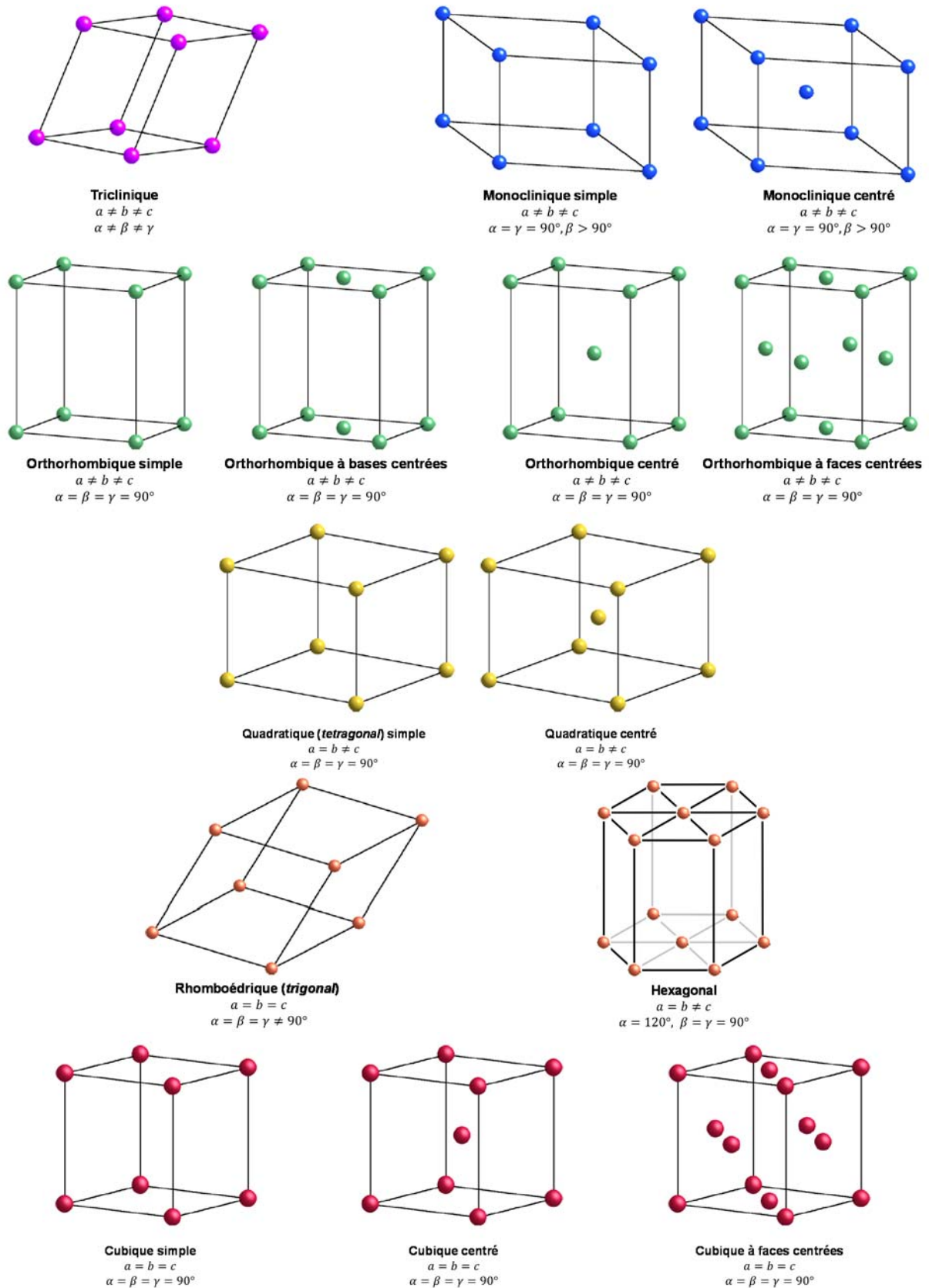


Figure 6.6. Les 14 réseaux de Bravais dans l'espace tridimensionnel.

1.3 Diffraction des rayons X par la matière

1.3.1 Moyens d'étude des structures cristallines

L'idée est de soumettre l'échantillon à un flux de particules et à analyser comment ces particules sont soit réfléchies, soit transmises par le matériau de l'échantillon. Qu'il s'agisse de réflexion ou de transmission, on parle plutôt de **diffraction** si l'intensité observée varie rapidement dans l'espace, et plutôt de **diffusion** dans le cas opposé (Figure 6.7).

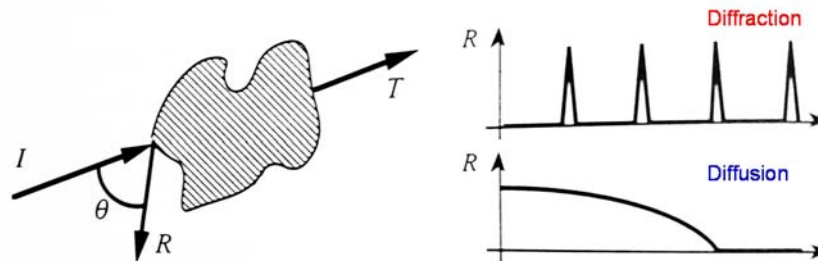


Figure 6.7. Aux particules incidentes d'intensité I , correspondent les intensités réfléchie R et transmise T . Spectres typiques de diffraction et de diffusion.

Les particules utilisées peuvent être :

- des électrons (e.g. LEED = *low energy electron diffraction*, RHEED = *reflection high energy electron diffraction*...);
- des neutrons issus d'un réacteur nucléaire (diffusion élastique, inélastique, etc.);
- des photons (UV, X, γ ...) issus d'un tube à vide ou d'un accélérateur de particules (rayonnement synchrotron).

Comme on souhaite déterminer la structure cristalline de l'échantillon, il faut que la longueur d'onde associée à la particule soit de l'ordre de grandeur de la distance interatomique (paramètre de maille). Dans le cas de la **diffraction des rayons X** (Figure 6.8), des photons sont créés en bombardant une électrode métallique (Cu, Cr, Co...), dite **anticathode**, avec des électrons issus d'une cathode et accélérés sous une tension U . Ces électrons excitent par collisions les électrons des couches profondes des atomes de l'anticathode. La désexcitation spontanée de ces électrons du niveau d'énergie W_2 vers le niveau d'énergie W_1 donne lieu à une **émission de photons d'énergie** :

$$W_2 - W_1 \approx eU, \quad (6.1)$$

où $e \approx 1,602 \times 10^{-19}$ C est la charge élémentaire.

On en déduit la longueur d'onde λ selon :

$$\lambda = \frac{c}{\nu} = \frac{hc}{eU} \quad (6.2)$$

où $c \approx 3 \times 10^8$ m/s est la vitesse de la lumière dans le vide,

ν la fréquence et

$h \approx 6,62 \times 10^{-34}$ J · s la constante de Planck.

La **longueur d'onde en μm** s'exprime encore numériquement selon :

$$\lambda(\mu\text{m}) = 1,24/\mathcal{E}(\text{eV}) \quad (6.3)$$

où \mathcal{E} est l'énergie en eV (électron-volt).

Ainsi à la raie K_α du cuivre ($\mathcal{E} = 8,045$ keV) correspond le doublet $\lambda_{K\alpha 1} \approx 1,541$ Å et $\lambda_{K\alpha 2} \approx 1,542$ Å. Un dispositif monochromateur permet de sélectionner une seule de ces raies.

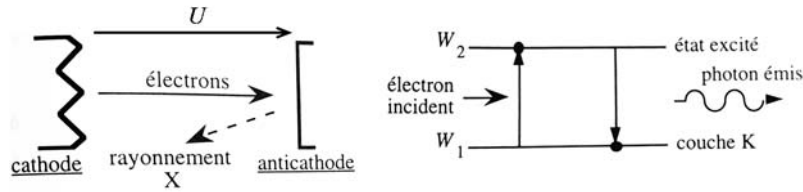


Figure 6.8. Principe élémentaire d'un tube producteur de rayons X.

1.3.2 Phénomènes de base en diffraction de rayons X

Le champ électromagnétique associé au rayonnement X sollicite les particules chargées des atomes de l'échantillon. Soumis au champ électrique \vec{E} , un électron (de masse m_0) et un noyau (de masse M et de charge $+Q$) acquièrent respectivement les accélérations $\vec{\gamma}_e$ et $\vec{\gamma}_n$:

$$m_0 \vec{\gamma}_e = -e \vec{E} \text{ et } M \vec{\gamma}_n = +Q \vec{E}.$$

Ces charges réémettent des ondes électromagnétiques de même fréquence que l'onde incidente, diffusant *a priori* dans toutes les directions, mais avec une intensité d'autant plus élevée que leur accélération est grande. Les ordres de grandeur étant tels que $\gamma_e \ll \gamma_n$, il en résulte que l'essentiel du rayonnement émis par les atomes ou les ions de l'échantillon provient de leurs nuages électroniques. Les phénomènes observables vont résulter de la combinaison des rayonnements X incident et réémis, qui donneront lieu à une intensité diffractée importante lorsque la géométrie du système est telle que ces rayonnements sont tous en phase. Afin d'évaluer cette intensité, on fait l'hypothèse que la distance entre la source X et l'échantillon (quelques décimètres) est grande devant les dimensions de l'échantillon. On supposera donc que les ondes incidente et diffractée sont caractérisées chacune par un vecteur d'onde unique, respectivement \vec{k} et \vec{k}' , quel que soit le point de l'échantillon (Figure 6.9).

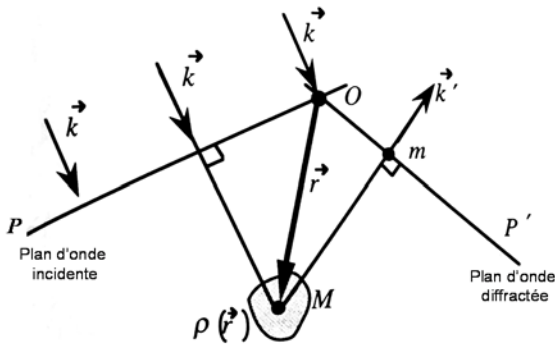


Figure 6.9. Onde plane (rayonnement X) diffractée par un échantillon. $\rho(\vec{r})$ est la densité de charge électronique en M . Le champ électromagnétique en m résulte de la superposition du champ incident et du champ diffracté.

Le champ incident est caractérisé par la fonction d'onde $\mathcal{A}_0 e^{j\omega t}$ dans le plan d'onde P . Les fonctions correspondant au point M et au point m (ce dernier appartenant au plan d'onde P' du champ diffracté) s'écrivent respectivement :

$$\begin{aligned} \text{en } M : & \mathcal{A}_0 e^{j(\omega t - \vec{k} \cdot \vec{r})} ; \\ \text{en } m : & \mathcal{A}'_0 e^{j(\omega t - \vec{k} \cdot \vec{r} + \vec{k}' \cdot \vec{r})}. \end{aligned}$$

Ainsi l'amplitude totale rayonnée au niveau du plan P' peut s'écrire :

$$\mathcal{A}_{P'}(\vec{k}') = \mathcal{A}'_0 e^{j\omega t} \iiint_V \rho(\vec{r}) e^{j(-\vec{k} + \vec{k}') \cdot \vec{r}} d\vec{r}, \text{ où } V \text{ est le volume de l'échantillon,}$$

l'intensité du signal observable étant proportionnelle à $|\mathcal{A}_{P'}|^2$.

On note qu'à un facteur multiplicatif près, cette amplitude représente la transformée de Fourier spatiale de la densité de charge électronique $\rho(\vec{r})$: la densité de charge électronique est concentrée sur les ions ou atomes constitutifs de l'échantillon ; elle est faible en dehors. Cette densité a donc la périodicité du réseau du cristal étudié.

1.3.3 La loi de Bragg

D'un point de vue pratique, la diffraction des rayons X par un monocristal peut être envisagée comme une expérience d'interférences en optique ondulatoire élémentaire. Considérons deux plans réticulaires comme des plans semi-réfléchissants vis-à-vis des rayons X incidents. La condition pour que deux rayons réfléchis par des plans distants de $d_{(h\ k\ \ell)}$ donnent lieu à des interférences constructives, est :

$$\text{Loi de Bragg : } 2d_{(h\ k\ \ell)} \sin\theta = n\lambda, \quad (6.4)$$

où n est l'ordre de la réflexion. On choisit en général $n = 1$.

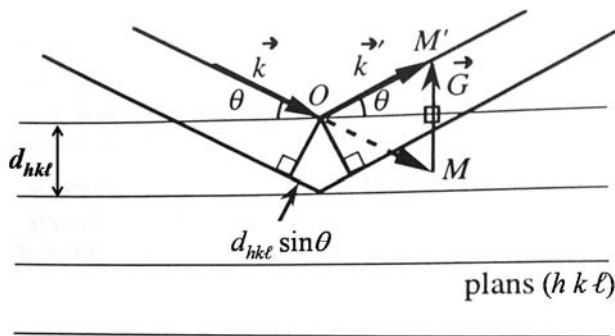


Figure 6.10. Illustration de la loi de Bragg, selon laquelle les rayons X incidents, caractérisés par le vecteur d'onde \vec{k} , subissent une réflexion spéculaire (l'angle réfléchi est égal à l'angle incident) sur les plans réticulaires $(h\ k\ \ell)$.

Bibliographie :

A. Kreisler, *Propriétés générales de la matière*, Polycopié Supélec n°01152/1998, 194 pages.