

Chapitre 1 : Statistiques dans les semi-conducteurs

1.1. Introduction aux milieux matériels

Selon les propriétés électriques, les matériaux sont classés en trois catégories, conducteurs, isolants et semi-conducteurs.

1.1.1. Conducteurs

Les métaux tels que le fer (Fe), le cuivre (Cu), l'or (Au), l'argent (Ag) et l'aluminium (Al) sont des conducteurs de courant électrique. La présence d'électrons libres dans la couche périphérique (densité $n = 10^{22}$ à 10^{23} é/cm^3) est à l'origine de la conductivité électrique.

A température ambiante la résistivité des conducteurs est très faible ($< 10^{-5}$ $\Omega \cdot \text{cm}$).

Une augmentation de la température provoque une légère augmentation de la résistivité. Ceci peut s'expliquer par le fait que les électrons libres sont gênés dans leur déplacement par les vibrations des atomes du cristal, qui deviennent de plus en plus croissantes avec l'élévation de la température.

Les conducteurs (ou métaux) sont les corps qui n'ont pas de bande interdite, la bande de valence et la bande de conduction sont jointives (*Figure 1.1*). Il y existe donc, à toute température des électrons libres.

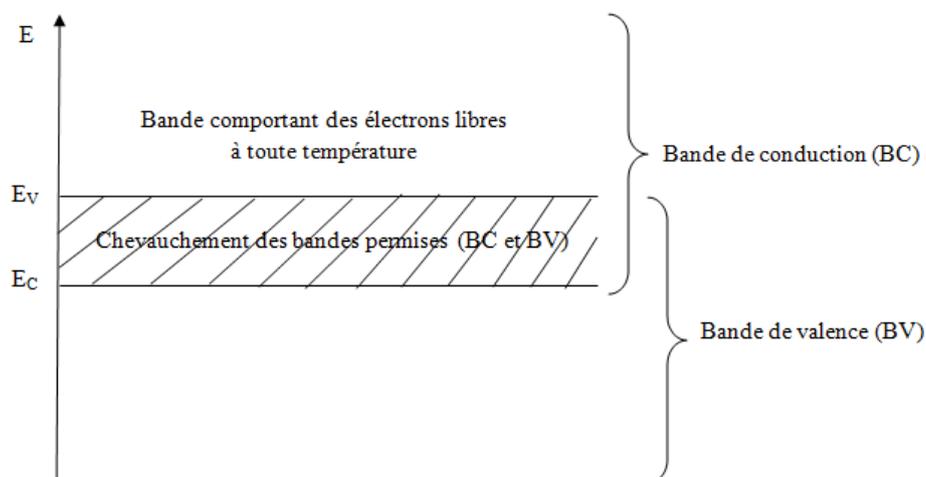


Figure 1.1 : Bandes d'énergie d'un métal.

1.1.2. Isolants

Les matériaux qui ont une résistivité supérieure à $10^8 \Omega \cdot \text{cm}$ sont des isolants (matériaux non conducteurs de courant électrique). Parmi ces matériaux, se trouve le verre, la silice (SiO_2) et le carbone.

Les isolants sont les corps dont la bande interdite est large (plusieurs électrons volts ($E_g > 6 \text{ eV}$)) (Figure 1.2). Pour faire passer des électrons de la bande de valence jusqu'à la bande de conduction, il faudrait une énergie tellement grande que le corps serait détruit.

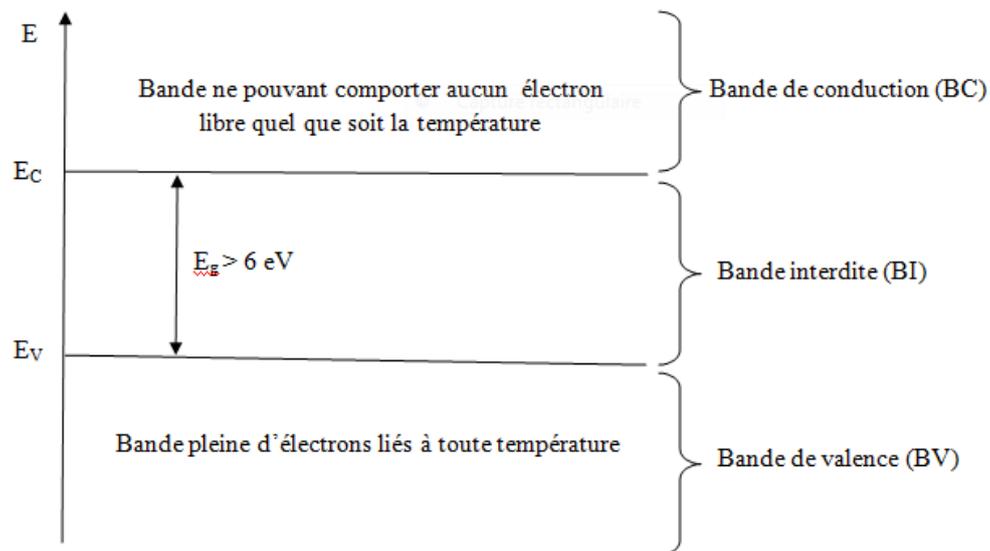


Figure 1.2 : Bandes d'énergie d'un isolant.

1.1.3. Semi-conducteurs

Cette classe de matériaux se situe entre les métaux (conducteurs) et les isolants (non conducteurs). La résistivité des semi-conducteurs varie de 10^{-3} à $10^{+4} \Omega \cdot \text{cm}$.

Les semi-conducteurs sont des corps dont la bande interdite est assez étroite ($0 < E_g < 4 \text{ eV}$) (Figure 1.3). Sous l'effet de la température, des électrons peuvent passer de la bande de valence jusqu'à la bande de conduction ; des trous sont aussi créés dans la bande de valence. Ces porteurs vont participer à la conduction électrique, ce qui provoque une amélioration de la conductivité et une baisse de la résistivité.

La distinction entre semi-conducteurs et isolants n'est pas absolument nette, on considère qu'un solide est un semi-conducteur si $E_g < 4 \text{ eV}$.

Un semi-conducteur peut être soit intrinsèque (pur) ou extrinsèque (dopé par des additifs).

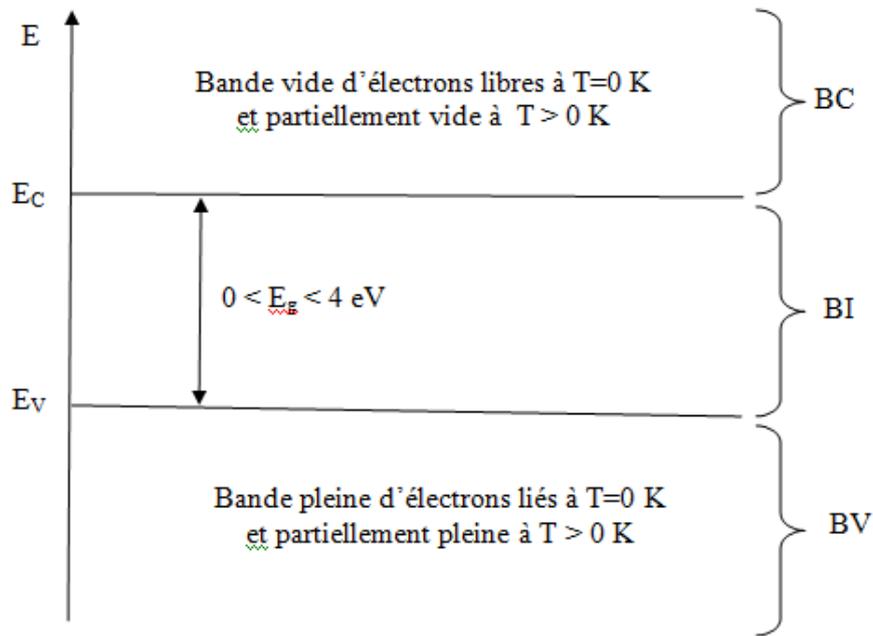


Figure 1.3 : Bandes d'énergie d'un semi-conducteur.

1.2. Semi-conducteurs intrinsèques

Un semi-conducteur est dit intrinsèque quand il ne possède ni défaut physique (défauts ponctuels et complexes), ni défaut chimique (atomes étrangers).

Or, un cristal possède nécessairement des défauts ponctuels (lacune, atome en position interstitielle) et des défauts complexes (défauts de Frenkel (association : lacune-atome en position interstitielle) et défauts de Schottky (association : lacune – atome à la surface)).

Par ailleurs, un cristal n'est jamais parfaitement pur, quel que soit le degré de purification auquel on parvient (actuellement, on arrive à purifier le germanium et le silicium à 99.99999999 %), il subsiste toujours un résidu, plus au moins grand, d'atomes étrangers, de nature mal connue qui ne sont pas tétravalents comme les atomes de silicium et de germanium par exemple, et qui modifient localement l'énergie potentielle des électrons (défauts dans la périodicité de cette énergie).

Un cristal intrinsèque ne peut donc évidemment pas être réalisé, et ne devrait même pas être envisagé.

Pour toutes ces raisons, on va donc se contenter de faire une approximation en appelant : semi-conducteur intrinsèque, tout semi-conducteur ne renfermant aucun atome étranger introduit volontairement.

Dans un semi-conducteur intrinsèque, à tout électron se trouvant dans la bande de conduction correspond un trou dans la bande de valence.

Au zéro absolu, la bande de valence est pleine et la bande de conduction vide. Les électrons n'ont aucune possibilité de se déplacer dans la bande de valence, parce qu'ils sont liés à leurs atomes.

Si la température s'élève, des électrons peuvent recevoir une énergie suffisante pour passer dans la bande de conduction et devenir libres.

1.2.1. Différents types de Semi-conducteurs intrinsèques

1.2.1.1. Semi-conducteurs intrinsèques simples

Un semi-conducteur intrinsèque simple est constitué d'un seul élément tels que les semi-conducteurs de la colonne IV de la classification périodique des éléments, par exemple : le silicium (Si) et le germanium (Ge).

1.2.1.2. Semi-conducteurs intrinsèques composés

Dans cette catégorie, le semi-conducteur est constitué d'au moins deux types d'atomes différents. Il existe aussi d'autres types de semi-conducteurs composés de trois atomes différents (ternaires) et même de quatre atomes (quaternaires).

a) Les semi-conducteurs binaires sont constitués :

- d'un élément de la colonne II et d'un autre élément de la colonne VI de la classification périodique, Comme le tellure de cadmium (CdTe).
- d'un élément de la colonne III et d'un autre élément de la colonne V, comme l'arséniure de gallium (GaAs).
- d'un élément de la colonne IV et d'un autre élément de la colonne VI, comme le sulfure d'étain (SnS).

b) Les semi-conducteurs ternaires, comme le di-séléniure de cuivre et d'indium (CuInSe_2).

c) Les semi-conducteurs quaternaires, comme le di-séléniure de cuivre d'indium et de gallium (CuInGaSe_2).

1.2.2. Notion de génération et de recombinaison de paires électron-trou

Sous l'action d'une agitation thermique (élévation de la température), des électrons peuvent quitter leurs atomes d'origine et devenir des électrons libres. L'électron devenu libre a brisé un lien covalent et a laissé une place vacante. On donne à cette place vacante le nom de trou libre (manque d'électron).

A chaque rupture d'un lien covalent, il se crée simultanément un électron libre et un trou libre. On dit qu'il y a : génération d'une paire électron-trou (*Figure 1.4*).

Au cours de son déplacement dans le cristal, l'électron libre peut tomber dans la zone d'attraction d'un atome ayant un lien incomplet et prendre la place laissée vacante. L'électron libre redeviendra un électron lié et le trou qu'il occupe disparaîtra. Cette disparition d'une paire électron-trou s'appelle une recombinaison.

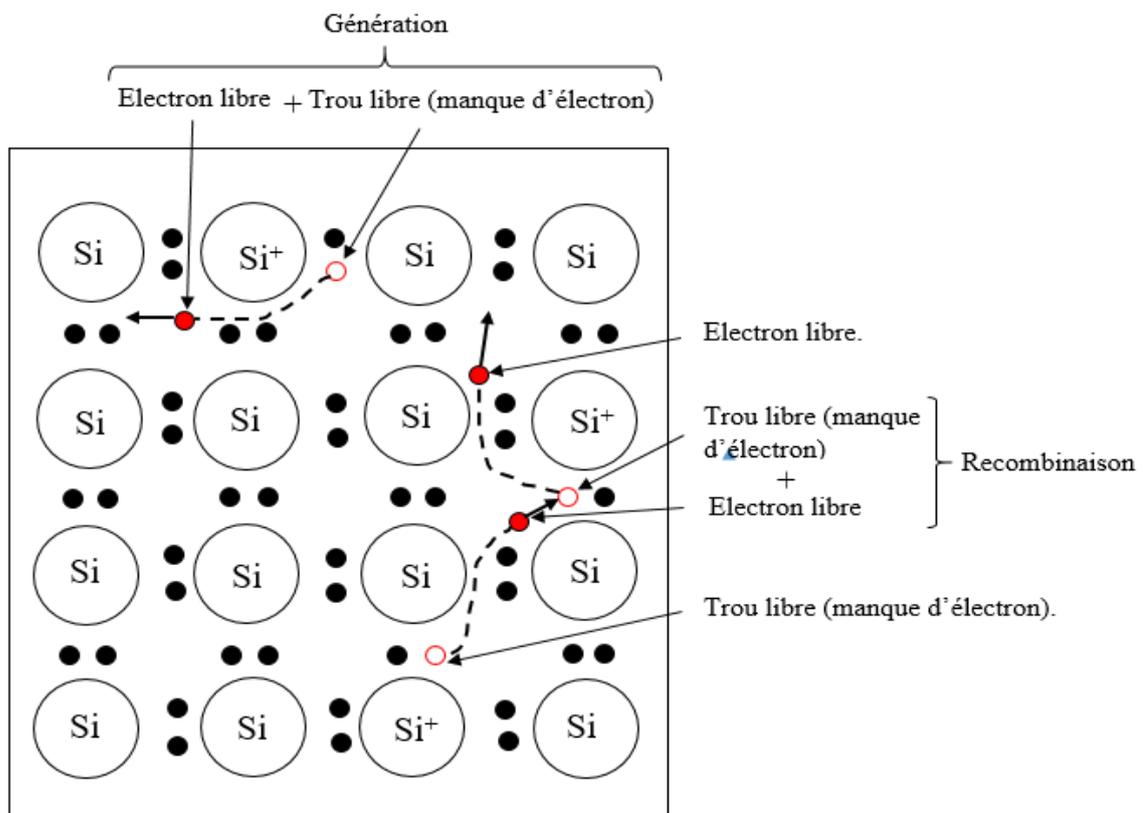


Figure 1.4 : Génération et recombinaison dans un cristal de silicium.

1.2.3. Densités d'états dans les bandes permises

La densité d'états dans les bandes permises (*Figure 1.5*) est donnée par :

$$D(E) = 2\pi \left(\frac{2m^*}{h^2} \right)^{3/2} |E - E_0|^{1/2}$$

Avec, $\begin{cases} m^* : \text{masse effective,} \\ h : \text{constante de Planck.} \end{cases}$

Cette densité d'états représente la densité des niveaux au voisinage du niveau d'énergie E.

Cette densité est nulle hors d'une bande permise.

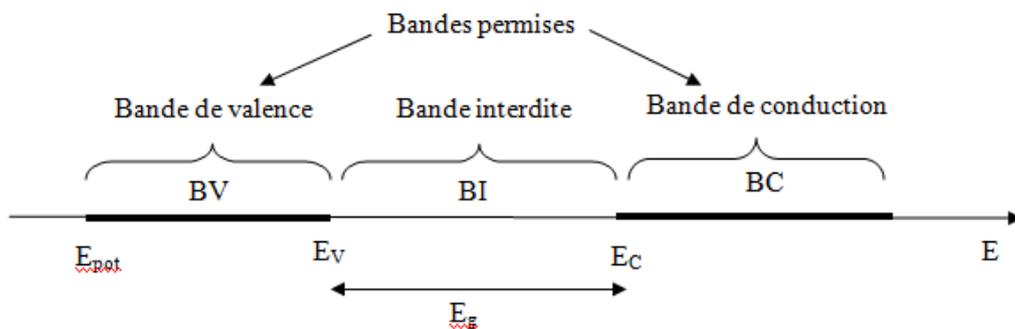


Figure 1.5 : Bandes permises d'un semi-conducteur.

Au voisinage d'une frontière : $E_0 = E_{pot}$, ou E_v , ou E_c .

Dans le bas de la bande de valence : $|E - E_0| = E - E_{pot}$

Dans le haut de la bande de valence : $|E - E_0| = E_v - E$, car $E_v > E$

Dans le bas de la bande de conduction : $|E - E_0| = E - E_c$

1.2.4. Occupation des niveaux d'énergie des bandes permises

1.2.4.1. Fonction d'occupation de Fermi-Dirac

La fonction d'occupation de Fermi-Dirac exprime pour un cristal à l'équilibre thermique, la probabilité $P_e(E)$ qu'a le niveau d'énergie E d'être occupé par des électrons (*Figure 1.6*) :

$$P_e(E) = \frac{1}{1 + \exp\left(\frac{E - E_F}{KT}\right)}$$

avec, $\left\{ \begin{array}{l} K : \text{Constante de Boltzmann } (8.62 \cdot 10^{-5} \text{ eV.K}^{-1}), \\ T : \text{Température absolue (en K)}, \\ E : \text{Energie du niveau destiné à être occupé par des électrons (en eV)}, \\ E_F : \text{Energie du niveau de Fermi (en eV)}. \end{array} \right.$

D'après l'expression de $P_e(E)$, on remarque :

A $T=0 \text{ K}$ $\left\{ \begin{array}{l} P_e(E)=1 \text{ pour } E < E_F \\ P_e(E)=0 \text{ pour } E > E_F \end{array} \right.$

et à $T \neq 0 \text{ K}$ $P_e(E)=1/2$ pour $E=E_F$

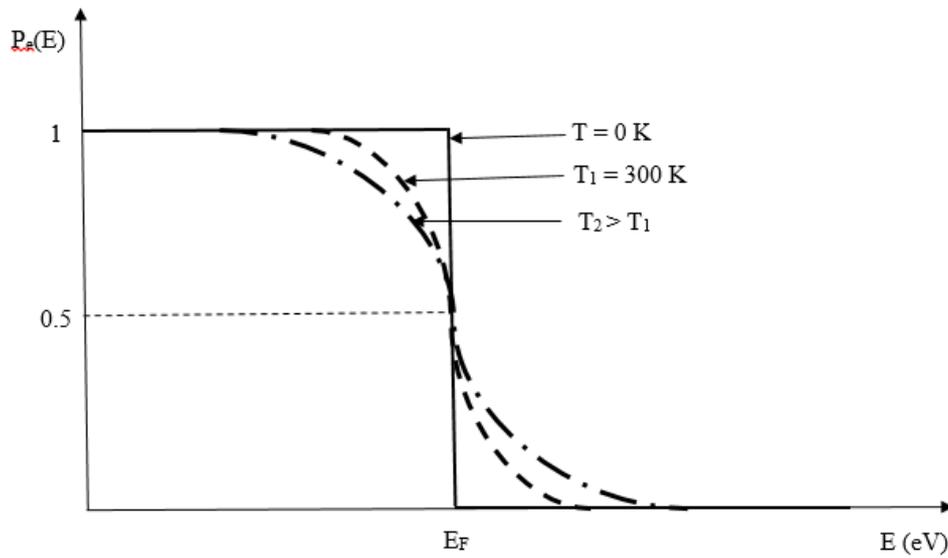


Figure 1.6 : Variation de la probabilité d'occupation $P_e(E)$ en fonction des niveaux d'énergie E pour différentes températures.

On note par $P_t(E)$, la probabilité qu'a le niveau d'énergie E d'être occupé par des trous.

Or, un trou est un manque d'électron, donc la probabilité de présence d'un trou sur un niveau d'énergie E , est naturellement complémentaire de celle d'un électron, c'est à dire :

$$P_t(E) = 1 - P_e(E) = 1 - \frac{1}{1 + \exp\left(\frac{E - E_F}{KT}\right)} = \frac{1 + \exp\left(\frac{E - E_F}{KT}\right) - 1}{1 + \exp\left(\frac{E - E_F}{KT}\right)} = \frac{1}{1 + \exp\left(\frac{E - E_F}{KT}\right)} = \frac{1}{\exp\left(\frac{E - E_F}{KT}\right) + 1} = \frac{1}{1 + \exp\left(\frac{E_F - E}{KT}\right)}$$

Soit, $P_t(E) = \frac{1}{1 + \exp\left(\frac{E_F - E}{KT}\right)}$

1.2.4.2. Statistique de Boltzmann

Si le niveau de Fermi se trouvait dans la bande interdite à plus de $3KT$ des limites de cette bande (Figure 1.7), la statistique de Boltzmann est alors applicable à tous les niveaux des bandes permises (à la place de la fonction d'occupation de Fermi-Dirac).

En effet, si $|E - E_F| > 3KT$, l'exponentielle figurant au dénominateur de la fonction d'occupation de Fermi-Dirac ($P_e(E)$ ou $P_t(E)$) est supérieure à 20.

Donc, en négligeant 1 devant $\exp\left(\frac{E - E_F}{KT}\right)$, on commet une erreur de 5 % ;

Par conséquent, $\frac{1}{1 + \exp\left(\frac{E - E_F}{KT}\right)} \approx \frac{1}{\exp\left(\frac{E - E_F}{KT}\right)} = \exp\left(\frac{E_F - E}{KT}\right)$

Par suite, la probabilité de présence (des électrons et des trous) est donnée avec une erreur maximale de 5 % par la formule de Boltzmann, qui est :

$$\begin{cases} P_e(E) \approx \exp\left(\frac{E_F - E}{KT}\right) & \text{Pour les électrons} \\ P_t(E) \approx \exp\left(\frac{E - E_F}{KT}\right) & \text{Pour les trous} \end{cases}$$

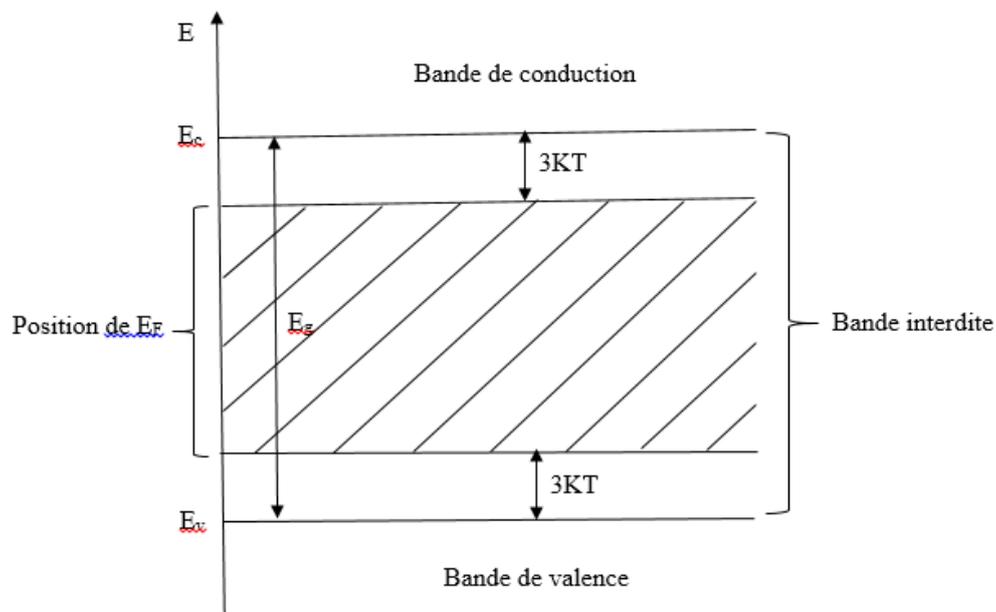


Figure 1.7 : Position du niveau de Fermi.

1.2.4.3. Occupation des niveaux

L'intervalle $E, E+dE$ contient dN niveaux :

Soit : $dN=D_e(E).dE$

La probabilité d'occupation du niveau E étant $P_e(E)$, et sachant que chaque niveau accepte deux électrons, le nombre dn des électrons occupant cet intervalle d'énergie est :

$$dn=2.P_e(E).dN=2.D_e(E).P_e(E).dE$$

Ce nombre (dn) est donc proportionnel au produit: $D_e(E).P_e(E)$.

Par ailleurs, le nombre dp des trous occupant ce même intervalle d'énergie est :

$$dp=2.D_t(E).P_t(E)dE$$

Avec,

$D_e(E) = 2\pi \left(\frac{2m_e^*}{h^2} \right)^{3/2} |E - E_0|^{1/2} = 2\pi \frac{(2m_e^*)^{3/2}}{h^2} (E - E_c)^{1/2}$, la densité des niveaux (au voisinage du niveau d'énergie E), destinés à recevoir des électrons.

$D_t(E) = 2\pi \left(\frac{2m_t^*}{h^2} \right)^{3/2} |E - E_0|^{1/2} = 2\pi \frac{(2m_t^*)^{3/2}}{h^2} (E_v - E)^{1/2}$, la densité des niveaux (au voisinage du niveau d'énergie E) destinés à recevoir des trous.

Où, m_e^* et m_t^* sont respectivement les masses effectives des électrons et des trous.

A $T=0$ K, tous les niveaux de la bande de valence sont occupés, chacun par deux électrons ; par contre, tous les niveaux de la bande de conduction sont vides. Il en résulte que le cristal se comporte comme un isolant.

A $T>0$ K, on constate que des niveaux du haut de la bande de valence deviennent inoccupés (bande partiellement pleine) et qu'en revanche des niveaux du bas de la bande de conduction deviennent occupés (bande partiellement vide). Ceci est dû à des électrons de la bande de valence qui sont passés dans la bande de conduction où ils sont devenus libres (ou de conduction). Le cristal devient conducteur.

Le nombre total des électrons étant constant dans tout élément de volume du cristal. Par conséquent, le nombre des niveaux vides dans le haut de la bande de valence, doit être égal au nombre des niveaux occupés dans le bas de la bande de conduction.

1.2.4.4. Concentration des porteurs dans les bandes permises

On appelle porteurs, les électrons libres de la bande de conduction, et les trous libres de la bande de valence, qui assurent le transport du courant.

Pour calculer leur concentration, il suffit de sommer :

- le nombre d'électrons : $dn=2.D_e(E).P_e(E).dE$, sur tous les niveaux de la bande de conduction,
- et le nombre de trous : $dp=2.D_t(E).P_t(E)dE$, sur tous les niveaux de la bande de valence.

On a donc :

$$n = \int_{E_c}^{\infty} 2.D_e(E).P_e(E).dE$$

et
$$p = \int_{-\infty}^{E_v} 2.D_t(E).P_t(E).dE$$

Les intégrales peuvent être étendues jusqu'à $+\infty$ pour la bande de conduction et jusqu'à $-\infty$ pour la bande de valence, puisque pour ces valeurs de l'énergie, P_e et P_t sont respectivement nuls.

Nous sommes dans le cas des semi-conducteurs intrinsèques, donc le niveau de Fermi se situe au milieu de la bande interdite. Par conséquent :

$$|E - E_F| \geq E_c - E_F = E_F - E_v = \frac{E_g}{2} \gg 3KT$$

En effet, dans un semi-conducteur intrinsèque, E_F est situé au milieu de la bande interdite, car dans ce type de semi-conducteur, il y a autant de niveaux occupés dans la bande de conduction (niveau supérieur à E_F) que de niveaux vides dans la bande de valence (niveau inférieur à E_F). De plus, à 300 K, $KT=0.025$ eV et la plupart des semi-conducteurs ont un gap E_g dont la valeur est située autour de 1 eV et plus.

Les probabilités d'occupation $P_e(E)$ et $P_t(E)$ sont donc données par la statistique de Boltzmann.

1.2.4.5. Concentration des électrons dans la bande de conduction

$$\text{On a : } n = \int_{E_c}^{\infty} 2 \cdot D_c(E) P_c(E) dE$$

D'où, en remplaçant $D_c(E)$ et $P_c(E)$ par leurs expressions respectives, on obtient :

$$n = 4\pi \left(\frac{2m_e^*}{h^2} \right)^{3/2} \int_{E_c}^{\infty} (E - E_c)^{1/2} \exp\left(\frac{E_F - E}{KT}\right) dE = 4\pi \left(\frac{2m_e^*}{h^2} \right)^{3/2} \int_{E_c}^{\infty} (E - E_c)^{1/2} \exp\left(\frac{(E_F - E_c) - (E - E_c)}{KT}\right) dE$$

$$\text{En posant : } \frac{E - E_c}{KT} = x \quad \text{donc} \quad dx = \frac{dE}{KT}$$

$$\text{On obtient : } n = 4\pi \left(\frac{2KTm_e^*}{h^2} \right)^{3/2} \exp\left(\frac{E_F - E_c}{KT}\right) \int_0^{\infty} x^{1/2} \exp(-x) dx$$

On remarque que l'intégrale a la forme de la fonction d'Euler, qui est :

$$\Gamma(a) = \int_0^{\infty} x^{a-1} \exp(-x) dx$$

Cette fonction d'Euler est calculée pour plusieurs valeurs de l'indice a.

a	$\frac{1}{2}$	1	$\frac{3}{2}$	2	$\frac{5}{2}$	3	$\frac{7}{2}$	4
$\Gamma(a)$	$\sqrt{\pi}$	1	$\frac{\sqrt{\pi}}{2}$	1	$\frac{3}{4}\sqrt{\pi}$	2	$\frac{15}{8}\sqrt{\pi}$	6

Pour $a=3/2$ (notre cas), la fonction d'Euler est égale à $\frac{\sqrt{\pi}}{2}$

L'expression de la concentration d'électrons s'écrit donc :

$$n = 4\pi \left(\frac{2KTm_e^*}{h^2} \right)^{3/2} \exp\left(\frac{E_F - E_c}{KT}\right) \Gamma\left(\frac{3}{2}\right) = 2 \cdot \left(\frac{2\pi KTm_e^*}{h^2} \right)^{3/2} \exp\left(\frac{E_F - E_c}{KT}\right)$$

$$\text{En posant : } N_c = 2 \cdot \left(\frac{2\pi KTm_e^*}{h^2} \right)^{3/2}$$

La concentration d'électrons libres prend sa forme finale : $n = N_c \exp\left(\frac{E_F - E_c}{KT}\right)$

N_c : représente la concentration effective des places disponibles dans la bande de conduction. Ces places sont supposées situées sur le niveau d'énergie (équivalent) E_c et sont destinées à être occupées par des électrons libres.

1.2.4.6. Concentration des trous dans la bande de valence

On a : $p = \int_{-\infty}^{E_v} 2 \cdot D_t(E) P_t(E) \cdot dE$

D'où, en remplaçant $D_t(E)$ et $P_t(E)$ par leurs expressions respectives, on obtient :

$$p = 4\pi \left(\frac{2m_t^*}{h^2}\right)^{3/2} \int_{-\infty}^{E_v} (E_v - E)^{1/2} \exp\left(\frac{E - E_F}{KT}\right) \cdot dE = 4\pi \left(\frac{2m_t^*}{h^2}\right)^{3/2} \int_{-\infty}^{E_v} (E_v - E)^{1/2} \exp\left(\frac{(E_v - E_F) - (E_v - E)}{KT}\right) \cdot dE$$

En posant : $\frac{E_v - E}{KT} = x$ donc $dx = -\frac{dE}{KT}$

On obtient :

$$p = 4\pi \left(\frac{2KTm_t^*}{h^2}\right)^{3/2} \exp\left(\frac{E_v - E_F}{KT}\right) \int_0^{\infty} x^{1/2} \exp(-x) \cdot dx$$

On remarque que l'intégrale a la forme de la fonction d'Euler, qui est :

$$\Gamma(a) = \int_0^{\infty} x^{a-1} \exp(-x) \cdot dx$$

Par suite, l'expression de la concentration des trous s'écrit :

$$p = 4\pi \left(\frac{2KTm_t^*}{h^2}\right)^{3/2} \exp\left(\frac{E_v - E_F}{KT}\right) \cdot \Gamma\left(\frac{3}{2}\right) = 2 \cdot \left(\frac{2\pi KTm_t^*}{h^2}\right)^{3/2} \exp\left(\frac{E_v - E_F}{KT}\right)$$

En posant : $N_v = 2 \cdot \left(\frac{2\pi KTm_t^*}{h^2}\right)^{3/2}$

La concentration des trous libres prend sa forme finale : $p = N_v \exp\left(\frac{E_v - E_F}{KT}\right)$

N_v : représente la concentration effective des places disponibles dans la bande de valence. Ces places sont supposées situées sur le niveau d'énergie (équivalent) E_v et sont destinées à être occupées par des trous libres.

1.2.4.7. Concentration intrinsèque

Dans un semi-conducteur intrinsèque, on a autant d'électrons libres dans la bande de conduction que de trous libres dans la bande de valence ;

Soit : $n=p=n_i$

Avec n_i , comme valeur commune, qu'on appelle : concentration intrinsèque.

En faisant le produit des expressions de n et de p , on obtient :

$$n \cdot p = n_i^2 = N_c N_v \exp\left(\frac{E_v - E_c}{KT}\right) = N_c N_v \exp\left(-\frac{E_g}{KT}\right)$$

La concentration intrinsèque s'écrit donc sous la forme : $n_i = \sqrt{N_c N_v} \exp\left(-\frac{E_g}{2KT}\right)$

1.2.4.8. Position du niveau de Fermi

Dans un semi-conducteur intrinsèque, la concentration des électrons libres est toujours égale à celle des trous libres : $n=p$;

$$\text{Soit : } N_c \exp\left(\frac{E_F - E_c}{KT}\right) = N_v \exp\left(\frac{E_v - E_F}{KT}\right)$$

$$\text{Par suite, on tire : } E_F = \frac{E_c + E_v}{2} + \frac{KT}{2} \ln\left(\frac{N_v}{N_c}\right)$$

En remplaçant N_c et N_v par leurs expressions, on obtient la position du niveau de Fermi :

$$E_F = \frac{E_c + E_v}{2} + \frac{3KT}{4} \ln\left(\frac{m_t^*}{m_e^*}\right)$$

Le dernier terme est toujours très faible (m_e^* et m_t^* ne sont pas très différents, et $KT=0.025$ eV à 300 K). On admet presque toujours que le niveau de Fermi dans un semi-conducteur intrinsèque est situé au milieu de la bande interdite (*Figure 1.8*), c'est-à-dire :

$$E_F = \frac{E_c + E_v}{2} = E_i$$

Où, E_i est le niveau intrinsèque.

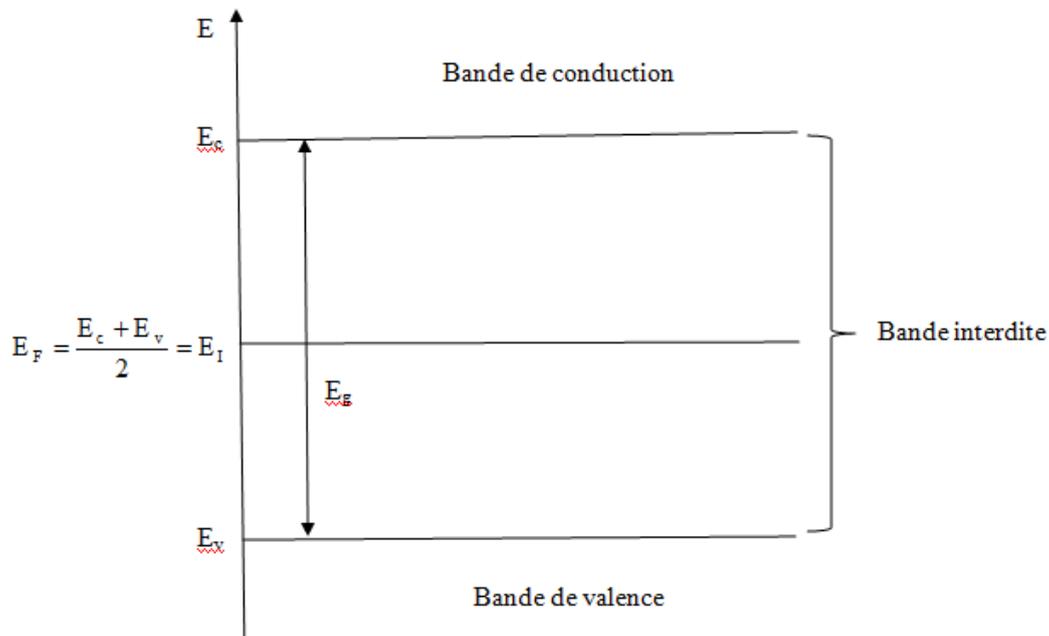


Figure 1.8 : Position du niveau de Fermi dans un semi-conducteur intrinsèque.

1.3. Semi-conducteurs extrinsèques

Un semi-conducteur est dit extrinsèque quand on lui ajoute volontairement des atomes trivalents (B, Al, Ga, In) ou pentavalents (P, As, Sb, Bi).

Le procédé d'introduction des atomes dans le cristal s'appelle : dopage.

On peut faire ce dopage par différentes méthodes : implantation, diffusion, in-situ.

Les atomes tri- ou pentavalents, qu'on a volontairement incorporés au cristal, sont dits additifs, afin de les distinguer des atomes étrangers, les impuretés, qu'on n'arrive pas à éliminer du cristal.

Généralement, les additifs ont tendance à se placer en position de substitution dans le cristal : par exemple, dans le cas d'un cristal de silicium dopé au phosphore, chaque atome de phosphore prend la place d'un atome de silicium.

Contrairement aux semi-conducteurs intrinsèques, les bandes interdites des semi-conducteurs extrinsèques contiennent des niveaux énergétiques permis aux électrons. Ces niveaux énergétiques sont introduits par les additifs.

Etant donné que la concentration et l'effet des impuretés qu'on n'arrive pas à éliminer du cristal sont généralement négligeables devant ceux des additifs, donc dans la suite du cours, on désignera indifféremment les atomes introduits dans le cristal par : additifs ou impuretés.

1.3.1. Niveaux introduits par les additifs tri- et pentavalents

Les additifs pentavalents (groupe 5) introduisent des niveaux E_d (dans la bande interdite) voisins de la bande de conduction, permettant des transitions électroniques faciles avec cette bande.

De la même façon, les additifs trivalents (groupe 3) introduisent des niveaux E_a (dans la bande interdite) voisins de la bande de valence.

Les valeurs de $E_c - E_d$, représentant les positions (par rapport au bas de la bande de conduction) des niveaux E_d introduits par les additifs pentavalents dans la bande interdite du silicium, ont été mesurées expérimentalement (*Figure 1.9*).

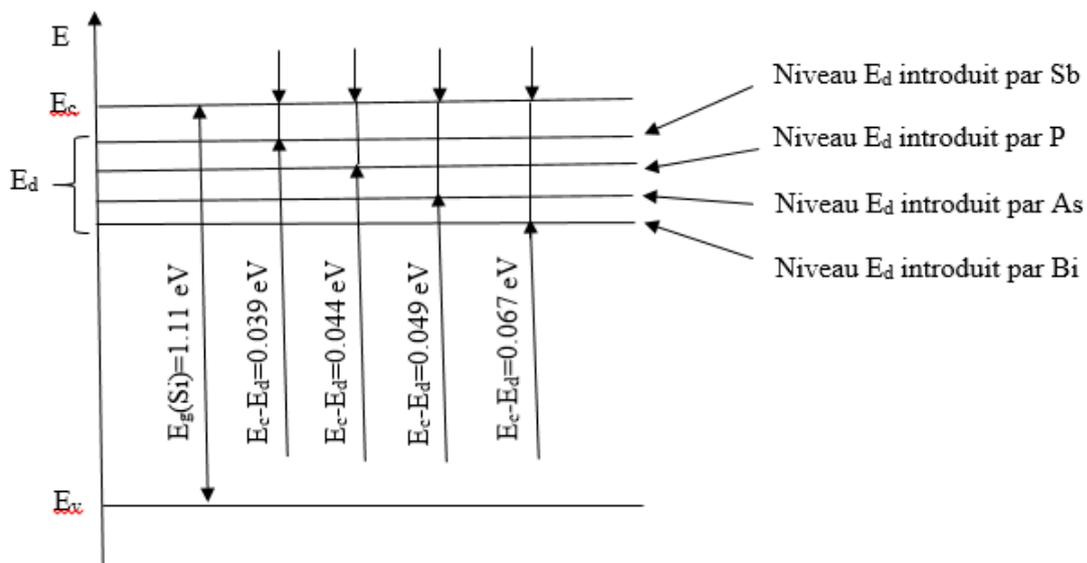


Figure 1.9 : Niveaux d'énergie E_d introduits par les additifs pentavalents dans la bande interdite de silicium.

Les valeurs de $E_a - E_v$, représentant les positions (par rapport au haut de la bande de valence) des niveaux E_a introduits par les additifs trivalents dans la bande interdite du silicium, ont eux aussi été mesurées expérimentalement (*Figure 1.10*).

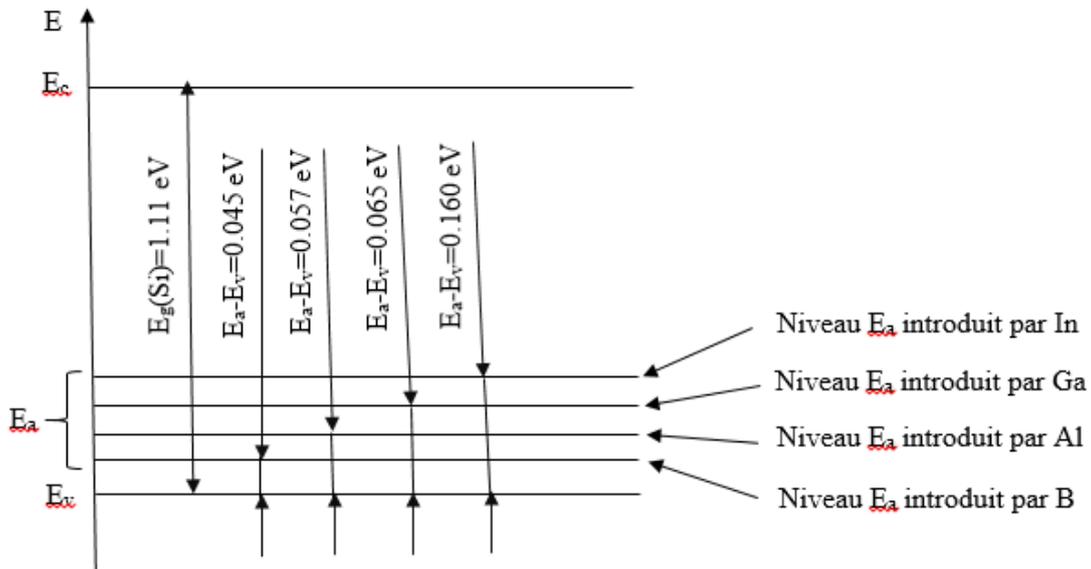


Figure 1.10 : Niveaux d'énergie E_a introduits par les additifs pentavalents dans la bande interdite de silicium.

1.3.2. Additifs pentavalents : Semi-conducteurs de type N

1.3.2.1. Présentation

Si on admet une concentration d'atomes pentavalents (par exemple $N_d=10^{17}$ atomes de phosphore par cm^3) dans un silicium ($N=5.10^{22}$ atomes par cm^3), on a environ deux atomes de phosphore pour 10^6 atomes de silicium. Ces atomes de phosphore sont répartis au hasard, chacun étant séparé, en moyenne, de son plus proche voisin, par une centaine d'atomes de silicium, de sorte que ces atomes étrangers ne réagissent pas les uns sur les autres.

Les atomes pentavalents (par exemple le phosphore) possèdent 5 électrons sur la couche périphérique.

A $T=0$ K, l'atome de phosphore placé en position de substitution dans le réseau du silicium, engage 4 électrons dans des liaisons de valence avec les 4 atomes de silicium voisins (*Figure 1.11*), il reste donc le cinquième électron qui est très peu lié à son atome, de sorte qu'il lui suffit d'une faible énergie thermique (élévation de température) pour rompre sa liaison et devenir un électron libre en passant dans la bande de conduction (*Figure 1.12*).

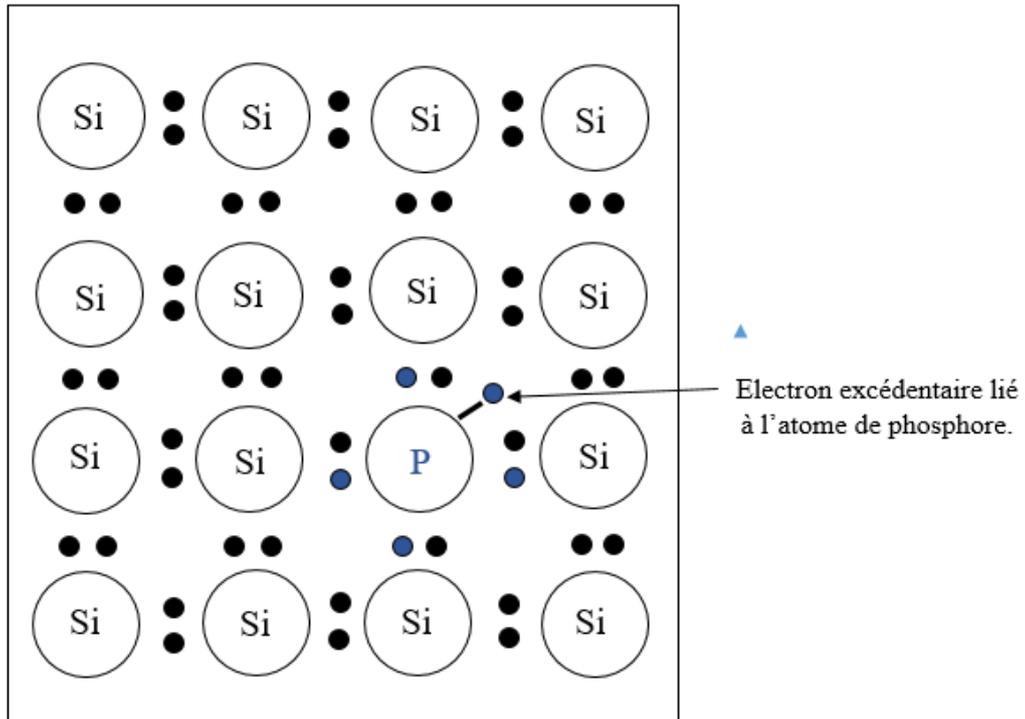


Figure 1.11 : Silicium dopé au phosphore à $T=0$ K.

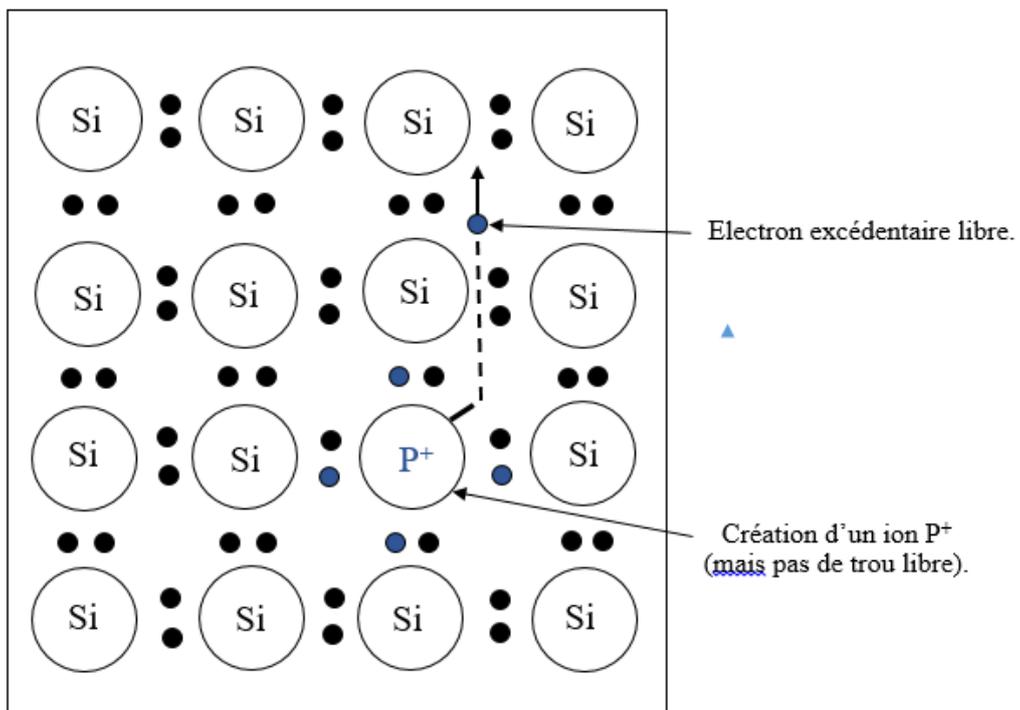


Figure 1.12 : Silicium dopé au phosphore à $T>0$ K.

A $T=0$ K, l'électron excédentaire de chaque atome pentavalent se trouve énergétiquement sur le niveau E_d (niveau introduit par les atomes pentavalents de phosphore).

A $T>0$ K, les électrons excédentaires liés aux atomes pentavalents (situés sur le niveau E_d) peuvent acquérir une énergie thermique égale ou supérieure à leur énergie de liaison (E_c-E_d), qui leur permet de rompre leurs liaisons et de passer du niveau E_d à la bande de conduction (sur le niveau E_c , ou un peu plus haut).

Du fait de la faible énergie d'ionisation (E_c-E_d) des additifs, on peut s'attendre qu'à des températures relativement basses ($T>100$ K), tous les atomes additifs deviennent ionisés, ce qui signifie qu'il existe, dans la bande de conduction, N_d électrons libres provenant des additifs.

Il est important de noter que la création de N_d électrons libres dus aux additifs augmente fortement leur par rapport au cristal intrinsèque, sans augmenter le nombre de trous libres. Au contraire, les trous ont une plus grande probabilité de se recombiner avec des électrons donc leur nombre diminue. En effet, un trou résulte de la création d'un ion Si^+ (ion du cristal de base), un tel ion n'ayant que 3 électrons de valence, tandis qu'un atome additif pentavalent de phosphore, qui a perdu un électron, est un ion P^+ possédant 4 électrons de valence, c'est-à-dire exactement le nombre nécessaire pour entrer en liaison covalente avec ses 4 voisins.

On peut donc en déduire :

- Les semi-conducteurs dopés par des additifs pentavalents (groupe 5) verront leurs concentrations d'électrons augmentées, la conduction est donc assurée par les électrons libres. Ces semi-conducteurs sont dits de type N.
- Les électrons libres sont dits : porteurs majoritaires, tandis que les trous libres sont dits, porteurs minoritaires.
- Les atomes additifs pentavalents sont dits : atomes donneurs.
- Les niveaux d'énergie introduits par les additifs pentavalents (dans les bandes interdites des semi-conducteurs) sont dits : niveaux d'énergie des donneurs.
- La concentration des électrons libres est supérieure à celle des trous libres; par conséquent, le niveau de Fermi se trouve dans la partie supérieure de la bande interdite du semi-conducteur.

1.3.2.2. Occupation des niveaux d'énergie des donneurs

Le niveau d'énergie d'un donneur (phosphore) E_d représente en réalité une bande de N_d niveaux, mais comme ces N_d niveaux sont très serrés, on a préféré les assimiler à un seul niveau comportant N_d places (N_d atomes).

Un niveau donneur E_d a 2 états de charges :

$$\left\{ \begin{array}{l} 0 : \text{état neutre,} \\ + : \text{état ionisé.} \end{array} \right.$$

A $T=0$ K, tous les atomes additifs pentavalents sont neutres, donc tous les électrons excédentaires sont liés à leurs atomes, ils se trouvent sur le niveau donneur E_d (Figure 1.13).

Le niveau donneur est complètement occupé par des électrons liés, donc :

$$\left\{ \begin{array}{l} N_d^0 = N_d \\ N_d^+ = N_d - N_d^0 = 0 \end{array} \right.$$

Où,

$$\left\{ \begin{array}{l} N_d^0 : \text{représente les atomes additifs pentavalents neutres (atomes donneurs neutres),} \\ \quad \text{donc les électrons excédentaires liés,} \\ N_d^+ : \text{représente les atomes additifs pentavalents ionisés (atomes donneurs ionisés),} \\ \quad \text{donc les électrons libres.} \end{array} \right.$$

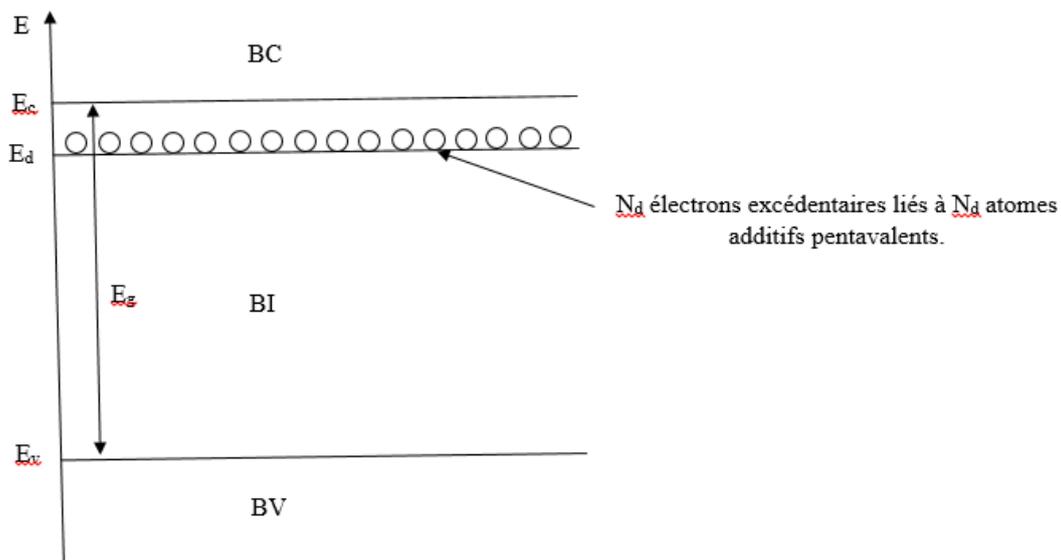


Figure 1.13: Diagramme énergétique à $T=0$ K d'un semi-conducteur dopé avec des additifs pentavalents.

A $T > 0$ K (quelques K), les atomes additifs deviennent en partie neutres (l'autre partie est ionisée), le niveau donneur devient donc partiellement occupé par des électrons, l'autre partie des électrons passent dans la bande de conduction où ils deviennent libres (Figure 1.14).

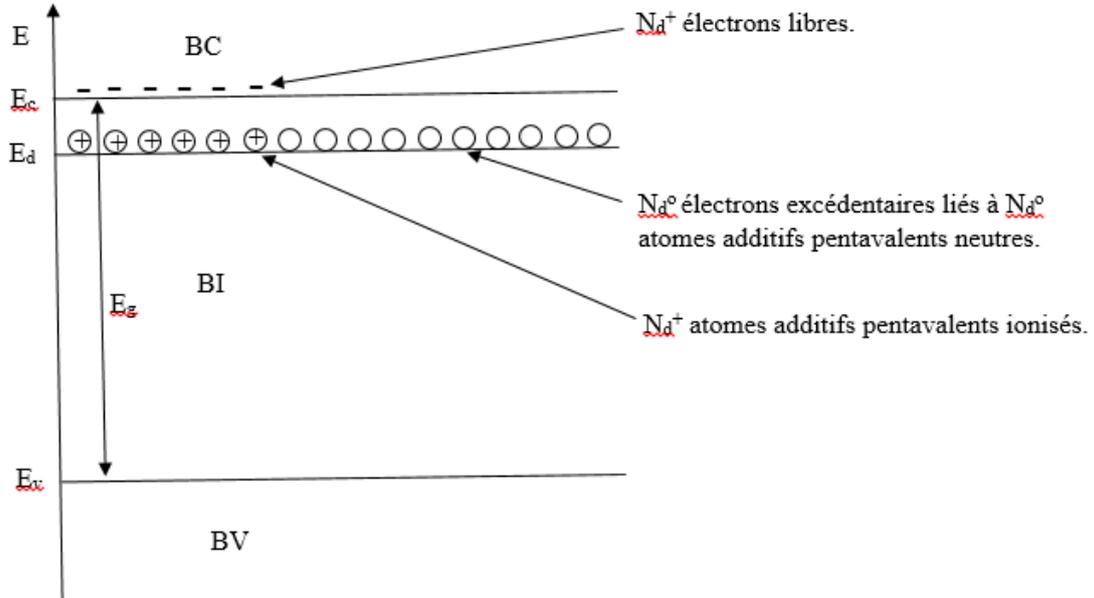


Figure 1.14 : Diagramme énergétique à $T > 0$ K d'un semi-conducteur dopé avec des additifs pentavalents.

La probabilité d'occupation du niveau E_d (par des électrons) est donnée par la loi d'occupation de Fermi-Dirac :

$$P_e(E_d) = \frac{1}{1 + \exp\left(\frac{E_d - E_F}{KT}\right)}$$

Dans le cas des semi-conducteurs dopés par des additifs pentavalents, on n'utilise pas la statistique de Boltzmann, parce qu'on n'est pas sûr que $E_d - E_F$ est supérieure à $3KT$, surtout que E_d se situe légèrement au dessous de E_c , et E_F se situe quant à lui dans la partie supérieure de la bande interdite du semi-conducteur (ce qui diminuait les chances d'avoir $E_d - E_F > 3KT$).

La concentration des électrons excédentaires liés (électrons excédentaires occupant le niveau E_d) est :

$$N_d^0 = N_d P_e(E_d) = \frac{N_d}{1 + \exp\left(\frac{E_d - E_F}{KT}\right)} \quad (\text{Atomes additifs pentavalents neutres}).$$

La concentration des électrons libres (électrons excédentaires ayant quittés le niveau E_d pour passer dans la bande de conduction) est :

$$N_d^+ = N_d - N_d^0 = \frac{N_d}{1 + \exp\left(\frac{E_F - E_d}{KT}\right)} \quad (\text{Atomes additifs pentavalents ionisés}).$$

Ce calcul de concentration qu'on vient de faire ne tient pas compte d'une éventuelle dégénérescence des N_d états du niveau donneur (existence des deux spins positif et négatif pour chaque état).

Cette dégénérescence va modifier la probabilité d'occupation $P_e(E_d)$ en y introduisant un facteur de dégénérescence.

En effet, il y a deux façons de passer de l'état ionisé à l'état neutre (capture d'un électron de spin positif ou négatif), mais il n'existe qu'une manière de passer de l'état neutre à l'état ionisé (émission dans la bande de conduction d'un électron libre de spin déterminé) (Figure 1.15). On a donc beaucoup plus de chance d'avoir un état neutre qu'un état ionisé.

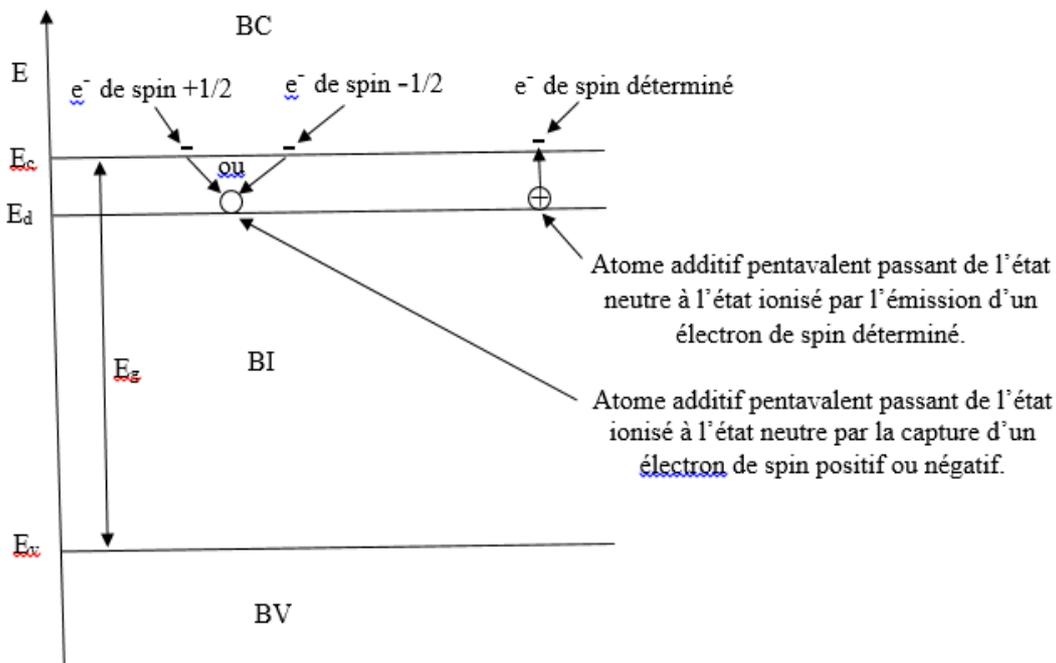


Figure 1.15 : Passage d'un atome additif pentavalent de l'état neutre à l'état ionisé et vice versa.

Finalement, en tenant compte d'une éventuelle dégénérescence des N_d états du niveau donneur, la probabilité d'occupation du niveau E_d (par des électrons) est donc :

$$P_e(E_d) = \frac{1}{1 + \gamma_d \exp\left(\frac{E_d - E_F}{KT}\right)}$$

avec $\gamma_d=1/2$ facteur de dégénérescence

Par suite :

- La concentration des électrons excédentaires liés (électrons excédentaires occupant le niveau E_d) est :

$$N_d^0 = N_d P_e(E_d) = \frac{N_d}{1 + \frac{1}{2} \exp\left(\frac{E_d - E_F}{KT}\right)} \quad (\text{Atomes additifs pentavalents neutres})$$

- La concentration des électrons libres (électrons excédentaires ayant quittés le niveau E_d pour passer dans la bande de conduction) est :

$$N_d^+ = N_d - N_d^0 = \frac{N_d}{1 + 2 \exp\left(\frac{E_F - E_d}{KT}\right)} \quad (\text{Atomes additifs pentavalents ionisés})$$

1.3.3. Additifs trivalents : Semi-conducteurs de type P

1.3.3.1. Présentation

Les atomes trivalents (par exemple le bore) possèdent 3 électrons sur la couche périphérique.

A $T=0$ K, l'atome de bore placé en position de substitution dans le réseau du silicium, engage ses 3 électrons dans des liaisons de valence avec 3 des 4 atomes de silicium voisins. Il reste la liaison avec le quatrième atome de silicium qui est insatisfaite (*Figure 1.16*). Pour faire, il suffit d'une faible énergie thermique (élévation de température) pour que l'atome de bore capture un électron de valence (appartenant à un atome de silicium) lui permettant de compléter sa quatrième liaison avec le quatrième atome de silicium (*Figure 1.17*).

La capture d'un électron à un atome de silicium, donne naissance à un ion positif Si^+ , donc apparition d'un trou libre dans la bande de valence.

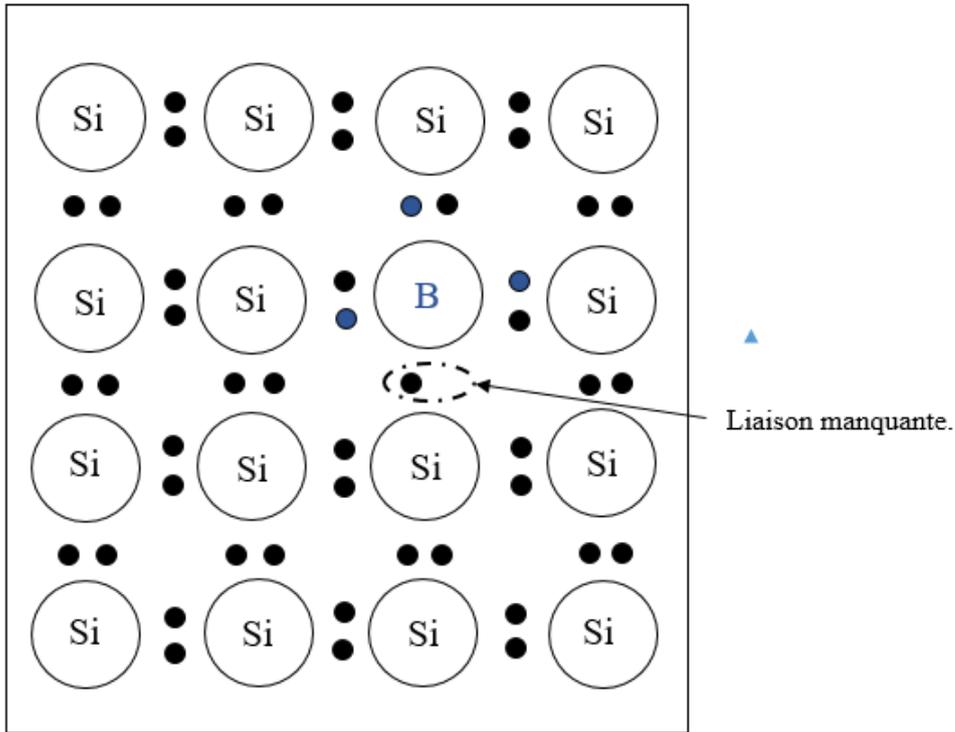


Figure 1.16 : Silicium dopé au bore à $T=0$ K.

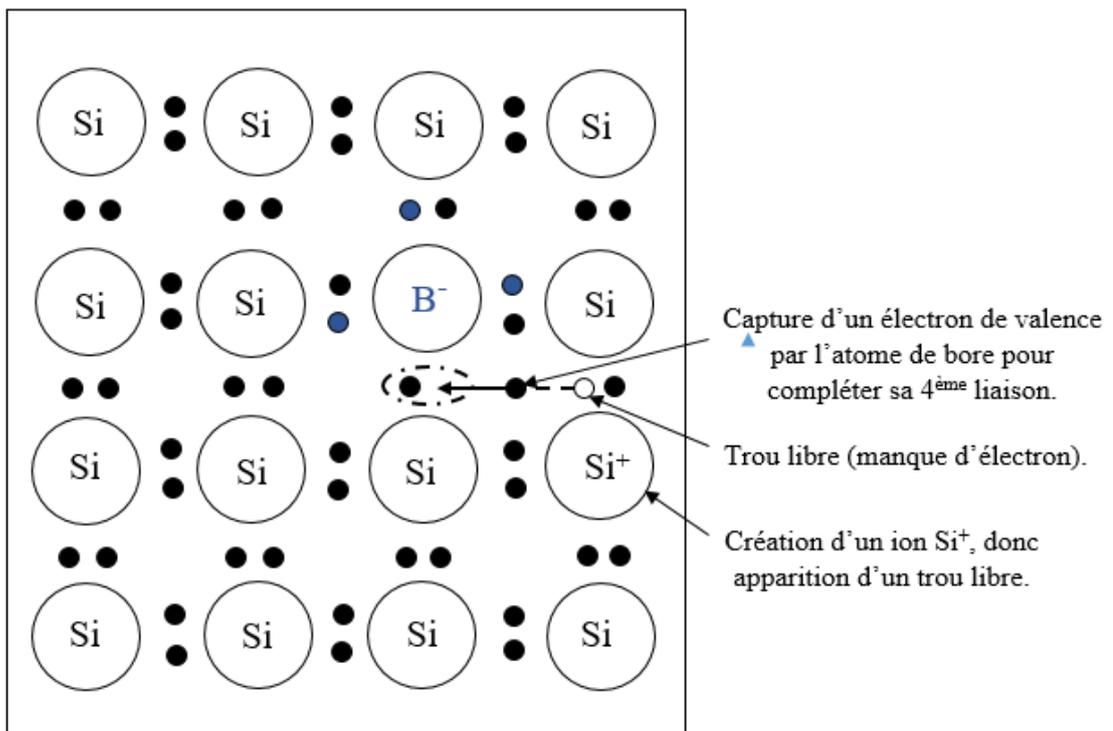


Figure 1.17 : Silicium dopé au bore à $T>0$ K.

A $T=0$ K, tous les atomes additifs trivalents situés sur le niveau E_a sont neutres.

A $T>0$ K, les atomes additifs trivalents peuvent acquérir une énergie thermique égale ou supérieure à $E_a - E_v$, leur permettant de capturer des électrons de la bande de valence (appartenant à des atomes de silicium, situés sur le niveau E_v ou un peu plus bas). Ces électrons capturés par les atomes trivalents vont leur permettre de compléter leur quatrième liaison avec les atomes de silicium. La capture des électrons de la bande de valence laisse apparaître des ions Si^+ , donc des trous libres, situés sur le niveau E_v ou un peu plus bas.

Du fait de la faible énergie d'ionisation ($E_a - E_v$) des additifs, on peut s'attendre qu'à des températures relativement basses ($T > 100$ K) tous les atomes additifs deviennent ionisés, ce qui signifie qu'il existe dans la bande de valence, N_a trous libres provenant de ces additifs.

La création de N_a trous libres dus aux additifs augmente fortement leur concentration par rapport au cristal intrinsèque, sans augmenter le nombre d'électrons libres. Au contraire, les électrons ont une plus grande probabilité de se recombiner avec les trous donc leur nombre diminue.

On peut donc en déduire :

- Les semi-conducteurs dopés par des additifs trivalents (groupe 3) verront leurs concentrations de trous augmentées, la conduction est donc assurée par les trous libres. Ces semi-conducteurs sont dits de type P.
- Les trous libres sont dits : porteurs majoritaires, tandis que les électrons libres sont dits, porteurs minoritaires.
- Les atomes additifs trivalents sont dits : atomes accepteurs.
- Les niveaux d'énergie introduits par les additifs trivalents (dans les bandes interdites des semi-conducteurs) sont dits : niveaux d'énergie des accepteurs.
- La concentration des trous libres est supérieure à celle des électrons libres ; par conséquent, le niveau de Fermi se trouve dans la partie inférieure de la bande interdite du semi-conducteur.

1.3.3.2. Occupation des niveaux d'énergie des accepteurs

Un niveau accepteur E_a a 2 états de charges :

$$\left\{ \begin{array}{l} 0 : \text{état neutre,} \\ - : \text{état ionisé.} \end{array} \right.$$

A $T=0$ K, tous les atomes additifs trivalents sont neutres, ils se trouvent sur le niveau accepteur E_a (Figure 1.18). A cette température, le niveau accepteur est complètement occupé par des additifs trivalents neutres, donc :

$$\left\{ \begin{array}{l} N_a^0 = N_a \\ N_a^- = N_a - N_a^0 = 0 \end{array} \right.$$

Où,

$$\left\{ \begin{array}{l} N_a^0 : \text{représente les atomes additifs trivalents neutres (atomes accepteurs neutres),} \\ N_a^- : \text{représente les atomes additifs trivalents ionisés (atomes accepteurs ionisés), donc les} \\ \text{trous libres.} \end{array} \right.$$

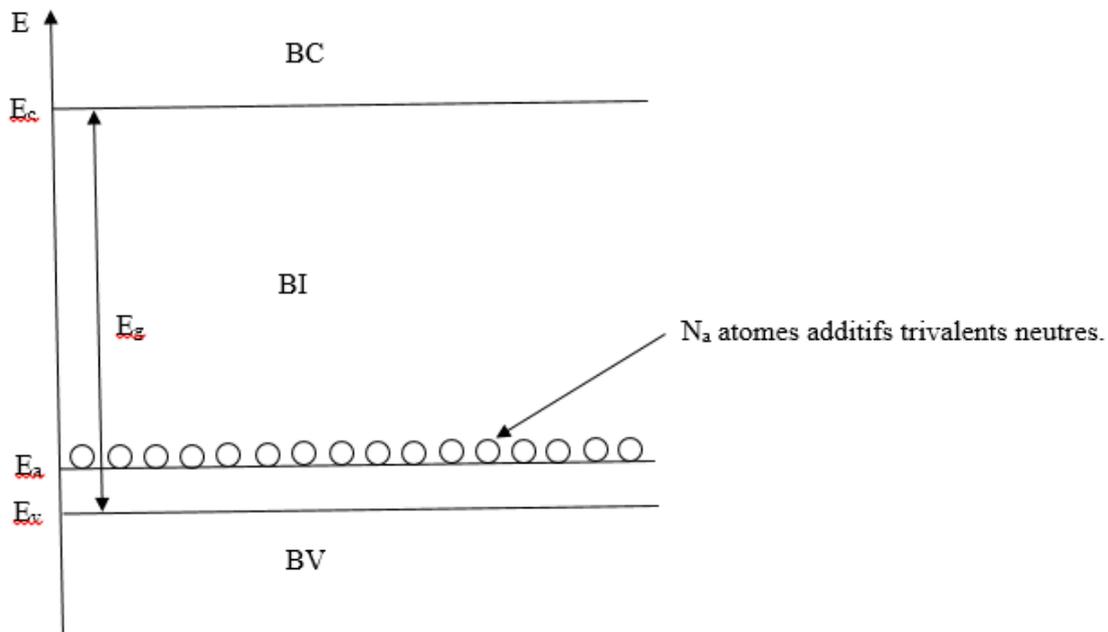


Figure 1.18: Diagramme énergétique à $T=0$ K d'un semi-conducteur dopé avec des additifs trivalents.

A $T > 0$ K (quelques K), les atomes additifs trivalents deviennent en partie neutres (l'autre partie est ionisée), le niveau accepteur devient donc partiellement occupé par des électrons liés, provenant de la bande de valence, donc il y a création dans cette dernière d'un nombre équivalent de trous libres (*Figure 1.19*).

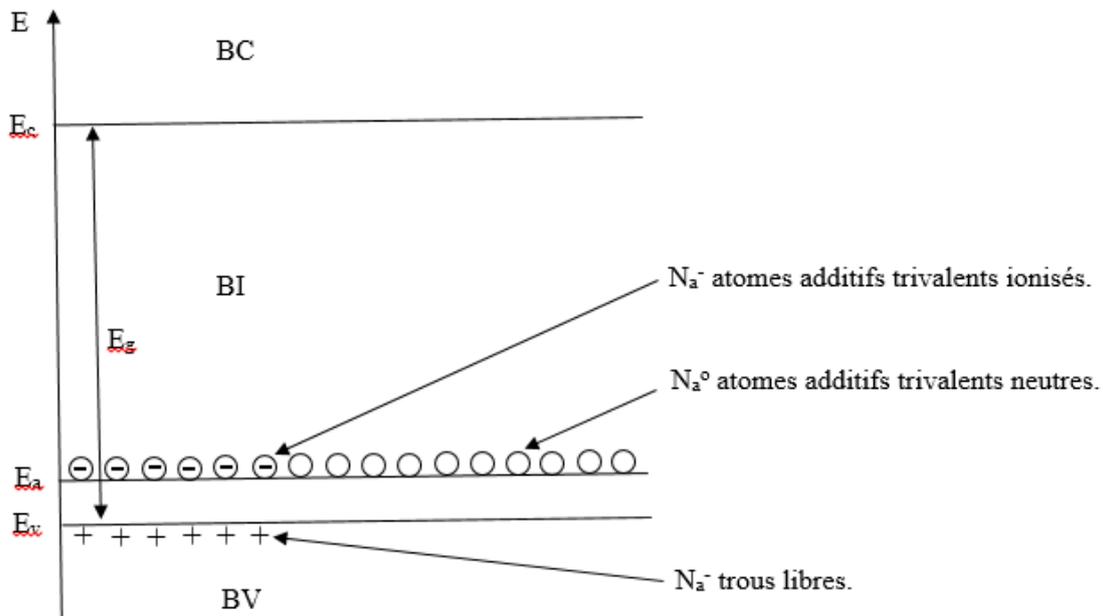


Figure 1.19 : Diagramme énergétique à $T > 0$ K d'un semi-conducteur dopé avec des additifs trivalents.

La probabilité d'occupation du niveau E_a par des électrons (liés) provenant de la bande de valence, donc de trous libres créés dans cette dernière, est donnée par la loi d'occupation de Fermi-Dirac :

$$P_e(E_a) = \frac{1}{1 + \exp\left(\frac{E_a - E_F}{KT}\right)}$$

Dans le cas des semi-conducteurs dopés par des additifs trivalents, on n'utilise pas la statistique de Boltzmann parce qu'on n'est pas sûr que $|E_a - E_F| > 3KT$, surtout que E_a se situe légèrement au dessus de E_v , et E_F se situe quand à lui dans la partie inférieure de la bande interdite du semi-conducteur (ce qui diminuait les chances d'avoir $|E_a - E_F| > 3KT$).

La concentration des trous libres (états de E_a occupés par des électrons provenant de la bande de valence) est :

$$N_a^- = N_a P_e(E_a) = \frac{N_a}{1 + \exp\left(\frac{E_a - E_F}{KT}\right)} \quad (\text{Atomes additifs trivalents ionisés})$$

La concentration des états de E_a inoccupés par des électrons de la bande de valence est :

$$N_a^o = N_a - N_a^- = \frac{N_a}{1 + \exp\left(\frac{E_F - E_a}{KT}\right)} \quad (\text{Atomes additifs trivalents neutres})$$

Ce calcul de concentration (qu'on vient de faire) ne tient pas compte d'une éventuelle dégénérescence des N_a états du niveau accepteur (existence des deux spins positif et négatif pour chaque état). Cette dégénérescence va modifier la probabilité de présence (occupation du niveau E_a par des électrons) de $P_e(E_a)$ en y introduisant un facteur de dégénérescence.

En effet, il y a deux façons de passer de l'état ionisé à l'état neutre (émission d'un électron de spin positif ou négatif), mais il n'existe qu'une manière de passer de l'état neutre à l'état ionisé (capture d'un électron de spin déterminé) (*Figure 1.20*). On a donc beaucoup plus de chance d'avoir un état neutre qu'un état ionisé.

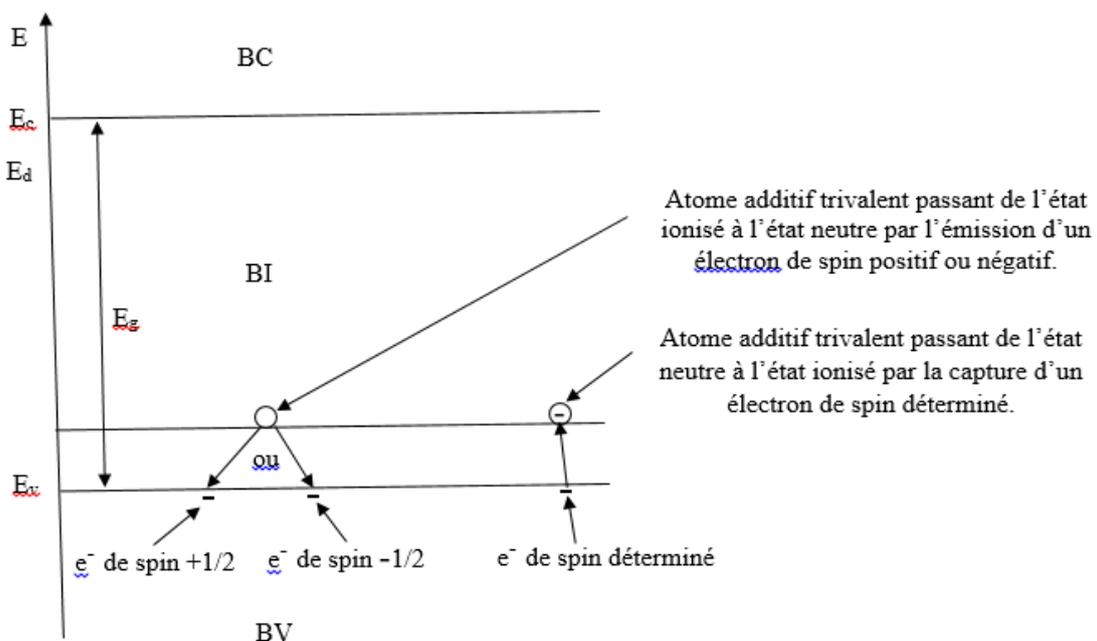


Figure 1.20 : Passage d'un atome additif trivalent de l'état neutre à l'état ionisé et vice versa.

Finalement, en tenant compte d'une éventuelle dégénérescence des N_a états du niveau accepteur, la probabilité d'occupation du niveau E_a par des électrons provenant de la bande de valence (trous libres) s'écrit :

$$P_e(E_a) = \frac{1}{1 + \gamma_a \exp\left(\frac{E_a - E_F}{KT}\right)}$$

Avec, $\gamma_a=2$: facteur de dégénérescence.

Par suite :

- La concentration des trous libres (états de E_a occupés par des électrons provenant de la bande de valence) est :

$$N_a^- = N_a P_e(E_a) = \frac{N_a}{1 + 2 \exp\left(\frac{E_a - E_F}{KT}\right)} \quad (\text{Atomes additifs trivalents ionisés})$$

- La concentration des états de E_a inoccupés par des électrons de la bande de valence est :

$$N_a^o = N_a - N_a^- = \frac{N_a}{1 + \frac{1}{2} \exp\left(\frac{E_F - E_a}{KT}\right)} \quad (\text{Atomes additifs trivalents neutres})$$

1.3.4. Position du niveau de Fermi

Dans un semi-conducteur extrinsèque la concentration des électrons libres est en général différente de celle des trous libres.

1.3.4.1. Semi-conducteur de type N

Dans un semi-conducteur extrinsèque de type N :

- La concentration des porteurs majoritaires (électrons) est :

$$n_N = N_c \exp\left(\frac{E_{FN} - E_c}{KT}\right)$$

- La concentration des porteurs minoritaires (trous) est :

$$p_N = N_v \exp\left(\frac{E_v - E_{FN}}{KT}\right)$$

E_{FN} : représente le niveau de Fermi relatif à un semi-conducteur de type N

La concentration des porteurs majoritaires est largement supérieure à celle des porteurs minoritaires :

$$n_N \gg p_N$$

En remplaçant n_N et p_N par leurs expressions respectives, on obtient :

$$N_c \exp\left(\frac{E_{FN} - E_c}{KT}\right) \gg N_v \exp\left(\frac{E_v - E_{FN}}{KT}\right)$$

A partir de cette inégalité, on tire :

$$E_{FN} > \frac{E_c + E_v}{2} + \frac{KT}{2} \ln\left(\frac{N_v}{N_c}\right)$$

Ou bien,

$$E_{FN} > \frac{E_c + E_v}{2} + \frac{3KT}{4} \ln\left(\frac{m_t^*}{m_e^*}\right)$$

Pour un semi-conducteur extrinsèque de type N, le niveau de Fermi se situe donc dans la partie supérieure de la bande interdite (*Figure 1.21*).

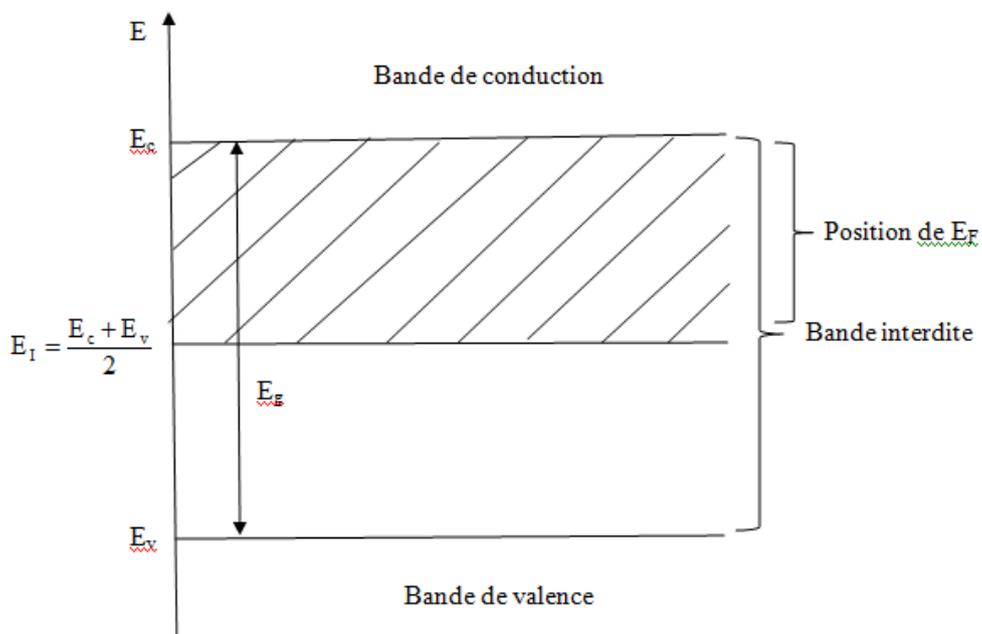


Figure 1.21 : Position du niveau de Fermi dans un semi-conducteur extrinsèque de type N.

1.3.4.2. Semi-conducteur de type P

Dans un semi-conducteur extrinsèque de type P :

- La concentration des porteurs majoritaires (trous) est :

$$p_p = N_v \exp\left(\frac{E_v - E_{FP}}{KT}\right)$$

- La concentration des porteurs minoritaires (électrons) est :

$$n_p = N_c \exp\left(\frac{E_{FP} - E_c}{KT}\right)$$

E_{FP} : représente le niveau de Fermi relatif à un semi-conducteur de type P.

La concentration des porteurs majoritaires est largement supérieure à celle des porteurs minoritaires :

$$p_p \gg n_p$$

En remplaçant p_p et n_p par leurs expressions respectives, on obtient :

$$N_v \exp\left(\frac{E_v - E_{FP}}{KT}\right) \gg N_c \exp\left(\frac{E_{FP} - E_c}{KT}\right)$$

A partir de cette inégalité, on tire :

$$E_{FP} < \frac{E_c + E_v}{2} + \frac{KT}{2} \ln\left(\frac{N_v}{N_c}\right)$$

Ou bien,

$$E_{FP} < \frac{E_c + E_v}{2} + \frac{3KT}{4} \ln\left(\frac{m_t^*}{m_e^*}\right)$$

Pour un semi-conducteur extrinsèque de type P, le niveau de Fermi se situe donc dans la partie inférieure de la bande interdite (*Figure 1.22*).

En général, on ne conserve pas l'indice N et P des niveaux de Fermi E_{FN} et E_{FP} . En effet, quel que soit le type du cristal, son niveau de Fermi s'écrit E_F .

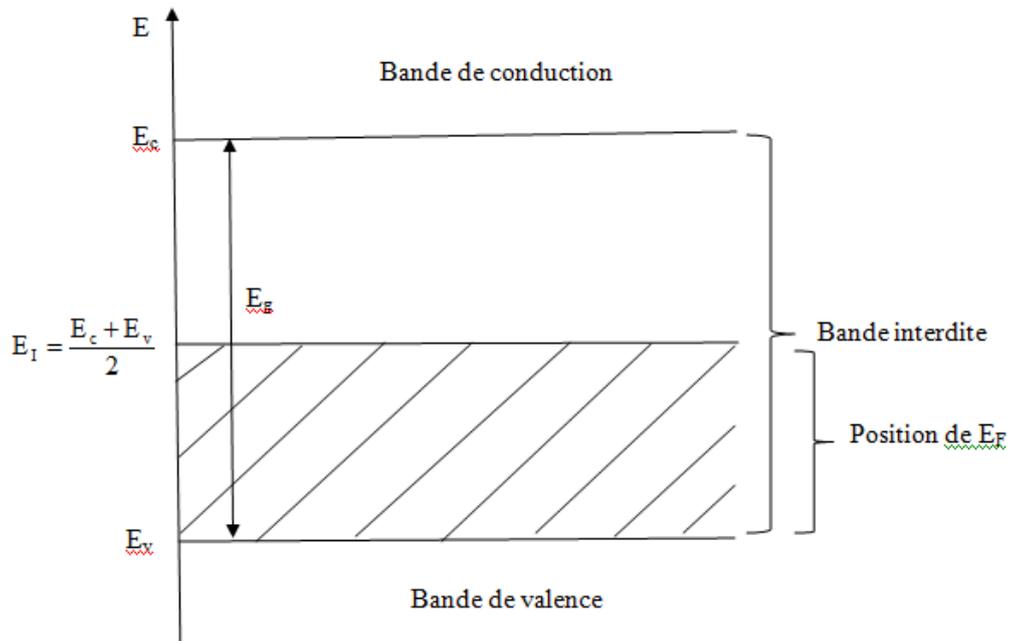


Figure 1.22 : Position du niveau de Fermi dans un semi-conducteur extrinsèque de type P.

D'après les expressions précédentes de n , p , n_N , p_N , n_P et p_P , on constate que pour chaque type de semi-conducteur, on a :

$$n \cdot p = n_N \cdot p_N = n_P \cdot p_P = N_c N_v \exp\left(-\frac{E_g}{KT}\right) = n_I^2$$

On peut donc en conclure que le produit des concentrations des électrons et des trous dans un semi-conducteur à l'équilibre thermique, qu'il soit intrinsèque, de type P ou de type N est toujours égal à n_I^2 .