

Chapitre 5. Formation de bandes dans les matériaux et effets sur les propriétés électriques.

Dans ce chapitre nous allons étudier la formation des bandes électroniques et quel est l'effet de la configuration des bandes sur les propriétés électriques.

5.1 Formation des bandes électroniques.

Nous avons vu que la valeur de la conductivité dans un matériau est très liée au nombre d'électrons qui peuvent se propager dans le matériau. Il faut voir que tous les électrons d'un atome (même ceux de valence pour beaucoup de matériaux) ne vont pas être accélérés lorsqu'un champ électrique est appliqué. Le nombre d'électrons qui peuvent contribuer à la conduction dépend de l'arrangement des états électroniques et de la façon dans laquelle ces états sont occupés par des électrons. Nous allons explorer ceci d'une façon simple.

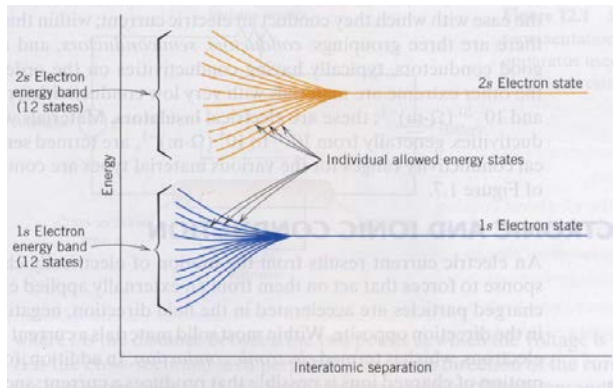


Figure 1 Formation de bande électronique

atomique se divise en N niveaux et forment ainsi une bande électronique, comme schématisé dans la figure ci-dessus.

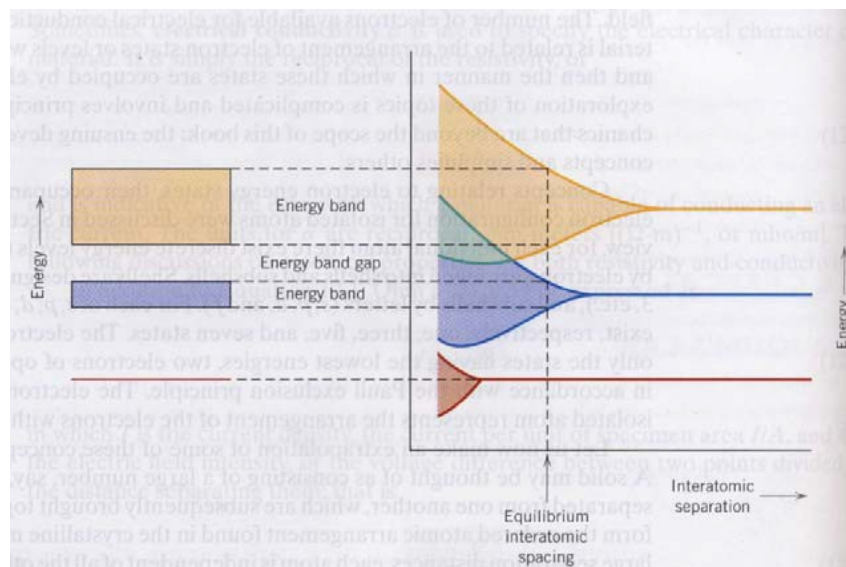


Figure 2 Formation de plage de bande

Les caractéristiques des bandes électroniques dépendent donc de la distance entre les atomes. On observe la formation de « gaps », qui sont l'absence d'états électroniques pour certaines énergies.

Chaque bande est formée par N (le nombre d'atomes dans le solide) fois la multiplicité des états électroniques dans les atomes. Par exemple, pour les bandes qui proviennent des états s , nous avons N états dans la bande. Pour les bandes qui proviennent des états p , nous en avons $3N$.

Les propriétés électriques d'un matériau sont la conséquence de leur structure de bandes et de la présence d'électrons à l'état libre dans les bandes les plus hautes en énergie. Si l'on examine combien de types de bandes électroniques existent à 0K, nous en trouvons 4. Dans la figure on marque l'énergie de Fermi, celle de l'état rempli avec l'énergie la plus élevée:

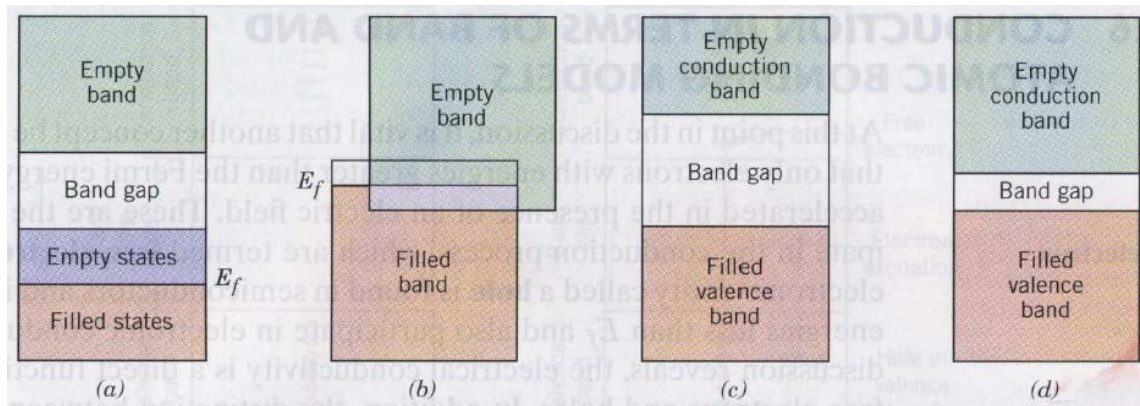


Figure 3 Schéma des différents agencements de bandes

- (a) Une bande supérieure est vide et l'inférieure est partiellement remplie avec des électrons.). Il s'agit d'un matériau qui conduit bien l'électricité. Cette configuration est typique des métaux avec un électron de valence type s .
Exemple : le Cu.
- (b) Nous trouvons un recouvrement entre la bande inférieure et supérieure. Il s'agit d'éléments qui ont des électrons de valence dans des orbitales s et p d'où provient le recouvrement.
Exemple : le Mg
- (c) et (d) sont similaires. La bande de valence est complètement remplie et est séparée de la bande supérieure, dite de conduction, par la bande gap. Ce dernier est caractérisé par l'absence d'états électroniques. Comme les électrons ne peuvent pas gagner ou perdre des quantités d'énergie infinitésimale, ils ne peuvent pas passer d'une bande à l'autre et ils sont des matériaux isolants.
Selon l'amplitude du gap, on parlera d'isolants (grand band gap) ou de semi-conducteurs (plus petit). Le concept reste assez relatif et évolue au cours du temps : il y a plusieurs isolants qui sont passés dans la catégorie des semi-conducteurs.
L'énergie de Fermi est située au milieu du band gap.
Exemples : quartz, silicium, CdTe, GaN, AlN...

5.2 Conséquences sur la conduction électrique

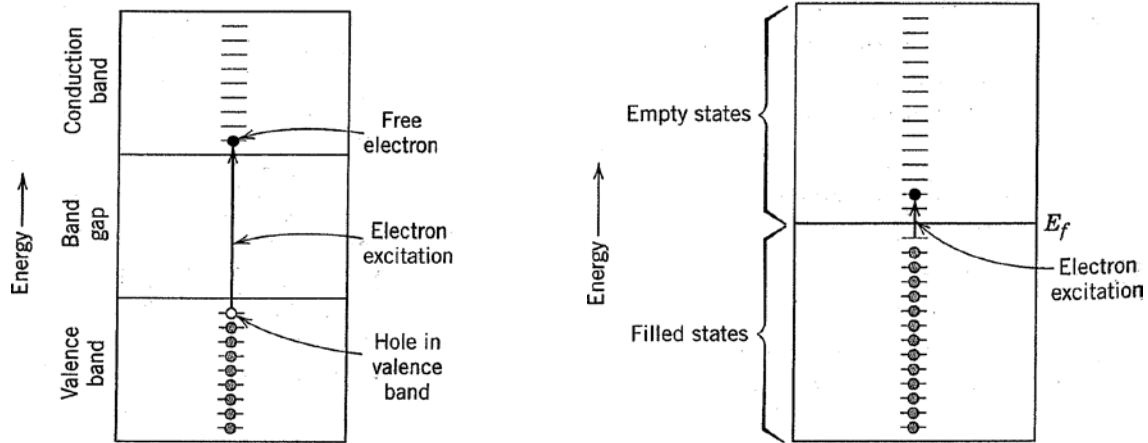


Figure 4 Changement d'état des électrons en fonction des niveaux électroniques et du band gap

Nous avons vu dans le cas des métaux que la conduction électrique est faite par des électrons dits libres. Il faudrait rentrer un peu plus en détail sur ce que cela veut dire.

En fait, pour qu'un électron puisse réagir au champ électrique, il faut qu'il puisse gagner de l'énergie de façon infinitésimale. Ceci est seulement possible quand des états vides sont proche des niveaux occupés par un écart en énergie $\Delta E \sim 0$, comme le montre la figure ci-dessus à gauche. Ce mécanisme de conduction électrique est possible dans les matériaux de type (a) et (b).

Pour les matériaux de type (c) et (d), il n'y a pas d'états vides proches des états occupés de la bande de valence. Afin qu'un électron puisse réagir au champ électrique, il doit être sur la bande de conduction. Cela est possible seulement en absorbant assez d'énergie pour couvrir la bande gap. Dans la bande de conduction, il y a plein d'états adjacents vides et les électrons peuvent être accélérés. Ils peuvent accéder dans la bande de conduction par :

- (i) excitation thermique
- (ii) illumination avec une énergie supérieure au band gap
- (iii) par dopage

5.2 Concepts uniques des semi-conducteurs et isolants.

→ Concept de trou

Lorsque un électron part de la bande de valence à celle de conduction, il laisse une charge positive à sa position initiale qui devient un trou. Cela est équivalent à une ionisation de l'atome avec la perte d'un électron.

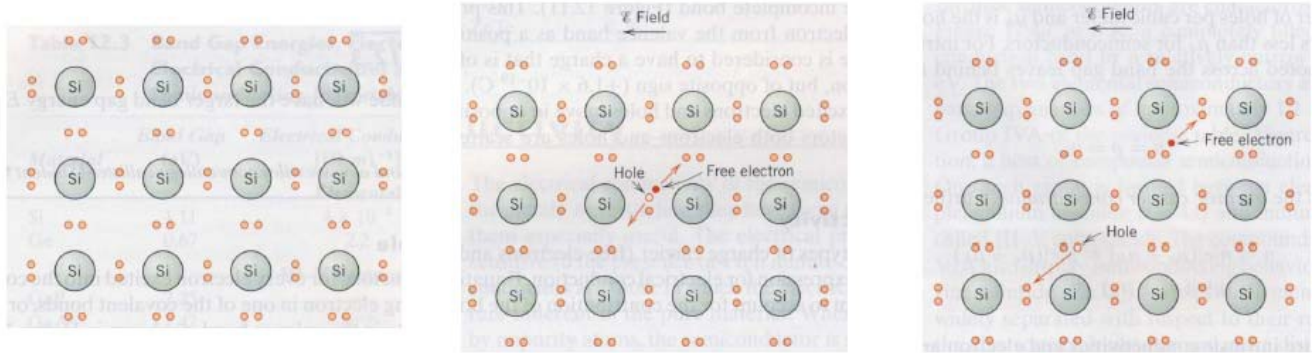


Figure 5 Déplacement des électrons dans un matériau

Cette charge positive peut aussi se déplacer dans le matériau (en fait il s'agit des électrons qui se déplacent d'un atome à un ion positif). Ceci veut dire que le courant électrique est la somme du déplacement des électrons et des trous

$$\sigma = ne\mu_e + pe\mu_h$$

Avec n et p étant les concentrations d'électrons et trous respectivement, et μ_e et μ_h leur mobilité respective. Dans un semi-conducteur intrinsèque (sans impuretés), on trouve la même densité d'électrons que de trous et donc :

$$\sigma = ne(\mu_e + \mu_h)$$

→ Concept de dopage

Il est possible de changer la conductivité d'un semi-conducteur ou isolant en introduisant une quantité extrêmement faible d'impuretés. Ce procédé s'appelle dopage. Pour comprendre ce procédé de manière simple on prend l'exemple du silicium. Le Si a 4 électrons de valence. Chaque électron forme une liaison avec un atome voisin. Nous savons donc que chaque atome forme 4 liaisons.

Dopage type n.

Lorsque nous introduisons un atome ayant 5 électrons de valence dans le silicium (ex. P), l'impureté va s'incorporer de manière substitutionnelle. Ceci veut dire que cet atome formera 4 liaisons avec les 4 atomes de Si voisins. Il lui restera donc un électron qui ne pourra pas participer à une liaison. Cet électron n'est plus que faiblement lié à l'impureté et peut donc facilement devenir un électron libre dans le matériau.

Ce genre d'impuretés s'appelle **donateur**, et ce type de dopage est dit de type n.

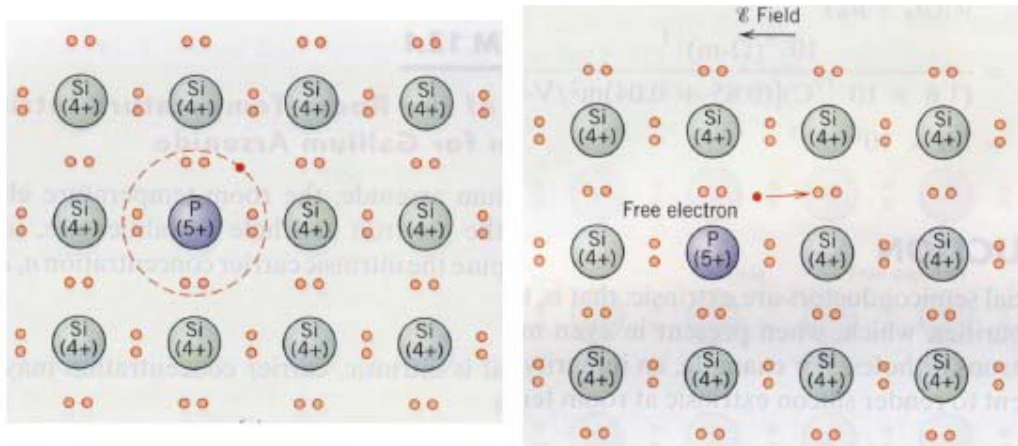


Figure 6 Dopage de type n, exemple d'un atome de Phosphore dans un matériau de Silicium

Dopage type p.

Lorsque nous introduisons un atome avec 3 électrons de valence dans le silicium (ex. B), l'impureté va aussi s'incorporer de manière substitutionnelle. Cela implique que cet atome formera 4 liaisons avec les 4 Si voisins. Pour faire cette liaison, l'impureté devra emprunter un électron à un Si voisin. Ceci génère la création d'un trou libre.

Ce genre d'impureté s'appelle **accepteur**, et le dopage type p.

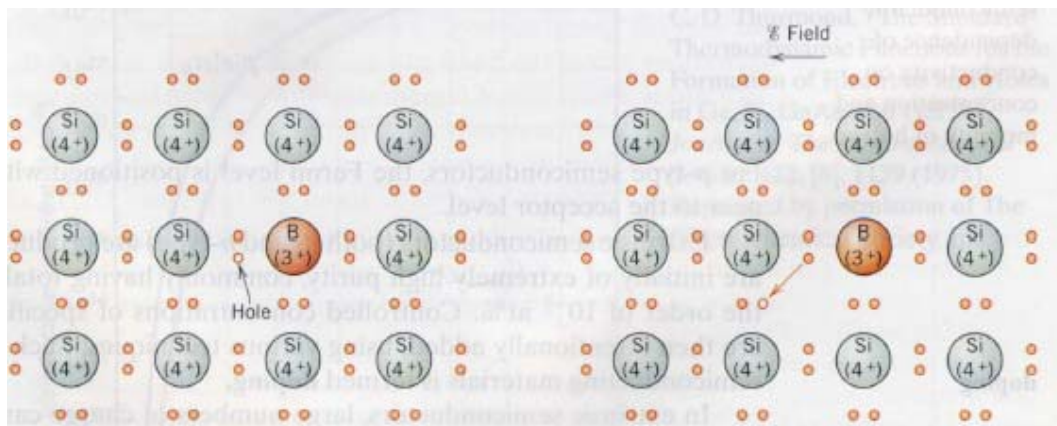


Figure 7 Dopage de type p, exemple d'un atome de Bore dans un matériau de Silicium

Ionisation des dopants

Un dopant est actif quand il est ionisé et donc il donne ou accepte une charge. Dans le cas où une charge est donnée (dopants type n) un électron est libéré dans la matrice du semiconducteur, contribuant à la conduction. Le donneur ou dopant type n reste avec une charge positive. Dans le cas où le dopant prend un électron (dopant type p, il reste ionisé négativement), un trou est libéré à la matrice du semiconducteur. Les électrons peuplent la bande de conduction et les trous la bande de valence.

Pour devenir actifs, les dopants doivent donc être ionisés. L'énergie qu'il faut fournir au dopant pour qu'il s'ionise et donne un électron/trou au semiconducteur est l'énergie d'ionisation. La figure 8 donne des exemples d'énergie d'ionisation pour des dopants dans le silicium et le GaAs. Les dopants s'activent principalement de façon thermique. Dans la figure 8 on peut voir que certains dopants comme les S, Se et Sn dans le GaAs ont des énergies d'ionisation bien inférieures à l'énergie thermique à température ambiante. D'autres, comme le C dans le GaAs peuvent être des donneurs ou accepteurs. D'autres ont des énergies d'ionisation tellement grandes qu'ils deviennent des pièges profonds.

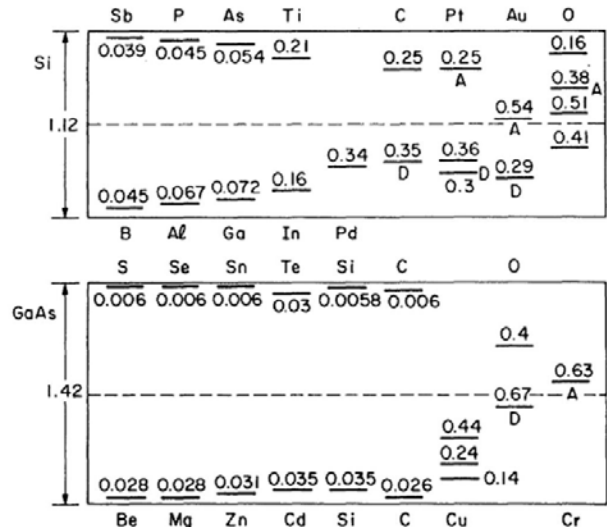


Figure 8 Schéma des énergies d'ionisation (en eV) pour quelques dopants en Si ou GaAs

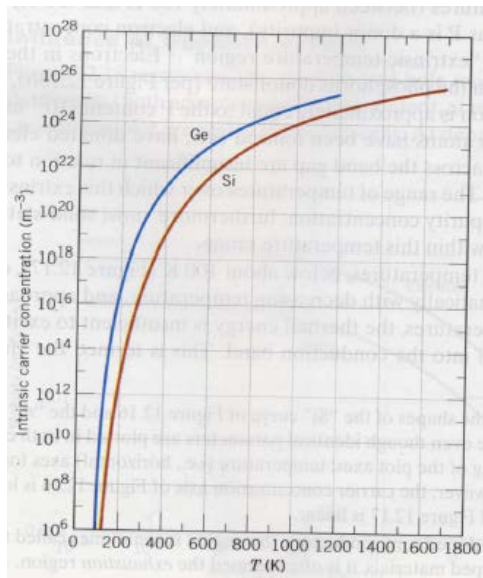


Figure 9 Comparaison de la densité d'électron dans le Germanium et le Silicium

Dépendance en température de la densité de porteurs.

Pour les semi-conducteurs intrinsèques (qui n'ont pas subi de dopage), la concentration de porteurs n_i (aussi bien les électrons que les trous) dépend exponentiellement de la température. Dans ce cas l'énergie d'activation est la moitié du gap :

$$n_i = N_s \exp\left(-\frac{E_g/2}{kT}\right)$$

Où E_g définit l'énergie de gap, et N_s est une mesure de la quantité d'états disponible pour le porteur dans le matériel. Ceci explique que la densité d'électrons dans le germanium ($E_g=0.7$ eV) est plus élevée que pour le silicium ($E_g=1.1$ eV), comme nous pouvons voir dans la Figure 9.

Lorsque le matériau est dopé, il existe un régime de températures appelé extrinsèque, dans lequel la quantité de porteurs de charge est donnée exclusivement par la concentration des dopants. Ceci a lieu parce que la quantité de porteurs de charge intrinsèque devient bien inférieure que la quantité de porteurs introduits par les dopants. Le nombre de porteurs de charge intrinsèques augmente avec la température (figure 9) et peut dominer à des températures plus élevées. Ce régime s'appelle intrinsèque car la contribution des dopants devient dégligeable. Sur l'exemple de la figure 10 ceci a lieu à 500°C.

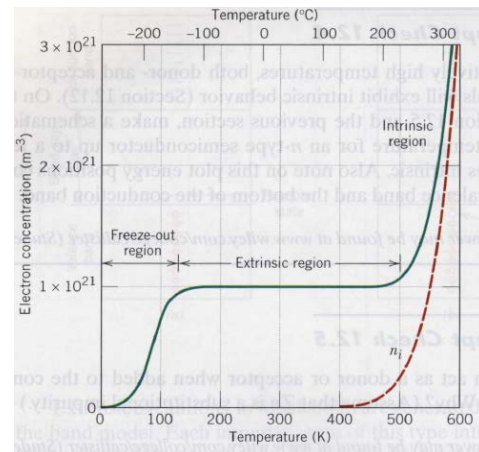


Figure 10 Evolution de la densité d'électron en fonction de la température

À très basses températures, le semiconducteur n'a virtuellement plus de porteurs de charge. Ce domaine de températures s'appelle le régime 'freeze-out'. Il a lieu quand l'énergie thermique n'est pas suffisante pour exciter des électrons de la bande de valence à la bande de conduction et pour ioniser les dopants et les maintenir ionisés dans la durée. Les porteurs de charge extrinsèques sont liés aux dopants et ne peuvent pas participer à la conduction. Dans l'ensemble le semiconducteur ne contient pas de charges qui sont libres pour participer à la conduction électrique.

Dépendance en température de la conductivité des semiconducteurs

Finalement on compare la dépendance en température de la conductivité des semiconducteurs avec celle des métaux. La figure 11 compare la conductivité d'un semiconducteur intrinsèque (Si) et un métal (W). Les tendances sont opposées. Pour comprendre cette comparaison il est utile de rappeler que la conductivité (σ) d'un matériau est proportionnelle à N , la densité de porteurs de charges et la mobilité, μ .

La conductivité des métaux décroît lorsque la température augmente car la mobilité décroît et le nombre d'électrons participant à la conduction reste constant. Dans les semiconducteurs on observe aussi une décroissance de la mobilité. Néanmoins, dans un semiconducteur intrinsèque la densité de porteurs de charge augmente de façon exponentielle avec la température et donc domine la dépendance. La conductivité augmente lorsque la température est élevée.

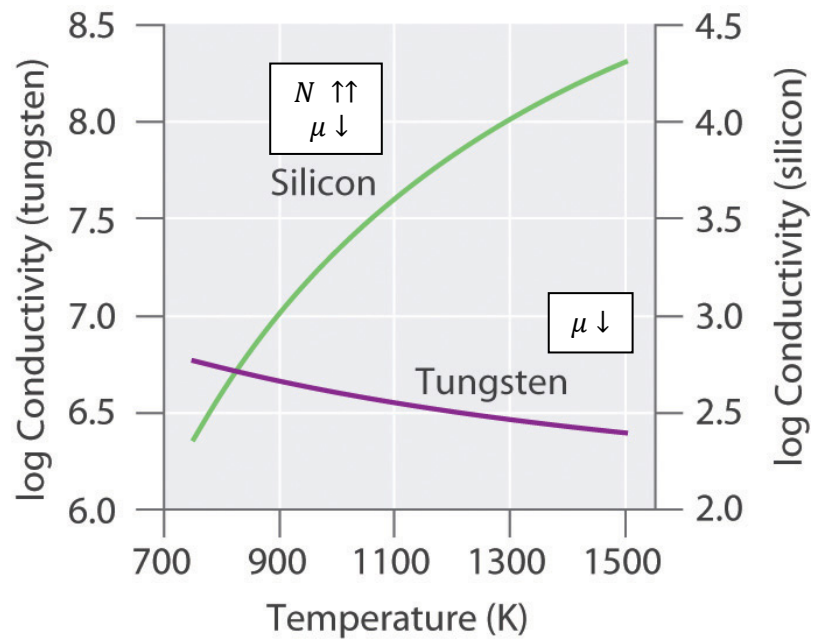


Figure 11 Comparaison de la dépendance en température de la conductivité dans un métal et un semiconducteur non-dopé (intrinsèque) . Ref : academics.csc.edu