Université Yahia Farès de Médéa



FACULTE DES SCIENCES
Département des Sciences de la Matière



POLYCOPIÉ
de
Cours

Physique des semi-conducteurs

Destiné aux Étudiants en Master :

PHYSIQUE DES MATÉRIAUX

PHYSIQUE DE LA MATIÈRE DENSE

Réalisé par

DEHBAOUI MOURAD

Année 2023

Table des figures

1.1 Variation de la résistivité en fonction de la température 3
1.2 Maille élémentaire 4
1.3 Mailles conventionnelles dans le système cubique 5
1.4 Plans réticulaires et indices de Miller 6
1.5 Mailles conventionnelles de la structure du diamant 9
1.6 Mailles conventionnelles zinc de blende 10
1.7 Feuillets superposées (InSe) 10
1.8 Technique de croissance : Czochralski 12
1.9 Technique de croissance de la zone flottante 13
1.10 Technique de croissance Bridgman 13

2.1 E(k) : Electron quasi-libre 18
2.2 Forme des Orbitales atomiques s et p. 19
2.3 Molécule d'hdrogène 20
2.4 Orbitales moléculaires 21
2.5 Niveaux d'énergie permis dans un atome, une molécule et un cristal de lithium 21
2.6 Forme du potentiel total dans un cristal 22
2.7 Energie en fonction de k au voisinage de la limite de la zone de Brillouin . 24
2.8 Zone de Brillouin dans un réseau carré 25
2.9 Zone de Brillouin dans l'espace 25
2.10 Transition directe et transition indirecte 26
2.11 Bandes d'énergie de quelques semi-conducteurs 27
2.12 Surfaces d'énergie constante des bandes de conduction du silicium et du germanium 28
2.13 Surfaces d'énergie constante des bandes de conduction du GaAs et du GaP 28
2.14 Bande de trous lourds et bande de trous légers 31
2.15 Densité des niveaux aux bas de la bande de conduction et en haut de la bande de valence 34

3.1 Distribution de Fermi-Dirac 37

4.1 Densité des niveaux aux bas de la bande de conduction et en haut de la bande de valence 43
4.2 Densité des charges et niveau de Fermi dans un semi-conducteur type-n . 46
4.3 Densité des charges et niveau de Fermi dans un semi-conducteur type-p . 47
4.4 Positions du niveau de Fermi dans un semi-conducteur 47

5.1 Illustration de l'effet Hall classique 55
5.2 Génération-Recombinaison 56

6.1 Energie d'Extraction d'un électron dans un métal 60
6.2 Zone de transition et porteurs de charges dans une jonction PN 61
6.3 Description de la jonction PN à l'équilibre 62
6.4 Description de la jonction PN à l'équilibre 62

Liste des tableaux

1.1 Paramètres caractéristiques des 7 systèmes cristallins 5
1.2 Paramètres caractéristiques des réseaux FCC et hexagonal 6

2.1 Valeurs des gaps d'énergie pour quelques semi-conducteurs 26
2.2 Masses effectives des électrons et des trous 31
2.3 Masse effective de densité d'état dans la bande de conduction et la bande de valence 33

4.1 Valeurs de densité effective à 300K 41
4.2 Densité des électrons dans un semi-conducteur dégénéré 42
4.3 Valeurs de la densité intrinsèque des charges à 300K 43
4.4 Niveau d'énergie des impuretés donneurs et accepteurs 44

5.1 Conductivité électrique pour quelques matéraux à 300K 51
5.2 Mobilité électrique pour quelques matéraux semi-conducteurs à 300K . . 52

6.1 Travail de sortie et affinité pour quelques matéraux 60

Table des matières

1 Caractéristiques de base des semi-conducteurs **1**

1.1 Types de composés semi-conducteurs . . . 2
1.2 Structure cristalline-Rappel . . . 3
1.2.1 Réseaux cristallins . . . 3
1.2.2 Notion de maille . . . 3
1.2.3 Opéations de symétrie . . . 4
1.2.4 Systèmes cristallins . . . 5
1.2.5 Plans réticulaires . . . 5
1.3 Réseaux réciproques et zone de Brillouin . . . 6
1.4 Densité d'états dans l'espace réciproque . . . 7
1.5 Théorème de Bloch . . . 8
1.6 Liaisons chimiques dans les semi-conducteurs . . . 8
1.6.1 Semi-conducteurs du groupe IV . . . 8
1.6.2 Semi-conducteurs du groupe III-V . . . 9
1.6.3 Semi-conducteurs du groupe II-VI . . . 9
1.6.4 Semi-conducteurs du groupe III-VI . . . 10
1.6.5 Semi-conducteurs du groupe IV-VI . . . 11
1.7 Techniques de croissance . . . 11
1.7.1 Méthode Czochralski . . . 11
1.7.2 Méthode de la zone flottante -(Floating Zone) . . . 12
1.7.3 Technique de Bridgman . . . 12

2 Théorie des bandes d'énergie **15**

2.1 Notions de mécanique quantique . . . 16
2.2 Modèle d'électrons quasi-libre dans un cristal : modèle de Sommerfeld . . . 17
2.3 Des orbitales atomiques à la structure des bandes . . . 18
2.3.1 Orbitales atomiques . . . 18
2.3.2 Orbitales moléculaires . . . 19
2.4 Approche intuitive . . . 21
2.5 Calcul des bandes d'énergie dans un faible potentiel périodique . . . 22
2.5.1 Expansion en série de Fourier de la fonction d'onde . . . 23
2.5.2 Surface de Fermi . . . 25
2.6 Semi-conducteurs à gap direct- gap indirect . . . 25
2.7 Semi-conducteurs uni-vallée et multi-vallée . . . 27
2.8 Masse effective . . . 28
2.8.1 Masse effective des électrons . . . 28
2.8.2 Masse effective des trous . . . 31
2.9 Densité d'états dans les bandes permises . . . 32
2.9.1 Densité d'état dans la bande de conduction . . . 32
2.9.2 Densité d'état dans la bande de valence . . . 33

3 Statistiques-Fonction de distribution des électrons 35
3.1 Statistique de Boltzmann . . . 35
3.2 Statistiques quantiques . . . 35
3.2.1 Statistique de Bose-Einstein . . . 36
3.2.2 Statistique de Fermi-Dirac . . . 36

4 Semi-conducteurs en équilibre thermodynamique 39
4.1 Semi-conducteur non dégénéré . . . 39
4.2 Semi-conducteur dégénéré . . . 41
4.3 Semi-conducteur intrinsèque . . . 42
4.3.1 Niveau de Fermi :(Potentiel chimique) . . . 43
4.4 Semi-conducteur extrinsèque . . . 43
4.4.1 Impuretés : Donneurs et accepteurs . . . 44
4.4.2 Niveau d'énergie des impuretés . . . 44
4.4.3 Densité des porteurs . . . 44
4.4.4 Densité des porteurs dans un semi-conducteur type-n . . . 45
4.4.5 Densité des porteurs dans un semi-conducteur type-p . . . 46

5 Semi-conducteurs hors équilibre thermodynamique 49
5.1 Courants dans le semiconducteur . . . 50
5.2 Conductivité électrique . . . 50
5.3 Densités totales de courant dans un semiconducteur . . . 51
5.4 Diffusion des porteurs . . . 52
5.5 Relation d'Einstein . . . 52
5.6 Courant de déplacement . . . 53
5.7 Effet Hall . . . 54
5.8 Génération-recombinaison . . . 55
5.9 Equations de continuité . . . 56

6 Jonction PN : caractéristique et fonctionnement 59
6.1 Travail de sortie - Affinité électronique . . . 59
6.2 Zone de transition et porteurs de charges dans une jonction . . . 60
6.3 Etude de la jonction pn à l'équilibre thermodynamique . . . 61
6.4 Concentration des charges et niveaux d'énergie . . . 61
6.5 Barrière de potentiel dans la jonction . . . 63
6.6 Champ électrique dans la jonction . . . 63
6.7 Potentiel électrique dans la jonction . . . 64
6.8 Largeur de la zone de charges dans la jonction . . . 64

Bibliographie 67

CHAPITRE 1

Caractéristiques de base des semi-conducteurs

Sommaire

1.1 Types de composés semi-conducteurs 2
1.2 Structure cristalline-Rappel 3
1.2.1 Réseaux cristallins 3
1.2.2 Notion de maille 3
1.2.3 Opéations de symétrie 4
1.2.4 Systèmes cristallins 5
1.2.5 Plans réticulaires 5
1.3 Réseaux réciproques et zone de Brillouin 6
1.4 Densité d'états dans l'espace réciproque 7
1.5 Théorème de Bloch 8
1.6 Liaisons chimiques dans les semi-conducteurs 8
1.6.1 Semi-conducteurs du groupe IV 8
1.6.2 Semi-conducteurs du groupe III-V 9
1.6.3 Semi-conducteurs du groupe II-VI 9
1.6.4 Semi-conducteurs du groupe III-VI 10
1.6.5 Semi-conducteurs du groupe IV-VI 11
1.7 Techniques de croissance 11
1.7.1 Méthode Czochralski 11
1.7.2 Méthode de la zone flottante -(Floating Zone) 12
1.7.3 Technique de Bridgman 12

Introduction

Un semi-conducteur est un matériau ayant les caractéristiques électriques d'un matériau isolant, mais dont lequel la conductivité électrique peut être contrôlée et manipulée via l'utilisation d'une excitation externe (en l'occurrence un champ électrique appliqué), ainsi la probabilité qu'un porteur de charge (dans ce cas électrons ou trous) puisse participer à la conduction électrique est suffisamment importante. En effet, la conductivité électrique d'un semi-conducteur est intermédiaire entre celle des métaux et celle des isolants. La conductivité électrique dans les semi-conducteurs, peut être contrêlée

par dopage ; c'est la technique d'insertion d'une quantité d'impuretés dans le matériau afin de produire un excès (ou un déficit) d'électrons.

Un semi-conducteur peut être distingué des autres matériaux par un nombre de propriétés physiques, l'une des plus importantes est la résistivité électrique ρ. Du point de vue électrique, les matériaux peuvent être classés en trois catégories :

Isolants : caracterisé par une très forte résistivité ($\rho \sim 10^{12}\ \Omega cm$). On trouve des matériaux comme le bois, le plastique ou la majorité des polymères etc....

Conducteurs : caracterisé par une trés faibe résistivité ($\rho \sim 10^{-6}\ \Omega cm$), faiblement dépendante de la température. On trouve essentiellement des matériaux comme les métaux : Or, Argent, Fer, Cuivre, etc...

Semi-conducteurs : caracterisé par une résistivité intermédiaire et fortement dépendante de la température, ($\rho \sim 10^{-3} - 10^{6}\ \Omega cm$). En effet la résistivité, à l'inverse dans le cas des métaux, dans la plupart des cas décroît avec la tempéreature. Le silicium, le germanium, l'arséniure de gallium sont des exemples très connus et utilisé de semi-conducteurs.

Quelques aspects des propriétés électriques des semi-conducteurs doivent être mentionnés :

a. Comportement non-ohmique : Le courant et la tension électrique dans un semi-conducteur ne sont pas liés par une proportinalité linéaire.

b. Fort effet d'impuretés : Introduction d'impureté dopants dans un semi-conducteur modifie considérablment ses propriétés électrique, thermique, optique ou magnétique.

c. Deux types de porteurs de charges (positifs et négatifs) : La possibilité d'introduire des impuretés donneurs des impuretés accepteurs permet de produire soit un un excès d'électrons soit un excès de trous.

d. Sensibilité à la lumière et production photovoltaïque : Les matériaux semi-conducteurs présentent une grande sensibilité à un large spectre de fréquences des ondes lumineuses, leurs conférant ainsi un champs d'application très riche, allant de la détection, la photo-conductivité, la spectrométrie à la conversion énergétique.

e. Forte puissance thermoélectrique : Certains matériaux semi-conducteurs ont la capacité de lier le flux de chaleur les traversant aux courants électrique les parcourant.Ceci permet soit de générer de l'énergie électrique à partir de la chaleur, soit de créer de la chaleur suite au passaghe d'un courant électrique.

1.1 Types de composés semi-conducteurs

Parmi les semi-conducteurs les plus utilisés on trouve : Le silicium ^{14}Si et le germanium ^{32}Ge du groupe *IV* du tableau périodique des éléments. Le sélénium ^{34}Se et le tellure ^{52}Te du groupe *VI* de la classification. Des composés binaires *III-V* comme le GaAs et le InSb ; des composés binaires *II-VI* comme le CdS, le CdSe et le ZnSe ; des composés binaires *III-VI* comme le GaS et le InSe et des composés *IV-VI* comme le PbS et le PbTe. D'autres composés ternaires comme le CuFeS2 (chalcopyrite)ou quaternaires comme le

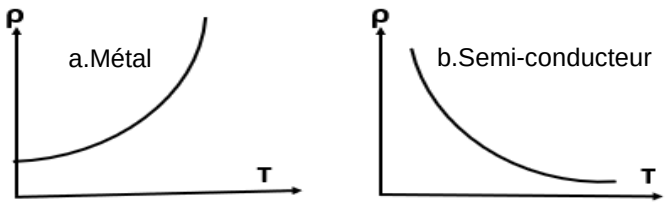


FIGURE 1.1 – Variation de la résistivité en fonction de la température : a) cas d'un métal, b) cas d'un semi-conducteur.

AlInGaP possèdent aussi des caractéristiques de semi-conducteurs. Des compsés organiques comme l'anthracène $C_{14}H_{10}$ les polythiophènes ou le polyacétylène $(CH)_x$ font aussi partie de la famille des semi-conducteurs [2].

1.2 Structure cristalline-Rappel

Le SC est cristallin ou amorphe selon la méthode de préparation. Le verre est un solide amorphe obtenu par un refroidissement rapide d'un liquide visqueux. Lorsqu'on ne trouve pas d'ordre dans la répartition des atomes dans le volume d'un matériau ou bien lorsqu'on trouve un ordre régulier mais à faible distance, on parle d'un matériau amorphe. Un matériau est dit cristallin lorsqu'on trouve une répartition d'atomes dans un ordre régulier et à grande distance.

1.2.1 Réseaux cristallins

L'état solide cristallin résulte de la répétition régulière de motifs élémentaires. Les modes de répétition peuvent s'inscrire dans une classification en 7 systèmes cristallins et 14 modes de réseau. La maille élémentaire du cristal est la plus petite entité qui permette d'identifier le mode de réseau.

La transformation permettant de déplacer un atome vers un autre atome équivalent est une translation du cristal. Un vecteur de translation $\vec{T} = n_1\vec{A}_1 + n_2\vec{A}_2 + n_3\vec{A}_3$ permet le déplacement d'atomes dans des positions équivalentes ($\vec{A}_1$ $\vec{A}_2$, $\vec{A}_3$ vecteurs non-coplanaires. n_i un coefficient entier).

1.2.2 Notion de maille

La maille d'un réseau constitue l'élément de base d'un cristal. Le motif répété dans la maille, peut être un atome ou un groupe d'atomes ayant une orientation et une géométrie bien déterminées. un réseau cristallin décrit les symétries de translation du cristal. La nature du cristal est définie par le motif répété.

On définit une cellule primitive comme la petite cellule formée par des vecteurs de translation. Dans ce cas les vecteurs $\vec{A}_1$ sont remplacés par des vecteurs primitifs $\vec{a}_1$

et toute translation de la forme : $\vec{R} = n_1\vec{a}_1 + n_2\vec{a}_2 + n_3\vec{a}_3$, transforme le cristal en lui-même. Le volume élémentaire est donné par la relation $\Omega_0 = \vec{a}_1 \cdot (\vec{a}_2 \times \vec{a}_3)$.

Le parllélépipède formé par les trois vecteurs $\vec{a}_i$ constitue une cellule unitaire. L'ensemble des cellules unitaires constitue le cristal. Un cristal est une répétition de motifs : formes d'atomes, de molécules, ou de groupes d'atomes ou de molécules.

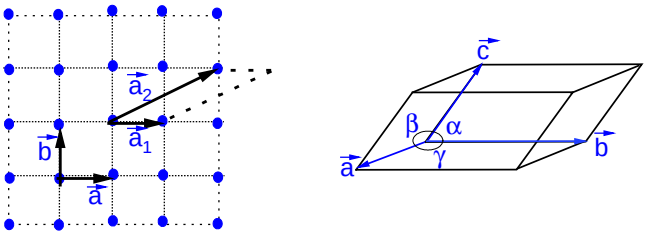


FIGURE 1.2 – Maille élémentaire formées par des paires possibles de vecteurs de translation primitifs (à droite) dans un réseau à deux dimendions dans le plan et (à gauche) dans l'espace.

1.2.3 Opéations de symétrie

Les opérations de symétrie sont les opérations qui laissent la structure cristalline invariante. Ces opérations sont des translations et des opérations ponctuelles (rotations autour d'un axe ou des inversions par rapport à un point). L'ensemble des opérations de symétrie du cristal constitue le groupe d'espace du cristal.

En cristallographie les groupes d'espace sont aussi appelés les groupes cristallographiques et représente une description de la symétrie du cristal. En ne considérant que les opérations ponctuelles, on définit le groupe ponctuel du cristal. En considérant en outre les opérations de translation, on définit le groupe spatial du cristal. Dans l'espace à 3D, une combinaison entre les 32 groupes ponctuels et les 14 réseau de Bravais, donne naissance à 230 groupes spaciaux [11].

Plusieurs notations de ces groupes spaciaux sont utilisées : elles dépendent essentiellement des différents symétries des constituants du matériau. En général on affect des nombre consécutifs pour les composants d'un même système cristallin. Les groupes des réseaux cubiques par exemple sont classés l'intervalle de groupes spaciaux allant de 195 à 230 [8].

Exemple : Dans le système cubique de groupe d'espace 216 ($F\bar{4}3m$), on trouve 4 réseaus cubiques à face centrées décallés chacun par rapport à l'autre suivant la grande diagonale. Les atomes dans la structure occupent des positions de **Wyckoff** notées : 4a (0,0,0) ; 4b (0.5,0.5,0.5) ; 4c (0.25,0.25,0.25) et 4d (0.75,0.75,0.75). Les positions de **Wyckoff** décrit implicitement toutes les positions équivalentes des atomes obéissant aux mêmes opérations de symétrie.

1.2.4 Systèmes cristallins

On distingue 14 réseaux différents dans les 7 systèmes cristallins. Une structure cristalline peut être définie comme un réseau géométrique associé à une base (motif). Un système cristallin est caractérisé par une maille primitive de même symétrie. en résumé ; il existe donc 7 systèmes cristallins, 32 classes de cristaux ou groupes ponctuels et 230 types de cristaux ou groupes spatiaux différents [11] (voir tableau 1.1 suivant).

Système cubique	$a = b = c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90°$
Système hexagonal	$a = b \neq c$	$\alpha = \beta = 90° ; \gamma = 120°$
Système tétragona	$a = b \neq c$	$\alpha = \beta = \gamma$
Système trigonal	$a = b = c$	$\alpha = \beta = \gamma \neq 90°$
Système orthorombique	$a \neq b \neq c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90°$
Système monoclinique	$a \neq b \neq c$	$\alpha = \beta = 90° ; \gamma \neq 90°$
Système triclinique	$a \neq b \neq c$	$\alpha \neq \beta \neq \gamma$

TABLE 1.1 – Paramètres caractéristiques des 7 systèmes cristallins.

La majorité des semi-conducteurs (Si, Ge, la plupart des composés III-V et certains composés II-VI)) se cristallisent dans le système cubique.

Le système cubique comporte trois différents réseaux de Bravais : Cubique simple, cubique centré et cubique à faces centrées.

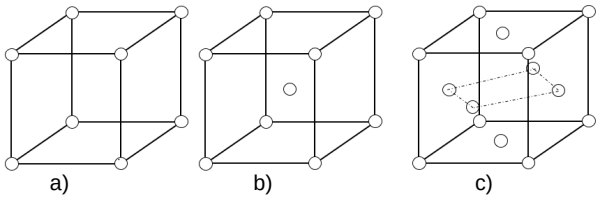


FIGURE 1.3 – Mailles conventionnelles dans le système cubique : a) cubique simple (un noeud par maille), b) cubique centré (deux noeuds par maille), c) cubique à faces sentrées (quatre noeuds par maille).

1.2.5 Plans réticulaires

Un plan dans le réseau est déterminie géométriquement par les trois points d'intersection (notés : n1, n2, n3) avec les trois axes cristallins. Il est specifié par les indices de Miller (hkl). les valeurs hkl sont obtenues par inversion des entiers n1, n2, n3 puis multiplication par les plus petits nombres qui élimine les fractions.

La distance entre les plan réticulaires (hkl) dans un cristal cubique de constante de maille a est donnée par la relation : $d_{hk} = \frac{a}{\sqrt{h^2+k^2+l^2}}$

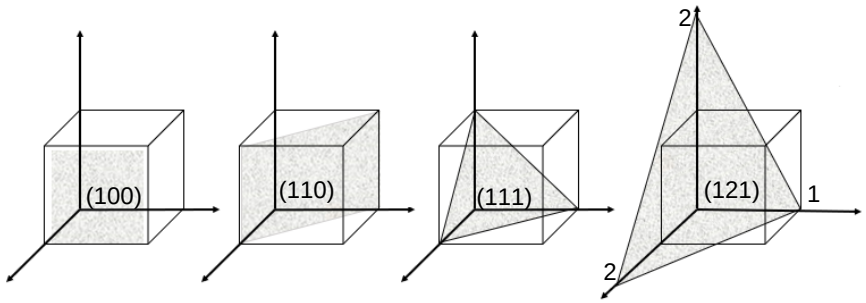


FIGURE 1.4 – Exemples de quelques plans réticulaires et leurs indices de Miller correspondant.

	Cubique à faces centrées (FCC)	Hexagonal
Volume de cellule conventionnelle	a^3	$(\frac{3\sqrt{3}}{2})a^2c$
Motifs par celluleconventionnelle	4	3
Volume de cellule primitive	$\frac{a^3}{4}$	$(\frac{\sqrt{3}}{2})a^2c$
Nombre du 1er PPV	12	6 (pour $c > a$)
Distance entre 1er PPV	$\frac{a}{\sqrt{2}}$	a (pour $c > a$)
Nombre du 2ème PPV	6	2 (pour $c < a\sqrt{3}$)
Distance entre 2ème PPV	a	c (pour $c < a\sqrt{3}$)

TABLE 1.2 – Comparaison entre paramètres caractéristiques du réseau cubique à faces centrées (***FCC***) et du réseau hexagonal compacte (***HC***).

1.3 Réseaux réciproques et zone de Brillouin

Le cristal étant périodique tous les paramètre interne (comme la densité d'état par exemple) ont la périodicité du réseau : $\rho(\vec{r}+\vec{R}) = \rho(\vec{r})$. Considérons le problème à une dimension : $\rho(x+R) = \rho(x)$, avec $R = na$, ou (a) est la périodicité du réseau.

On peut alors écrire : $\rho(x) = \rho_0 + \sum_{p>0} C_p \cos(p\frac{2\pi}{a}x) + S_p \sin(p\frac{2\pi}{a}x)$.

Le coefficient $(2p/a)$ valide la condition $\rho(x+R) = \rho(x)$, en effet :

$$\rho(x+na) = \rho_0 + \sum_{p>0} C_p \cos(p\frac{2\pi}{a}(x+na)) + S_p \sin(p\frac{2\pi}{a}(x+na))$$

ce qui donne :

$$\rho(x+na) = \rho_0 + \sum_{p>0} C_p \cos(p(\frac{2\pi}{a}x + n\frac{2\pi}{a}a)) + S_p \sin(p(\frac{2\pi}{a}x + n\frac{2\pi}{a}a)) = \rho(x)$$

Le point $(p\frac{2\pi}{a})$ de l'espace de Fourier (espace réciproque) qui est périodique ($2\frac{\pi}{a}$ est la période, p étant entier). Au réseau direct de périodicite a correspond un réseau réciproque de périodicite $A = 2p/a$. La zone comprise entre $-p/a$ et $+p/a$ dans le réseau réciproque constitue la maille élémentaire du réseau réciproque, on l'appelle $1^{ère}$ zone de Brillouin.

L'extension à trois dimensions de l'analyse de Fourier précédente, ne présente aucune difficulté et la densité peut s'écrire : $\rho(\vec{r}) = \sum_k \rho_k e^{j\vec{k}\cdot\vec{r}}$

À tout réseau direct (3D) de vecteurs de base $\vec{a}$, $\vec{b}$, $\vec{c}$, correspond un réseau réci-

proque de vecteurs de base $\vec{A}$, $\vec{B}$ et $\vec{C}$, tels que : $\vec{A}.\vec{a} = 2\pi$, $\vec{B}.\vec{b} = 2\pi$, $\vec{C}.\vec{c} = 2\pi$ avec :

$$\vec{A} = 2\pi \frac{\vec{b} \times \vec{c}}{\vec{a} \cdot (\vec{b} \times \vec{c})} \tag{1.1}$$

$$\vec{B} = 2\pi \frac{\vec{c} \times \vec{a}}{\vec{a} \cdot (\vec{b} \times \vec{c})} \tag{1.2}$$

$$\vec{C} = 2\pi \frac{\vec{a} \times \vec{b}}{\vec{a} \cdot (\vec{b} \times \vec{c})} \tag{1.3}$$

1.4 Densité d'états dans l'espace réciproque

La densité d'états électronique une quantification du nombre d'états électroniques possédant une énergie donnée dans le matériau susceptibles d'être occupés par des fermions.

On définit les volumes direct et réciproque :

$$\Omega_0 = \vec{a} \cdot (\vec{b} \times \vec{c}) \tag{1.4}$$

$$\Omega_r = \vec{A} \cdot (\vec{B} \times \vec{C}) \tag{1.5}$$

On peut trouver une relation entre ces deux volumes en utilisant les relations(1.1, 1.2 et 1.3) précédentes :

$\Omega_r = \frac{(2\pi)^2}{\Omega_0^2} \vec{A} \cdot [(\vec{c} \times \vec{a}) \times (\vec{a} \times \vec{b})]$.

Utilisant la relation : $\vec{a} \times (\vec{b} \times \vec{c}) = \vec{b}(\vec{a} \times \vec{c}) - \vec{c}(\vec{a} \times \vec{b})$.

$(\vec{c} \times \vec{a}) \times (\vec{a} \times \vec{b}) = [(\vec{c} \times \vec{a}) \cdot \vec{b}]\vec{a} - [(\vec{c} \times \vec{a}) \cdot \vec{a}]\vec{b}$

$(\vec{c} \times \vec{a}) \times (\vec{a} \times \vec{b}) = \Omega_0 \vec{a} - \vec{0}$.

On trouve alors la relation :

$\Omega_r = \frac{(2\pi)^3}{\Omega_0^2}[(\vec{c} \times \vec{a}) \cdot \vec{b}] = \frac{(2\pi)^3}{\Omega_0}$.

La densité d'états dans l'espace réciproque est donnée par $\frac{1}{\Omega_r}$, en effet on dénombre un point k par maille élémentaire de l'espace réciproque. Mais chaque maille élémentaire de l'espace réciproque correspond à une maille élémentaire de l'espace direct, c'est à dire à un volume Ω_0.

Ainsi la densité d'états dans l'espace réciproque, par unité de volume du cristal, est donnée par : $g(k) = \frac{1}{\Omega_r \Omega_0} = \frac{1}{(2\pi)^3}$.

En tenant compte de la dégénérescence du spin la densité d'états est écrite sous la forme :

$$g(k) = \frac{2}{(2\pi)^3} \tag{1.6}$$

1.5 Théorème de Bloch

En raison de la périodicité de la structure cristalline, le potentiel cristallin que voit un électron est périodique, $V(\vec{r}+\vec{R}) = V(\vec{r})$. Il en résulte que les propriétés des électrons sont invariantes dans une translation du réseau. Ainsi les fonctions d'onde $\psi(\vec{r}+\vec{R})$ et $\psi(\vec{r})$ représentent des états électroniques identiques. Ces fonctions ne peuvent, par conséquent, différer que d'un terme constant de module égal à l'unité, soit :

$$\psi(\vec{r}) = e^{j\vec{k}\cdot\vec{r}}\, u_k(\vec{r}),\ \vec{k} \text{ un vecteur d'onde.}$$

Ceci constitue le théoreme de Bloch (1928) : ***La fonction d'onde d'un électron en mouvement dans un potentiel périodique consiste en une onde plane et une fonction périodique*** [11].

Si on prend la periodicité du réseau $\vec{R}$:

$$\psi(\vec{r}+\vec{R}) = e^{j\vec{k}\cdot(\vec{r}+\vec{R})}\, u_k(\vec{r}+\vec{R}).$$
$$\psi(\vec{r}+\vec{R}) = e^{j\vec{k}\cdot\vec{r}}\, e^{j\vec{k}\cdot\vec{R}}\, u_k(\vec{r}).$$
$$\psi(\vec{r}+\vec{R}) = \psi(\vec{r})\, e^{j\vec{k}\cdot\vec{R}}$$

La fonction $\psi(\vec{r}+\vec{R})$ n'est autre que la fonction originale $\psi(\vec{r})$ multipliée par un facteur de phase indépendant de $\vec{r}$.

1.6 Liaisons chimiques dans les semi-conducteurs

Une liaison chimique est l'attraction mutuelle représtante entre atomes, ions ou molécules permettant de former un composé chimique. Elle représente en effet le transfert ou le partage d'un ou plusieurs électrons entre deux atomes. Dans ce qui va suivre on va aborder les types de liaisons chimiques dominantes dans les semi-conducteurs.

Une liaison covalente est le type de liaison dans laquelle deux ou plusieurs atomes partagent des électrons de valence de manière plus ou moins égale. Il n'y a pas une limite précise pour distinguer entre les deux liaisons. Mais a priori, une différence d'électronégativité supérieure à 1.7 favorise une liaison ionique, tandis qu'une différence d'électronégativité inférieure à 1.7 est plutôt favorable à une liaison covalente [1]

Dans ce qui va suivre on va aborder les types de liaisons chimiques dominantes dans des semi-conducteurs.

1.6.1 Semi-conducteurs du groupe IV

Des semi-conducteurs du groupe IV comme le Si ou le Ge se cristallisent dans la structure du diamant : deux réseaux cubique à faces centrées (CFC) interpénétrés décalés d'un $\frac{1}{4}$ de diagonale. Deux atomes par cellule primitive avec un centre d'inversion à mi-distance entre deux atomes plus proches voisins [13].

La configuration électronique est la suivante :

$Si(14)\ 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^2$

$Ge(32)\ 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^2$

La liaison est covalente :

Dans chaque cas 4 électrons (deux électrons s et deux électrons p), chaque électron forme une paire avec un électron similaire de spin opposé de l'atome voisin. La liaison est déterminée par le chevauchement des orbitales électroniques des atomes voisins. Qui peut être amélioree par la promotion d'un électron s vers l'état p [13].

Pour le Si (14) ceci donne la configuration $1s^2 2s^2 2p^2 3s^1 3p^3$. Ce qui en résulte en une hibridation tétraédrique sp^3.

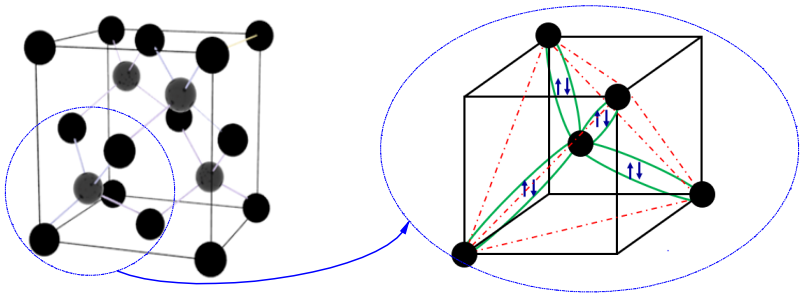


FIGURE 1.5 – a. Mailles conventionnelles de la structure du diamant ; b. disposition des atomes Si aux sommets d'un tétraèdre.

1.6.2 Semi-conducteurs du groupe III-V

Une structure zinc blende avec une disposition de deux réseaux **CFC** interpénétrés, mais sans centre d'inversion comme dans le cas de la structure du diamant. Ceci suggère une liaison covalente suite à une hibridation sp^3. Prenons le cas du $GaAs$ [13] :

$Ga(31)\ 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^1$

$As(33)\ 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^3$

Transférer un électron As vers l'atome voisin Ga résulte en configuration similaire à celle du $Si - Si$.

$Ga - (31)\ 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^2$

$As + (33)\ 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^2$

4 électrons extérieurs pour chaque paire Ga-As et donc possibilité d'hibridation sp^3.

D'autre part il existe une possibilité de transférer 3 électrons de Ga vers As donnant une liaison ionique entre Ga^{-3} et As^{+3}. La liaison dans le $GaAs$ est finalement mixte.

1.6.3 Semi-conducteurs du groupe II-VI

Comme l'exemple du CdS qui se cristallise dans la structure wurtzite. La structure wurtzite consiste en 4 réseaux hexagonaux interpénétrés. Deux occupés par le Cd et les deux autres par le S. 4 atomes par cellule primitive sans centre d'inversion. Chaque atome est entouré par 4 atomes voisins (différente espèce) localisés aux sommets d'un tétraèdre [13].

La structure Wurtzite peut être visualisée comme deux réseaux hexagonaux compacts, un pour chaque type d'atomes. Les deux réseaux décalés l'un par rapport a l'autre

suivant l'axe c, par une quantité u c. u est le parametre interne de l'ordre 3/8. Il faut noter que hc est de son coté formé par deux réseau de bravais hexagonaux décalés l'un par rapport à l'autre par un vecteur : $\overrightarrow{T} = 1/3\overrightarrow{a} + 2/3\overrightarrow{b} + 1/2\overrightarrow{c}$.

La configuration électronique est donnée par :

$Cd(48)\ 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 5s^2$

$S(16)\ 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^4$

Correspondant à 2 électrons et 6 électrons externes pour Cd et S respectivement. Le transfert de 2 électrons de l'atome S vers l'atome voisin Cd mène à une configuration de 4 électrons pour chaque atome et une possibbilité de formation d'hibridation sp^3 :

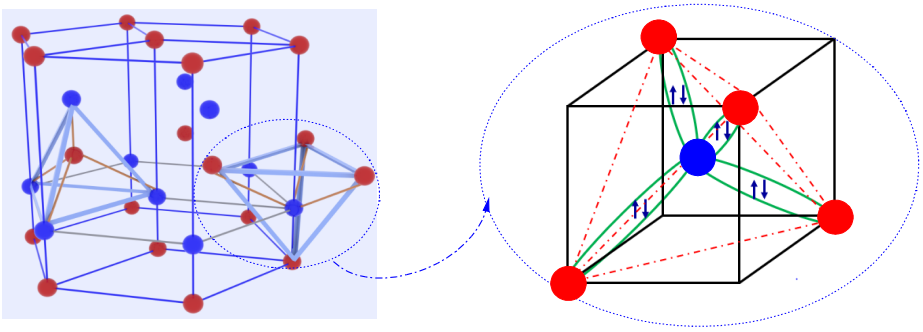


FIGURE 1.6 – Mailles conventionnelles du système hexagonal compact, disposition des atomes dans un site tétraédrique.

1.6.4 Semi-conducteurs du groupe III-VI

Un exemple type de ces composés (III-VI) est séléniure d'indium (InSe). Sa structure est sous la forme de feuillets superposées (Figure.1.7). Chaque atomes d'indium (In) est liée à trois atomes planaires de sélénium voisins (Se) et un autre atome voisin In se situant sur une ligne perpendiculaire. Les atomes sont localisés sur les angles d'un tétraèdre déformé. La structure est sous forme d'un sandwich de 4 couches en liaison Van der Waals : une paire de couches métallique au milieu et une paire de couches de chalcogène à l'extérieur [13].

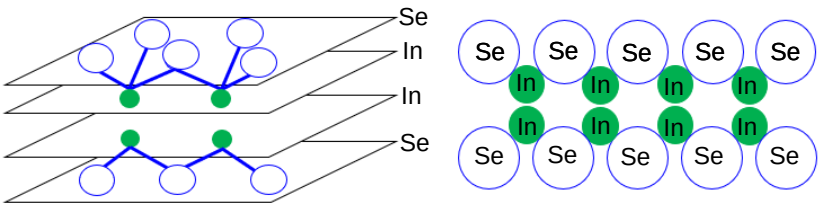


FIGURE 1.7 – Feuillets superposées du séléniure d'indium (InSe).

La configuration électronique prend la forme suivante :

$In(49)\ 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 5s^2 5p^1$
$Se(34)\ 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^4$

En transférant un électron de l'atome Se vers un atome In voisin selon l'équation suivante :

$$\cdot \dot{In} \cdot + \cdot \underline{\dot{Se}} : \longrightarrow : \dot{In} \cdot^{-} + \cdot \underline{\dot{Se}} \cdot^{+} \tag{1.7}$$

On obtient 4 électrons sur l'ion In^- et 5 électrons sur l'ion Se^+. Des orbitales sp^3 (au nombre de 4) peuvent être formées pour chaque ion. Dans le cas de l'ion $In-$, 4 électrons non appariés peuvent occuper les 4 orbitales et peuvent être utilisé pour former 4 liaisons électronique avec les 4 atomes voisins. Dans la cas du $Se+$ deux électrons doivent être appariés dans une même orbitale sp^3 ; les 3 autres peuvent occuper les 3 orbitales sp^3 restant ; et peuvent être utilisé pour former 3 paires de liaisons électroniques avec 3 atomes In voisins. Une orbitale sp^3 ne peut être utilisé pour former de liaison, ce qui explique la structure en feuillets superposées du composé [13].

1.6.5 Semi-conducteurs du groupe IV-VI

La structure du sel (rock salt) dans laquelle cristallise les chalcogénures de plomb PbS, $PbSe$ et $PbTe$ est un exemple de liaiason ionique foirte comme celle du NaCl et KBr. Les atomes chalcogènes peuvent avoir 2 électrons de l'atome Pb voisin et deviennent chargés doublement négatif avec une configuration électronique de couches rapprochées similaires de celles des ions halides dans les halide alkalins [13].

Puisque le plomb a 4 électrons au-delà des couches rapproochées on aura par exemple l'échange électronique suivant :

$$: \dot{Pb} \cdot + \cdot \underline{\dot{S}} : \longrightarrow \cdot Pb \cdot^{+2} + : \underline{\ddot{S}} :^{2-} \tag{1.8}$$

La configuration électronique est la suivante :
$Pb(82)\ [Xe]\ 4f^{14} 5d^{10} 6s^2 6p^2$
$S(16)\ 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^4$

Les liaisons dans les sels de plomb apparaissent comme dominées par le caractère ionique. Il existe cependant, une evidence de la présence du caractère covalent [23]. En réalité, en aucun des composés semi-conducteurs les liaisons ne sont purement covalentes ni purement ioniques.

1.7 Techniques de croissance

1.7.1 Méthode Czochralski

La technique utilise un appareil Extracteur de cristal (Crystal puller voir figure 1.8)[17]. L'appareil est composé de : a)un fourneau contenant un recepteur en graphite et un système de rotation pour une meilleure homogénéisation et b) un système d'extraction. le système est aussi menu d'un processus de contrôle de la température, le diamètre du cristal, la vitesse d'extraction et la vitesse de rotation.

Dans le cas du siliciu : un silicium polycristallin est déposé dans un creuset sous un chauffage au -dessu de la température de fusion. L'utilisation d'un grain de *Si* bien orienté et suspendu au-dessus du creuset, touchant la surface du liquide (silicium fondu), comme un germe permettant la croissance d'un cristal de silicium orienté suivant la même orientation du grain initial. un gel progressif à la l'interface solide-liquide, donne un mono-cristal de taille considérable. Un taux d'extraction de quelques millimètres par minute est utilisé. Pour des lingots de plus grande dimension (grand diamètre), un champ magnétique externe est appliqué à l'extarcteur. Le but étant de controler la concentration des défauts et des impurtés.

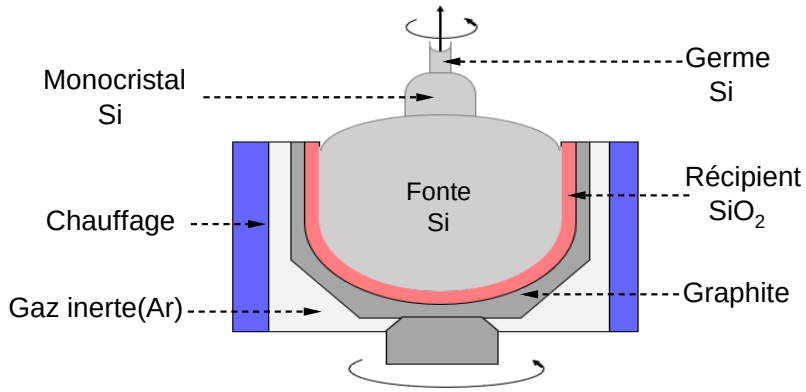


FIGURE 1.8 – Technique de croissance de Czochralski.

1.7.2 Méthode de la zone flottante -(Floating Zone)

Ce processus peut etyre utilisé pour faire croite des matériaux (silicium par exemple) moins contamliné que ceux obtenus par la technique Czochralski. un barreau polycristallin dans un mouvement de rotation régulée, est suspendu en position verticale. Le barreau est couvert d'une enveloppe de quartz et maintenu sous une atmosphère inerte (argon). l'utilisation d'une source de chauffage RF, permet de maintenir fondue une zone du barreau de quelques centimètres de longueur. La zone flottante se déplace sur toute la longueur du barreau. Un phase monocristalline se retire de la zone flottante et se solidifie au-fur et à mesure que la zone se déplace vers le haut sur le barreau. La technique est connue pour être une méthode efficace pour la purification des matériaux, ainsi le cristal obtenu est doté de meilleure résistivité électrique. Les cristaux de la zone flottante sont utilisés principalement dans les dipositifs de haute-puissance et dans la haute tension où des matériaux de haute résistivité sont demandés et exigés [17].

1.7.3 Technique de Bridgman

Deux techniques sont utilisée dans la croisssance des cristaux de GaAs : Technique Czochralski et la technique Bridgman. La majeur partie des cristaux de GaAs est réalisée

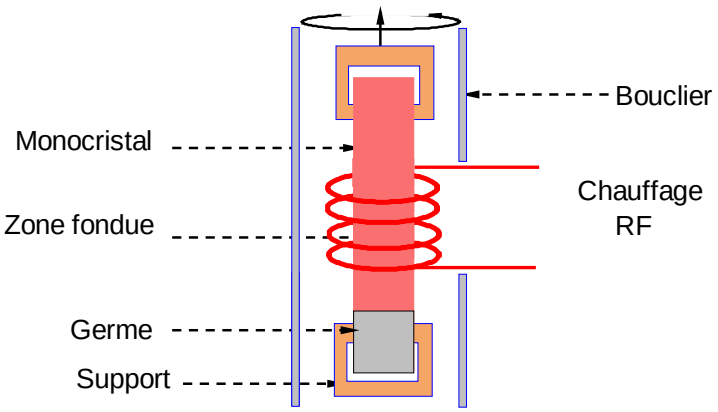


FIGURE 1.9 – Technique de croissance de la zone flottante.

par la technique Bridgman.La technique Czochralski est quant à elle, utilisée pour faire croître du GaAs de larges diamètres.

Le système Bridgman est explicité dans la figure 1.10 : deux fourneaux sont utilisés pour faire croître un mono-cristal de GaAs. La zone de gauche est maintenue à une température de $610°C$ pour maintenir la surpression nécessaire de l'arsenic, la zone de droite est maintenue à une température juste audessu point de fusion de l'arséniure gallium ($1240°C$). le tube scelé est du quartz, le bateau de graphite. Le bateau dans le tube, est chargé d'un polycristal de GaAs, l'autre extrémité du tube contient de l'arsenic pure. Une fois le fourneau est déplacé vers la droite, le liquid se solidifie à partir de l'extrémité opposée (gauche). La solidification ngraduelle du liquide permet une propagation d'un mono-cristal à la l'interface liquide-solide [17].

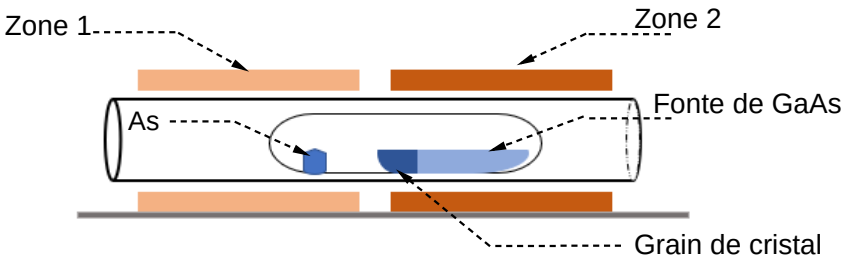


FIGURE 1.10 – Technique de croissance Bridgman des mono-cristaux.

CHAPITRE 2

Théorie des bandes d'énergie

Sommaire

2.1 Notions de mécanique quantique 16
2.2 Modèle d'électrons quasi-libre dans un cristal : modèle de Sommerfeld . . 17
2.3 Des orbitales atomiques à la structure des bandes 18
2.3.1 Orbitales atomiques 18
2.3.2 Orbitales moléculaires 19
2.4 Approche intuitive 21
2.5 Calcul des bandes d'énergie dans un faible potentiel périodique 22
2.5.1 Expansion en série de Fourier de la fonction d'onde 23
2.5.2 Surface de Fermi 25
2.6 Semi-conducteurs à gap direct- gap indirect 25
2.7 Semi-conducteurs uni-vallée et multi-vallée 27
2.8 Masse effective 28
2.8.1 Masse effective des électrons 28
2.8.2 Masse effective des trous 31
2.9 Densité d'états dans les bandes permises 32
2.9.1 Densité d'état dans la bande de conduction 32
2.9.2 Densité d'état dans la bande de valence 33

L'arrangement des atomes dans les solides, liquides et gaz n'est pas le même. Dans un matériau solide les atomes sont très proches les uns des autres, de sorte que les électrons peuvent mouvoir d'un atome vers l'orbitale d'un atome voisin. Des orbitales électroniques chevauchent partiellement, en conséquence des bandes de niveaux d'énergie sont formées en raison du rapprochement entre atomes.

Dans un semi-conducteur pur (sans impuretés) certaines bandes d'énergie sont complètement pleines d'électrons à 0K, d'autres bandes sont complètement vides. Dans cette situation, le matériau est considéré comme isolant. Une agitation thermique permet d'exciter les électrons des états pleins vers les états vides, et permettre ainsi au matériau d'acquérir une conductivité qui croit avec la température.

Malgré connues depuis le dix-neuvième siècle, beaucoup des applications pratiques des semi-conducteurs ne sont pas bien exploitées de manière pratique, il a fallu attendre le développement de la mécanique quantique durant les années 1920s pour comprendre la base physique de ces propriétés. L'élément clé étant les états de Bloch qui représentent les états propres d'un électron en mouvement dans un potentiel périodique. Les valeurs énergétiques de ces états de Bloch sont restreintes à certaines valeurs permises

dans des régions (ou bandes) bien déterminées, et qui sont séparées par des régions (ou bandes) interdites.

Dans un atome isolé, l'énergie des électrons ne peut prendre que des valeurs discrètes bien définies. Dans le cas d'un électron parfaitement libre dans un solide (Modèle quasi libre) on parle de continuum d'énergie, toutes les valeurs d'énergie sont permises. En réalitié dans un solide : l'énergie d'un électron peut avoir des valeurs à l'intérieur de certains intervalles appelés bandes. Un matériau solide possède des bandes d'énergies permises, séparées par des bandes interdites. Cette représentation en bandes d'énergie est une représentation simplifiée de la densité d'états électroniques. Les électrons du solide se répartissent (sous l'effet de la température) dans les niveaux d'énergie autorisés ; cette répartition obéit à la statistique de Fermi-Dirac [10].

2.1 Notions de mécanique quantique

Rappelons certains postulats de la mécanique quantique :

1. Il existe une fonction d'onde $\Psi(x,t)$ (*x, y, z en cas des trois dimension*) qui contient toutes les informations mesurables d'une particule dans un système.
2. Chaque variable dynamique lui correspond un opérateur :

Variable dynamique	Opérateur
x	$\widehat{x}$
$p = mv$	$\widehat{p} = \frac{\hbar}{j}\frac{\partial}{\partial x}$
$V(x)$	$\widehat{V}(x)$
E	$\widehat{E} = \frac{-\hbar}{j}\frac{\partial}{\partial t}$
$H = \frac{p^2}{2m} + V(x)$	$\widehat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2}{dx^2} + \widehat{V}(x)$

   Avec $\hbar = \frac{h}{2\pi}$ est la constante de Planck
3. Une notion $|\Psi(x,t)|^2$ est associée à la fonction d'onde, cette notion représente la probabilité de trouver une particule dans un espace donné.

Condition de normalité exige, puisque la particule existe belle et bien quelque part, que :

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \Psi(x,t)\Psi^*(x,t)\,dx = \int_{-\infty}^{+\infty} |\Psi(x,t)|^2\,dx = 1 \tag{2.1}$$

Dans une approche de mécanique classique l'énergie totale est donnée par la relation :
$E = \frac{p^2}{2m} + V(x)$, $p^2 = p_x^2 + p_y^2 + p_z^2$ étant le carré de la quantité de mouvement.
On notera l'équation suivante de Schrödinger ($\Psi(x,y,z,t)$ fonction d'onde) :

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\Psi(x,y,z,t) + \widehat{V}(x,y,z)\Psi(x,y,z,t) = E\Psi(x,y,z,t) \tag{2.2}$$

On peut écrire, utilisant l'opérateur $\widehat{E}$ la relation suivante :

$$\widehat{E}\,\Psi = -\frac{\hbar}{j}\,\frac{\partial \Psi}{\partial t} \tag{2.3}$$

Qui permet de séparer les variable spatio-temporelles, elle admet comme solution :

$$\Psi(x,y,z,t) = \psi(x,y,z)\; e^{\frac{-jEt}{\hbar}} \tag{2.4}$$

Qui permet d'écrire l'équation de Schrodinger sous la forme :

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\psi(x,y,z) + [V(x,y,z) - E]\psi(x,y,z) = 0 \tag{2.5}$$

Les énergies E sont quantifiées quand on résout l'équation de Schrödinger pour décrire un état stationnaire d'un électron dans le cristal. Cette quantification est liée à la forme du potentiel auquel est soumis l'électron. Le vecteur d'onde k est lui aussi quantifié (les valeurs possibles sont en nombre élevé mais fini). Cette propriété est liée au fait que le cristal est fini et qu'il est nécessaire d'écrire des conditions périodiques pour la fonction d'onde. La résolution de Schrödinger conduit finalement à exprimer une relation entre l'énergie E et le vecteur d'onde k. Cette relation est appelée relation de dispersion et on peut écrire l'énergie comme une fonction du vecteur d'onde.

On considère dans l'étude des propriétés de conduction uniquement les électrons de valence qui sont faiblement liés aux atomes. On suppose qu'ils sont décrits par des paquets d'ondes de Bloch correspondant à des valeurs significatives autour de k_o la valeur moyenne du vecteur d'ondes. La fonction d'onde dépend alors du temps et s'écrit :

2.2 Modèle d'électrons quasi-libre dans un cristal : modèle de Sommerfeld

Le modèle de Sommerfeld est applicable à un électron qui n'est pas en interaction avec le milieu environnant, l'électron est quasi-libre (Potentiel est supposé nul $V = 0$, puisque l'électron, sans interaction atomique, se retrouve dans un potentiel constant). Considérons le cas unidimensionnel, on peut écrire l'équation de Schrödinger :

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2}{dx^2}\Psi(x) = E\Psi(x) \tag{2.6}$$

Si l'on suppose que le cristal possède des dimensions (L_x, L_y, L_z), la fonction d'onde, Ψ, garde des valeurs finies lorsque les dimensions L deviennent très grandes à l'échelle atomique, la solution prend la forme suivante : $\Psi(x) = A\; exp(jkx)$. Introduire cette expression dans l'équation 2.6, nous permet d'obtenir l'expression de l'énergie.

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\;\frac{d^2}{dx^2}\;A\;exp(jkx) = A\frac{\hbar^2k^2}{2m}\;exp(jkx)$$
$$A\frac{\hbar^2k^2}{2m}\;exp(jkx) = E\;A\;exp(jkx)$$

Ceci donne la forme suivante de l'énergie : $E = \frac{\hbar^2k^2}{2m}$.

Appliquant l'operateur $p_x = \frac{\hbar}{j}\frac{\partial}{\partial x}$ à la fonction d'onde, on déduit alors que les valeurs propores de l'opérateur p sont donc $p = \hbar k$:

$$p_x \Psi(x) = \hbar k \Psi(x).$$

D'autre part et du point de vue classique (en prenant la définition de la quantité de mouvement : $p = mv$), on peut écrire l'énergie sous la forme : $E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} = \frac{m}{2}\frac{\hbar^2 k^2}{m^2} = \frac{1}{2}mv^2$

L'énergie totale varie donc de façon continue et en forme parabolique dans l'espace réciproque par rapport à k. Le paramètre k peut être aussi considéré comme le vcteur d'onde. En effet dans le cas de la fonction $\Psi(x) = A\, exp(j\,\vec{k}.\vec{r})$ qui représente une onde plane perpendiculaire au vecteur $\vec{k}$ [3, 19].

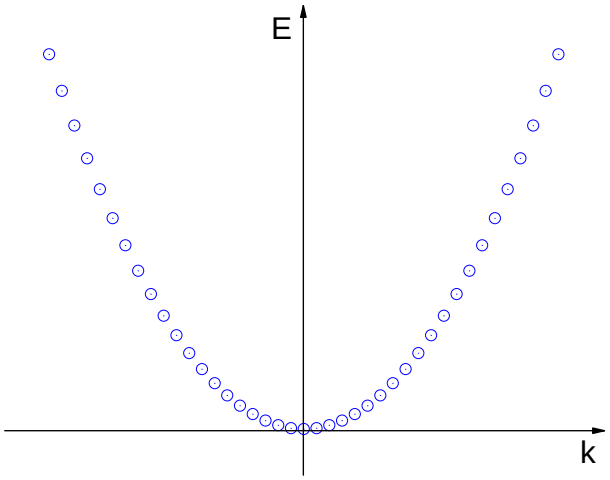


FIGURE 2.1 – Energie dans l'espace k pour un électron quasi-libre (modèle de Sommerfeld)

Quelles sont les valeurs possible pour k? Les valeurs de k sont déterminées des conditions aux limites du cristal (de volume $L_x L_y L_z$).

Les résultats suivants sont obtenus en utilisant les conditions aux limites périodiques de Born-von Karman :

$\Psi(x + L_x) = \Psi(x)$, $\Psi(y + L_y) = \Psi(y)$, $\Psi(z + L_z) = \Psi(z)$,

2.3 Des orbitales atomiques à la structure des bandes

2.3.1 Orbitales atomiques

Les fonctions d'onde $\phi_{nlm}(r,\varphi,\theta)$ sont appelées orbitales atomiques. En raison de la symétrie sphérique du potentiel, ces orbitales sont sous la forme d'un produit d'une fonction radiale $R_{nl}(r)$ et une fonction angulaire appelée harmonique sphérique $y_{lm}(\varphi,\theta)$ [5, 12].

$$\phi_{nlm}(r,\varphi,\theta) = R_{nl}(r)\, y_{lm}(\varphi,\theta)$$

l'état s correspond à la valeur $\longrightarrow$ l = 0
l'état p correspond à la valeur $\longrightarrow$ l = 1
l'état d correspond à la valeur $\longrightarrow$ l = 2
l'état f correspond à la valeur $\longrightarrow$ l = 3

Pour chaque fonction propre $\phi_{nlm}(r,\varphi,\theta)$ correspond une valeur propre E_{nlm}.

En raison de la symétrie sphérique dans un atome isolé, les niveaux correspondant aux même valeur de **n** et de **l** sont confondus ($E_{nlm} = E_{nl}$ quel que soit la valeur de m). Dans le cas de l'atome d'hydrogène, en raison de la nature en $\frac{1}{r}$ du potentiel coulombien, les niveaux correspondant aux mêmes valeurs de **n** sont tous confondus, $E_{nl} = E_n$ quel que soit la valeur de **l**. Si $E = 0$ correspond à un électron complètement isolé et sans énergie cinétique, les niveaux d'énergie sont donnés par $E_n = -13.6/n^2 eV$ [5].

Remarque : Les solutions générales de l'équation de Schrödinger d'une particule soumise à un potentiel s'annulant à l'infini (ce qui est le cas du potentiel électrique auquel est soumis l'électron avec les conditions aux limites généralement choisies) peuvent se classer en deux familles, celles correspondant aux valeurs propres négatives et appelées états liés et celles correspondant aux valeurs propres positives et appelées états de diffusion.

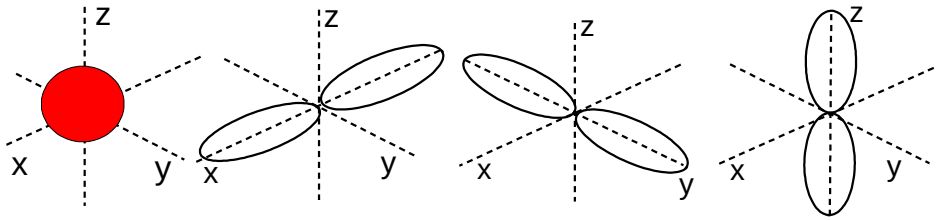


FIGURE 2.2 – Formes des Orbitales atomiques s et p.

Dans un atome de nombre atomique Z, les électrons des couches internes sont appelés électrons de cœur, les électrons de la couche externe sont appelés électrons de valence. Les électrons de valence jouent un rôle essentiel dans les propriétés chimiques et électriques des matériaux. Le potentiel que voit un électron de valence est le potentiel coulombien du noyau écranté, d'une part par les électrons du cœur et d'autre part par les autres électrons de valence [5].

Le potentiel résultant peut encore être supposé central, c'est-à-dire à symétrie sphérique, mais il ne varie plus en $1/r$ comme dans le cas unique de l 'atome d'hydrogène. Il en résulte que les états correspondant aux différentes valeurs de **m** restent dégénérés, mais que les états correspondant aux différentes valeurs de **l** ont des énergies différentes. La différence d'énergie $E_{np} - E_{ns}$ augmente à mesure que le potentiel s'éloigne d'une variation en $1/r$, c'est-à-dire à mesure que le nombre d'électrons de valence augmente. Sur une même ligne du tableau périodique, l'écart d'énergie $E_{np} - E_{ns}$ augmente avec le nombre atomique.

2.3.2 Orbitales moléculaires

Dans ce cas l'Hamiltonien d'un électron s'écrit sous la forme :
$H = \frac{\hbar^2\nabla^2}{2m} + V(\vec{r} - \vec{R_1}) + V(\vec{r} - \vec{R_2})$

Les orbitales moléculaires sont notées Ψ dans l'équationde schrödinger :

$$H\Psi(\vec{r}) = E\Psi(\vec{r})$$

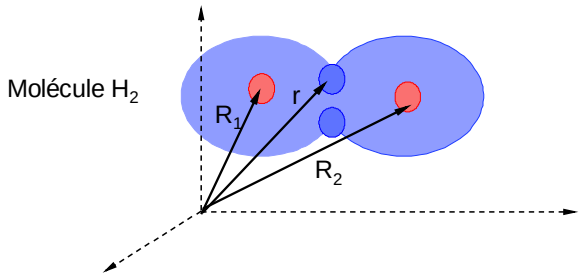


FIGURE 2.3 – Molécule d'hydrogène : disposition des deux noyaux et le nuage électronique.

Les fonctions d'onde $\Psi(r)$ sont appelées orbitales moléculaires. Quand les deux atomes sont suffisamment éloignés les états électroniques sont représentés par les orbitales atomiques. Lorsque les deux atomes se rapprochent les états atomiques se couplent pour donner naissance aux états moléculaires qui deviennent les nouveaux états propres du système. On peut alors écrire les orbitales moléculaires sous la forme de combinaisons linéaires d'orbitales atomiques (LCAO : Linear Combinations of Atomic Orbitals) [4].

$$\Psi(r) = X_1\phi(\vec{r} - \vec{R_1}) + X_2\phi(\vec{r} - \vec{R_2})$$
$$|\Psi\rangle = X_1|1s\rangle_1 + X_2|1s\rangle_2$$

En portant cette expression de $|\Psi\rangle$ dans l'équation de Schrödinger et en multipliant successivement par ${}_1\langle 1s|$ et ${}_2\langle 1s|$ on tombe sur les deux équations :

$$(E_1 - E)X_1 - V_2X_2 = 0$$
$$-V_2X_1 + (E_1 - E)X_2 = 0$$

Les intégrales de recouvrement sont négligées dans ces deux expressions.

$E_1 = {}_1\langle 1s|H|\Psi\rangle_1 = {}_2\langle 1s|H|\Psi\rangle_2$: c'est l'énergie de l'électrons dans l'atome isolé.

$V_2 = -{}_1\langle 1s|H|\Psi\rangle_2 = -{}_2\langle 1s|H|\Psi\rangle_1$: c'est l'énergie de couplage entre les deux atomes.

La solution du système est donnée par le déterminant :

$$\begin{vmatrix} E_1 - E & -V_2 \\ -V_2 & E_1 - E \end{vmatrix}$$

$$E_\ell = E_1 - V_2$$
$$E_a = E_1 + V_2$$

En portant ces valeurs dans le système on obtient les coefficients X_1 et X_2 pour les deux états moléculaires.

$$X_{1\ell} = X_{2\ell} = \frac{1}{\sqrt{2}}$$
$$X_{1a} = -X_{2a} = \frac{1}{\sqrt{2}}$$

On obtient une combinaison pour les deux orbitales moléculaires $|\Psi\rangle_1$ et $|\Psi\rangle_2$

$$\begin{cases} |\Psi\rangle_\ell &= \frac{1}{\sqrt{2}}(|1s\rangle_1 + |1s\rangle_2) \\ |\Psi\rangle_a &= \frac{1}{\sqrt{2}}(|1s\rangle_1 - |1s\rangle_2) \end{cases}$$

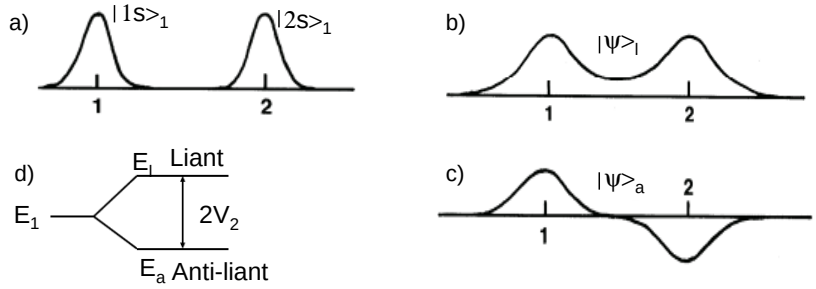


FIGURE 2.4 – a) Orbitales atomiques, b) Orbitale moléculaire liante, c) Orbitale moléculaire anti-liante et d) Niveaux d'énergie correspondant aux états liant et ant-liant de la molécule d'hydrogène.

2.4 Approche intuitive

Les électrons dans un atome se trouvent sur des niveaux discrets d'énergie. Quel est le résultat dans le cas où un grand nombre d'atomes formant un cristal ? Doit le cas d'un élément simple comme le lithium. Dans un atome isolé (***Li***), les trois électrons occupent les niveaux bas d'énergie : $1s^2 2s^1$. Dans la cas d'une molécule Li_2, les niveaux permis d'énergie sont dédoublés : Deux niveaux $1s^2$ situé à des énergies très proches mais différentes ; et deux niveaux $2s^1$ [3]. La barrière de potentiel résultant de l'attraction exercée par les noyaux sur les électrons est plus faible entre les deux atomes qu'aux extrémités de la molécule.

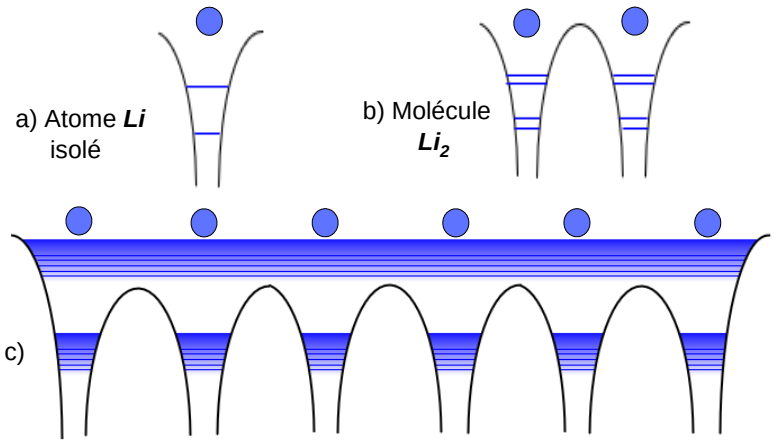


FIGURE 2.5 – Niveaux d'énergie permis dans a) un atome isolé de lithium, b) une molécule de lithium et c) un cristal de lithium.

Dans le cas d'un cristal réel qui compte un très grand nombre d'atome, de l'ordre de $N = 10^{22}\ cm^{-3}$, la multiplication des niveaux d'énergie permis donne naissance à des bandes d'énergie permises [3, 18]. Ces bandes comportent chacune N niveaux discrets séparés d'une énergie infinitésimale ($\delta E = 5\ 10^{-23} eV$ pour une bande large de 5 eV). On parlera de bandes continues, il faut aussi noter que chaque niveau peut contenir 2 électrons de spins opposés (principe de Pauli [1]).

2.5 Calcul des bandes d'énergie dans un faible potentiel périodique

L'énergie potentielle d'un électron dans un solide dépend de sa distance à un noyau atomique. L'interaction entre un électron de charge -q et un noyau de charge +qZ est donnée par la relation : $U(r) = -\frac{Ze^2}{4\pi\varepsilon r^2}$.

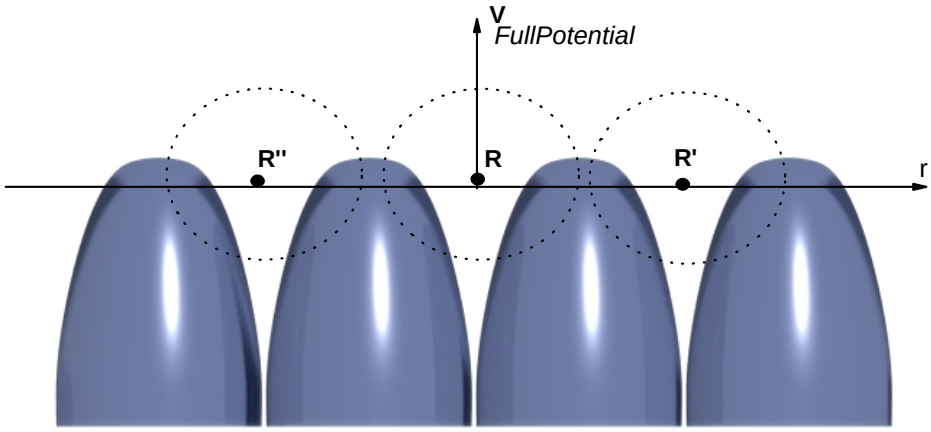


FIGURE 2.6 – Forme du potentiel total dans un cristal.

Quel sera le comportement d'un électron dans un cristal de taille infinie ? La périodicité du cristal impose la relation $V(\vec{r} + \vec{R}) = V(\vec{r})$ pour un vecteur de translation $\vec{R} = n\vec{a} + m\vec{b} + l\vec{c}$.

Une expansion en série de Fourier donne : $V(\vec{r}) = \sum_G V_G e^{j\vec{G}.\vec{r}}$, où ou ($\vec{G}$) est un vecteur du réseau réciproque.

Traitant un potentiel $V(\vec{r})$ comme une perturbation : la fonction d'onde d'ordre 0 est $\Psi_k^0(\vec{r}) = Ae^{j\vec{G}.\vec{r}} \equiv |k\rangle$.

La valeur propre correspondant au premier ordre de perturbation est : $E_k^0 = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$.

L'introduction d'une perturbation au second ordre permet d'écrire :

$$E_k = E_k^0 + \langle|k|V|k\rangle + \sum_k \frac{\langle|k|V|k'\rangle\langle|k'|V|k\rangle}{E_k^0 - E_{k'}^0} \tag{2.7}$$

1. Les électrons appartenant à un même système ne peuvent pas se trouver simultanément dans le même état quantique. Par la suite, ce principe est généralisé à tout fermion ou particule de spin demi-entier [14]

Avec : $\langle|k|V|k'\rangle = \frac{1}{\Omega}\int e^{j\vec{k'}.\vec{r}}\, V e^{-j\vec{k}.\vec{r}}\, d\Omega$

$\langle|k|V|k'\rangle = \frac{1}{\Omega}\int d\Omega e^{-j\vec{k'}.\vec{r}}\sum_G V_G e^{j(\vec{G}-\vec{k}).\vec{r}}$

$\langle|k|V|k'\rangle = \sum_G [\frac{1}{\Omega}\int d\Omega\, e^{-j\vec{k'}.\vec{r}}\, V_G e^{j(\vec{G}-\vec{k}).\vec{r}}\ ]$

donc $\langle|k|V|k'\rangle = \sum_G\ V_G\,\delta_{\vec{k'},\vec{k}-\vec{G}}$

alors $\langle|k'|V|k\rangle = \sum_G\ V_{-G}\,\delta_{\vec{k'},\vec{k}+\vec{G}}$

ou encore $\langle|k'|V|k\rangle = \sum_G\ V_{-G}\,\delta_{\vec{k'},\vec{k}-\vec{G}}$.

On trouve donc la relation des valeurs propres pour l'énergie :

$$E_k = E_k^0 + V_0 + \sum_G \frac{V_G V_{-G}}{E_k^0 - E_{k'}^0} \tag{2.8}$$

Sachant que $V(\vec{r})$ est réel prenant son conjugué : $V(\vec{r}) = V^*(\vec{r}) = \sum_G V_G^* e^{-j\vec{G}.\vec{r}}$

Prenant la somme sur les points $(-G)$ on écrit :

$V(\vec{r}) = V^*(\vec{r}) = \sum_G V_{-G}^* e^{j\vec{G}.\vec{r}} = \sum_G V_G e^{j\vec{G}.\vec{r}}$.

Ceci donne la relation : $V_G = V_{-G}^*$, ce qui permet d'écrire [13] :

$$E_k = E_k^0 + V_0 + \sum_G \frac{|V_G|^2}{E_k^0 - E_{k'}^0} \tag{2.9}$$

2.5.1 Expansion en série de Fourier de la fonction d'onde

La fonction d'onde est périodique, faisons une expansion en série de Fourier :

$\Psi(\vec{r}) = \sum_k C_k e^{j\vec{k}.\vec{r}}$.

Introduisons cette fonction avec le potentiel V dans l'équation de Schrödinger :

$\sum_k \frac{\hbar^2 k^2}{2m} C_k e^{j\vec{k}.\vec{r}} + \sum_G\sum_k V_G C_k e^{j(\vec{G}+\vec{k}).\vec{r}} = E\sum_k C_k e^{j\vec{k}.\vec{r}}$

En remplaçant $(\vec{G}+\vec{k})$ par $\vec{k'}$:

$\sum_G\sum_k V_G C_k e^{j(\vec{G}+\vec{k}).\vec{r}} = \sum_G\sum_{k'} V_G C_{k'-G} e^{j\vec{k'}.\vec{r}}$

ou encore $\sum_G\sum_k V_G C_k e^{j(\vec{G}+\vec{k}).\vec{r}} = \sum_G\sum_k V_G C_{k-G} e^{j\vec{k}.\vec{r}}$

On peut réécrire l'équation de Schrödinger sous la forme :

$$\sum_k \{\ \frac{\hbar^2 k^2}{2m} C_k + \sum_G V_G C_{k-G} - E C_k\ \}\ e^{j(\vec{G}+\vec{k}).\vec{r}} = 0 \tag{2.10}$$

Pour une valeur arbitraire l'équation 2.10 est vérifiée si et seulement si les coefficients de chaque facteur $e^{j(\vec{G}+\vec{k}).\vec{r}}$ sont nuls.

$$\frac{\hbar^2 k^2}{2m} C_k + \sum_G V_G C_{k-G} - E C_k = 0 \tag{2.11}$$

On peut utiliser les états dégénérés de la théorie de perturbation en focalisant le développement sur les deux états : k et $k-G_0$ (pour les valeurs $G=0$, G_0 ou $-G_0$; on néglige tous les autres états pour des raisons de simplification).

Parmi l'ensemble d'équations dans le système 2.11, et sachant bien sûr que cette équation s'écrit pour l'état $k-G_0$ comme suit :

$\frac{\hbar^2 (k-G_0)^2}{2m} C_{k-G_0} + \sum_G V_G C_{k-G_0-G} - E C_{k-G_0} = 0.$

Voici alors les deux équations qui incluent les deux états k et $k-G_0$:

$$\begin{cases} E_k^0 C_k + V_0 C_k + V_{G_0} C_{k-G_0} - E C_k & = 0 \\ E_{k-G_0}^0 C_{k-G_0} + V_0 C_{k-G_0} + V_{-G_0} C_k - E C_{k-G_0} & = 0 \end{cases}$$

ou encore :

$$\begin{cases} (E_k^0 + V_0 - E) & C_k + V_{G_0} & C_{k-G_0} = 0 \\ (V_{-G_0}) & C_k + (E_{k-G_0}^0 + V_0 - E) & C_{k-G_0} = 0 \end{cases}$$

Pour une solution non triviale le déterminant doit être nul, ce qui donne l'expression pour l'énergie totale [13] :

$$E_k = V_0 + \frac{(E_k^0 + E_{k-G_0}^0)}{2} + \frac{1}{2}\sqrt{(E_k^0 - E_{k-G_0})^2 + 4V_{G_0}^2} \tag{2.12}$$

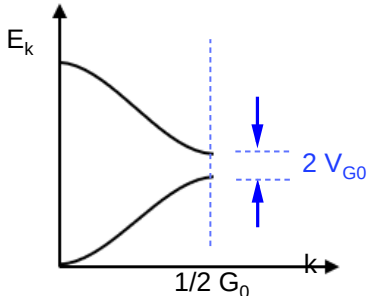


FIGURE 2.7 – Energie en fonction de k : À la limite de la zone de Brillouin au voisinage du point de dégénérescence $\frac{G_0}{2}$ un net écart d'énergie est enregistré.

Remarque : La fonction d'onde est donnée par la relation :
$\Psi_k(\vec{r}) = \Psi_k^0(\vec{r}) + \sum_{k'} \frac{\langle |k'|V|k\rangle}{E_k^0 - E_{k'}^0} \Psi_{k'}^0(\vec{r})$
$\Psi_k(\vec{r}) = \Psi_k^0(\vec{r}) + \sum_G \frac{V_G^*}{E_k^0 - E_{k-G}^0} \Psi_{k-G}^0(\vec{r})$
ou encore $\Psi_k(\vec{r}) = Ae^{j\vec{k}.\vec{r}}[1 + \sum_G \frac{V_G^*}{E_k^0 - E_{k-G}^0} e^{-j\vec{G}.\vec{r}}]$

ou plutôt sous la forme de fonction de Bloch : $\Psi_k(\vec{r}) = Ae^{j\vec{k}.\vec{r}}\, u^k(\vec{r})$, avec $u^k(\vec{r})$ une fonction périodique.

La périodicité du système dans le Réseau réciproque mène à une division périodique dans l'espace des vecteurs d'onde k en zones de Brillouin. L'énergie est une fonction continue mais subit une discontinuité à la limite de cette zone. L'énergie dans (Équation 2.12) contient un décalage constant du premier ordre V0 et un terme de second ordre dépendant du vecteur d'onde [13]. Le deuxième terme est négatif pour k=0 et devient très grand quand $E_k^0 - E_{k-G}^0 \dashrightarrow 0$. Il contient une singularité à cette limite, en effet pour $E_k^0 - E_{k-G}^0 = 0$ ce qui peut être évalué si on prend la relation $E_k^0 = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$:
$\frac{\hbar^2 k^2}{2m} = \frac{\hbar^2 (k-G)^2}{2m} \Rightarrow \vec{k}^2 = (\vec{k} - \vec{G})^2$

Ce qui revient à dire $\vec{k}.\frac{\vec{G}}{2} = (\frac{\vec{G}}{2})^2$, ceci est équivalent à la condition de diffraction de Bragg, elle représente les plans bissecteurs qui coupent le vecteur $\vec{G}$ en deux. Ces plans délimitent les différentes zones de Brillouin.

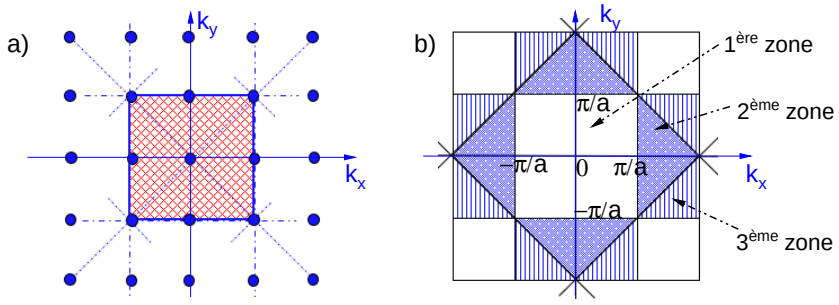


FIGURE 2.8 – Zones de Brillouin dans un réseau carré de constante $\boldsymbol{a}$: a) construction de la $1^{ère}$ zone de Brillouin, b) les trois premières zones.

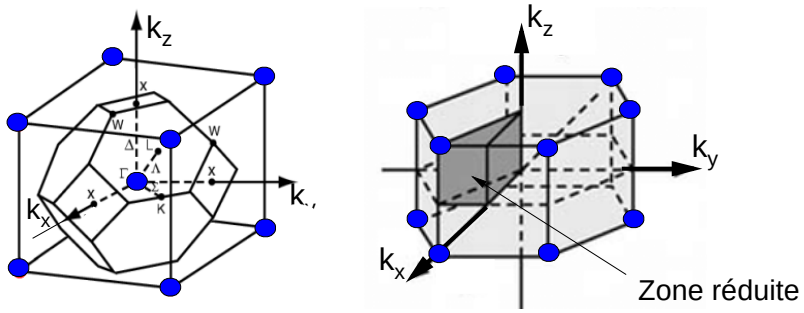


FIGURE 2.9 – $1^{ère}$ zone de Brillouin dans l'espace 3D avec des points et directions de haute symétrie : (à gauche) pour un réseau cubique (FCC), à droite pour un réseau hexagonal.

2.5.2 Surface de Fermi

Les propriétés des solides sont essentiellement déterminées par les électrons de valence (proche du niveau de Fermi). Pour un groupe d'électrons appartenant à une bande d'énergie à température absolue (0K), les états énergétiques sont tous occupés (en accord avec le principe d'exclusion de Pauli) jusqu'à une certaine valeur d'énergie (Energie de Fermi). La distribution électronique se fait alors dans l'espace k dans un volume enclos à l'intérieur d'une surface de constante énergie. Cette surface est dite la surface de Fermi [18].

La surface de Fermi sépare les états électroniques occupés des états électroniques non occupés. La forme de la surface de Fermi découle de la périodicité du réseau cristallin et des bandes d'énergie.

À T=0 K, dans l'espace réciproque les électrons sont contenus dans une sphère de rayon E_F : c'est la sphère de Fermi.

2.6 Semi-conducteurs à gap direct- gap indirect

Le gap énergétique dans un matériau est défini comme la largeur de la bande interdite. Le Gap est calculé de la différence d'énergie entre le bas de la bande de conduction

Semi-conducteur	Nature du gap	Valeur du gap (eV)	
		$4K$	$300K$
Si	indirect	1.169	1.12
Ge	indirect	0.747	0.66
GaP	indirect	2.35	2.25
AlSb	indirect	1.63	1.60
GaAs	direct	1.52	1.42
GaSb	direct	0.81	0.68
InP	direct	1.42	1.27
InAs	direct	0.42	0.36
ZnS	direct	3.80	3.68
ZnSe	direct	2.82	2.67
CdS	direct	2.56	2.42
CdSe	direct	1.84	1.70

TABLE 2.1 – Valeurs de Gap d'énergie pour quelques semi-conducteurs à 4K et 300K [16].

et le haut de la bande de valence. En générale, on distingue entre des gaps d'énergie directs et des gaps d'énergie indirects. Dans un un semi-conducteur à gap direct, le minimum de la bande de conduction et le maximum de la bande de valence sont situés sur le même point de l'espace réciproque (cas du GaAs par exemple). Dans un semi-conducteur à gap indirect le minimum de la bande de conduction et le maximum de la bande de valence sont situés sur des points différents dans l'espace réciproque (cas du silicium par exemple).

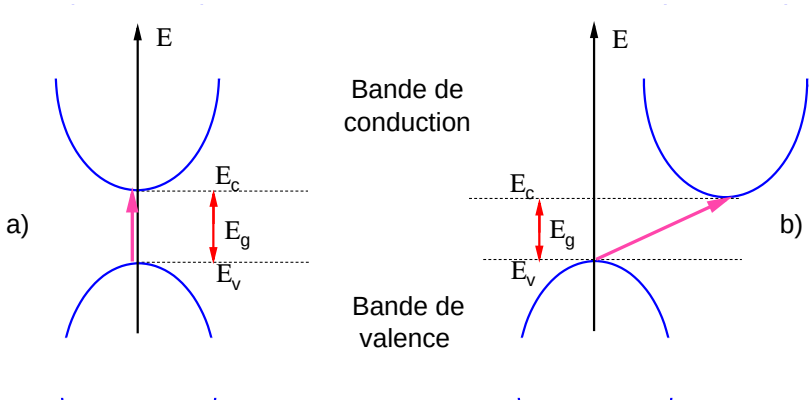


FIGURE 2.10 – Transitions dans un semi-conducteur à Gap d'énergie : a) direct et b) indirect.

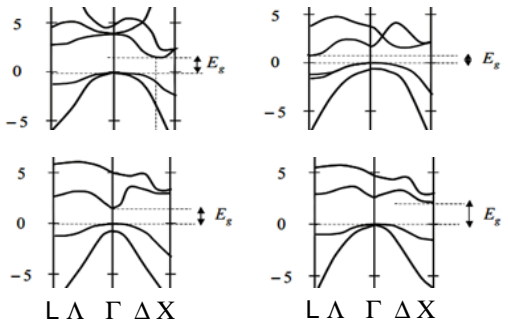


FIGURE 2.11 – Structures des bandes du Si, Ge, GaP, et du GaAs suivant les directions de plus haute symétrie [16].

2.7 Semi-conducteurs uni-vallée et multi-vallée

Des structures de bandes de quelques semi-conducteurs sont illustrées (voir figures 2.11 et **??**) suivant les directions de plus haute symétrie dans l'espace réciproque(directions $\Gamma(001)$ et $\Lambda(111)$).

Au zéro degré absolu les bandes supérieures (bandes de conduction) sont vides, les bandes inférieures (bandes de valence) sont pleines, le gap énergétique est le vide existant entre elles. quand la température augmente, les électrons des sommets de la bande de valence sont excités et passent vers les états inférieurs de la bande de conduction.

Pour les semi-conducteurs à structure cubique, le haut de la bande de valence se situe au point central Γ ($k = 000$). Il est composé de la convergence des bandes des trous lourds et des trous légers dégénérées au sommet [16, 18].

1. **Cas du silicium :** Le minimum de la bande de conduction se situe dans la direction Δ (001) au point (0, 0, $0.85k_X$) (X limite de la zone de Brillouin dans la direction Δ). La symétrie cubique du silicium impose 6 directions équivalentes : [100], [$\bar{1}$00], [010], [0$\bar{1}$0], [001], [00$\bar{1}$]. Le silicium est considéré comme un semi-conducteur à 6 vallées Δ. La variation de l'énergie en fonction de k selon un axe considéré est plus rapide dans la direction transversale que la direction longitudinale [16, 18]. La figure montre des ellipsoïdes, de révolution autour des six axes équivalents, pour les surfaces d'énergie constante.
2. **Cas du germanium :** Le minimum de la bande de conduction se situe au point L à l'extrémité de la zone de Brillouin suivant la direction Λ (111). Dans ce cas il existe 8 direction équivalentes : [111], [$\bar{1}$11], [$\bar{1}\bar{1}$1], [1$\bar{1}$1], [11$\bar{1}$], [$\bar{1}$1$\bar{1}$], [$\bar{1}\bar{1}\bar{1}$], [1$\bar{1}\bar{1}$]. Les surfaces d'énergie constante sont des demi-ellipsoïdes de révolution au nombre de 8, autour des 8 axes équivalents. Les 8 demi-ellipsoïdes sont représentés par 4 ellipsoïdes équivalents centrés aux points (111), ($\bar{1}$11), ($\bar{1}\bar{1}$1), (1$\bar{1}$1). Le germanium est un semi-conducteur à 4 vallées L [16, 18].
3. **Cas du phosphure de gallium :** Le phosphure de gallium (GaP) est un composé ($III-V$), on observe 6 minima dans la bande de conduction, ils sont localisés aux points X suivant la direction Δ. Les surfaces d'énergie constante sont constituées

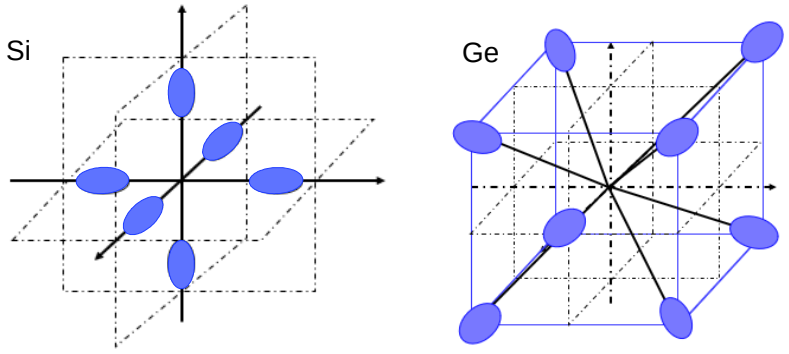


FIGURE 2.12 – Surfaces d'énergie constante des bandes de conduction du silicium et du germanium.

de 6 demi-ellipsoïdes que l'on peut ramener à 3 ellipsoïdes. Le GaP est un semi-conducteur multi-vallée à 3 vallées X. les composées $(III-V)$ (AlP, $AlAs$ et $AlSb$) ont une bande de conduction de ce type [16, 18] (Fig 2.13).

4. **Cas du GaAs :** Le GaAs est un composé $(III-V)$, le minimum de la bande de conduction se situe en $k = 0$ au point central Γ. Aux voisinage du minimum, les surface d'énergie constante sont des sphères centrées au point Γ. Le GaAs est un semi-conducteur uni-vallée [16].

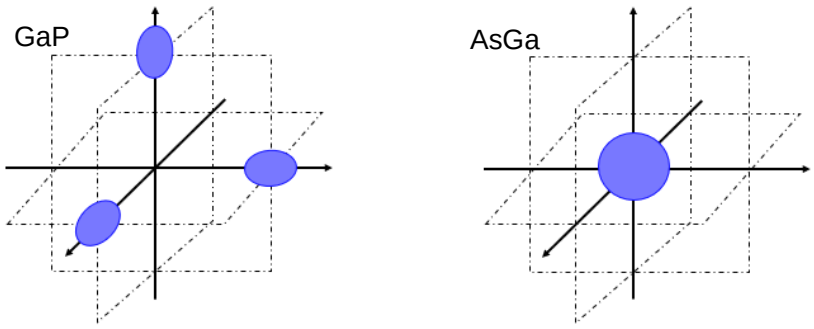


FIGURE 2.13 – Surfaces d'énergie constante des bandes de conduction du GaAs et du GaP.

2.8 Masse effective

2.8.1 Masse effective des électrons

L'électron dans la bande de conduction est une particule dans un potentiel périodique. Il est considéré comme une quasi-particule caractérisée par une masse m_e et une

charge $(-e)$, m_e est dite masse effective dans ce cas. Sous l'action de la force externe Fe, il obéit à la loi de la dynamique :

$$m_e \frac{d\vec{v}}{dt} = \vec{F}_e \tag{2.13}$$

Dans le réseau cristallin périodique, les fonctions propres des électrons sont des ondes de Bloch : $\psi(\vec{r}) = u_k(\vec{r}) e^{j\vec{k}\cdot\vec{r}} e^{-j\omega_k t}$ avec des valeurs propres d'énergie $E_k = \hbar\omega_k$.

Dans un état $\vec{k}$, un électron est représenté par un paquet d'onde centré sur une fréquence ω_k. La vitesse d'un électron s'obtient par la relation :

$$\vec{v} = \frac{d\omega}{d\vec{k}} = \frac{1}{\hbar}\frac{dE}{d\vec{k}} \tag{2.14}$$

L'accélération de cet électron peut s'écrire sous la forme :

$$\gamma = \frac{d\vec{v}}{dt} = \frac{1}{\hbar}\frac{d}{dt}\left(\frac{dE}{d\vec{k}}\right) = \frac{1}{\hbar}\frac{d}{d\vec{k}}\left(\frac{dE}{dt}\right) \tag{2.15}$$

En mécanique newtonnième la variation de l'énergie cinétique, d'une particule soumise à une force $\vec{F}$ pendant un intervalle de temps égal à dt, est donnée par la relation : $dE = \vec{F}\cdot\vec{v}\,dt$ ou encore :

$$\frac{dE}{dt} = \vec{F}\cdot\vec{v}\,dt \tag{2.16}$$

En portant cette dernière expression de l'énergie dans l'expression précédente de l'accélération on obtient la relation suivante pour l'accélération de la particule sous l'action de la force $\vec{F}$:

$$\vec{\gamma} = \frac{1}{\hbar}\frac{d(\vec{F}\cdot\vec{v})}{d\vec{k}} = \vec{F}\frac{1}{\hbar^2}\frac{d^2E}{dk^2} \tag{2.17}$$

Si on utilise la relation de la dynamique $\vec{F} = m_e\vec{\gamma}$, on trouve l'expression suivante pour la masse effective :

$$m_e = \frac{\hbar^2}{d^2E/d\vec{k}^2} \tag{2.18}$$

La masse effective des électrons est inversement proportionnelle à la dérivée seconde de l'énergie $E(k)$. En effet, la masse effective des électrons donne une information directe sur la courbure des bandes d'énergie. pour touver les surfaces de constantes énergies, on fait un développement en série de taylor de la relation de dispersion au voisinage du minimum de la bande de conduction(le point k_0). En se limitant au deuxième ordre de développement, on trouve l'expression suivante de l'énergie :

$$E(k) = E(\vec{k}_0) + \frac{1}{2}\frac{d^2E}{dk^2}(\vec{k} - \vec{k}0)^2 \tag{2.19}$$

Les surfaces d'énergie constante sont définie dans l'espace k en posant E=constante. En prenant $A_x = \frac{[E(k)-E(\vec{k}_0)]}{[\frac{1}{2}d^2E/dk_x^2]}$, $A_y = \frac{[E(k)-E(\vec{k}_0)]}{[\frac{1}{2}d^2E/dk_y^2]}$ et $A_z = \frac{[E(k)-E(\vec{k}_0)]}{[\frac{1}{2}d^2E/dk_z^2]}$, on peut écrire :

$$\frac{(k_x - k_{0x})^2}{A_x} + \frac{(k_y - k_{0y})^2}{A_y} + \frac{(k_z - k_{0z})^2}{A_z} = 1 \tag{2.20}$$

Les coefficients dans cette relation sont positifs ; en effet, il s'agit d'un minimum d'énergie et à partir de ce minimum l'énergie croît dans toutes les directions dans l'espace k. Les surface, d'énergie constantes résultantes, sont par conséquent, des ellipsoïdes. Si les trois coefficients (A_x, A_y et A_z) sont égaux les surfaces deviennent des sphères centrées sur le minimum de la bande de conduction.

Dans le cas d'un semi-conducteur à gap direct, la bande de conduction centrée sur k=0 et isotrope au voisinage de $k = 0$. Les coefficients (A_x, A_y et A_z) sont égaux. L'énergie de la relation précédente (2.19) s'écrit alors sous la forme :

$$E(k) = E_c + \frac{1}{2}\frac{d^2E}{dk^2}k^2 \tag{2.21}$$

Compte tenu de la relation donnée de la masse effective (Équation 2.18), on peut écrire :

$$E(k) = E_c + \frac{\hbar^2 k^2}{2m_e} \tag{2.22}$$

Dans le cas d'un semi-conducteur à gap indirect, la bande de conduction est anisotrope et multi-vallée. Les surfaces de constantes énergies sont centrées autour des points $k_0 \neq 0$. Pour des raisons de symétrie ces surfaces sont des ellipsoïdes de révolution autour de l'axe portant les points k_0. Les coefficients (A_x, A_y et A_z) sont tels que : $A_x = A_y \neq A_z$ (choix de l'axe (oz) portant le point k_0). L'expression de l'énergie de Taylor (Équation 2.19) s'écrit sous la forme :

$$E(k) = E_c + \frac{1}{2}\frac{d^2E}{dk_\ell^2}(k_\ell - k_0)^2 + \frac{1}{2}\frac{d^2E}{dk_t^2}k_t^2 \tag{2.23}$$

Dans cette expression,on note une composante transversale de $\vec{k}$: $k_t = \sqrt{k_x + k_y}$, et une composante longitudinale de $\vec{k}$ portée par l'axe (oz) : $k_\ell = k_z$.

Utilisant le relation de la masse effective (2.18), on définit les relations suivantes pour la masse effective transversale m_t et la masse effective longitudinale m_ℓ :

$$m_\ell = \frac{\hbar^2}{d^2E/dk_\ell^2} \tag{2.24}$$

$$m_t = \frac{\hbar^2}{d^2E/dk_t^2} \tag{2.25}$$

L'énergie en fonction de k peut s'écrire sous la forme :

$$E(k) = E_c + \frac{1}{2}\frac{\hbar^2}{m_\ell}(k_\ell - k_0)^2 + \frac{1}{2}\frac{\hbar^2}{m_t}k_t^2 \tag{2.26}$$

Matériau	Masse effective des trous		Masse effective des électrons	
	m_{lh}/m_0	m_{hh}/m_0	m_ℓ/m_0	m_t/m_0
Ge	0.044	0.28	1.588	0.082
Si	0.16	0.49 (0.53)	0.916	0.191
AlAs	0.15	0.76	1.1	0.19
AlSb	0.14	0.94	1.61	0.23
GaP	0.14	0.79	1.1	0.22
GaAs	0.074	0.62	0.067	
InAs	0.027	0.60	0.023	
ZnS	0.23	1.76	0.28	
CdSe	0.45	2.5	0.11	

TABLE 2.2 – Masses effectives des électrons et des trous dans quelques composés semi-conducteurs [16, 18].

2.8.2 Masse effective des trous

Dans l'approximation parabolique aux voisinages des extrema de la bande de valence, et compte tenu de la dégénérescence de cette bande (voir figure 2.14, on définit les masses effectives des trous.

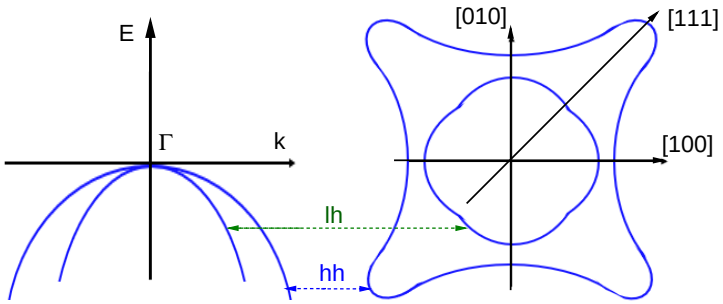


FIGURE 2.14 – Masse effective : Bande de trous lourds et bande de trous légers.

Dans cette figure on remarque que la bande de valence est dégénérée (une caractéristique des semi-conducteurs cubiques, on observe alors une bande d'énergie de faible courbure qui correspond aux trous lourds (heavy holes) et une bande d'énergie de plus grande courbure qui correspond aux trous légers (light holes) [16, 21].

Comme les électrons dans la bande de conduction, les trous se comportent comme des particules de masses m_{hh} et m_{lh}, avec un développement similaire on peut obtenir les relations suivantes pour les masse effectives des trous dans la bande de valence.

$$\begin{cases} E_{hh}(k) = & E_v + \frac{\hbar^2 k^2}{2m_{hh}} \\ E_{lh}(k) = & E_v + \frac{\hbar^2 k^2}{2m_{lh}} \end{cases}$$

2.9 Densité d'états dans les bandes permises

La densité d'états permis par unité de volume du cristal (et en tenant compte de la dégénérescence du spin) est donnée par la relation : $g(k) = \frac{2}{8\pi^3}$ (voir Équation 1.6 développée dans le chapitre 1.

Si on prend une fonction $f(k)$ comme la probabilité d'occupation des états permis, la densité d'électrons dans une bande d'énergie $E_n(k)$ se calcule par intégration sur la première zone de Brillouin :

$$n = \int_{BZ} g(k) f(k) dk \tag{2.27}$$

De même, la densité de trous dans une bande d'énergie $E_n(k)$ est obtenue par l'intégration :

$$p = \int_{BZ} g(k)[1 - f(k)] dk \tag{2.28}$$

La fonction probabilité d'occupation $f(k)$ est une fonction de distribution connue de l'énergie $E_n(k)$. Par exemple, à l'équilibre thermodynamique pour des fermions (des électons par exemple), $f(k)$ est la fonction de Fermi-Dirac [3, 9] :

$$f(k) = \frac{1}{[1 + e^{(E_n - E_F)/k_B T}]} \tag{2.29}$$

La densité d'états dans l'espace des énergies $g(E)$ est obtenue en explicitant k en fonction de l'énergie à partir des courbes de dispersion $E(k)$. Au voisinage de chacun des extrema, on peut utiliser l'approximation parabolique :

$$E(k) = E_c + \frac{\hbar^2 k^2}{2m_e} \tag{2.30}$$

2.9.1 Densité d'état dans la bande de conduction

a) **Semi-conducteurs à gap direct**

Dans le cas d'un matériau de structure cubique, le minimum de la bande de conduction est unique et isotrope [16, 21]. On peut utiliser l'approximation parabolique (Équation 2.30).

$$k = [\frac{2m_e}{\hbar^2}(E - E_c)]^{1/2} \tag{2.31}$$

Le nombre d'états, contenus dans le volume de la sphère de rayon k, est donné par la relation $N_{\text{É}tats} = [\frac{2}{(2\pi)^3}]\frac{4}{3}\pi k^3$. Utilisant la relation 2.31 pour k on trouve le nombre d'états N en fonction de l'énergie E. La dérivée de ce nombre N par rapport à l'énergie ($dN_{\text{É}tats}/dE$), donne la densité d'état par unité d'énergie dans la bande de conduction. Elle est notée N_c est explixitée par la relation :

$$N_c = \frac{1}{2\pi^2}(\frac{2m_e}{\hbar^2})^{3/2}\sqrt{E - E_c} \tag{2.32}$$

	Silicium (Si)	Germanium (Ge)	Phosphure de potassium (GaP)
n	6	4	3
m_c/m_0	1.06	0.55	0.78
m_v/m_0	0.59	0.36	0.83

TABLE 2.3 – Masse effective de densité d'état dans la bande de conduction et dans la bande de valence de quelques semi-conducteurs à gap énergétique indirect [15].

b) **Semi-conducteurs à gap indirect**
Nous avons trouvé que la bande de conduction présente plusieures vallées (comme dans le cas du Si, Ge et GaP). Les surfaces de constante énergie sont des ellipsoïdes de révolution, on peut ramener ces surfaces à des sphères en dilatant les axes perpendiculaires à l'axe de révolution de l'ellipsoïde. En considérant $m_c = (n\sqrt{m_\ell} m_t)^{2/3}$ comme étant une masse effective de densité, on obtient alors l'expression suivante pour la densité d'état [16, 18] :

$$N_c = \frac{1}{2\pi^2}\left(\frac{2m_c}{\hbar^2}\right)^{3/2}\sqrt{E-E_c} \tag{2.33}$$

2.9.2 Densité d'état dans la bande de valence

Dans la bande de valence, la présence des trous lourds et de trous légers impose l'écriture de la densité d'états sous la forme d'une combinaison de la densité des trous lourds et celle des trous légers. Prenant $m_v = (m_{hh}^{3/2} + m_{lh}^{3/2})^{2/3}$ la masse effective de densité dans la bande de valence, et utilisant une approximation parabolique en situation isotrope, on écrit l'expression suivante de la densité dans la bande de valence :

$$N_v = \frac{1}{(2\pi)^2}\left(\frac{2m_v}{\hbar^2}\right)^{3/2}\sqrt{E_v-E} \tag{2.34}$$

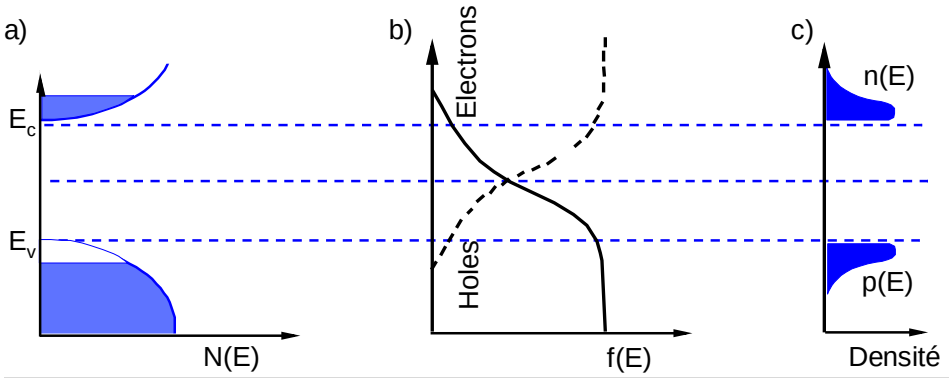


FIGURE 2.15 – a) Densité des niveaux aux bas de la bande de conduction et en haut de la bande de valence. b) Distribution de Fermi-Dirac $f(E)$ pour les électrons (ligne pleine), pour les trous (en pointillé). c) Densité des électrons dans la bande de conduction et densité des trous dans la bande de valence (semi-conducteur intrinsèque).

CHAPITRE 3

Statistiques-Fonction de distribution des électrons

Sommaire

3.1 Statistique de Boltzmann 35
3.2 Statistiques quantiques 35
3.2.1 Statistique de Bose-Einstein 36
3.2.2 Statistique de Fermi-Dirac 36

Introduction

3.1 Statistique de Boltzmann

Basée sur les hypothèses suivantes [15] :

1. a. Particules discernable (i.e. portent un numéro) : On définit alors ce une complexion, par la connaissance des coordonnées de chaque cellule, des nombres de particules par cellule et des identités des particules des différentes cellules.
2. b. Toutes les complexions sont également probables.
3. c. L'état d'équilibre statistique du système (i.e. état le plus probable), est l'état qui est représenté par le plus grand nombre de complexions.
4. d. Chaque cellule de l'espace des phases peut contenir un grand nombre de particules.

La probabilité pour qu'une particule soit sur l'état d'énergie E est alors donnée par le rapport du nombre de particules au nombre de places (entre E et dE), soit :

$$f(E) = e^{\frac{E_F - E}{k_B T}} \tag{3.1}$$

3.2 Statistiques quantiques

Ce qui distingue les notions des statistiques quantiques des statistiques classiques est la notion de l'indiscernabilité des particules identiques. En effet, on ne fait pas de distinction entre particules identiques. Le principe d'incertitude d'Heisenberg 2 stipule qu'il est impossible de connaitre simultanément avec précision la coordonnée de position et la vitesse. L'espace des phases est discontinu.

Dans un système de n particules d'énergie totale E, contenant plusieures cellules (ou cases $1,2,...i..$). Supposant que chaque état d'énergie E_i est c_i fois dégénéré et contient n_i particules. Ces n_i particules sont réparties sur plusieures cases et ont toutes la même énergie E_i d'où la dégénérescence c_i. Quelles sont les possibilités de répartir les n_i particules dans les c_i cases possibles ?

Ex : Système contient 10 particules (n=10), l'état E_i est 6 fois dégénéré ($c_i = 6$), quelles sont les possibilités de répartir les 10 particules dans les 6 cases possibles ? La répartition va dépendre de la possibilité ou non de poser deux ou plusieures particules par case, et cela va dépendre de la nature des particules [15].

On distingue deux types de Statistiques quantiques :

3.2.1 Statistique de Bose-Einstein

La statistique de Bose-Einstein désigne la distribution particules indiscernables (bosons : les particules de spin entier) sur les différents états d'énergie d'un système à l'équilibre. Les bosons ont la particularité de ne pas obéir au principe d'exclusion de Pauli, en effet, plusieurs bosons peuvent occuper simultanément un même état quantique.

$$f(E) = \frac{1}{[e^{(E-E_F)/k_B T} - 1]} \tag{3.2}$$

3.2.2 Statistique de Fermi-Dirac

la statistique de Fermi-Dirac désigne la distribution de particules indiscernables (toutes identiques comme des fermions) sur les états d'énergie d'un système à l'équilibre thermodynamique. Les fermions (comme les électrons par exemple) sont des particules de spin demi-entier qui obéissent au principe d'exclusion de Pauli. Le principe d'exclusion de Pauli [1] interdit de mettre plus d'une particule dans le même état [3, 9].

Le problème revient à comment répartir n_i particules dans les cases avec zéro bille ou une seule bille par case.

$$f(E) = \frac{1}{[1 + e^{(E-E_F)/k_B T}]} \tag{3.3}$$

Dans le cas d'un système dilué (le nombre de particules est très faible devant le nombre de cases ayant la même énergie E_i ; $n_i << c_i$) : le nombre de places disponibles à chaque niveau est plus grand devant le nombre de particules, $f(E) \ll 1$. Les relations 3.2 et 3.3 deviennent équivalentes et se ramènent à la fonction de Boltzmann.

La fonction de distribution $f(E)$ est la probabilité qu'un électron occupe un état énergétique E. La probabilité pour que cet état soit occupé par un trou (ne soit pas occupé par un électron) est : $1 - f(E)$. Cette dernière fonction représente la fonction de distribution des trous dans la bande de valence d'un semi-conducteurs.

1. Les électrons appartenant à un même système ne peuvent pas se trouver simultanément dans le même état quantique. Par la suite, ce principe est généralisé à tout fermion ou particule de spin demi-entier

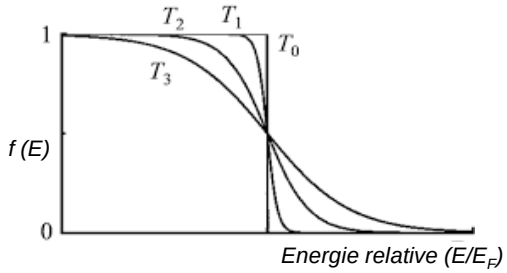


FIGURE 3.1 – Distribution de Fermi-Dirac $f(E)$ à des températures différentes ($T_1 < T_2 < T_3 < T_4 < T_5$).

$$f_p(E) = \frac{1}{[1 + e^{-(E-E_F)/k_B T}]} \tag{3.4}$$

CHAPITRE 4

Semi-conducteurs en équilibre thermodynamique

Sommaire

4.1 Semi-conducteur non dégénéré 39
4.2 Semi-conducteur dégénéré 41
4.3 Semi-conducteur intrinsèque 42
4.3.1 Niveau de Fermi :(Potentiel chimique) 43
4.4 Semi-conducteur extrinsèque 43
4.4.1 Impuretés : Donneurs et accepteurs 44
4.4.2 Niveau d'énergie des impuretés 44
4.4.3 Densité des porteurs 44
4.4.4 Densité des porteurs dans un semi-conducteur type-n 45
4.4.5 Densité des porteurs dans un semi-conducteur type-p 46

Dans ce chapitre sont introduits les concepts de semi-conducteurs dégénéré, semi-conducteurs non dégénéré, semi-conducteurs intrinsèques, semi-conducteurs extrinsèques. La densité d'état dans la bande de conductions et dans la bande de valence, suivant la distribution de Fermi-Dirac, est utilisée pour déterminer les concentrations des porteurs de charges (électrons ou trous trous) dans ces bandes énergétiques. Le concept de l'énergie de Fermi est aussi introduit. L'équilibre thermique implique l'absence de forces externes pouvant agir sur le matériau (potentiel électrique, champ électrique, champ magnétique ou tout gradient de température). Dans ce cas les propriétés du matériau semi-conducteur sont indépendantes du temps. Cette étape va nous permettre par la suite de comprendre l'évolution des propriétés du matériau résultant sous l'effet d'une déviation de l'équilibre (sous l'effet d'application d'un potentiel électrique par exemple).

4.1 Semi-conducteur non dégénéré

On dit qu'un semi-conducteur est dégénéré lorsque le niveau de Fermi est situé dans la bande de valence ou dans la bande de conduction. Dans le cas contraire, le niveau de Fermi est situé dans la bande interdite. Maintenant si le niveau de Fermi est distant des extrema des bandes permises de plusieurs kT, typiquement si $E_c - E_F \geq 3kT$ et $E_F - E_v \geq 3kT$, les fonctions de distribution des électrons et des trous se ramènent à des distributions de Boltzmann correspondant à un système dilué.

$$f_n(E) = \frac{1}{[1+e^{(E-E_F)/k_BT}]} \rightarrow f_n(E) \approx e^{-(\frac{E_F-E)}{k_BT}}$$
$$f_p(E) = 1 - f(E) = \frac{1}{[1+e^{-(E-E_F)/k_BT}]} \rightarrow f_p(E) \approx e^{(\frac{E-E_F)}{k_BT}}$$

Les expression des densités des électrons et des trous dans les bandes de conduction et de valence deviennent :

$$n = \int_{E_c}^{\infty} N_c(E) e^{-(\frac{E-E_F)}{k_BT}} dE \tag{4.1}$$

$$p = \int_{-\infty}^{E_v} N_v(E) e^{(\frac{E-E_F)}{k_BT}} dE \tag{4.2}$$

N_c et N_v sont données dans le chapitre 2 par les équations : 2.32 et 2.34.

Les deux intégrales précédents peuvent être modifiées, en faisant apparaître les énergies E_c et E_v :

$$n = \int_{E_c}^{\infty} N_c(E) e^{-(\frac{E-E_c)}{k_BT}} dE e^{-(\frac{E_c-E_F)}{k_BT}} \tag{4.3}$$

et

$$p = \int_{-\infty}^{E_v} N_v(E) e^{(\frac{E-E_v)}{k_BT}} dE e^{(\frac{E_v-E_F)}{k_BT}} \tag{4.4}$$

En notant les nouvelles densités d'état dans les bandes de conduction et de valence (N_c et N_v sont les densités éffectives d'états, elles représentent les nombres d'états utiles à une température T) :

$$N_c = \int_{E_c}^{\infty} N_c(E) e^{-(\frac{E-E_c}{k_BT})} dE \tag{4.5}$$

et

$$N_v = \int_{-\infty}^{E_v} N_v(E) e^{(\frac{E-E_v}{k_BT})} dE \tag{4.6}$$

On peut écrire les densités des porteurs de charges sous la forme suivante :

$$\begin{aligned} n &= N_c e^{-(\frac{E_c-E_F}{k_BT})} \\ p &= N_v e^{(\frac{E_v-E_F}{k_BT})} \end{aligned} \tag{4.7}$$

Utilisant l'expression 2.33 de , la dernière expression de la densité N_c peut être explicitée comme :

$$N_c = \frac{1}{2\pi^2} (\frac{2m_c}{\hbar^2})^{3/2} \int_{E_c}^{\infty} \sqrt{E-E_c} e^{-(\frac{E-E_c}{k_BT})} dE \tag{4.8}$$

Dans cette expression un changement de variable $x = \frac{E-E_c}{k_BT}$ est introduit, l'intégrale résultante $\int_0^{\infty} \sqrt{x} e^{-x} dx$ est égale à la valeur $\frac{\sqrt{\pi}}{2}$. Les densités effectives d'états (N_c et N_v)sont alors données par les relations (une analyse similaire est faite pour trouver l'expression de N_v).

	m_c/m_0	m_v/m_0	N_v $(10^{19} cm^{-3})$	N_c $(10^{19} cm^{-3})$
Si	1.06	0.59	1.1	2.7
Ge	0.55	0.36	0.5	1
AsGa	0.067	0.64	1.3	0.04
GaP	0.78	0.83	1.1	1.7
InP	0.073	0.87	2	0.05

TABLE 4.1 – Valeurs de densité effective à 300K pour quelques semi-conducteurs usuels.

$$N_c = 2\,(\frac{2\pi m_c k_B T}{h^2})^{3/2} \tag{4.9}$$

$$N_v = 2\,(\frac{2\pi m_v k_B T}{h^2})^{3/2} \tag{4.10}$$

Ou encor, après avoir explixier les constantes :

$$N_c = 2.5\ 10^{19}\ (m_c/m_0)^{3/2}\ (T/300)^{3/2}\ cm^{-3} \tag{4.11}$$

$$N_v = 2.5\ 10^{19}\ (m_v/m_0)^{3/2}\ (T/300)^{3/2}\ cm^{-3} \tag{4.12}$$

En combinant maintenant les expressions dans Eq.4.7, on tombe l'expression suivante pour le produit des concentrations.

$$n\ .\ p = N_c N_v e^{-E_g/k_B T} \tag{4.13}$$

4.2 Semi-conducteur dégénéré

Le semi-conducteur est dégénéré lorsque le niveau de Fermi est situé dans une bande permise. Si on fait $E_F = E_c$ dans l'expression (Eq-4.7) par exemple, on obtient $n = N_c$. De même la dégénérescence de la bande de valence se produit lorsque $p = N_v$.

En régime dégénéré, l'approximation (Distribution de Fermi $\mapsto$ Distribution de boltzmann) faite dans la section précédente n'est plus valable. En effet dans l'expression des densités on doit prendre entièrement les fonctions de distributions de Fermi-Dirac pour les électron et pour les trous sans passer par Boltzmann. L'équation (Eq-2.27) du chapitre-2 devient :

$$n = \frac{1}{2\pi^2}\ (2m_c/\hbar^2)^{3/2} \int_{E_c}^{\infty} \frac{1}{1+e^{(E-E_F)/k_B T}}\ dE \tag{4.14}$$

$$n = N_c \int_{E_c}^{\infty} \frac{1}{1+e^{(E-E_F)/k_B T}}\ dE \tag{4.15}$$

L'intégrale de Fermi-Dirac s'obtient en opérant les changements suivants $\eta_F = (E_F - E_c)/k_B T$ et $\varepsilon = (E - E_c)/k_B T$, la densité précédente prend la forme :

	Condition	Densité
Faible dégénérescence	$[(E_F - E_c)/k_B T] < -2$	$n \approx N_c e^{(E_F-E_c)/k_B T}$
	$[(E_F - E_c)/k_B T] < +2$	$n \approx N_c \frac{e^{(E_F-E_c)/k_B T}}{(1+e^{(E_F-E_c)/k_B T}/4)}$
Forte dégénérescence	$[(E_F - E_c)/k_B T] > +5$	$n \approx (4/3\sqrt{\pi}) N_c (\frac{E_F-E_c}{k_B T})^{3/2}$

TABLE 4.2 – Expressions des densités des électrons dans un semi-conducteur type-n pour différent taux de dégénéréscence [16].

$$n = N_c\, F_{1/2}(\eta_F)$$
Avec $$F_{1/2}(\eta_F) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^\infty \frac{\varepsilon^{1/2}}{1+e^{\varepsilon-\eta_F}}\, d\varepsilon$$

Les fonctions intégrales $F_{1/2}(\eta_F)$ ne sont pas d'un emploi facile et il est parfois utile, d'étendre aux semi-conducteurs dégénérés l'approximation de Boltzmann.

En résumé, on trouve les relations suivantes pour la densité :

Si le semi-conducteur n'est que faiblement dégénéré ($\eta_F < 2$ qui revient à dire $(E_F - E_c) < 2\ k_B T$)l'intégrale de Fermi peut être donnée par la relation :

$$F_{1/2}(\eta_F) \approx \frac{e^{\eta_F}}{1 + (e^{\eta_F})/4} \tag{4.16}$$

La densité des électrons prend la forme :

$$n \approx N_c \frac{e^{(E_F-E_c)/k_B T}}{(1 + e^{(E_F-E_c)/k_B T}/4)} \tag{4.17}$$

$$\begin{aligned}
&[(E_F - E_c)/k_B T] < -2 \rightarrow n \approx N_c e^{(E_F-E_c)/k_B T} \\
&[(E_F - E_c)/k_B T] < +2 \rightarrow n \approx N_c \frac{e^{(E_F-E_c)/k_B T}}{(1 + e^{(E_F-E_c)/k_B T}/4)} \\
&[(E_F - E_c)/k_B T] > +5 \rightarrow n \approx (4/3\sqrt{\pi}) N_c (\frac{E_F - E_c}{k_B T})^{3/2}
\end{aligned} \tag{4.18}$$

4.3 Semi-conducteur intrinsèque

Un semi-conducteur intrinsèque est un matériau à l'état pure, il est dépourvu de toute impureté. Le nombre d'électron dans la bande de conduction est égal au nombre de trous dans la bande de valence. Dans ce cas on netera la densité de porteur intrinsèque $n = p = n_i$.

Dans un semi-conducteur intrinsèque le produit $np = n_i^2$. Utilisant l'expression de Eq-4.13, la densité intrinsèque s'écrit :

$$n_i = \sqrt{N_c N_v} e^{-E_g/2k_B T} \tag{4.19}$$

	Si	Ge	AsGa	GaP	InP
n_i (cm^{-3})	10^{10}	$2\,10^{13}$	$3\,10^{6}$	$2.7\,10^{6}$	$3\,10^{7}$

TABLE 4.3 – Valeurs de la densité intrinsèque des charges à 300K pour quelques semi-conducteurs usuels [15].

La concentration intrinsèque des porteurs n_i est fonction de la température et du gap énergétique. Dans le tableau suivant () on donne quelques valeurs de cette densité intrinsèque à température ambiante pour quelques semi-conducteurs usuels.

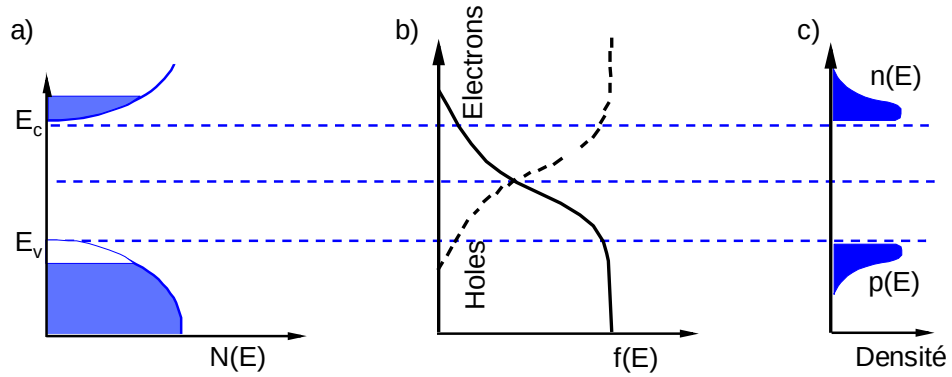


FIGURE 4.1 – a) Densité des niveaux aux bas de la bande de conduction et en haut de la bande de valence. b) Distribution de Fermi-Dirac $f(E)$ pour les électrons (ligne pleine), pour les trous (en pointillé). c) Densité des électrons dans la bande de conduction et densité des trous dans la bande de valence (semi-conducteur intrinsèque).

4.3.1 Niveau de Fermi :(Potentiel chimique)

Le niveau de Fermi (E_{Fi}) dans un semi-conducteur intrinsèque, est obtenu en prenant $n = p$. Utilisant les deux expressions des concentartions dans (Eq-4.7), on écrit :

$$n = p \rightarrow N_c e^{-(\frac{E_c - E_{Fi}}{k_B T})} = N_v e^{(\frac{E_v - E_{Fi}}{k_B T})}$$
$$\rightarrow E_{Fi} = \frac{E_c + E_v}{2} + \frac{1}{2} k_B T \ln(N_v / N_c)$$

$$E_{Fi} = \frac{E_c + E_v}{2} + \frac{3}{4} k_B T \ln(\frac{m_h}{m_e}) \tag{4.20}$$

Le terme en logarithme est toujours faible, on peut considérer que le niveau de Fermi intrinsèque est toujours proche du milieu du gap à température ambiante. ($E_{Fi} \approx \frac{E_c + E_v}{2}$).

4.4 Semi-conducteur extrinsèque

L'introduction d'impuretés dans un semi-conducteur intrinsèque, résulte en la création d'un déséquilibre entre les populauons des électrons et des trous, le semi-conducteur

	Donneur	E_d (meV)	Accepteur	E_a (meV)
Si	As	54	B	45
Si	P	45	Ga	72
Ge	As	13	B	10
Ge	P	12	Ga	11
AsGa	Si	5.8	Si	35
AsGa	Ge	6	Be	28

TABLE 4.4 – Niveau d'énergie des impuretés donneurs et accepteurs.

devient extrinsèque. Il s'agit donc d'un semi-conducteur dopé. Ce déséquilibre de population (dopage) peut être réalisé par l'introduction de deux types d'impuretés : Donneurs ou accepteurs. Ces impuretés sont capable de fortement modifier les propriétés électrique du matériau.

4.4.1 Impuretés : Donneurs et accepteurs

Dans semi-conducteur extrinsèque la densité des dopants est toujours largement supérieure de la densité intrinsèque.

4.4.2 Niveau d'énergie des impuretés

$$E_d(eV) = E_c - (\frac{1}{4\pi\varepsilon})^2 \frac{m^\star e^4}{2\hbar^2} = E_c - 13.6\,(m^\star/m)\,(\varepsilon_0/\varepsilon)^2 \tag{4.21}$$

$$E_a(eV) = E_v + (\frac{1}{4\pi\varepsilon})^2 \frac{m_h^\star e^4}{2\hbar^2} = E_v + 13.6\,(m_h^\star/m)\,(\varepsilon_0/\varepsilon)^2 \tag{4.22}$$

4.4.3 Densité des porteurs

Convention :

N_d : Densité des atomes donneurs.

N_d^+ : Densité des donneurs ionisés (ayant libéré leur électron supplémentaire).

N_a : Densité des atomes accepteurs.

N_a^- : Densité des accepteurs ionisés (ayant accepté leur électron supplémentaire).

Le matériau étant neutre, l'ensemble des charges positives est égal à l'ensemble des charges négatives. L'équation de neutralité électrique du matériau s'écrit : $n + N_a^- = p + N_d^+$.

A température ambiante (fonctionnement des semi-conducteurs) l'agitation thermique $k_B T$ est du même ordre de grandeur des liaisons entre électron et atome donneur, et entre trou et atome accepteur, Elle est suffisante pour ioniser pratiquement toutes les impuretés ($N_a^- \approx N_a$ et $N_d^+ \approx N_d$). On écrit alors l'équation de neutralité sous la forme [3, 20] :

$$n + N_a = p + N_d \tag{4.23}$$

Faisant le dévellopement suivant avec $p - n = N_a - N_d$:

$\rightarrow (p+n)^2 = (p-n)^2 + 4pn$

$\rightarrow pn = n_i^2$

$\rightarrow (p+n)^2 = (N_a - N_d)^2 + 4n_i^2$

$\rightarrow p + n = \sqrt{(N_a - N_d)^2 + 4n_i^2}$

Combinant avec $p - n = N_a - N_d$ on obtient les relations suivantes pour les concentartions des trous et des électrons dans le semi-conduetur [3, 20] :

$$\begin{aligned} n &= \frac{1}{2}[\,(N_d - N_a) + \sqrt{(N_d - N_a)^2 + 4n_i^2}\,] \\ p &= \frac{1}{2}[\,(N_a - N_d) + \sqrt{(N_a - N_d)^2 + 4n_i^2}\,] \end{aligned} \tag{4.24}$$

4.4.4 Densité des porteurs dans un semi-conducteur type-n

Dans le cas d'un semi-conducteur type-n, la densité des électrons est proche de la densité des dopants donneurs. Le terme semi-conducteur type-**n** se réfere au signe **n**égatif de la charge des électrons. Avec l'augmentation de la concentration des atomes donneurs, le niveau de Fermi se rapprôche des bords de la bande de conduction (voir Figure-4.2).

Les concentrations des électrons et des trous, dans un semi-conducteur type-n, s'écrivent :

$$\begin{aligned} n &\approx N_d - N_a \\ p &= \frac{n_i^2}{N_d - N_a} \end{aligned} \tag{4.25}$$

Ces relations peuvent aussi s'écrire dans le cas où la concentartion des donneurs est largement supérieure à celles des accepteurs $N_d \gg N_a$:

$$\begin{aligned} n &\approx N_d \\ p &= \frac{n_i^2}{N_d} \end{aligned} \tag{4.26}$$

Le niveau de Fermi dans un semi-conducteur type-n s'obtient en combinant les équations *Eq*-4.7 et *Eq*-4.26 pour écrire $n = N_d = N_c e^{-(\frac{E_c - E_F}{k_B T})}$:

$$E_c - E_F = k_B T \ln(\frac{N_c}{N_d}) \tag{4.27}$$

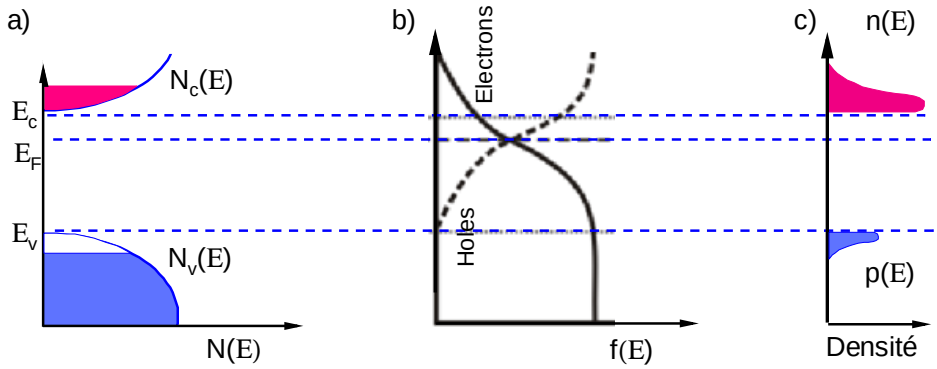


FIGURE 4.2 – a) Densité des niveaux aux bas de la bande de conduction et en haut de la bande de valence. b) Distribution de Fermi-Dirac $f(E)$ pour les électrons (ligne pleine), pour les trous (en pointillé). c) Densité des électrons dans la bande de conduction et densité des trous dans la bande de valence (semi-conducteur type-n) [3, 20].

4.4.5 Densité des porteurs dans un semi-conducteur type-p

Dans le cas d'un semi-conducteur type-p, la densité des trous est proche de la densité des dopants accepteurs. Le terme semi-conducteur type-**p** se réfere au signe **p**ositif de la charge des trous. Avec l'augmentation de la concentration des atomes accepteurs, le niveau de Fermi se rapprôche des bords de la bande de valence (voir Figure-4.3). Les concentrations des électrons et des trous, dans semi-conducteur type-n, s'écrivent :

$$\begin{aligned} p &\approx N_a - N_d \\ n &\approx \frac{n_i^2}{N_a - N_d} \end{aligned} \tag{4.28}$$

Ces relations peuvent aussi s'écrire dans le cas où la concentartion des accepteurs est largement supérieure à celles des donneurs $N_a \gg N_d$:

$$\begin{aligned} p &\approx N_a \\ n &\approx \frac{n_i^2}{N_a} \end{aligned} \tag{4.29}$$

Le niveau de Fermi dans un semi-conducteur type-p, s'obtient en combinant les expressions des concentrations dans (*Eq*-4.7) et dans (*Eq*-4.29) pour écrire $p = N_a = N_v e^{-(\frac{E_F - E_v}{k_B T})}$:

$$E_F - E_v = k_B T \ln(\frac{N_v}{N_a}) \tag{4.30}$$

Il est possible de déterminer le niveau de Fermi (E_F) en fonction du niveau de Fermi intrinsèque (E_{Fi}) (Figure-4.4), soit $e\phi_F = E_F - E_{Fi}$.

Combinées avec l'expression de la densité intrinsèque dans un semi-conducteur ($n = p = n_i = N_c e^{-(\frac{E_c - E_{Fi}}{k_B T})} = N_v e^{(\frac{E_v - E_{Fi}}{k_B T})}$), les expressions précédentes (Équation-4.7) des concentrations n et p deviennent [3, 20] :

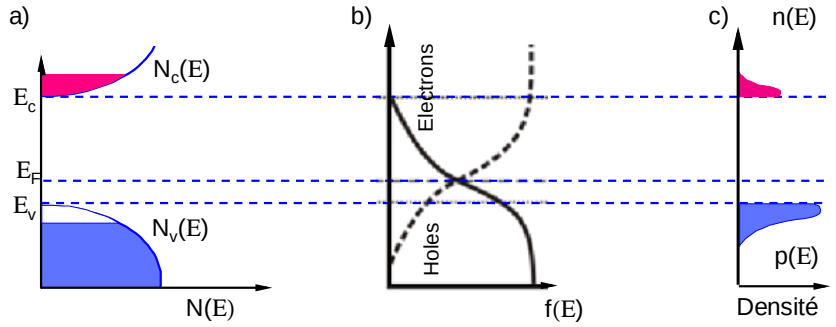


FIGURE 4.3 – a) Densité des niveaux aux bas de la bande de conduction et en haut de la bande de valence. b) Distribution de Fermi-Dirac $f(E)$ pour les électrons (ligne pleine), pour les trous (en pointillé). c) Densité des électrons dans la bande de conduction et densité des trous dans la bande de valence (semi-conducteur type-p).

$$\begin{aligned} n &= n_i \, e^{+(\frac{e\phi_F}{k_B T})} \\ p &= n_i \, e^{-(\frac{e\phi_F}{k_B T})} \end{aligned} \tag{4.31}$$

On peut aussi écrire la relation [3, 20] :

$$e\phi_F = k_B T \, \ln \frac{n}{n_i} = -\, k_B T \, \ln \frac{p}{n_i} \tag{4.32}$$

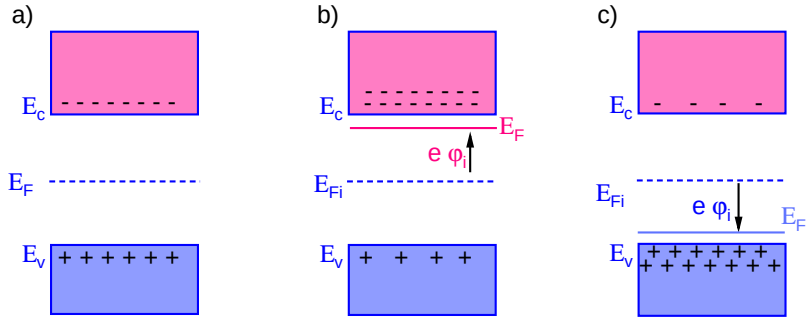


FIGURE 4.4 – Positions du niveau de Fermi dans un semi-conducteur non-dégénéré selon le type du dopage : a) dans semi-conducteur intrinsèque le niveau E_F est au milieu du Gap, b) dans semi-conducteur type-n, le niveau E_F est proche de la bande de conduction, c) dans semi-conducteur type-p, le niveau E_F est proche de la bande de valence [3, 20].

CHAPITRE 5

Semi-conducteurs hors équilibre thermodynamique

Sommaire

5.1 Courants dans le semiconducteur 50
5.2 Conductivité électrique 50
5.3 Densités totales de courant dans un semiconducteur 51
5.4 Diffusion des porteurs 52
5.5 Relation d'Einstein 52
5.6 Courant de déplacement 53
5.7 Effet Hall 54
5.8 Génération-recombinaison 55
5.9 Equations de continuité 56

Sous l'effet de sollicitations externes (champ électrique ou gradient de température), la charge et la chaleur sont transportées dans un semi-conducteur. Les deux phénomènes ne sont pas indépendants l'un de l'autre, ils sont couplés puisque les deux énergies électrique et thermique peuvent être transporté par l'électron. Le transport de la charge est traité comme conséquence d'un gradient dans le niveau de Fermi, le transport de la chaleur est aussi traité via un gardient de température. Les deux phénomènes de transport sont couplés par exemple dans les phénomènes de Peltier et Seebeck [6].

Le mouvement des porteurs dans un semi-conducteurs est trainé par un gradient d'énergie : une dérive sous l'effet d'un champ électrique ; ou diffusion sous l'effet d'un gradient de concentration. Plusieurs propriétés des semi-conducteurs sont fonction de la température, comme la concentration des porteurs et le gap d'énergie. Les propriétés des composants à base de semi-conducteurs en dépende aussi.

Décrire le comportement d'un semi-conducteur hors équilibre thermodynamique revient à étudier les courants résultants du déplacement des porteurs de charges (électrons et trous). Ce déplacement de charges se fait sous l'action d'une force externe dont l'origine peut être un champ électrique ou un gradient de concentration de charges. On parle alors des courants de conduction et des courants de diffusion. Dans cette description on utilise plutôt la densité $\vec{J}$ de courant au lieu du courant I. La densité $\vec{J}$ se définie comme étant la quantité de charges qui traversent une unité de surface par unité de temps.

La mobilité des électrons étant plus élevée que celle des trous, on introduit la relation d'Einstein qui montre que, pour un même gradient de concentration, le courant de

diffusion des électrons est plus grand que celui des trous.

5.1 Courants dans le semiconducteur

Le courant électrique est défini comme la dérivée du charge par rapport au temps : $i = dQ/dt$ ou encore $i = \overrightarrow{J} \cdot d\overrightarrow{s}$, J étant la densité de courant dans le matériau.

Les courants dans le semi-conducteur résultent du déplacement de deux types de porteurs de charge, électrons et trous, sous l'action d'une force. L'origine de la force peut être un champ électrique ou un gradient de concentration. Dans le premier cas, le courant est dit de conduction, dans le second il est dit de diffusion. En l'absence de champ électrique les porteurs de charges sont animée comme les molécules d'un gaz d'un mouvement brownien [1].

$$E_{cinétique} = E_{th} \Rightarrow \frac{1}{2} m^* v^2 = \frac{3}{2} k_B T >$$
$$v_{th} = \sqrt{3 k_B T / m^*}$$

Dans le cas du silicium, $m_e \approx m_o$ et $m_h \approx 0.5 m_o$, à température ambiante, la vitesse thermique des porteurs est de l'ordre de $10^7\ cm/s$. Le temps entre deux collisions est appelé temps de collision τ_c, il est fonction de la pureté du matériau et est de l'ordre de 10^{-13} à $10^{-12}\ s$. La distance parcourue entre deux collisions peut être obtenue à partir de la realtion $\ell = v_{th} \cdot \tau_c = 10\ nm$ [15].

5.2 Conductivité électrique

Sous l'action d'un champ électrique $\overrightarrow{E}$, un électron est sousmis à une force $\overrightarrow{F} = -e\overrightarrow{E}$, l'électron est accéléré et au bout d'un temps t il acquiert une vitesse. Soit v la vitesse moyenne des charges en mouvement (c'est une vitesse d'entrainement ou vitesse de dérive (drift velocity)). Soit $\rho = -ne$ la densité volumique des charges du milieu, on défibit la densité de courant par la relation :

$\overrightarrow{J} = \rho\overrightarrow{v} = -ne\overrightarrow{v}$, n (en cm^{-3}) étant la concentartion des électrons dans le milieu.

On définit le flux élémentaire de charge à travers une section quelconque S : $\overrightarrow{J} \cdot d\overrightarrow{S} = \rho\overrightarrow{v_d} \cdot d\overrightarrow{S}$.

Le courant est définit par la relation : $I = \int_S \overrightarrow{J} \cdot d\overrightarrow{S} = \frac{dQ}{dt}$

En présence d'un champ électrique l'équation du mouvement s'écrit (τ : temps de relaxation equivaut au temps moyen entre collisions, m/τ : est équivaut à un terme de frottement) :

$$\overrightarrow{F} = -e\overrightarrow{E} = m^* \frac{d\overrightarrow{v_d}}{dt} + \frac{m\overrightarrow{v_d}}{\tau} \tag{5.1}$$

En régime permanent on obtient la relation suivante entre la vitesse d'entrainement des électrons($\mu = \frac{q\tau}{m}$ est la mobilité électronique).

$$\overrightarrow{v_d} = -\frac{e\tau}{m^*}\overrightarrow{E} = -\mu_n\overrightarrow{E} \tag{5.2}$$

1. Un mouvement dans lequel les porteurs de charges subissent, dans le milieu, des fluctuations faibles et aléatoires dans l'orientation.

	Matériau	σ ($\Omega^{-1}cm^{-1}$)
Conducteur	Ag	$6.25\ 10^5$
	Cu	$5.62\ 10^5$
Semi-conducteur	Si pure	$4.5\ 10^{-6}$
	Si : As ($N_d \sim 10^{19} cm^{-3}$)	$4\ 10^2$
	Si : B ($N_a \sim 10^{19} cm^{-3}$)	$1.2\ 10^2$
	Ge pure	
	Ge : ($N_d \sim 10^{15} cm^{-3}$)	1
	Ge ($N_d \sim 10^{18} cm^{-3}$)	$2\ 10^2$
Isolant	SiO2	10^{-15}
	H2O pure	$4\ 10^{-8}$

TABLE 5.1 – Conductivité électrique pour quelques matéraux à 300K [7].

Une relation similaire est obtenue pour la vitesse de drift des trous entrainés par un champ électrique $\vec{E}$:

$$\vec{v_d} = + \frac{e\tau}{m^*} \vec{E} = + \mu_p \vec{E} \tag{5.3}$$

5.3 Densités totales de courant dans un semiconducteur

La densité de courant électrique due au mouvement des électrons est dannée par :

$$\vec{J} = - n\, e\, \vec{v} = \frac{ne^2\tau_e}{m^*} \vec{E} = n\, e\, \mu_n\, \vec{E} = \sigma_n\, \vec{E} \tag{5.4}$$

Dans cette expression $\sigma_n = n\, e\, \mu_n$ est la conductivité électrique (En réalité on parle de tenseur de conductivité électrique **citeManuelCardona0000-Fundamental of Semiconductors**).

Dans un semi-conducteur il y a présence de deux types de porteurs de charges (électrons et des trous), l'équation précédente pour ces deux type de porteurs de charges s'écrit alors [3, 16, 20] :

$$\begin{aligned} \vec{J_n} &= n\, e\, \mu_n\, \vec{E} = \sigma_n \vec{E} \\ \vec{J_p} &= p\, e\, \mu_p\, \vec{E} = \sigma_p \vec{E} \end{aligned} \tag{5.5}$$

La densité totale du courant d'entrainement des charges est donnée par [3, 16, 20] :

$$\vec{J} = \vec{J_n} + \vec{J_p} = \sigma\, \vec{E} \tag{5.6}$$

Avec σ est la conductivité du matériau $\sigma = ne\mu_n + pe\mu_p$

Mobilité ($cm^2/V.s$)	Si	Ge	GaP	AsGa
μ_n	1350	3600	300	8000
μ_p	480	1800	150	300

TABLE 5.2 – Mobilité électrique pour quelques matéraux semi-conducteurs à 300K [15].

5.4 Diffusion des porteurs

Dans un matériau inhomogène, les concentrations des électrons (n) et des trous (p) ne sont pas constantes mais varient avec la position. Même en l'absence d'exitation externe (champ électrique par exemple), on peut observer un phénomène de diffusion : En effet, un gradient de concentration induiut un courant de diffussion tendant à uniformiser la densité dans tout le volume du matériau. En se positionant sur une direction x (en généralisera par la suite), le nombre d'électron traversant une surface unité par unité de temps peut être donnée par la relation (D_n coefficient de diffusion) [3, 20] :

$$n_d(x) = -\, D_n \frac{\partial n}{\partial x} \tag{5.7}$$

Des densités de courant de diffusion sont données pour les électrons (respectivement pour les trous) par les relations :

$$\begin{aligned} \overrightarrow{J}_{d,n}(x) &= e\, D_n\, \overrightarrow{\nabla}\, n \\ \overrightarrow{J}_{d,p}(x) &= -e\, D_p\, \overrightarrow{\nabla}\, p \end{aligned} \tag{5.8}$$

La densité totale du courant de diffusion est donnée par :

$$\overrightarrow{J} = e\, D_n\, \overrightarrow{\nabla}\, n + \overrightarrow{J_p} - e\, D_p\, \overrightarrow{\nabla}\, p \tag{5.9}$$

En présence de champ électrique on aura en plus du courant de diffusion, le courant d'entrainement des charges. Les deux expressions dans l'équation (Eq-5.8) deviennent sous la forme générale suivante [3, 16, 20] :

$$\begin{aligned} \overrightarrow{J}_{d,n}(x) &= e\, D_n\, \overrightarrow{\nabla}\, n + \; n\, e\, \mu_n \overrightarrow{E} \\ \overrightarrow{J}_{d,p}(x) &= -e\, D_p\, \overrightarrow{\nabla}\, p + \; p\, e\, \mu_p \overrightarrow{E} \end{aligned} \tag{5.10}$$

5.5 Relation d'Einstein

Prenant un semi-conducteur dont les densités de courants sont données par les relations précédentes dans Eq-5.10. En équilibre thermodynamique, ces densités de courant s'annulent $\overrightarrow{J_n} = 0$ et $\overrightarrow{J_p} = 0$. Il en résulte un champ électrique $\overrightarrow{\varepsilon}$ (si pris dans la direction x) :

$$n\, \mu_n\, \varepsilon_x = -D_n \frac{\partial n}{\partial x} \tag{5.11}$$

Même chose si on annule la densité des trous, Il en résulte un champ électrique (si pris dans la direction x) :

$$p\,\mu_p\,\varepsilon_x = +D_p\,\frac{\partial p}{\partial x} \tag{5.12}$$

Sachant que le champ ε_x est relié au potentiel électrostatique V par : $\varepsilon_x = -\partial V/\partial x$ et et l'énergie potentielle correspondante est $U_p = qV$. Avec l'introduction de ce décalage $U_p = qV = -eV$ aux bords des bandes de conduction et de valences, les densités des charges libres (données dans l'équation (Eq-4.7) du chapitre 4), s'écrivent :

$$\begin{aligned} n &= N_c\,e^{(\frac{-E_c+E_F+eV}{k_BT})} \\ p &= N_v\,e^{(\frac{E_v-E_F-eV}{k_BT})} \end{aligned} \tag{5.13}$$

Une simple dérivation des deux expressions précédentes, permet d'écrire à partir de la relation Eq-5.11 :

$$\begin{aligned} \frac{1}{n}\,\frac{\partial n}{\partial x} &= \frac{e}{k_BT}\,\frac{\partial V}{\partial x} \\ \frac{1}{p}\,\frac{\partial p}{\partial x} &= -\frac{e}{k_BT}\,\frac{\partial V}{\partial x} \end{aligned} \tag{5.14}$$

Le relation d'Einstein explicite les coefficients de diffusion qui apparaissent dans ces deux expressions. Combinant les expression pour n et p dans les équations Eq-5.11, Eq-5.12 et Eq-5.14, on tombe sur le résultat suivant pour les coefficients de diffusion [3, 16, 20].

$$\begin{aligned} D_n &= \mu_n\,\frac{k_BT}{e} \\ D_p &= \mu_p\,\frac{k_BT}{e} \end{aligned} \tag{5.15}$$

5.6 Courant de déplacement

En régime alternatif il existe en outre un courant de déplacement définit par la relation suivante [16] :

$$\vec{J} = \frac{\nabla(\varepsilon E)}{\partial t} \tag{5.16}$$

Avec la quantité $\vec{D} = \varepsilon\vec{E}$ est le vecteur de déplacement.

Utilisant l'équation de Maxwell-Gauss explictant le flux du champs électrique dû à une charge ponctuelle [22] :

$$\int_s \vec{E}.d\vec{S} = \frac{Q}{\varepsilon} \tag{5.17}$$

Utilisant aussi la relation reliant le champ et le potentiel électriques [22] :

$$\overrightarrow{E} = -\overrightarrow{\nabla}.V \tag{5.18}$$

$$div\overrightarrow{E} = \frac{\rho}{\varepsilon} \tag{5.19}$$

On peut calculer le potentiel à partir de la densité de charge ρ et l'équation de Poisson :

$$\Delta V + \frac{\rho}{\varepsilon} = 0 \tag{5.20}$$

Ecrire le bilan des charges entrant et sortant dans un volume infinitésimal, on peut faire le développement suivant :

$div\overrightarrow{J} = div\varepsilon\frac{\nabla(E)}{\partial t}$
$div\overrightarrow{J} = \varepsilon\frac{\nabla(divE)}{\partial t}$
$div\overrightarrow{J} = \varepsilon\frac{\partial\rho)}{\varepsilon\partial t} = \frac{\partial\rho)}{\partial t}$

$$div\overrightarrow{J} + \frac{\partial\rho}{\partial t} = 0 \tag{5.21}$$

On peut aussi écrire les relations suivantes :

$$div\overrightarrow{J} + \varepsilon div\frac{\partial\overrightarrow{J}}{\partial t} = 0 \tag{5.22}$$

$$div(\overrightarrow{J} + \varepsilon\frac{\partial\overrightarrow{J}}{\partial t}) = 0 \tag{5.23}$$

Dans cette expression, le terme ($\varepsilon\frac{\partial\overrightarrow{E}}{\partial t}$) représente le courant de déplacement.

5.7 Effet Hall

L'effet Hall est observé lors de l'appliaction d'un champ magnétique à un matériau parcouru par un courant électrique. Sous l'effet de la force magnétique $q\overrightarrow{v}\times\overrightarrow{B}$ les charges en mouvement subissent une déviation vers la direction perpendicualire au courant. Une accumulation de charges due à la force de Lorentz est produite. La déviation des charges dans le matériau prend fin au moment de l'apparition d'un champ électrique perpendiculaire à la direction intiale du courant. La tension résultante de ce champ est appelée la tension de Hall et la résistivité $\rho_H = E_H/J_x$ est aussi appelée la résistivité de Hall [7].

$$F_m = q.\overrightarrow{v}\times\overrightarrow{B}$$
$$F_e = q.\overrightarrow{E}$$

À l'équilibre les deux forces se neutralisent (Le champ E à l'équilibre est noté E_H :

$$q.\overrightarrow{v}\times\overrightarrow{B} = q.\overrightarrow{E}_H$$

A aprtir de cette relation on peut obtenir la vitesse v des charge en déviation ; Utilisant la configuration de la figure 5.1 :

$$V = E_H/B$$

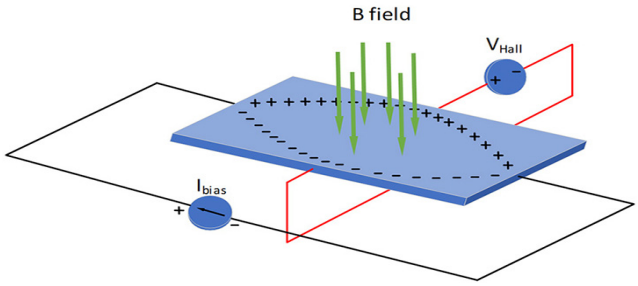


FIGURE 5.1 – Illustration simple de l'effet Hall classique, l'apparition d'une tension transversale V_H suite à une déviation de charges sous l'influence du champ magnétique.

Utilisant la relation entre le potentiel et le champ électrique $E_H = V_H / w$ et la définition du courant électrique $I = Q/t = \ n\ e\ L\ w\ h/t$, on obtient alors la relation suivante pour la tension de Hall :

$$V_H = (\frac{IB}{h})\ (\frac{1}{ne}) \tag{5.24}$$

5.8 Génération-recombinaison

Quand un électron de la bande de conduction perd de l'énergie et vient occuper une place vacante dans la bande de valence, on parle de phénomène de recombinaison (Figure-5.2-a). De même un électron peut acquérir de l'énergie et passe de la bande de valence vers la bande de conduction et devient un électron libre. Cette transition donne naissance à un trou libre dans la bande de valence, on parle dans ce cas de phénomène de génération d'une paire électron-trou (Figure-5.2-b).

Le phénomène de génération peut être accentué par une excitation ou une influence externe (comme la lumière ou la chaleur par exemple). à condition que l'énergie mise en jeux ne doit pas être inférieur à la largeur de la bande interdite.

Dans un semi-conducteur à gap direct, la transition d'électron d'une bande à l'autre est directe. Elle n'est pas accompagnée d'un changement de quantité de mouvement. Cette transition est accompagnée d'absorption (cas de recombinaison) ou d'émission (cas de génération) de photon d'énergie hv égale à la différence entre niveau énergétique mis en jeu.

Dans un semi-conducteur à gap indirect, la transition d'électron d'une bande à l'autre est indirecte. Elle est accompagnée par un changement de quantité de mouvement. Ce changement de quantité de mouvement s"effectue via une collision avec un phonon. Un tel évenement est très souvent improbalbe, dans les condictions normale d'utilisation des semi-conduetrus à agp indirect n'émettent pas de lumière comme pour les cas des semi-conducteurs à gap direct.

La création de porteurs dans le semi-conducteur est caractérisée par un paramètre qui mesure le nombre de porteurs créés par unité de volume et unité de temps (G : $cm^{-3}s^{-1}$).

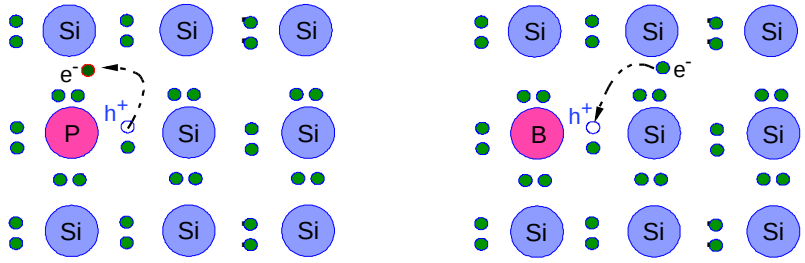


FIGURE 5.2 – Génération-Recombinaison : a) un électron est généré dans la matériau laissant derrière lui un espace vide (trou), b) un électron occupe une place vide en se recombinant avec un trou existant.

G : taux de génération résultant de l'excitation du semi-conducteur par une source extérieure (excitation optique, irradiation par des particules, champ électrique intense etc.).

On caractérise la recombinaison des porteurs par un paramètre qui mesure le nombre de porteurs qui disparaissent (suite à la génération recombinaison) par unité de volume et unité de temps (R : $cm^{-3}s^{-1}$).

R : taux de recombinaison ; représente le bilan entre générations et recombinaisons thermiques.

La recombinaison d'un électron avec un trou, dans le semi-conducteur, peut se produire soit directement par la rencontre des deux particules, soit indirectement par l'intermédiaire d'une impureté qui joue en quelque sorte le rôle d'agent de liaison.

On note le taux de recombinaison R sous la forme [3, 20] (τ étant la durée de vie des porteurs) :

$\Delta n/\tau$ pour un semi-conducteur-type N

ou bien $\Delta p/\tau$ pour un semi-conducteur-type P

5.9 Equations de continuité

La variation du nombre d'électrons dans l'élément de volume A dx est donnée par le nombre d'électrons entrant, moins le nombre d'électrons sortant, moins le nombre d'électrons se recombinant, plus le nombre d'électrons générés [3, 20].

$$\frac{\partial n}{\partial t} = \frac{1}{dx}[\frac{1}{e}j_x - \frac{1}{e}(j_x + \frac{j_x}{dx}dx)] + G_n - R_n \tag{5.25}$$

On écrit donc la variation du nombre de porteurs (par unité de volume et unité de temps) résultant des phénomènes de génération-recombinaison, sous la forme :

$$\begin{aligned} \frac{\partial n}{\partial t} &= G_n - R_n + \frac{1}{e}\frac{j_{nx}}{dx} \\ \frac{\partial p}{\partial t} &= G_p - R_p - \frac{1}{e}\frac{j_{px}}{dx} \end{aligned} \tag{5.26}$$

Pour une généralisation à 3 dimensions :

$$\begin{aligned} \frac{\partial n}{\partial t} &= G_n - R_n + \frac{1}{e}\, div\, \vec{J} \\ \frac{\partial p}{\partial t} &= G_n - R_n - \frac{1}{e}\, div\, \vec{J} \end{aligned} \tag{5.27}$$

Exemple : dans le cas d'absence de champ électrique ces deux dernières expressions prennent la forme :

$$\begin{aligned} \frac{\partial n}{\partial t} &= G_n - R_n + D_n \triangle n \\ \frac{\partial p}{\partial t} &= G_n - R_n - D_p \triangle p \end{aligned} \tag{5.28}$$

CHAPITRE 6

Jonction PN : caractéristique et fonctionnement

Sommaire

6.1 Travail de sortie - Affinité électronique 59
6.2 Zone de transition et porteurs de charges dans une jonction 60
6.3 Etude de la jonction pn à l'équilibre thermodynamique 61
6.4 Concentration des charges et niveaux d'énergie 61
6.5 Barrière de potentiel dans la jonction 63
6.6 Champ électrique dans la jonction 63
6.7 Potentiel électrique dans la jonction 64
6.8 Largeur de la zone de charges dans la jonction 64

Introduction

La juxtaposition de matériaux semi-conducteurs de différentes concentrations de charges est abondamment utilisée dans les dispositifs électroniques. La technique permet d'aboutir à des hétérostructures riches en propriétés et d'applications diverses. Une jonction PN représente une zone dans un matériau semi-conducteur où se rencontre deux régions dopées différemment (région type P et région type N). Le dopage dans la zone de transition varie brusquement, passant d'un dopage P à un dopage N. Dans la zone de transition, les électrons et les trous diffusent de manière spontanée de part et d'autre de la jonction. Cette diffusion crée une zone de déplétion (zone pauvre en porteurs libres de charges où la concentration en porteurs libres est quasiment nulle) appelée zone de charge d'espace. La physique des jonctions PN, par la création de dispositifs à semi-conducteurs, offre plusieurs applications pratiques en électronique et microélectronique. Les diodes ne sont à la base formée que d'une jonction PN. Les cellules photovoltaïques sont aussi constituées d'une jonction PN. Le transistors bipolaire et le transistor à effet de champ (FET) et le MOSFET sont en effet réalisés de juxtaposition de jonctions PN dans un même dispositif.

Les grandeurs caractérisant les interfaces et conditionnant les transferts de charges entre les matériaux sont abordés dans ce chapitre.

6.1 Travail de sortie - Affinité électronique

La barrière de potentiel existant aux limites des interfaces doit être bien déterminée dans les hétérostructure. Elle est détérnminée à partir des barrières de potentiel dans

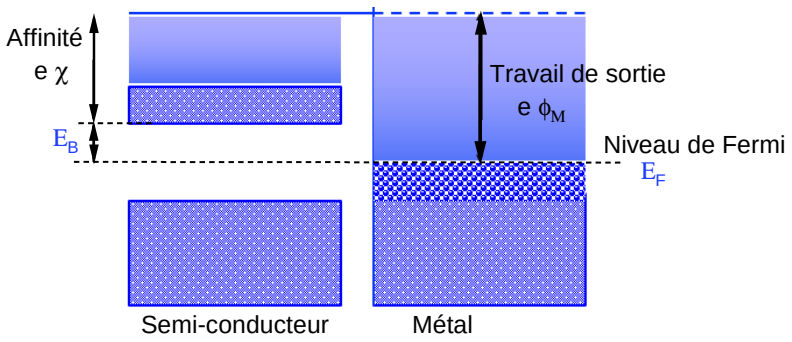


FIGURE 6.1 – Energie d'Extraction d'un électron dans un métal.

	Travail de sortie $e\Phi$ (eV)	Affinité (eV)	Travail de sortie maximum (eV)
Si		4.01	5.13
Ge		4.13	4.79
GaP		4.3	6.65
GaAs		4.07	5.50
Al	4.1		
Cu	4.4		
Ag	4.3		

TABLE 6.1 – Travail de sortie et affinité pour quelques matéraux [16].

les matériaux pris séparément.

Dans un métal, un électron de conduction est soumis de la part de tous les ions constituant le métal à un ensemble de forces dont la résultante est nulle. cet électron est libre de se déplacer, sous l'action d'un champ appliqué par exemple. Lorsqu'un électron atteint la surface du métal, la compensation des forces dues aux ions n'est plus totale, de sorte que l'électron est retenu à l'intérieur du métal. Au zéro degré absolu, tous les électrons libres étant situés au-dessous du niveau de Fermi, l'énergie minimum nécessaire pour extraire un électron du métal est l'énergie nécessaire à l'extraction d'un électron du niveau de Fermi.

Cette quantité est appelée **Travail de sortie** E_ϕ du métal, elle est caractéristique du métal (Figure-6.1). Le tableau (6.1) donne le travail de sortie de certains métaux utilisés en électronique ou en optoélectronique. Le niveau appelé **NV** dans la figure -6.1 est le niveau du vide, c'est l'énergie d'un électron extrait du métal sans vitesse initiale, c'est-à-dire l'énergie potentielle de l'électron dans le vide au voisinage du métal.

6.2 Zone de transition et porteurs de charges dans une jonction

Une jonction PN est la zone de contact entre une région dopée p et une région dopéé n dans un semi-conducteur. Elle désigne la petite zone ou région dand un semi-conducteur où le dopage varie de manière brusque. Dans la jonction, les électrons et les

trous diffusent spontanément de part et d'autre de la ligne de contact. La concentration des porteurs de charges libres est quasiment nulle dans la zone de déplétion ainsi crée. On distingue dans la jonction des porteur majoritaires et des porteurs minoritaires. Les porteurs majoritaires sont les charges libres dans les zones N et P. Les porteurs minoritaires sont les ions (impuretés) donneurs et accepteurs. À l'équilibre, une partie des porteurs minoritaires diffuse dans la zone de transition et se compense mutuellement, pour donner une zone de transition de charges d'espace quasiment vide de porteurs libres (Figure-6.2).

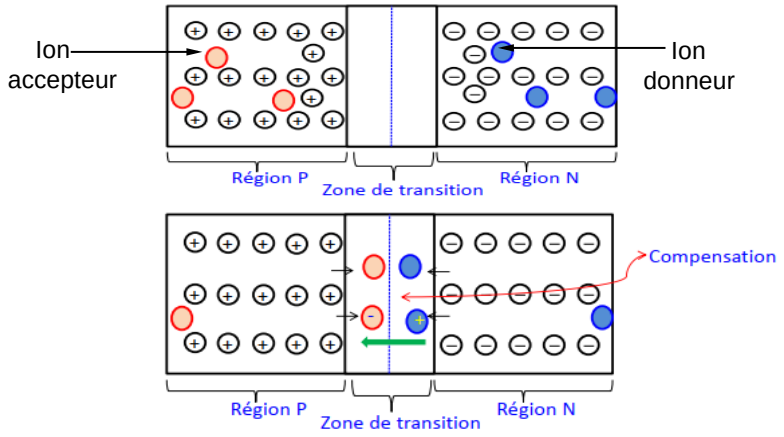


FIGURE 6.2 – Zone de transition et porteurs de charges dans une jonction PN en équilibre.

Une diode est la principale application d'une jonction PN. La diode à jonction PN fonctionne en électricité comme un clapet par rapport à l'écoulement de l'eau dans une canalisation. En effet une diode ne laisse passer le courant que suivant un seul sens de polarisation. Le courant dans une diode à jonction est donné par la relation (Is est un courant de saturation et Va la tension appliquée) :

$$I = I_s(e^{(qV_a/K_BT)} - 1) \tag{6.1}$$

6.3 Etude de la jonction pn à l'équilibre thermodynamique

En l'absence de tension externe la jonction est en équilibre. On va supposer deux zones P et N, initialement séparées, pour faire les bilans des concentrations comme pour un semi-conducteur en équilibre thermodynamique.

6.4 Concentration des charges et niveaux d'énergie

Avant contact, les niveaux de Fermi pour chaque région pris séparément sont différents, ils sont représentés dans la figure 6.3. Les concentrations des porteurs de charges sont données part les relations :

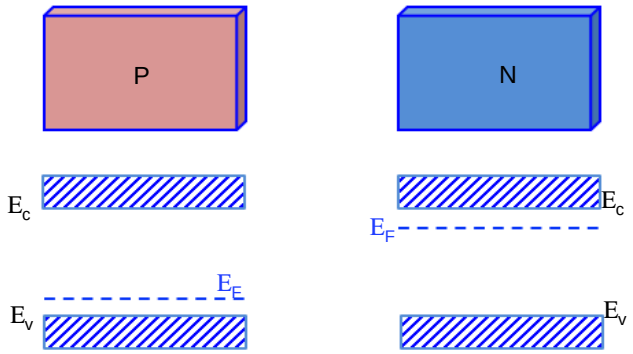


FIGURE 6.3 – Description de la jonction PN à l'équilibre.

Dans la région P : $p = p_p \sim N_a$ et $n = n_p \sim n_i^2/N_a$
Dans la région N : $p = p_n \sim n_i^2/N_d$ et $n = n_n \sim N_d$.

Une fois la jonction réalisée, les niveaux de Fermi sont confondus, un décallage dans les bandes d'énergie est observé (voir Figure 6.4). Dans la zone N, le niveau de Fermi est proche du bord de la bande de conduction (E_c). Les bandes de conduction dans la zone N, se trouvent donc décaller d'une quantité $\Delta E = e\ V_d$ par rapport à la bande de conduction dans la zone P.

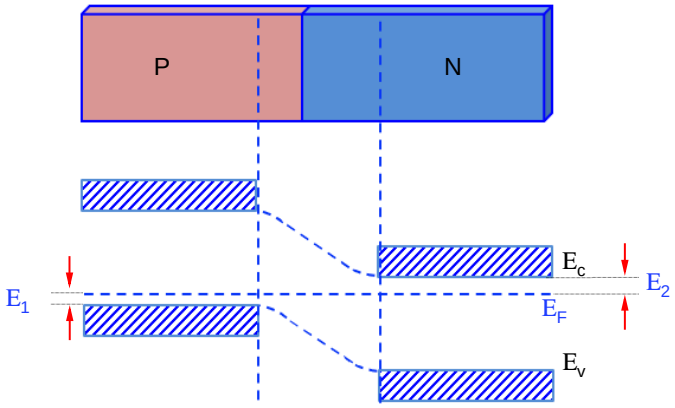


FIGURE 6.4 – Description de la jonction PN à l'équilibre.

L'écart entre le niveau de Fermi et le niveau E_v (le maximum de la bande de valence du côté P) est donné par la relation :

$$E_1 = k_B T \ln(Nv/Na) \tag{6.2}$$

De même, l'écart entre le niveau de Fermi et le niveau E_c (le manimum de la bande de conduction du côté N) est donné par la relation :

$$E_2 = k_B T \ln(Nc/Nd) \tag{6.3}$$

6.5 Barrière de potentiel dans la jonction

La différence de potentiel entre les deux zones P et N, peut être estimé en prenant un courant nul (pas de circulation de charge). Utilisant les expressions des densités de courant explicitées dans l'équation 5.10 citée dans le chapitre 5.

$$\begin{aligned} V_d &= V_n - V_p \\ eV_d &= E_{c,p} - E_{c,n} = -e\,(V_n - V_p) \end{aligned} \tag{6.4}$$

La densité de courant étant nulle à l'équilibre, on écrit :

$$\begin{aligned} \overrightarrow{J}_{d,n}(x) &= +e\,D_n\,\overrightarrow{\nabla}\,n + n\,e\,\mu_n\overrightarrow{E} = 0 \\ \overrightarrow{J}_{d,p}(x) &= -e\,D_p\,\overrightarrow{\nabla}\,p + p\,e\,\mu_p\overrightarrow{E} = 0 \end{aligned} \tag{6.5}$$

On choisit la direction (ox) comme axe horizontal de la jonction, on trouve :

$$\begin{aligned} \frac{dn}{n} &= -\frac{e}{k_B T}Edx = +\frac{e}{k_B T}dV \\ \frac{dp}{p} &= +\frac{e}{k_B T}Edx = -\frac{e}{k_B T}dV \end{aligned} \tag{6.6}$$

Dans cette dernière équation nous aussi avons utilisé la relation entre le champ et le potentiel électriques $\overrightarrow{E} = -\overrightarrow{\nabla}V$. on trouve alors après intégration la relation suivante pour la barrière de potentiel de la jonction :

$$Vd = \frac{e}{k_B T}\,ln(\frac{N_d N_a}{n_i^2}) \tag{6.7}$$

Remarque : L'énergie $e\,Vd$ est un peu plus faible que la gap énergétique. Voir l'exemple du silicium : $E_g = 1.12eV$, des constantes $N_c = 3\ 10^{19}\ cm^{-3}$ et $N_v = 10^{19}\ cm^{-3}$, des concentrations de donneurs et d'accepteurs de $N_a = 10^{19}\ cm^{-3}$ et $N_d = 10^{17}\ cm^{-3}$, on trouve la valeur $Vd = 0.78\ V$.

6.6 Champ électrique dans la jonction

Utilisons l'équation de Poisson et l'équation de neutralité des charges dans la zone de déplétion (Dans le semi-conducteur $\varepsilon = \varepsilon_r\varepsilon_0$ est la permitivité diélectrique) :

$$\begin{aligned} \frac{d^2V}{dx^2} &= -\frac{\rho}{\varepsilon} \\ N_d x_n &= -N_a x_p \end{aligned} \tag{6.8}$$

La densité des charges dans la zone de charge d'espace est donnée par les relations suivantes (elle est aussi explicitée dans la figure-) :

$$\begin{aligned} \rho(x) = 0 \ \ pour \longrightarrow x \leq x_p et x \geq x_n \\ \rho(x) = -\, e\, N_a \ \ pour \longrightarrow x_p \ \leq \ x \ \geq 0 \\ \rho(x) = +\, e\, N_d \ \ pour \longrightarrow 0 \ \leq \ x \ \geq \ x_n \end{aligned} \tag{6.9}$$

On écrit alors :

$$\begin{aligned} \frac{d^2V}{dx^2} \ = \ -\ \frac{dE}{dx} = \ \frac{e\, N_a}{\varepsilon} \longrightarrow x_p \ \leq \ x \ \geq 0 \\ \frac{d^2V}{dx^2} \ = \ -\ \frac{dE}{dx} = \ \frac{e\, N_d}{\varepsilon} \longrightarrow 0 \ \leq \ x \ \geq \ x_n \end{aligned} \tag{6.10}$$

Une première intégration nous permet d'écrire les expressions suivantes :

$$\begin{aligned} \frac{dV}{dx} \ = \ -\ E(x) = \ \frac{e\, N_a\, x}{\varepsilon} + c^{st} \longrightarrow x_p \ \leq \ x \ \geq 0 \\ \frac{dV}{dx} \ = \ -\ E(x) = \ \frac{e\, N_d\, x}{\varepsilon} + c^{st} \longrightarrow 0 \ \leq \ x \ \geq \ x_n \end{aligned} \tag{6.11}$$

Pour trouver les expressions du champ électrique dans la jonction sous la forme :

$$\begin{aligned} E(x) = \ \frac{e\, N_a\, (x - x_p)}{\varepsilon} \longrightarrow x_p \ \leq \ x \ \geq 0 \\ E(x) = \ \frac{e\, N_d\, (x - x_n)}{\varepsilon} \longrightarrow 0 \ \leq \ x \ \geq \ x_n \end{aligned} \tag{6.12}$$

6.7 Potentiel électrique dans la jonction

Pour touver l'expression du potentiel électrique dans la jonction, on utilse l'expression précedente (Équation-6.11) :

$$\begin{aligned} V(x) = \ \frac{e\, N_a\, (x - x_p)^2}{\varepsilon} + V p \longrightarrow x_p \ \leq \ x \ \geq 0 \\ V(x) = \ \frac{e\, N_d\, (x - x_n)^2}{\varepsilon} + V n \longrightarrow 0 \ \leq \ x \ \geq \ x_n \end{aligned} \tag{6.13}$$

6.8 Largeur de la zone de charges dans la jonction

L'équation de neutralité des charge ($N_d x_n = \ -\ N_a x_p$) devient si on utilise la notation $w = w_n + w_p$ pour la largeur de la zone de déplétion : $N_d\, w_n = \ N_a\, w_p$.

Le potentiel électrique est une fonction continue (au point $x = 0$, les deux équations dans Éq-6.13 se confondent), on peut écrire :

$$\frac{e\, N_a\, (x - x_p)^2}{\varepsilon} + V p = \ \frac{e\, N_d\, (x - x_n)^2}{\varepsilon} + V n$$

et comme

$$Vd = Vn - Vp$$
$$Vd = \frac{e\ N_a\ (x-x_p)^2}{\varepsilon} - \frac{e\ N_d\ (x-x_n)^2}{\varepsilon}$$

On trouve alors l'expression suivante explicitant la barrière du potentiel en fonction des largeurs w_n du côté N et w_n du côté P de la jonction :

$$Vd = \frac{e\ N_d\ w_n^2}{2\varepsilon}\ (1+\frac{N_d}{N_a}) \tag{6.14}$$

$$Vd = \frac{e\ N_a\ w_p^2}{2\varepsilon}\ (1+\frac{N_a}{N_d}) \tag{6.15}$$

En combinant les deux équation précédentes (Éq-6.14 et Éq-6.15) on trouve finalement les expression des largeus de la zone de déplétion comme suit :

$$\begin{aligned} w_n^2 &= \frac{2\varepsilon\ Vd}{e\ N_d\ (1+N_d/N_a)} \\ w_p^2 &= \frac{2\varepsilon\ Vd}{e\ N_a\ (1+N_a/N_d)} \end{aligned} \tag{6.16}$$

Bibliographie

[1] David Becker, Peter William Atkins, and Loretta L Jones. *Study guide for Atkins and Jones's Chemistry : molecules, matter, and change*. Freeman, 1997. (Cité en page 8.)

[2] Wolfgang Brütting. Introduction to the physics of organic semiconductors. *Physics of organic semiconductors*, pages 1–14, 2005. (Cité en page 3.)

[3] Jean-Pierre Colinge and Fernand Van de Wiele. *Physique des dispositifs semiconducteurs*. De Boeck Université, 1996. (Cité en pages 18, 21, 22, 32, 36, 44, 45, 46, 47, 51, 52, 53 et 56.)

[4] Robert A Evarestov. *Quantum chemistry of solids : the LCAO first principles treatment of crystals*, volume 153. Springer Science & Business Media, 2007. (Cité en page 20.)

[5] Victor MS Gil. *Orbitals in chemistry : a modern guide for students*. Cambridge University Press, 2000. (Cité en pages 18 et 19.)

[6] Marius Grundmann. *Physics of semiconductors*, volume 11. Springer, 2010. (Cité en page 49.)

[7] Marius Grundmann. Transparent conductive oxide semiconductors. In *The Physics of Semiconductors*, pages 511–515. Springer, 2010. (Cité en pages 51 et 54.)

[8] T Hanh. International tables for crystallography, vol. a. *A : Space Group Symmetry*, 2002. (Cité en page 4.)

[9] Alexander Horn. *The Physics of Laser Radiation–Matter Interaction : Fundamentals, and Selected Applications in Metrology*. Springer Nature, 2022. (Cité en pages 32 et 36.)

[10] Hemant V Keer. *Principles of the solid state*. New Age International, 1993. (Cité en page 16.)

[11] Ch. Kittel. *Introduction to solid state physics*. fourth edition. J. Wiley& Sons, 2005. (Cité en pages 4, 5 et 8.)

[12] Kenneth S Krane. *Modern physics*. John Wiley & Sons, 2019. (Cité en page 18.)

[13] Balkanski M and Wallis R, F. *Semiconductor Physics and Applications*. Oxford University Press, 2000. (Cité en pages 8, 9, 10, 11, 23 et 24.)

[14] Michela Massimi. *Pauli's exclusion principle : The origin and validation of a scientific principle*. Cambridge University Press, 2005. (Cité en page 22.)

[15] Henry Mathieu, Thierry Bretagnon, and Pierre Lefebvre. *Physique des Semiconducteurs et des Composants Electroniques-Problèmes Résolus*. Dunod, 2001. (Cité en pages 33, 35, 36, 43, 50 et 52.)

[16] Henry Mathieu and Hervé Fanet. *Physique des semiconducteurs et des composants électroniques-6ème édition : Cours et exercices corrigés*. Dunod, 2009. (Cité en pages 26, 27, 28, 31, 32, 33, 42, 51, 52, 53 et 60.)

[17] Gary S May et al. *Fundamentals of semiconductor fabrication*. Wiley, 2004. (Cité en pages 11, 12 et 13.)

[18] John P MCKELVEY. Solid state and semiconductor physics. *Harper and Row*, 1966. (Cité en pages 22, 25, 27, 28, 31 et 33.)

[19] Uichiro Mizutani. *Introduction to the electron theory of metals*. Cambridge university press, 2001. (Cité en page 18.)

[20] Donald A Neamen. *Semiconductor physics and devices : basic principles*. McGraw-hill, 2003. (Cité en pages 44, 45, 46, 47, 51, 52, 53 et 56.)

[21] YU Peter and Manuel Cardona. *Fundamentals of semiconductors : physics and materials properties*. Springer Science & Business Media, 2010. (Cité en pages 31 et 32.)

[22] Raymond A Serway and John W Jewett. *Physics for scientists and engineers*. Cengage learning, 2018. (Cité en page 53.)

[23] R A Smith. *Semiconductors*. Cambridge University Press, Cambridge, 1968. (Cité en page 11.)