

Chapitre I :

DEFINITION DES SEMI-CONDUCTEURS, DEFINITION PAR RAPPORT A LA CONDUCTIVITE

Introduction - Connaissance empirique des métaux

- Il y a des solides conducteurs (= métaux) et d'autres isolants. Les métaux sont à gauche dans le tableau de Mendeleiev (Fig.1); les autres sont isolants ou semi-conducteur.

CLASSIFICATION PÉRIODIQUE DES ÉLÉMENTS

Le tableau de Mendeleiev est divisé en groupes IA à VIIIA. Les éléments sont classés par numéro atomique croissant. Les légendes indiquent les structures cristallines (CS, CC, CFC, DC, HC, O, Rh, T, M) et les propriétés physiques (Densité, Température de Fusion, etc.).

Figure 1 : Tableau de Mendeleiev

Par exemple : cuivre: résistivité= $1,7 \cdot 10^{-6} \Omega \cdot \text{cm}$; soufre: résistivité= $10^{17} \Omega \cdot \text{cm}$

L'explication montrera que cela dépend de la position du niveau de Fermi.

- Métaux : **bons conducteurs thermiques** K et **bons conducteurs électriques** ρ .
L'explication est que ce sont les électrons qui interviennent pour ces deux propriétés.
- Loi de Wiedemann-Franz (1853) : loi proportionnelle K et ρ . Donc en pratique, on mesure $\rho = 1/\sigma$, on déduit K.
 $K/\sigma T \approx 2,5 \cdot 10^{-8} \text{W}\Omega\text{K}^{-2}$: constante de Lorentz pour beaucoup de matériaux, à diverses températures.

I.1. Variation de la résistivité en fonction de la température

Les matériaux ayant la plus faible résistivité à température ambiante, typiquement inférieure à $10^{-5} \Omega \text{cm}$, sont les métaux (cuivre, or, argent, aluminium...). La conduction électrique s'effectue essentiellement par les électrons libres dont la concentration diffère peu d'un métal à l'autre (de 10^{22} à 10^{23} cm^{-3}) quelle que soit sa pureté. Une augmentation de la température provoque une légère augmentation de la résistivité, pouvant s'expliquer par le fait que les électrons libres sont gênés dans leur déplacement par les vibrations (croissantes avec la température) des atomes du métal.

Les matériaux dont la résistivité est typiquement supérieure à $10^8 \Omega \text{cm}$ sont considérés comme isolants ; c'est le cas pour le verre, le mica, la silice (SiO_2), le carbone (diamant). Cette fois

Chapitre 1 : Définition des semi-conducteurs, définition par rapport à la conductivité

l'augmentation de la température peut provoquer la libération d'électrons (ainsi que de "trous") qui peuvent participer à la conduction électrique, ce qui provoque une baisse de la résistivité avec la température.

Entre les métaux et les isolants se trouvent **les semi-conducteurs (SC)** dont la résistivité varie de 10^{-3} à $10^4 \Omega\text{cm}$ (ou plus).

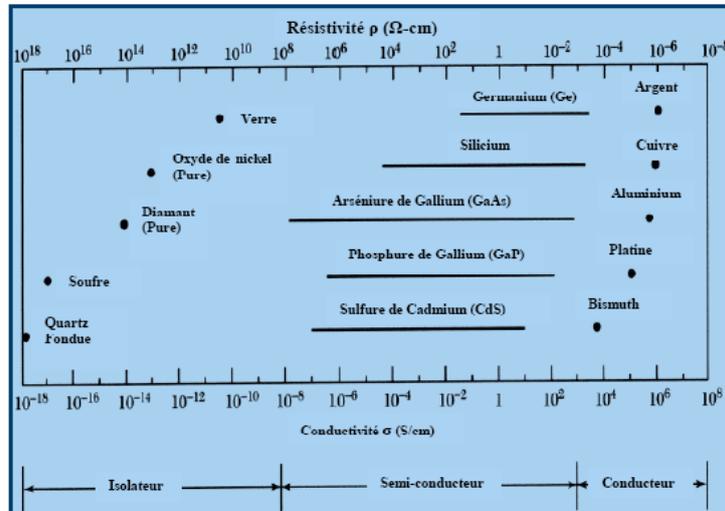


Figure 2 : Résistivité pour différents types de matériaux

On peut classer les matériaux selon leur caractère conducteur, isolant ou semi-conducteur. Mais que se passe-t-il lorsque que l'on fait varier la température de ces matériaux ?

Résistivité électriques des métaux

Dans le métal massif la résistivité ρ_0 trouve son origine dans l'interaction des électrons avec les oscillations du réseau (phonon), les imperfections (lacunes, dislocations...) et les impuretés éventuellement présentes. La résistivité totale peut être décrite comme étant la somme des résistivités dues à chaque type de processus de diffusions.

La résistivité totale est de la forme : $\rho_0 = \rho_{ph}(T) + \rho_i$ formule a été trouvée empiriquement par Matthiessen (Fig. 3).

Avec : ρ_{ph} : résistivité due aux phonons. ρ_i : résistivité due aux imperfections et impuretés.

Notons:

- Les vibrations des atomes augmentent avec la température.
- A hautes températures $T \gg T_D$ (T_D est la température de Debay), le nombre de phonons augmente linéairement avec T et la variation de ρ_{ph} est de la forme : $\rho_{ph} \propto T$
- A basses températures ($T \ll T_D$), on a : $\rho \propto T^5$

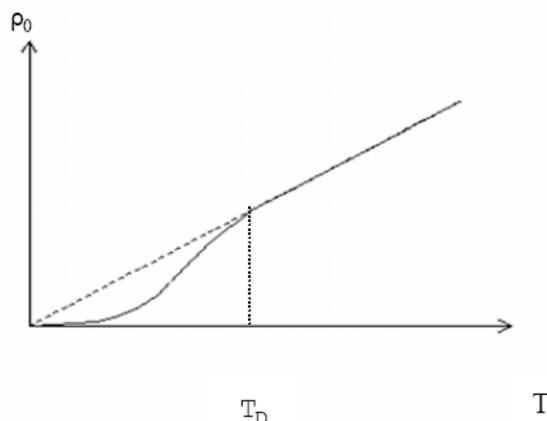


Figure 3 : Variation de la résistivité électrique en fonction de la température

I.2. Définition par rapport aux bandes d'énergies.

Parmi les matériaux semi-conducteurs les plus célèbres, nous trouvons le silicium **Si** et le germanium **Ge** de la colonne IV du tableau périodique. Pour pouvoir comprendre les propriétés électriques d'un semi-conducteur, il nous faut d'abord étudier le comportement de l'électron dans ce type de solide.

Les électrons d'un atome isolé occupent des niveaux d'énergie discrets, qui sont en fait constitués de sous-niveaux (ou sous-couches) ; mais lorsqu'on rapproche deux atomes, d'une distance de l'ordre d'une distance interatomique ($d \approx \text{Å}$), ces niveaux (ou sous-niveaux) vont se dédoubler. En étendant ce raisonnement à plusieurs atomes (N), cette "dégénérescence" fait apparaître des bandes d'énergie permises, ces bandes d'énergie sont appelées bandes de valence (BV) et bande de conduction (BC), qui peuvent "s'interpénétrer" et se séparer à nouveau lorsque la distance interatomique diminue (Fig. 4), donnant des bandes d'énergie interdite (BI), de largeur E_g ("Gap"). Par exemple l'atome isolé de silicium d'électrons de valence $3s^2 3p^2$, se couple pour former $4N$ états électroniques dans la bande de valence et $4N$ états électroniques dans la bande de conduction. En effet, lorsque la distance diminue les états s donnent naissance à N états liants occupés par N électrons et N états antiliants occupés par N électrons et les états p donnent naissance à $3N$ états liants occupés par $2N$ électrons et $3N$ états antiliants vides. Dans le cas de silicium massif (cristal), la distance a correspond au paramètre de maille. A cette distance les deux bandes (BC) et (BV) sont séparées par une bande interdite ou "Gap" de largeur E_g .

A température zéro absolue (0 K), la bande supérieure "Bande de Conduction" est vide contrairement à la bande inférieure "Bande de Valence" est complètement pleine. Cette condition est réalisée pour les éléments de la colonne IV tel que le silicium et le germanium. Il est bien clair que le nombre d'électrons périphériques (4 e^-) est égal à la moitié du nombre d'états disponibles (8 états). Cette condition peut être réalisée aussi pour les semi-conducteurs composés binaires, ternaires ou même quaternaires.

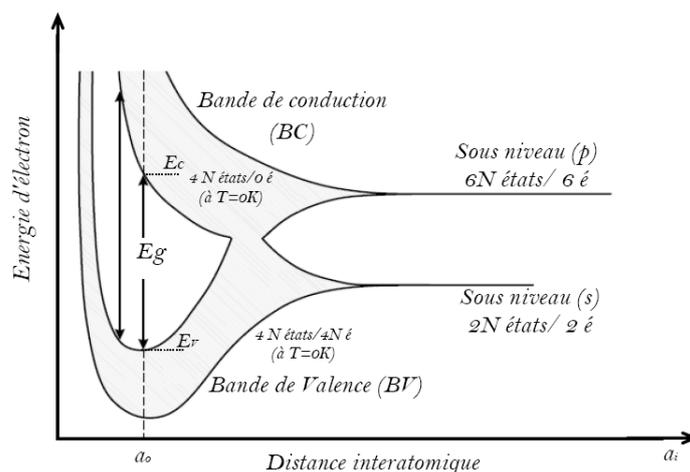


Figure 4 : Apparition de bandes de valence, de conduction et interdite avec la diminution de la distance inter-atomique pour un matériau de la colonne IV, quand on "rapproche" N atomes identiques.

Pour une température différente de 0 K un électron de la BV peut recevoir suffisamment d'énergie pour passer dans la BC (un "trou" apparaît alors dans la BV) et rendre possible la conduction électrique. Le matériau n'est plus isolant ; mais plus E_g sera grand plus le nombre de "porteurs libres" (électrons dans la BC ou trous dans la BV) sera faible, et plus le matériau sera isolant.

Le tableau .1 donne quelques exemples de largeur de bande interdite ainsi que de distances interatomique.

Tableau 1 : Exemples de valeurs du gap et de la distance interatomique

| atome | E_g (eV) | type de matériau | d (Å) |
|----------------|------------|------------------|---------|
| C (Carbone) | 5,5 | isolant | 3,567 |
| Si (Silicium) | 1,1 | semi-conducteur | 5,431 |
| Ge (Germanium) | 0,7 | semi-conducteur | 5,646 |
| Sn(Etain) | 0 | conducteur | 6,489 |

Notons que l'énergie du bas de la bande de conduction est notée E_c et que celle du haut de la bande valence est notée E_v ainsi nous avons l'égalité $E_g = E_c - E_v$. Précisons que les bandes continues d'énergie BC et BV ne sont qu'une représentation des énergies accessibles par les électrons, ceci ne présage en rien de l'occupation effective de ces bandes par ces derniers.

Etudes des cas

Nous avons vu que la structure énergétique d'un solide cristallin est une structure en bande et que cette structure est due au couplage entre les niveaux atomiques. Mais quand est-il de l'occupation de ces états ? Dans un cristal de N atomes identiques, le nombre d'électrons total est égal à $Z.N$ (Z est le nombre atomique).

Chapitre 1 : Définition des semi-conducteurs, définition par rapport à la conductivité

Plusieurs cas peuvent se présenter lors du remplissage des bandes d'énergie. Les différents cas sont schématisés dans la [figure 5](#).

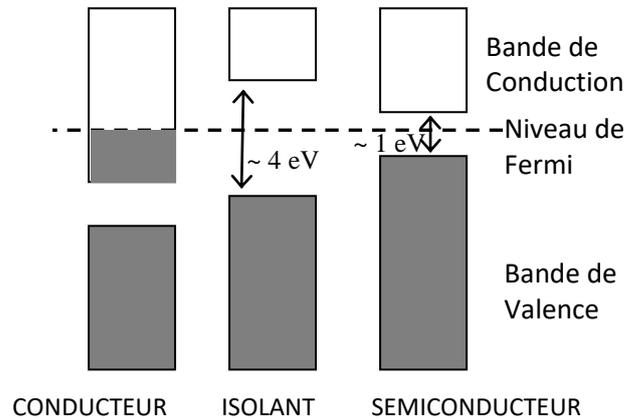


Figure 5 : Représentation schématique des bandes d'énergie dans un conducteur, un isolant et un semiconducteur.

Conducteur : Les conducteurs sont caractérisés par des bandes semi pleines (ou semi vides) dans ce cas un électron peut acquérir une énergie ΔE à l'intérieur de la bande et, de ce fait, augmenter son énergie cinétique $E+\Delta E$. Il peut donc participer à la conduction.

Isolant : Dans le cas des isolants toutes les bandes soit complètement pleines ou complètement vides. Dans ce cas un électron (qui se trouve forcément dans une bande pleine) ne peut augmenter son énergie. En effet, si l'énergie de l'électron augmentait d'une valeur ΔE à l'intérieur de la bande il aurait le même état quantique qu'un autre électron (puisque la bande est pleine) ce qui est en contradiction avec le principe d'exclusion de Pauli. En définitive, l'électron ne peut pas participer à la conduction et le matériau est isolant.

Semiconducteur : Les semiconducteurs ont – comme les isolants – des bandes complètement pleines ou complètement vides, à la différence que dans le cas des semiconducteurs, la bande interdite séparant la dernière bande pleine et la première bande vide est peu large (de l'ordre de 1 eV). Donc, le semiconducteur est isolant au zéro absolu mais sous l'effet de l'agitation thermique les électrons peuvent franchir cette bande interdite et peupler les bandes vides, d'où on a une augmentation de la conductivité.

Définitions

Bande valence : C'est la dernière bande d'énergie complètement remplie. Les électrons appartenant à cette bande sont électrons fortement liés aux atomes du réseau appelés aussi électrons de valence. Les électrons se trouvant dans les bandes inférieures correspondent aux électrons des couches profondes appelés aussi électrons du cœur de l'atome.

Le niveau d'énergie le plus haut de la bande de valence est noté E_v .

Bande de conduction : C'est la première bande d'énergie se trouvant juste au dessus de la bande de valence. Les électrons appartenant à cette bande sont des électrons quasi libres (ils participent à la conduction).

Le niveau d'énergie le plus bas de la bande de conduction est noté E_c .

Chapitre 1 : Définition des semi-conducteurs, définition par rapport à la conductivité

Energie de gap : C'est différence d'énergie entre le bas de la bande de conduction et le haut de la bande de valence notée E_g . ($E_g = E_c - E_v$)

Remarque : L'origine des énergies – si elle n'est pas spécifiée – est choisie au bas de la bande de valence.

Niveau de Fermi : C'est le dernier niveau d'énergie peuplé au zéro absolu. Dans le cas d'un conducteur, le niveau de Fermi se trouve à l'intérieur de la bande de conduction. Dans le cas d'un isolant ou d'un semiconducteur, le niveau de Fermi se trouve dans la bande interdite entre la bande de valence et la bande de conduction (Fig. 5) .

I.3. Différentes formes des semi-conducteurs

Le tableau 2 donne des exemples de matériaux ou de composés semi-conducteurs usuels en fonction des éléments qui les constituent et de la position de ces éléments dans le tableau de Mendelév.

| Semiconducteurs inorganiques | | Colonne | Semi-conducteur |
|------------------------------|-------------|---------|--|
| Semiconducteurs élémentaires | | IV | Ge, Si (simples) |
| | | VI | Se (complexes) |
| Semiconducteurs composés | binaire | III-V | GaAs (meilleur émetteur de lumière que le Si), GaN, AlP, InP, GaP, GaSb, InAs, InSb |
| | | II-VI | CdS, HgTe, CdTe, ZnO, ZnTe, ZnS |
| | ternaire | III-V | Al _x Ga _{1-x} As (dispositifs optoélectroniques comme les diodes lasers, transistors particuliers) Cd _x Hg _{1-x} Te |
| | | II-VI | |
| | quaternaire | III-V | GaInAsP (diodes lasers), Al _x Ga _{1-x} As _y P _{1-y} |

Plus récemment, certains solides organiques (notamment utilisés pour des écrans d'affichage souples).

I.4. Structure cristalline des semi-conducteurs

L'étude de la structure cristalline des semi-conducteurs est importante car plusieurs propriétés des semi-conducteurs dépendent de la périodicité de cette structure. Ainsi les propriétés physiques et surtout électriques varient d'un cristal à l'autre suivant la périodicité de son réseau et le type de liaison entre ses atomes.

La plupart des semi-conducteurs cristallisent dans la structure cristalline du **diamant** ou celle du **sulfure de zinc (blende)**.

a) **La structure diamant** (Fig. 6), qui est la structure du silicium et du germanium, dans cette structure chaque atome possède 4 plus proches voisins avec lesquels il forme, grâce à une liaison covalente, un tétraèdre régulier.

La distance entre plus proches voisins est égale au quart de la grande diagonale ($a\sqrt{3}/4$) et ils sont au nombre de 4.

Chapitre 1 : Définition des semi-conducteurs, définition par rapport à la conductivité

Cette structure à un taux de remplissage (**compacité**) très faible (0,34) les matériaux cristallisants dans cette structure ont donc une faible densité.

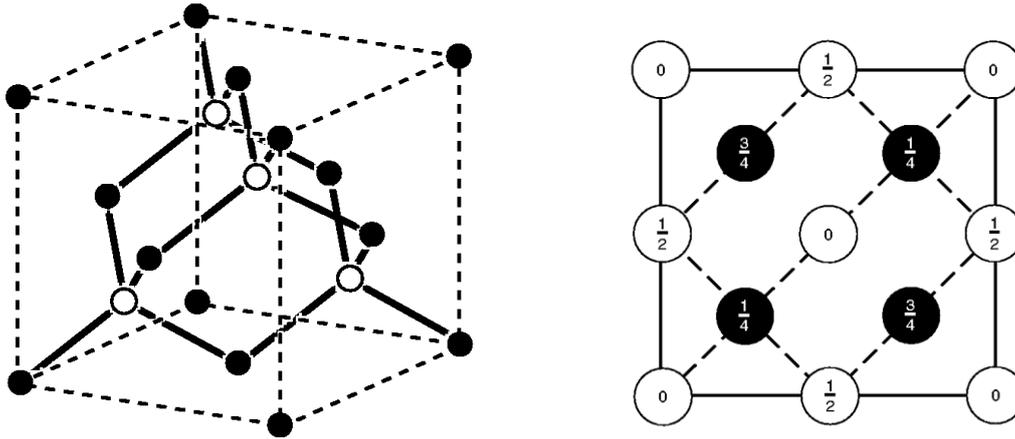


Figure 6 : Structure diamant ; sa structure et l'emplacement des atomes dans la maille.

B) La structure du sulfure de zinc (blende) ou zincblende est une structure identique à celle du diamant, sauf que la base est constituée de deux atomes différents. Là aussi l'atome possède 4 plus proches voisins (de l'autre espèce) et le type de liaison est covalent.

Le tableau suivant donne la structure et le paramètre de maille de quelques semiconducteurs.

| Semi-conducteur | Symbole | Structure | a (Å) à 300 K |
|-----------------------|---------|------------|-----------------|
| Germanium | Ge | Diamant | 5,65748 |
| Silicium | Si | Diamant | 5,43086 |
| Etain gris | Sn | Diamant | 6,4892 |
| Antimoine d'aluminium | AlSb | Zincblende | 6,1355 |
| Antimoine de gallium | GaSb | Zincblende | 6,0955 |
| Arséniure de gallium | GaAs | Zincblende | 5,6534 |
| Antimoine d'indium | InSb | Zincblende | 6,4788 |
| Arséniure d'indium | InAs | Zincblende | 6,0585 |
| Sulfure de zinc | ZnS | Zincblende | 5,42 |

C) Réseau réciproque

Définition du réseau réciproque (vecteurs fondamentaux)

Les vecteurs fondamentaux du réseau réciproque s'écrivent en fonction des vecteurs fondamentaux du réseau direct sous la forme :

$$\vec{A} = 2\pi \frac{\vec{b} \times \vec{c}}{\vec{a} \cdot (\vec{b} \times \vec{c})} \quad \vec{B} = 2\pi \frac{\vec{c} \times \vec{a}}{\vec{a} \cdot (\vec{b} \times \vec{c})} \quad \vec{C} = 2\pi \frac{\vec{a} \times \vec{b}}{\vec{a} \cdot (\vec{b} \times \vec{c})}$$

Nous remarquons d'abord la valeur $\vec{a} \cdot (\vec{b} \times \vec{c})$ qui n'est autre que le volume V_d de la maille élémentaire du réseau direct. (\vec{a} , \vec{b} et \vec{c} formant un trièdre direct)

D'autre part les modules de \vec{A} , \vec{B} et \vec{C} ont la dimension inverse d'une longueur (unité m^{-1} dans le système [MKSA])

Propriétés

Nous pouvons aussi définir la **maille élémentaire de Wigner–Seitz du réseau réciproque** de la même manière que nous l'avons fait pour le réseau direct. La maille élémentaire ainsi définie est aussi appelée **1^{ère} zone de Brillouin**, elle est très importante pour la compréhension des propriétés électronique des semi-conducteurs.

La **figure 6.b.** montre la première zone de Brillouin d'un réseau cubique à faces centrées. Le réseau réciproque d'un réseau cubique à faces centrées étant un réseau cubique centré.

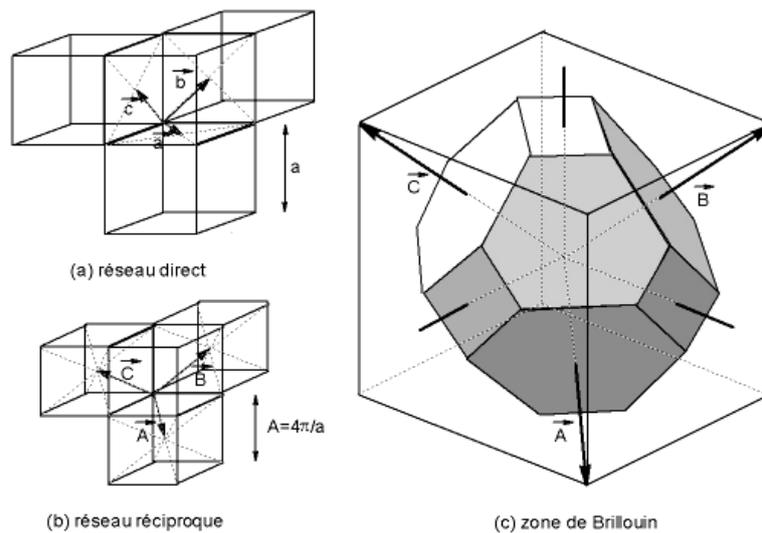


Figure 6 : réseau direct (a), réseau réciproque (b) et la première zone de Brillouin (c) du cubique à faces centrées.

Le réseau réciproque est utile pour étudier les propriétés mécanique, optique, magnétique et – ce qui nous intéresse le plus – les propriétés des électrons dans une structure cristalline. A titre d'exemple, l'utilisation du réseau réciproque dans l'étude de la diffraction sur un réseau cristallin, et dans l'étude des fonctions périodiques dans les cristaux.

d) Liaisons cristallines

Les propriétés d'un cristal, notamment ces propriétés électriques et mécaniques, dépendent largement du type de liaisons entre ses atomes ou ses molécules. Nous exposons ici les principaux types de liaisons dans les cristaux.

- **Liaisons de Van Der Waals** : Elles résultent de l'interaction entre dipôles induit dans des molécules dont les couches électroniques extérieures sont pleines, elles sont faibles et peu directionnelles, le type d'empilement qu'elles engendrent est un empilement compact (CFC ou HC), dans ce type d'empilement le nombre de coordination (nombre de plus proches voisins pour chaque atome) est égal à 12. Exemple : cristaux de gaz rares.
- **Liaisons ioniques** : Elles sont dues à la force d'attraction ou de répulsion coulombienne entre des ions. Les cristaux à liaison ionique sont des empilements successifs de couches d'ions positifs et de couches d'ions négatifs, dans chaque paire d'ions de charges opposées l'ion positif résulte de la perte d'un ou de plusieurs électrons de sa couche externe, l'ion négatif

Chapitre 1 : Définition des semi-conducteurs, définition par rapport à la conductivité

récupère ses électrons pour compléter sa couche externe. Cet échange donne lieu à des liaisons fortes mais peu directionnelles. L'empilement de ses structures est compact ou dense (CFC ou CC). Exemple : Chlorure de sodium et chlorure de césium.

- **Liaison covalentes** : Dans certains solides l'atome ayant une couche externe non saturée met en commun ses électrons périphériques avec les atomes voisins complétant mutuellement leur distribution électronique (interaction d'échange). Les liaisons ainsi constituées sont fortes en général et très directionnelles. Tous les électrons ayant été utilisés pour former les liaisons covalentes, il n'en reste plus pour assurer la conduction, d'où les solides adoptant ce type de liaison sont des isolants, mais dans certains cas on peut modifier la conductivité d'un cristal covalent en injectant des impuretés susceptibles d'ajouter des charges libres (dopage).

Puisque les liaisons covalentes sont très directionnelles les structures résultantes sont peu denses (lâches) tel que la structure diamant où le nombre de coordination est égal à 4. Exemple : Diamant, silicium, germanium.

- **Liaisons métalliques** : Dans les métaux les ions du réseau libèrent leurs électrons périphériques ces électrons forment un nuage d'électrons libres (ou de conduction) permettant le transport de courant ou de chaleur, les métaux sont donc de très bons conducteurs de courant et de chaleur. En outre, le nuage d'électrons libre interagit avec les ions du réseau pour assurer la cohésion du cristal. Ce type de liaison sont fortes pour les métaux de transitions, faibles pour les métaux alcalins et les structures engendrées sont cubiques en général. Exemple : cuivre, argent, or, sodium ...etc.

e) Défauts dans les cristaux

Dans un solide cristallin réel il existe des écarts à la périodicité du réseau, nous en avons résumé les principaux types

Défauts ponctuels :

Lacunes : absence d'un atome à l'un des points géométrique du réseau.

Interstitial : l'atome du solide n'est pas localisé dans son site sur le réseau.

L'ensemble (lacune, interstitiel) est appelée paire de Frenkel.

Impureté de substitution : un atome étranger se trouve sur un site du réseau réservé aux atomes du solide.

Impureté interstitielle : un atome étranger se trouve sur un point en dehors des sites réservés aux atomes du solide.

La [figure 7](#) représente les différents types de défauts ponctuels.

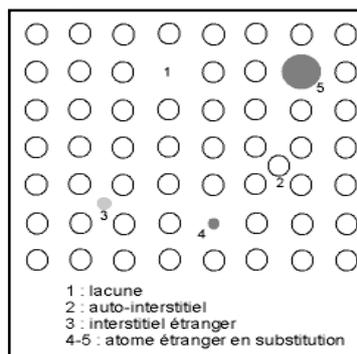


Figure 7 : Différents types de défauts ponctuels.

Défauts de ligne :

Dislocations coin : présence d'un plan partiel d'atomes supplémentaires (Fig. 8.a.)

Dislocation vis : déplacement d'une partie du réseau d'une ou de plusieurs rangée par rapport aux plans voisins. Elle correspond à une déchirure partielle du réseau (Fig. 8.b.)

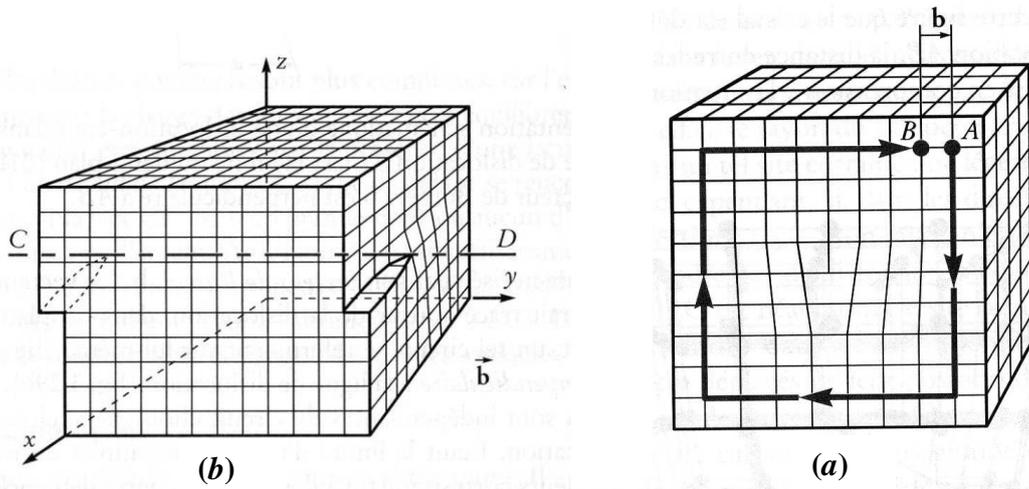


Figure 8 : Dislocation coin (a) et dislocation vis (b).

Défaut de plan :

Joins de grains : région de transition entre deux microcristaux ayant des orientations différentes (Fig. 9).

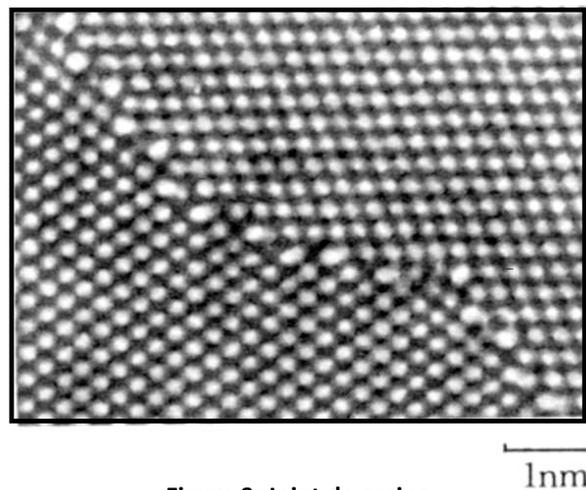


Figure 9: Joint de grains

I.5. Diagramme de bandes d'énergie

Structure de bande et zones de Brillouin

La fonction d'onde et l'énergie d'un électron dans le cristal sont fonction du vecteur d'onde.

Donc nous représenterons les bandes d'énergie de l'électron en fonction de \vec{k} , $E(\vec{k})$ est appelée relation de dispersion de l'énergie.

Il existe plusieurs manières de représenter E en fonction de \vec{k} . Elles sont schématisées dans le cas à une dimension dans la figure 10.

Schémas en zones de Brillouin (Fig. 10.a.) : Chaque bande est tracée dans une zone de Brillouin différente.

Schémas des zones périodiques (Fig. 10.b.) : Toutes les bandes sont tracées dans chaque zone de Brillouin.

Schémas de zone réduite (Fig. 10.c.) : Toutes les bandes sont tracées dans la première zone de Brillouin. C'est la représentation la plus utilisée, car elle est plus compacte.

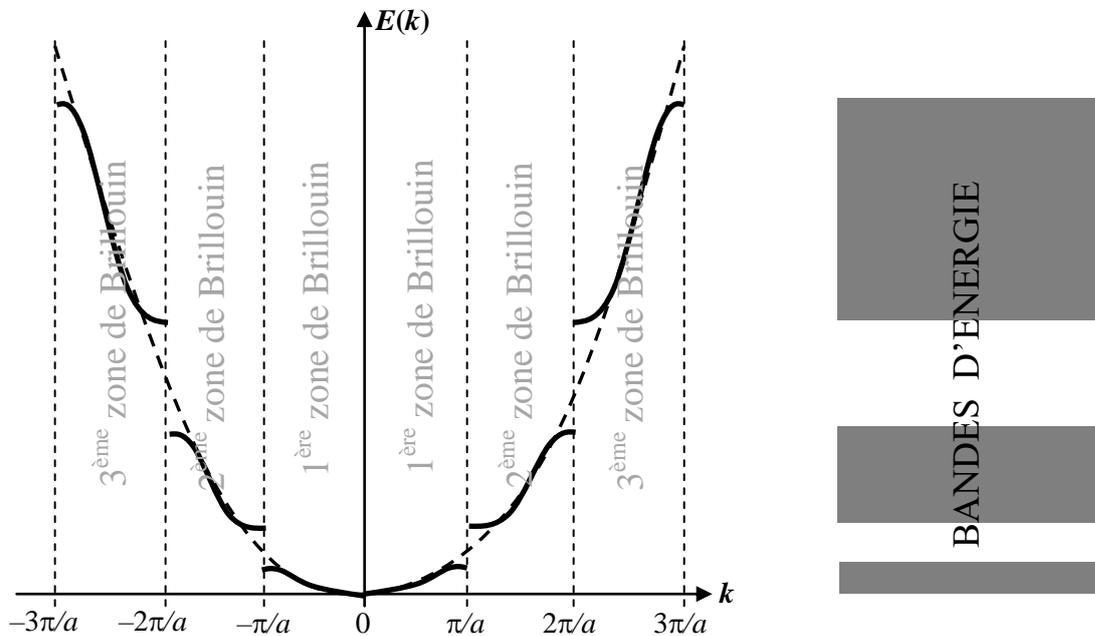


Figure 10.a : Relation de dispersion $E(k)$, schémas en zone de Brillouin

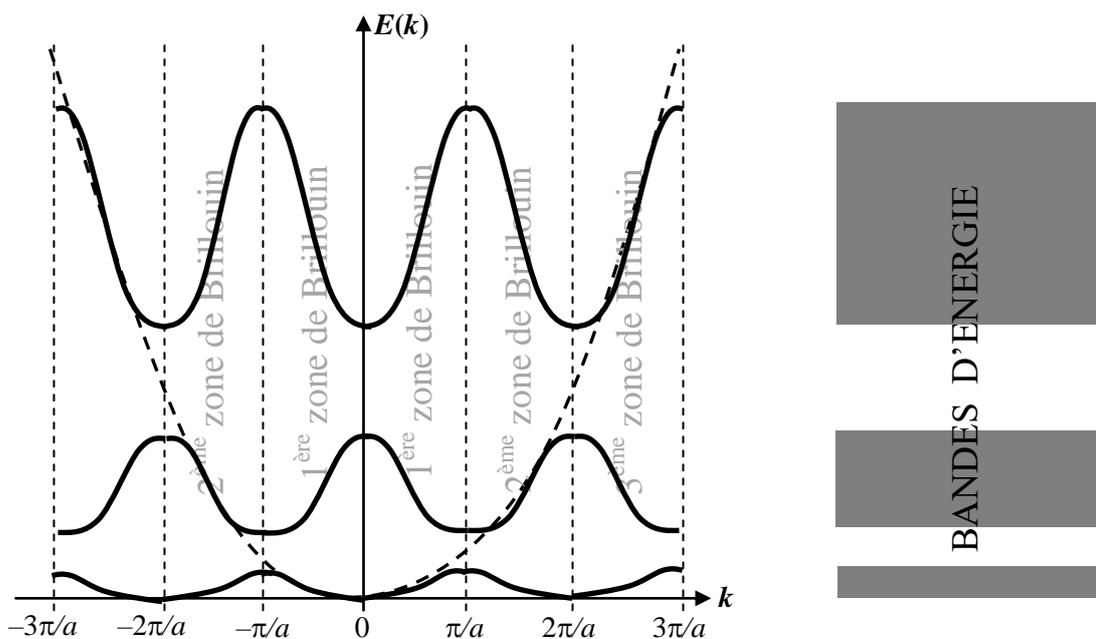


Figure 10.b : Relation de dispersion $E(k)$, schémas en zones périodiques

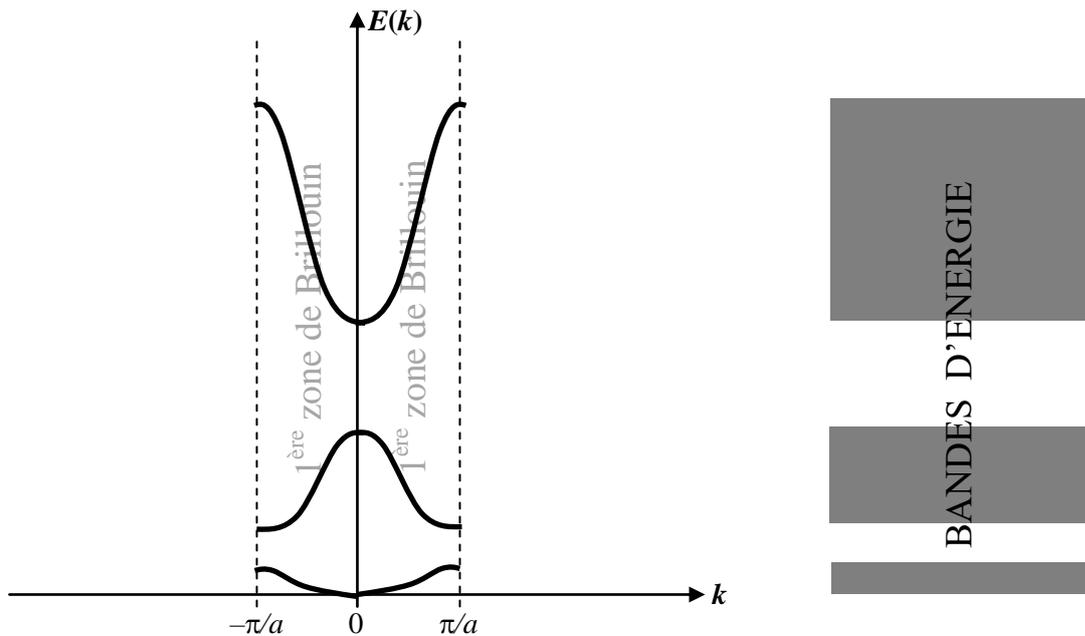


Figure 10.c : Relation de dispersion $E(k)$, schémas en zone réduite

Dans le cas d'un semiconducteur tridimensionnel ayant une structure diamant, comme c'est le cas pour le Silicium ou le Germanium, ou une structure de zinc blende, comme dans le cas du sulfure de zinc (ZnS) ou de l'arséniure de Gallium (GaAs), la structure du réseau direct est une structure cubique à faces centrées. Donc, le réseau réciproque a une structure cubique centrée, et la première zone de Brillouin est un octaèdre régulier tronqué aux sommets (Figure 11.).

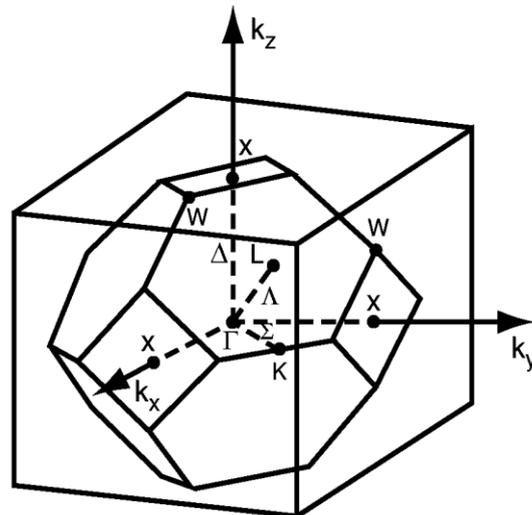


Figure 11 : 1^{ère} zone de Brillouin du cubique à faces centrées. Le paramètre de maille est $4\pi/a$ (a est le paramètre de maille du réseau direct).

Les points caractéristiques de la première zone de Brillouin sont :

Point Γ : Centre de la zone. (01 seul point par maille élémentaire)

Points X : Intersection de la limite de zone et des directions Δ ($[100]$ et équivalents)
(06 points par maille élémentaire)

Points L : Intersection de la limite de zone et des directions Λ ($[111]$ et équivalents)

Chapitre 1 : Définition des semi-conducteurs, définition par rapport à la conductivité

(08 points par maille élémentaire)

Points K : Intersection de la limite de zone et des directions Σ ($[110]$ et équivalents)

(12 points par maille élémentaire)

Structures de bandes : Dépendent des directions cristallographiques

Les différentes structures de bandes (courbes de dispersion de l'énergie $E(\vec{k})$) du Silicium Si, du Germanium Ge et de l'arséniure de Gallium GaAs, sont représentées dans la **figure 12**.

La structure de bande du Ge est représentée en **figure 13**.

Dans ces courbes de dispersion, le maximum de la bande de valence se trouve toujours au point Γ .

Dans le cas où le minimum de la bande de conduction se trouve au même point que le maximum de la bande de valence (point Γ), on dit que le semiconducteur est à **gap direct**. Dans ce cas les électrons qui franchissent le gap, se déplacent du haut de la bande de valence vers le bas de la bande de conduction et ne changent pas de vecteur d'onde \vec{k} .

Dans le cas où le minimum de la bande de conduction se trouve en un point différent du maximum de la bande de valence, on dit que le semiconducteur est à **gap indirect**. Dans ce cas les électrons qui franchissent le gap changent leur vecteur d'onde \vec{k} .

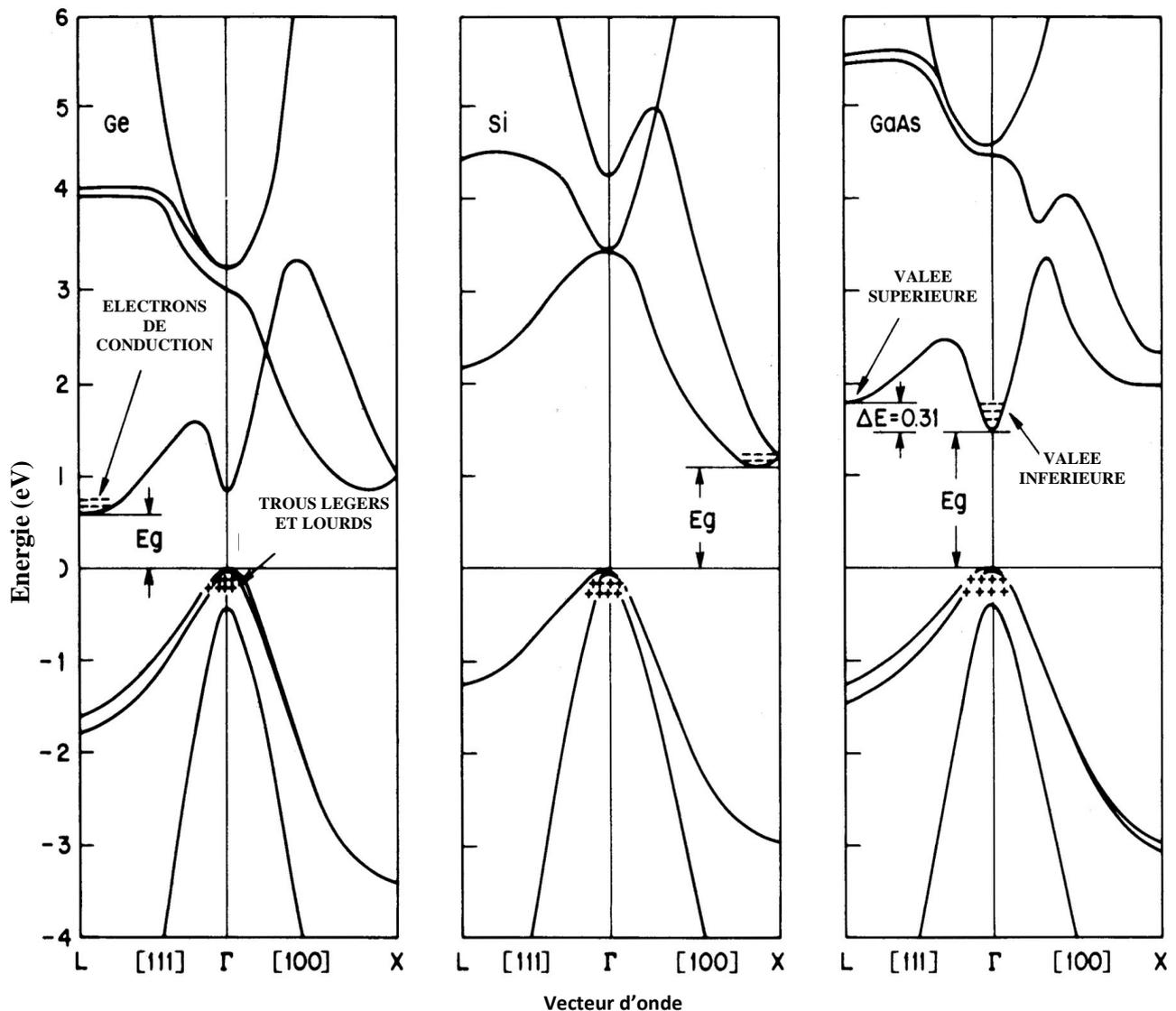


Figure 12 : Structure de bandes du Germanium (Ge), du Silicium (Si) et de l'arséniure de Gallium (GaAs) (de gauche à droite).

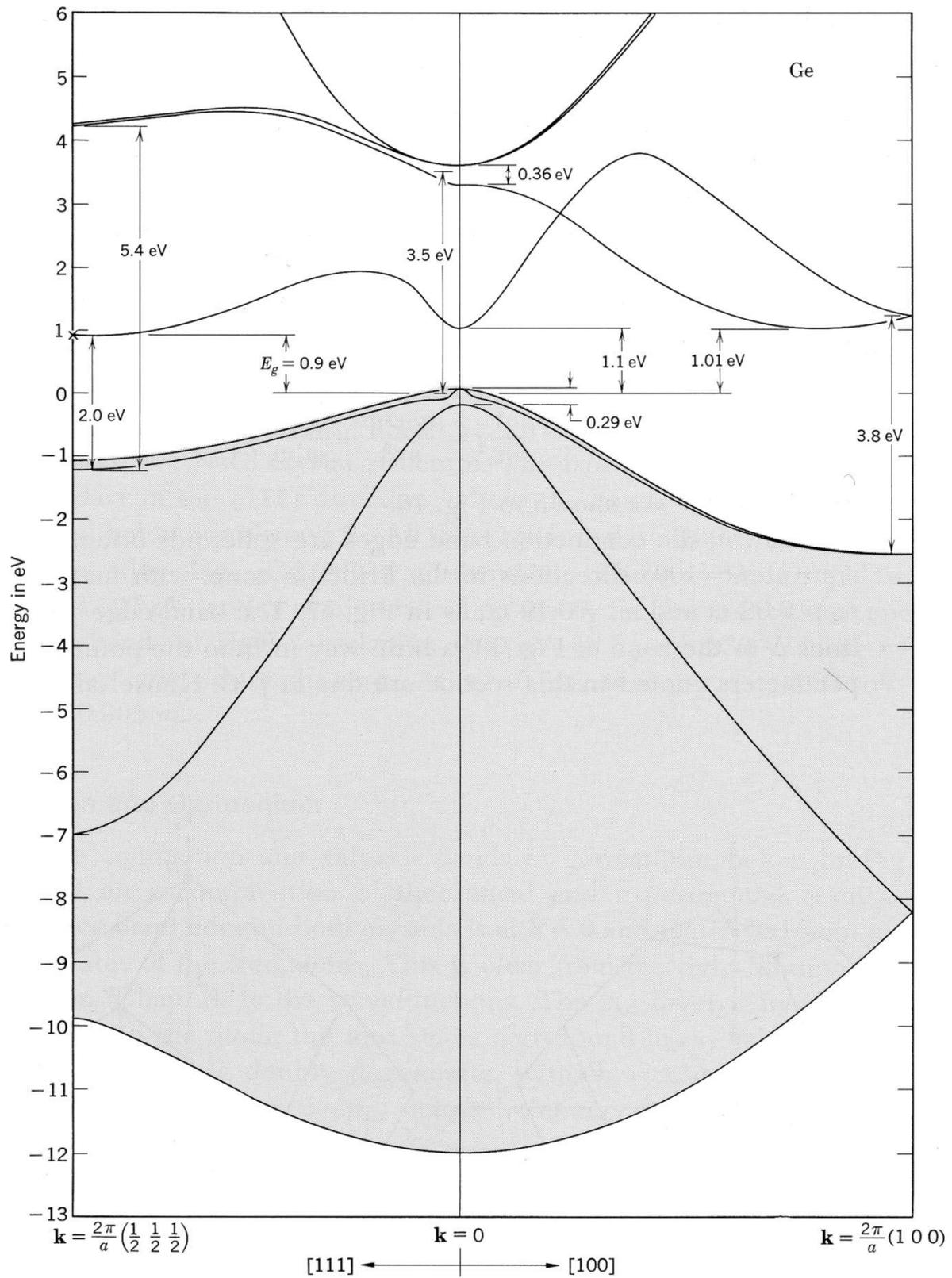


Figure 13 : Structure de bande du Germanium Ge.

Le tableau ci-dessous donne la valeur et la nature du gap pour différents semi-conducteurs.

Chapitre 1 : Définition des semi-conducteurs, définition par rapport à la conductivité

| Semiconducteur | Structure | Gap (eV) | | Nature du gap |
|----------------|------------|----------|-------|---------------|
| | | 4 K | 300 K | |
| C | Cubique | 5,48 | 5,47 | Indirect |
| Si | Cubique | 1,169 | 1,12 | Indirect |
| SiC | Hexagonale | 3,23 | – | Indirect |
| Ge | Cubique | 0,747 | 0,66 | Indirect |
| AlP | Cubique | 2,52 | 2,45 | Indirect |
| AlAs | Cubique | 2,24 | 2,16 | Indirect |
| AlSb | Cubique | 1,63 | 1,60 | Indirect |
| GaP | Cubique | 2,35 | 2,25 | Indirect |
| AlN | Hexagonale | – | 6,2 | Direct |
| GaN | Hexagonale | – | 3,44 | Direct |
| GaAs | Cubique | 1,52 | 1,43 | Direct |
| GaSb | Cubique | 0,81 | 0,68 | Direct |
| InN | Hexagonale | – | 1,89 | Direct |
| InP | Cubique | 1,42 | 1,27 | Direct |
| InAs | Cubique | 0,42 | 0,36 | Direct |
| InSb | Cubique | 0,237 | 0,17 | Direct |
| ZnO | Hexagonale | 3,40 | – | Direct |
| ZnS | Hexagonale | 3,80 | 3,68 | Direct |
| ZnSe | Cubique | 2,82 | 2,67 | Direct |
| ZnTe | Cubique | 2,39 | 2,26 | Direct |
| CdS | Hexagonale | 2,56 | 2,42 | Direct |
| CdSe | Hexagonale | 1,84 | 1,7 | Direct |
| CdTe | Cubique | 1,60 | 1,44 | Direct |

Notion de masse effective :

Dans l'étude de la conduction des semiconducteurs, nous nous intéresserons qu'à certains domaines d'énergies où les électrons sont quasiment libres, il est plus commode dans ce cas d'inclure l'influence du reste du cristal dans la masse de l'électron et de considérer ce dernier comme une quasi-particule libre.

La masse effective m_e inclut l'influence du réseau cristallin (Forces intérieures) sur la particule (l'électron).

Masse effective : (cas à une dimension)

L'énergie d'une particule étant donnée par : $E = h\nu = \hbar\omega$

D'où la vitesse de groupe en fonction de l'énergie est égale à : $V = V_g = \frac{1}{\hbar} \frac{dE}{dk}$

L'accélération : $a = \frac{dV}{dt} = \frac{1}{\hbar} \frac{d}{dk} \frac{dE}{dt} \Rightarrow \frac{F_e}{m_e} = \frac{1}{\hbar} \frac{d}{dk} \frac{dE}{dt}$

Or, la variation de l'énergie dE est liée à la force extérieure par le travail :

$$dE = F_e dx \Rightarrow \frac{dE}{dt} = F_e V = \frac{F_e}{\hbar} \frac{dE}{dk}$$

Donc :

$$\boxed{\frac{1}{m_e} = \frac{1}{\hbar^2} \frac{d^2 E}{dk^2}}$$

Chapitre 1 : Définition des semi-conducteurs, définition par rapport à la conductivité

La masse effective dépend de la relation de dispersion, elle inclut, donc, l'influence du potentiel périodique.

Dans le cas d'un électron libre $E = \frac{\hbar^2 k^2}{2.m_0}$ on retrouve $m_e = m_0$ masse de l'électron.

En physique des semiconducteurs, on introduit la notion de trous, qui représentent les états vacants des électrons en haut de la bande de valence, la charge d'un trou est égale à e ($e = + 1,6 \cdot 10^{-19}$)

Remarque :

Sous l'influence du potentiel cristallin la masse effective de l'électron n'est pas la même en général suivant les différentes directions du réseau réciproque (tenseur de masse effective).

Masse effective des trous :

A cause de la symétrie dans les semiconducteurs cubique la bande de valence est composée de deux branches dégénérées en $k = 0$. Les trous se trouvant sur ces deux branches sont appelés trous lourds (*heavy holes*) et trous légers (*light holes*). Leurs masses effectives respectives sont notées m_{hh} et m_{lh} . Et leurs **énergies au voisinage du maximum de la bande de valence** sont :

$$E_{hh} = E_v + \frac{\hbar^2 k^2}{2.m_{hh}} \quad \text{et} \quad E_{lh} = E_v + \frac{\hbar^2 k^2}{2.m_{lh}}$$

L'axe des énergies des trous étant orienté vers le bas.

Il est plus commode dans la suite de garder la même orientation de l'axe des énergies, pour les électrons et pour les trous, dans ce cas l'énergie des trous est inférieure à E_v , mais leurs masses effectives sont considérées toujours comme positives. D'où :

$$\boxed{E_{hh} = E_v - \frac{\hbar^2 k^2}{2.m_{hh}}} \quad \text{et} \quad \boxed{E_{lh} = E_v - \frac{\hbar^2 k^2}{2.m_{lh}}}$$

Densité d'états dans les bandes permises

Densité d'états pour un électron libre dans un solide :

La densité $D(E)$ d'états est définie comme étant le nombre d'états compris entre E et $E+dE$ par unité d'énergie dE , on peut montrer que:

$$D(E) = \frac{dN(E)}{dE} = \frac{V_s}{2\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right)^{3/2} E^{1/2}$$

En général, on utilise **la densité d'états par unité de volume du solide.**

$$\boxed{D(E) = \frac{1}{2\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right)^{3/2} E^{1/2}}$$

a) Densité d'états dans la bande de conduction :

Semiconducteurs à gap direct.

Dans le cas d'un semiconducteur à gap direct, l'énergie au voisinage du minimum de la bande de conduction est donnée par :

$$E = E_c + \frac{\hbar^2 k^2}{2.m_e}$$

D'où

$$k = \sqrt{\frac{2m_e(E - E_c)}{\hbar^2}}$$

Et la densité d'état par unité de volume est donnée par :

$$D_c(E) = \frac{1}{2\pi^2} \left(\frac{2m_e}{\hbar^2} \right)^{3/2} (E - E_c)^{1/2}$$

Tel que m_e est la masse effective des électrons dans la bande de conduction (au voisinage du minimum).

b) **Densité d'états dans la bande de valence :**

Dans la bande de valence la densité d'états totale est la densité d'états des trous

En opérant de la même manière, l'énergie des trous est donnée par :

$$E_{hh} = E_v - \frac{\hbar^2 k^2}{2m_v}$$

Donc

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

Avec m_v est la masse effective de densité d'état dans la bande de valence (au voisinage du maximum).

On peut écrire la densité d'états par unité de volume au voisinage d'un extrémum (maximum ou minimum) d'une bande est donnée par :

$$D_{(c,v)}(E) = \frac{1}{2\pi^2} \left(\frac{2m_*}{\hbar^2} \right)^{3/2} \left(|E_{(c,v)} - E| \right)^{1/2}$$

Avec m_* est la masse effective de densité d'état.

I.6. Statistique Fermi-Dirac

La mécanique statistique se propose d'expliquer les grandeurs macroscopiques (thermodynamiques) d'un système en partant de l'étude des lois de la mécanique appliquées aux particules composant ce système.

La connaissance de l'état d'un système composé d'un très grand nombre de particules (de l'ordre de 10^{23}) nécessite la connaissance de la mécanique statistique pour calculer les propriétés du système.

Pour un système se trouvant à l'équilibre à la température T (température absolue), la probabilité de trouver une particule ayant une énergie E est donnée par une fonction $f(E)$ appelée fonction de distribution.

Dans la statistique classique : Toutes les particules sont considérées comme discernables, c'est-à-dire qu'on peut les différencier les unes des autres (on peut les numéroter en quelque sorte) et le nombre d'états d'énergie pouvant être occupés par les particules est très grand. En plus, chaque état d'énergie peut être occupé par un nombre important de particules.

Ce type de particules est décrit par la fonction de distribution de Boltzmann.

$$f_B(E) = e^{-\frac{E-\mu}{k_B T}}$$

Où $k_B = 1,38 \cdot 10^{-23}$ J/K est la constante de Boltzmann et μ est une constante (à température donnée) appelée potentiel chimique elle dépend du nombre de particules.

Dans le cas de la mécanique quantique, les particules sont indiscernables et nous pouvons distinguer deux types de particules. On parle alors de **statistiques quantiques**.

Les bosons : Se sont des particules ayant un spin entier (0, 1, 2...), comme les photons par exemple, et on peut trouver plusieurs de ces particules dans le même état quantique.

Les bosons obéissent à la fonction de distribution de Bose-Einstein.

$$f_{BE}(E) = \frac{1}{e^{\frac{E-\mu}{k_B T}} - 1}$$

Les fermions : Se sont des particules de spin demi-entier ($\pm 1/2, \pm 3/2...$), comme les électrons. Dans le cas des fermions, on ne peut trouver qu'une particule par état quantique (principe d'exclusion de Pauli).

Les fermions sont régis par la fonction de distribution de Fermi-Dirac.

$$f_{FD}(E) = \frac{1}{e^{\frac{E-\mu}{k_B T}} + 1}$$

Puisque nous nous intéressons au cas des électrons dans les semiconducteurs, alors c'est cette fonction de distribution que nous allons utiliser.

Limite classique.

Dans le domaine d'énergie où $E-\mu \gg k_B T$ les distributions de Bose-Einstein et de Fermi-Dirac se ramènent à la distribution de Boltzmann. C'est le cas des systèmes dits « dilués » où le nombre d'états quantiques de même énergie E est très grand par rapport au nombre de particules, dans ce cas, le principe d'exclusion de Pauli est négligeable.

Fonction de distribution des électrons et des trous.

Dans les chapitres qui suivront, nous utiliserons pour les électrons la fonction de distribution de Fermi-Dirac ou fonction de distribution des électrons, que nous noterons :

$$f_e(E) = \frac{1}{e^{\frac{E-\mu}{k_B T}} + 1}$$

Au zéro absolu ($T = 0$ K) :

La probabilité que l'état d'énergie $E > \mu$ soit occupé par un électron est nulle $f(E > \mu) = 0$.

La probabilité que l'état d'énergie $E < \mu$ soit occupé par un électron est égale à $f(E < \mu) = 1$.

Chapitre 1 : Définition des semi-conducteurs, définition par rapport à la conductivité

Ceci veut dire que tous les états d'énergie inférieure à ϵ_F sont occupés à $T = 0$ K. Donc, le potentiel chimique au zéro absolu est égal au niveau de Fermi.

$$\mu(0K) = E_F$$

La fonction de distribution des électrons est représenté dans figure 14.

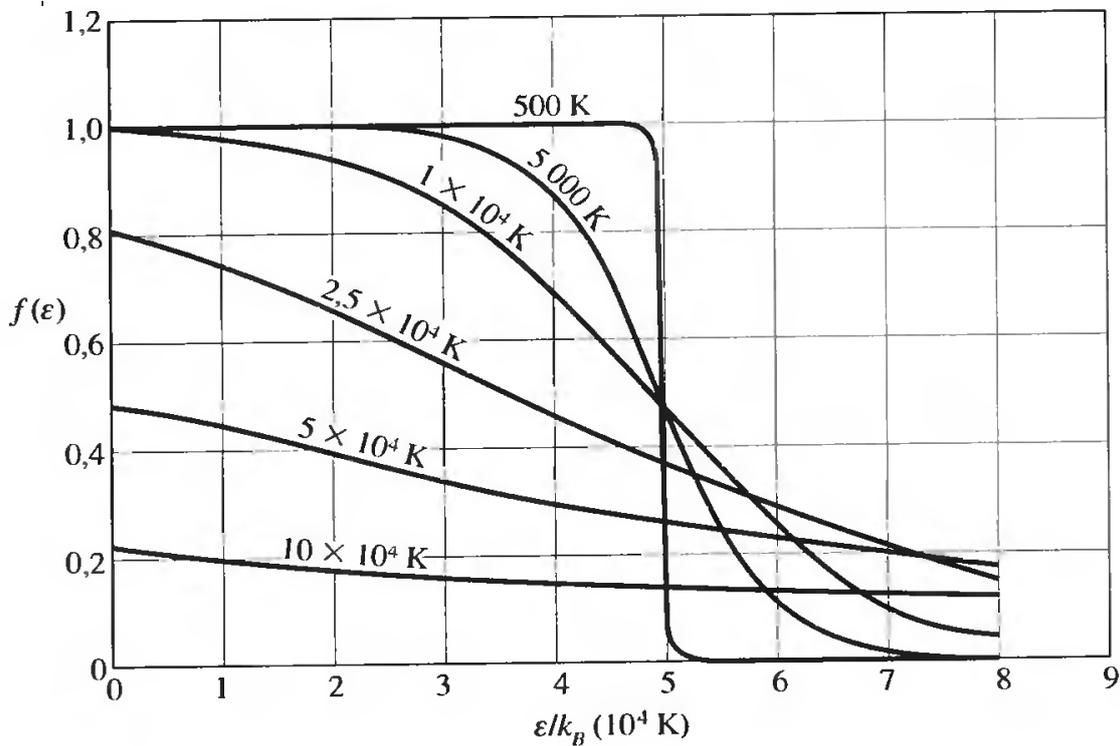


Figure 14: Fonction de distribution de Fermi-Dirac pour différentes températures.

Pour des températures $T \neq 0$ K le potentiel chimique correspond à $f(E = \mu) = 1/2$.

On remarque que pour des températures allant jusqu'à 10000 K le potentiel chimique diffère très peu de sa valeur au zéro absolu (μ est constant). Dans ce domaine de température on peut poser

$$\mu = \mu(0) = E_F$$

Et

$$f_e(E) = \frac{1}{e^{\frac{E-E_F}{k_B T}} + 1}$$

Calculer la probabilité pour qu'un état d'énergie E soit occupé par un trou revient à calculer la probabilité pour que cet état ne soit pas occupé par un électron. D'où la fonction de distribution des trous.

$$f_p(E) = 1 - f_e(E) = \frac{1}{e^{-\frac{E-E_F}{k_B T}} + 1}$$