



SCIENCES SUP

*Cours et exercices corrigés*

**L3 • Master • Écoles d'ingénieurs**

 **PHYSIQUE  
DES SEMICONDUCTEURS  
ET DES COMPOSANTS  
ÉLECTRONIQUES**

6<sup>e</sup> édition

***Henry Mathieu  
Hervé Fanet***

DUNOD

**PHYSIQUE  
DES SEMICONDUCTEURS  
ET DES COMPOSANTS  
ÉLECTRONIQUES**

**Cours et exercices corrigés**

# Consultez nos parutions sur **dunod.com**

Dunod Éditeur, éditeur de livres, Microsoft Press, ETSE, Eds Science, Eds Média

Recherche [ ] OS Gestionnaire d'images

Mon compte

**DUNOD** Catalogue des livres Dunod Dunod Press Dunod Média

Accueil | Contact

**Interviews**

**Réinventer les BR (urgence) !**  
Olivier Vermeir

**Ramesses 2008 : envisagez la nouvelle formule ?**  
Thierry de Noronha

**Toutes les interviews**

**Club Enseignants**  
Inscrivez-vous !

**Evénements**

Découvrez le **salon de la Profession dirigée**

**En librairie ce mardi 10**

**Développement personnel et coaching : découvrez le FORMULAIRE**  
www.dunod.com

**Science et techniques**

**Informatique**

**Gestion et Management**

**Sciences Humaines**

**ACHETER** **Non payé**

**LES BOUTONS DES TESTS MÉTIERS**

**Bibliothèque de la DSI**

**Gestion industrielle**

**Méthode de la ligne et du son**

**Marketing et Communication**

**Directeur d'établissement social et médico-social**

**Toutes les bibliothèques**

**LES NEWSLETTERS**

**Action sociale**

**Psychologie**

**Développement personnel et bien-être**

**Entreprises**

**Expertise comptable**

**Informatique et TIC**

**Industrie**

**Toutes les newsletters**

**Bibliothèque des médias** **enseignants** **Microsoft Press** **edscience.net** **esport-sup.com**

**Logiciel**

# **PHYSIQUE DES SEMICONDUCTEURS ET DES COMPOSANTS ÉLECTRONIQUES**

**Cours et exercices corrigés**

***Henry Mathieu***

Professeur à l'université Montpellier II

***Hervé Fanet***

Ingénieur de recherche au CEA LETI,  
chargé de coopérations scientifiques et d'actions de formation  
au sein du pôle MINATEC (micro et nanotechnologies) de Grenoble

**6<sup>e</sup> édition**

**DUNOD**

Illustration de couverture : © Fotolia

Le pictogramme qui figure ci-contre mérite une explication. Son objet est d'alerter le lecteur sur la menace que représente pour l'avenir de l'écrit, particulièrement dans le domaine de l'édition technique et universitaire, le développement massif du photocopillage.

Le Code de la propriété intellectuelle du 1<sup>er</sup> juillet 1992 interdit en effet expressément la photocopie à usage collectif sans autorisation des ayants droit. Or, cette pratique s'est généralisée dans les établissements

d'enseignement supérieur, provoquant une baisse brutale des achats de livres et de revues, au point que la possibilité même pour

les auteurs de créer des œuvres nouvelles et de les faire éditer correctement est aujourd'hui menacée. Nous rappelons donc que toute reproduction, partielle ou totale, de la présente publication est interdite sans autorisation de l'auteur, de son éditeur ou du

Centre français d'exploitation du droit de copie (CFC, 20, rue des Grands-Augustins, 75006 Paris).



© Dunod, Paris, 2009  
ISBN 978-2-10-054134-8

Le Code de la propriété intellectuelle n'autorisant, aux termes de l'article L. 122-5, 2° et 3° a), d'une part, que les « copies ou reproductions strictement réservées à l'usage privé du copiste et non destinées à une utilisation collective » et, d'autre part, que les analyses et les courtes citations dans un but d'exemple et d'illustration, « toute représentation ou reproduction intégrale ou partielle faite sans le consentement de l'auteur ou de ses ayants droit ou ayants cause est illicite » (art. L. 122-4).

Cette représentation ou reproduction, par quelque procédé que ce soit, constituerait donc une contrefaçon sanctionnée par les articles L. 335-2 et suivants du Code de la propriété intellectuelle.

**PHYSIQUE  
DES SEMICONDUCTEURS  
ET DES COMPOSANTS  
ÉLECTRONIQUES**

**Cours et exercices corrigés**

[illegible]

# **PHYSIQUE DES SEMICONDUCTEURS ET DES COMPOSANTS ÉLECTRONIQUES**

**Cours et exercices corrigés**

***Henry Mathieu***

Professeur à l'université Montpellier II

***Hervé Fanet***

Ingénieur de recherche au CEA LETI,  
chargé de coopérations scientifiques et d'actions de formation  
au sein du pôle MINATEC (micro et nanotechnologies) de Grenoble

**6<sup>e</sup> édition**

**DUNOD**

Illustration de couverture : © Fotolia

Le pictogramme qui figure ci-contre mérite une explication. Son objet est d'alerter le lecteur sur la menace que représente pour l'avenir de l'écrit, particulièrement dans le domaine de l'édition technique et universitaire, le développement massif du photocopillage.

Le Code de la propriété intellectuelle du 1<sup>er</sup> juillet 1992 interdit en effet expressément la photocopie à usage collectif sans autorisation des ayants droit. Or, cette pratique s'est généralisée dans les établissements

d'enseignement supérieur, provoquant une baisse brutale des achats de livres et de revues, au point que la possibilité même pour

les auteurs de créer des œuvres nouvelles et de les faire éditer correctement est aujourd'hui menacée. Nous rappelons donc que toute reproduction, partielle ou totale, de la présente publication est interdite sans autorisation de l'auteur, de son éditeur ou du

Centre français d'exploitation du droit de copie (CFC, 20, rue des Grands-Augustins, 75006 Paris).



© Dunod, Paris, 2009  
ISBN 978-2-10-051643-8

Le Code de la propriété intellectuelle n'autorisant, aux termes de l'article L. 122-5, 2° et 3° a), d'une part, que les « copies ou reproductions strictement réservées à l'usage privé du copiste et non destinées à une utilisation collective » et, d'autre part, que les analyses et les courtes citations dans un but d'exemple et d'illustration, « toute représentation ou reproduction intégrale ou partielle faite sans le consentement de l'auteur ou de ses ayants droit ou ayants cause est illicite » (art. L. 122-4).

Cette représentation ou reproduction, par quelque procédé que ce soit, constituerait donc une contrefaçon sanctionnée par les articles L. 335-2 et suivants du Code de la propriété intellectuelle.

# Table des matières

|                                                                               |      |
|-------------------------------------------------------------------------------|------|
| <i>AVANT-PROPOS</i> .....                                                     | XIII |
| <b>1. NOTIONS FONDAMENTALES SUR LA PHYSIQUE<br/>DES SEMICONDUCTEURS</b> ..... | 1    |
| <b>1.1. Structure cristalline</b> .....                                       | 2    |
| 1.1.1. Géométrie du réseau cristallin .....                                   | 3    |
| 1.1.2. Opérations de symétrie .....                                           | 3    |
| 1.1.3. Systèmes cristallins .....                                             | 4    |
| 1.1.4. Plans réticulaires - Indices de Miller .....                           | 4    |
| 1.1.5. Le système cubique .....                                               | 5    |
| 1.1.6. Réseau réciproque - Zones de Brillouin .....                           | 7    |
| 1.1.7. Densité d'états dans l'espace réciproque .....                         | 8    |
| 1.1.8. Théorème de Bloch .....                                                | 9    |
| <b>1.2. Etats électroniques dans les semiconducteurs</b>                      |      |
| <b>Structure de bandes d'énergie</b> .....                                    | 11   |
| 1.2.1. Des orbitales atomiques à la structure de bandes .....                 | 11   |
| 1.2.2. Méthodes de calcul de la structure de bandes d'énergie .....           | 23   |
| 1.2.3. Caractéristiques de la structure de bandes d'énergie .....             | 28   |
| 1.2.4. Concept de masse effective .....                                       | 33   |
| 1.2.5. Densité d'états dans les bandes permises .....                         | 40   |
| <b>1.3. Statistiques - Fonction de distribution des électrons</b> .....       | 43   |
| 1.3.1. Statistique de Boltzmann .....                                         | 43   |
| 1.3.2. Statistiques quantiques .....                                          | 45   |
| 1.3.3. Signification physique des multiplicateurs de Lagrange .....           | 49   |
| 1.3.4. Fonction de Fermi .....                                                | 53   |
| <b>1.4. Le semiconducteur à l'équilibre thermodynamique</b> .....             | 54   |
| 1.4.1. Semiconducteur non dégénéré .....                                      | 55   |
| 1.4.2. Semiconducteur dégénéré .....                                          | 57   |
| 1.4.3. Semiconducteur intrinsèque .....                                       | 60   |
| 1.4.4. Semiconducteur extrinsèque à la température ambiante .....             | 61   |
| 1.4.5. Evolution avec la température .....                                    | 65   |
| <b>1.5. Le semiconducteur hors équilibre</b> .....                            | 71   |
| 1.5.1. Courants dans le semiconducteur .....                                  | 71   |
| 1.5.2. Génération-Recombinaison. Durée de vie des porteurs .....              | 87   |
| 1.5.3. Equations d'évolution .....                                            | 95   |
| <b>1.6. Interface entre deux matériaux différents</b> .....                   | 108  |
| 1.6.1. Travail de sortie - Affinité électronique .....                        | 108  |
| 1.6.2. Effet Schottky .....                                                   | 112  |

|                                                                                          |            |
|------------------------------------------------------------------------------------------|------------|
| 1.6.3. Etats de surface et d'interface .....                                             | 114        |
| 1.6.4. Emission thermoélectronique dans les hétérostructures .....                       | 116        |
| 1.6.5. Emission de champ .....                                                           | 122        |
| <b>1.7. Les sources de bruit dans les semiconducteurs .....</b>                          | <b>124</b> |
| 1.7.1. Définitions générales pour le signal de bruit .....                               | 124        |
| 1.7.2. Le bruit thermique .....                                                          | 127        |
| 1.7.3. Le bruit de grenaille .....                                                       | 128        |
| 1.7.4. Bruit de génération-recombinaison .....                                           | 131        |
| EXERCICES DU CHAPITRE 1 .....                                                            | 133        |
| <b>2. JONCTION PN .....</b>                                                              | <b>137</b> |
| <b>2.1. Jonction abrupte à l'équilibre thermodynamique .....</b>                         | <b>138</b> |
| 2.1.1. Charge d'espace .....                                                             | 139        |
| 2.1.2. Tension de diffusion .....                                                        | 140        |
| 2.1.3. Potentiel et champ électriques dans la zone de charge d'espace .....              | 142        |
| 2.1.4. Largeur de la zone de charge d'espace .....                                       | 143        |
| 2.1.5. Signification de la longueur de Debye .....                                       | 144        |
| <b>2.2. Jonction abrupte polarisée .....</b>                                             | <b>146</b> |
| 2.2.1. Distribution des porteurs .....                                                   | 148        |
| 2.2.2. Courants de porteurs minoritaires .....                                           | 152        |
| 2.2.3. Densité de courant – caractéristique .....                                        | 154        |
| <b>2.3. Jonction à profil de dopage quelconque .....</b>                                 | <b>158</b> |
| 2.3.1. Régions n et p très courtes .....                                                 | 158        |
| 2.3.2. Jonction quelconque .....                                                         | 161        |
| <b>2.4. Capacités de la jonction pn .....</b>                                            | <b>161</b> |
| 2.4.1. Jonction polarisée en inverse - Capacité de transition .....                      | 161        |
| 2.4.2. Jonction en régime alternatif - Capacité de diffusion .....                       | 163        |
| <b>2.5. Mécanismes de génération-recombinaison dans la zone de charge d'espace .....</b> | <b>167</b> |
| 2.5.1. Polarisation inverse - Courant de génération .....                                | 169        |
| 2.5.2. Polarisation directe - Courant de recombinaison .....                             | 170        |
| <b>2.6. Jonction en régime transitoire - Temps de recouvrement .....</b>                 | <b>171</b> |
| <b>2.7. Claquage de la jonction polarisée en inverse .....</b>                           | <b>177</b> |
| <b>2.8. Jonction en régime de forte injection .....</b>                                  | <b>179</b> |
| 2.8.1. Injection des porteurs .....                                                      | 180        |
| 2.8.2. Densité de courant .....                                                          | 182        |
| 2.8.3. Chute de tension dans les régions neutres de la diode .....                       | 185        |
| EXERCICES DU CHAPITRE 2 .....                                                            | 190        |
| <b>3. TRANSISTORS BIPOLAIRES .....</b>                                                   | <b>193</b> |
| <b>3.1. Effet transistor .....</b>                                                       | <b>194</b> |
| <b>3.2. Equations d'Ebers-Moll .....</b>                                                 | <b>197</b> |
| 3.2.1. Courants de porteurs minoritaires dans l'émetteur et le collecteur .....          | 197        |

|                                                                                         |            |
|-----------------------------------------------------------------------------------------|------------|
| 3.2.2. Courant de porteurs minoritaires dans la base .....                              | 198        |
| 3.2.3. Courants d'émetteur et de collecteur .....                                       | 200        |
| <b>3.3. Différents types de profil de dopage .....</b>                                  | <b>202</b> |
| 3.3.1. Transistor à dopages homogènes .....                                             | 202        |
| 3.3.2. Transistor drift .....                                                           | 204        |
| 3.3.3. Résumé du fonctionnement d'un transistor .....                                   | 206        |
| <b>3.4. Effet Early .....</b>                                                           | <b>207</b> |
| <b>3.5. Modèle dynamique et étages à transistor .....</b>                               | <b>210</b> |
| 3.5.1. Modèle dynamique .....                                                           | 210        |
| 3.5.2. Montage base commune .....                                                       | 212        |
| 3.5.3. Montage émetteur commun .....                                                    | 214        |
| 3.5.4. Montage collecteur commun .....                                                  | 216        |
| <b>3.6. Sources de bruit dans un transistor .....</b>                                   | <b>217</b> |
| 3.6.1. Bruit de grenaille d'une diode .....                                             | 217        |
| 3.6.2. Bruit de grenaille du bipolaire .....                                            | 218        |
| EXERCICES DU CHAPITRE 3 .....                                                           | 223        |
| <b>4. CONTACT METAL-SEMICONDUCTEUR DIODE SCHOTTKY .....</b>                             | <b>227</b> |
| <b>4.1. Diagramme des bandes d'énergie .....</b>                                        | <b>228</b> |
| 4.1.1. Considérations générales sur les niveaux énergétiques .....                      | 228        |
| 4.1.2. Premier cas : les travaux de sortie sont égaux, $\phi_m = \phi_s$ .....          | 229        |
| 4.1.3. Deuxième cas : travail de sortie du métal supérieur, $\phi_m \geq \phi_s$ .....  | 230        |
| 4.1.4. Troisième cas : travail de sortie du métal inférieur, $\phi_m \leq \phi_s$ ..... | 234        |
| <b>4.2. Zone de charge d'espace .....</b>                                               | <b>240</b> |
| 4.2.1. Champ et potentiel électrique .....                                              | 240        |
| 4.2.2. Capacité .....                                                                   | 242        |
| <b>4.3. Caractéristique courant-tension .....</b>                                       | <b>244</b> |
| 4.3.1. Courant d'émission thermoélectronique .....                                      | 245        |
| 4.3.2. Courant de diffusion .....                                                       | 247        |
| 4.3.3. Combinaison des deux courants .....                                              | 251        |
| EXERCICES DU CHAPITRE 4 .....                                                           | 255        |
| <b>5. STRUCTURE METAL-ISOLANT SEMICONDUCTEUR .....</b>                                  | <b>257</b> |
| <b>5.1. Diagramme énergétique .....</b>                                                 | <b>258</b> |
| 5.1.1. Structure métal-vide-semiconducteur .....                                        | 258        |
| 5.1.2. Structure Métal-Isolant-Semiconducteur – MIS .....                               | 263        |
| <b>5.2. Potentiels de contact .....</b>                                                 | <b>267</b> |
| <b>5.3. Le modèle électrique de base .....</b>                                          | <b>269</b> |
| 5.3.1. Description phénoménologique .....                                               | 269        |
| 5.3.2. Modèle électrique .....                                                          | 275        |
| <b>5.4. Le régime de forte inversion .....</b>                                          | <b>281</b> |

|                                                                             |     |
|-----------------------------------------------------------------------------|-----|
| <b>5.5. Le régime de faible inversion</b> .....                             | 286 |
| EXERCICES DU CHAPITRE 5 .....                                               | 290 |
| <b>6. HETEROJONCTIONS ET TRANSISTOR</b>                                     |     |
| <i>A HETEROJONCTION</i> .....                                               | 293 |
| <b>6.1. Diagramme de bandes d'énergie</b> .....                             | 294 |
| 6.1.1. Diagramme énergétique loin de la jonction .....                      | 295 |
| 6.1.2. Etats d'interface .....                                              | 298 |
| 6.1.3. Diagramme énergétique au voisinage de la jonction .....              | 298 |
| <b>6.2. Hétérojonction à l'équilibre thermodynamique</b> .....              | 304 |
| <b>6.3. Hétérojonction polarisée</b> .....                                  | 308 |
| 6.3.1. Modèle d'émission thermoélectronique .....                           | 309 |
| 6.3.2. Modèle de diffusion .....                                            | 323 |
| 6.3.3. Courant tunnel -courant de recombinaison .....                       | 329 |
| <b>6.4. Transistor à hétérojonction – HBT</b> .....                         | 332 |
| 6.4.1. Principe de fonctionnement .....                                     | 332 |
| 6.4.2. Courants d'émetteur et de collecteur .....                           | 339 |
| <b>7. TRANSISTORS A EFFET DE CHAMP JFET ET MESFET</b> .....                 | 343 |
| <b>7.1. Transistor à effet de champ à jonction – JFET</b> .....             | 344 |
| 7.1.1. Structure et principe de fonctionnement .....                        | 344 |
| 7.1.2. Equations fondamentales du JFET .....                                | 347 |
| 7.1.3. Réseau de caractéristiques .....                                     | 353 |
| <b>7.2. Transistor à effet de champ à barrière de Schottky MESFET</b> ..... | 358 |
| 7.2.1. Structure et spécificité .....                                       | 358 |
| 7.2.2. Courant de drain .....                                               | 360 |
| 7.2.3. Tension de saturation - Courant de saturation .....                  | 365 |
| 7.2.4. Transconductance .....                                               | 367 |
| 7.2.5. Fréquence de coupure du transistor .....                             | 369 |
| <b>7.3. Transistor MESFET-GaAs</b> .....                                    | 371 |
| 7.3.1. Régime linéaire .....                                                | 373 |
| 7.3.2. Régime sous-linéaire .....                                           | 377 |
| 7.3.3. Régime de saturation .....                                           | 379 |
| EXERCICES DU CHAPITRE 7 .....                                               | 383 |
| <b>8. LE TRANSISTOR MOSFET ET SON EVOLUTION</b> .....                       | 385 |
| <b>8.1. Principe de base et historique</b> .....                            | 386 |
| <b>8.2. Comment la structure MOS se modifie</b> .....                       | 388 |
| <b>8.3. Le modèle canal long</b> .....                                      | 394 |
| 8.3.1. Le régime de forte inversion .....                                   | 394 |
| 8.3.2. Le régime de faible inversion .....                                  | 400 |
| 8.3.3. La mobilité effective et ses effets .....                            | 403 |
| 8.3.4. Le MOS canal p .....                                                 | 404 |

|                                                                                |     |
|--------------------------------------------------------------------------------|-----|
| <b>8.4. Le modèle canal court</b> .....                                        | 405 |
| 8.4.1. Effet de diminution de la longueur de canal .....                       | 406 |
| 8.4.2. Effet de saturation de la vitesse .....                                 | 407 |
| 8.4.3. Effet de diminution du seuil effectif .....                             | 416 |
| 8.4.4. Traitement analytique du canal court .....                              | 417 |
| <b>8.5. Le fonctionnement dynamique du MOS</b> .....                           | 425 |
| 8.5.1. Régime quasi-statique .....                                             | 425 |
| 8.5.2. Régime dynamique .....                                                  | 431 |
| <b>8.6. Les modèles du transistor MOSFET</b> .....                             | 433 |
| 8.6.1. Rappels du modèle statique .....                                        | 433 |
| 8.6.2. Modèles petits signaux : généralités .....                              | 435 |
| 8.6.3. Le MOS interne en basse fréquence .....                                 | 435 |
| 8.6.4. Le MOS interne à fréquence moyenne .....                                | 439 |
| 8.6.5. Le modèle du MOS complet aux fréquences moyennes .....                  | 447 |
| 8.6.6. Un résumé du modèle du MOS .....                                        | 451 |
| <b>8.7. Le bruit du transistor MOS</b> .....                                   | 455 |
| 8.7.1. Le bruit thermique du canal en forte inversion .....                    | 455 |
| 8.7.2. Le bruit thermique du canal en faible inversion .....                   | 459 |
| 8.7.3. Les autres sources de bruit .....                                       | 460 |
| <b>8.8. Applications du MOSFET</b> .....                                       | 462 |
| 8.8.1. Amplification .....                                                     | 462 |
| 8.8.2. Porte logique : cas de l'inverseur .....                                | 464 |
| EXERCICES DU CHAPITRE 8 .....                                                  | 477 |
| <b>9. COMPOSANTS OPTOELECTRONIQUES</b> .....                                   | 479 |
| <b>9.1. Interaction rayonnement – semiconducteur</b> .....                     | 480 |
| 9.1.1. Photons et électrons .....                                              | 480 |
| 9.1.2. Interaction électron-photon - Transitions radiatives .....              | 484 |
| 9.1.3. Absorption - Emission spontanée - Emission stimulée .....               | 486 |
| 9.1.4. Recombinaison de porteurs en excès - Durée de vie .....                 | 492 |
| 9.1.5. Création de porteurs en excès .....                                     | 494 |
| 9.1.6. Semiconducteurs pour l'optoélectronique .....                           | 498 |
| <b>9.2. Photodétecteurs</b> .....                                              | 504 |
| 9.2.1. Distribution des photoporteurs dans un semiconducteur photoexcité ..... | 504 |
| 9.2.2. Cellule photoconductrice .....                                          | 512 |
| 9.2.3. Cellule photovoltaïque – Photodiode .....                               | 516 |
| 9.2.4. Cellule solaire – photopile .....                                       | 523 |
| <b>9.3. Emetteurs de rayonnement à semiconducteur</b> .....                    | 531 |
| 9.3.1. Diode électroluminescente – LED .....                                   | 531 |
| 9.3.2. Diode laser – LD .....                                                  | 542 |
| <b>9.4. Applications des composants optroniques</b> .....                      | 566 |
| 9.4.1. Disques optiques - CD-DVD .....                                         | 566 |
| 9.4.2. Diagramme de chromaticité .....                                         | 569 |
| EXERCICES DU CHAPITRE 9 .....                                                  | 574 |

|                                                                                           |            |
|-------------------------------------------------------------------------------------------|------------|
| <b>10. EFFETS QUANTIQUES DANS LES COMPOSANTS, PUIITS QUANTIQUES ET SUPERRESEAUX .....</b> | <b>577</b> |
| <b>10.1. Effets quantiques dans les hétérojonctions et les structures MIS .....</b>       | <b>578</b> |
| 10.1.1. Structure de sous-bandes d'énergie .....                                          | 581        |
| 10.1.2. Energie potentielle des électrons .....                                           | 588        |
| 10.1.3. Méthodes de calcul dans l'approximation de Hartree .....                          | 597        |
| <b>10.2. Puits quantiques .....</b>                                                       | <b>613</b> |
| 10.2.1. Spectre d'énergie .....                                                           | 616        |
| 10.2.2. Multipuits quantiques .....                                                       | 624        |
| 10.2.3. Puits quantiques couplés .....                                                    | 625        |
| <b>10.3. Superréseaux .....</b>                                                           | <b>627</b> |
| 10.3.1. Structure de sous-bandes d'énergie .....                                          | 628        |
| 10.3.2. Modèle de Kronig-Penney .....                                                     | 630        |
| <b>10.4. Transistor à effet de champ à gaz d'électrons bidimensionnel-TEGFET .....</b>    | <b>639</b> |
| 10.4.1. Structure .....                                                                   | 639        |
| 10.4.2. Commande de grille .....                                                          | 640        |
| 10.4.3. Polarisation de drain .....                                                       | 648        |
| 10.4.4. Effet MESFET parasite .....                                                       | 650        |
| <b>11. LA FABRICATION COLLECTIVE DES COMPOSANTS ET DES CIRCUITS INTEGRES .....</b>        | <b>655</b> |
| <b>11.1. La lithographie .....</b>                                                        | <b>656</b> |
| <b>11.2. Les procédés de retrait de matériaux .....</b>                                   | <b>660</b> |
| 11.2.1. La gravure humide .....                                                           | 660        |
| 11.2.2. La gravure sèche .....                                                            | 662        |
| <b>11.3. Les procédés d'apport de matériaux .....</b>                                     | <b>663</b> |
| 11.3.1. Evaporation .....                                                                 | 664        |
| 11.3.2. Epitaxie par jets moléculaires (MBE) .....                                        | 665        |
| 11.3.3. Dépôt par « sputtering » .....                                                    | 665        |
| 11.3.4. Dépôt par laser pulsé (PLD) .....                                                 | 666        |
| 11.3.5. Le dépôt en phase vapeur (CVD) .....                                              | 667        |
| 11.3.6. Dépôt de type MOCVD .....                                                         | 668        |
| 11.3.7. Dépôt de type CSD (Chemical Solution Deposition) .....                            | 668        |
| 11.3.8. Croissance thermique .....                                                        | 668        |
| 11.3.9. La croissance électrolytique .....                                                | 670        |
| 11.3.10. Implantation ionique .....                                                       | 670        |
| 11.3.11. La diffusion thermique .....                                                     | 672        |
| <b>11.4. Le flot simplifié pour la technologie CMOS .....</b>                             | <b>673</b> |
| <b>11.5. Les procédés alternatifs .....</b>                                               | <b>676</b> |
| 11.5.1. La nano-impression .....                                                          | 677        |
| 11.5.2. Techniques d'auto-assemblage .....                                                | 678        |

|                                                                                |     |
|--------------------------------------------------------------------------------|-----|
| <b>12. COMPOSANTS QUANTIQUES</b> .....                                         | 679 |
| <b>12.1. Transport parallèle dans les structures quantiques</b> .....          | 680 |
| 12.1.1. Spécificités .....                                                     | 680 |
| 12.1.2. Mobilité .....                                                         | 683 |
| 12.1.3. Effet Gunn bidimensionnel .....                                        | 686 |
| 12.1.4. Transfert dans l'espace réel – RST .....                               | 687 |
| 12.1.5. Etalon de résistance .....                                             | 696 |
| <b>12.2. Transport perpendiculaire dans les structures quantiques</b> .....    | 700 |
| 12.2.1. Oscillateur de Bloch .....                                             | 700 |
| 12.2.2. Effet Wannier-Stark .....                                              | 704 |
| 12.2.3. Transport dans un superréseau-RDN .....                                | 705 |
| 12.2.4. Effet tunnel résonnant dans un puits quantique à double barrière ..... | 709 |
| 12.2.5. Effet tunnel résonnant dans un superréseau .....                       | 717 |
| <b>12.3. Lasers à puits quantiques</b> .....                                   | 718 |
| 12.3.1. Effets géométriques - Facteur de confinement .....                     | 718 |
| 12.3.2. Effets quantiques .....                                                | 723 |
| 12.3.3. Laser à cavité verticale-VCSEL .....                                   | 725 |
| 12.3.4. Microcavité photonique - Laser sans seuil .....                        | 730 |
| 12.3.5. Laser à cascade quantique .....                                        | 731 |
| 12.3.6. Laser à boîtes quantiques .....                                        | 734 |
| <b>12.4. Blocage de Coulomb et systèmes à peu d'électrons</b> .....            | 735 |
| <b>12.5. Nanotubes et nanofils</b> .....                                       | 744 |
| 12.5.1. La structure des nanotubes .....                                       | 744 |
| 12.5.2. Une nouvelle théorie de la conduction .....                            | 746 |
| 12.5.3. Propriétés et fabrication des nanotubes .....                          | 749 |
| 12.5.4. Applications des nanotubes .....                                       | 750 |
| 12.5.5. Les nanofils .....                                                     | 751 |
| <b>13. SEMICONDUCTEURS A GRAND GAP</b> .....                                   | 755 |
| <b>13.1. Solutions technologiques</b> .....                                    | 756 |
| 13.1.1. Silicium sur isolant – SOI .....                                       | 756 |
| 13.1.2. Arséniures sur diamant .....                                           | 758 |
| <b>13.2. Semiconducteurs à grand gap</b> .....                                 | 759 |
| 13.2.1. Diamant .....                                                          | 762 |
| 13.2.2. Carbure de silicium – SiC .....                                        | 765 |
| 13.2.3. Nitrures III-N – BN, AlN, GaN, InN .....                               | 771 |
| <b>13.3. Composants optoélectroniques de courte longueur d'onde</b> .....      | 779 |
| 13.3.1. Détecteurs de rayonnement ultraviolet .....                            | 780 |
| 13.3.2. Emetteurs bleus .....                                                  | 784 |
| 13.3.3. Emetteurs ultraviolets .....                                           | 789 |
| 13.3.4. Emetteurs blancs .....                                                 | 790 |

|                                                                                                     |     |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| <i>ANNEXES</i> .....                                                                                | 793 |
| <b>A.1. Coefficient de transmission d'une barrière de potentiel —<br/>        Méthode BKW</b> ..... | 793 |
| <b>A.2. Linéarisation de la fonction de distribution de Fermi</b> .....                             | 795 |
| <b>A.3. Effet Hall</b> .....                                                                        | 799 |
| A.3.1. Modèle simple .....                                                                          | 799 |
| A.3.2. Modèle plus élaboré .....                                                                    | 802 |
| A.3.3. Magnétorésistance .....                                                                      | 806 |
| A.3.4. Effet Hall quantique .....                                                                   | 808 |
| <b>A.4. Ancrage du niveau de Fermi par les états de surface</b> .....                               | 812 |
| <b>A.5. Calcul du courant dans une structure MOS</b> .....                                          | 816 |
| <i>CONSTANTE PHYSIQUES</i> .....                                                                    | 819 |
| <i>BIBLIOGRAPHIE</i> .....                                                                          | 821 |
| <i>INDEX</i> .....                                                                                  | 823 |

# *Avant-propos*

Cet ouvrage est principalement destiné aux étudiants de second et troisième cycles universitaires ainsi qu'aux élèves-ingénieurs, dans le domaine de la physique des semiconducteurs et des composants électroniques. C'est aussi un ouvrage de base pour les jeunes chercheurs.

L'étude du fonctionnement des différents types de composants électroniques passe par une maîtrise préalable des phénomènes physiques régissant les propriétés des électrons dans les semiconducteurs. En outre, les composants modernes faisant appel à des structures complexes de couches minces de matériaux différents, nous devons définir les grandeurs physiques qui, dans ces hétérostructures, permettent de caractériser le comportement des électrons aux interfaces. Ces études font l'objet du premier chapitre.

La jonction pn, qui résulte de la juxtaposition dans un même semiconducteur de deux régions de types différents, constitue une structure de base dont l'étude est développée dans le chapitre 2. Les transistors bipolaires qui mettent à profit les propriétés associées au couplage de deux ou plusieurs jonctions pn, sont étudiés dans le chapitre 3.

Les chapitres 4, 5 et 6 présentent les propriétés des hétérostructures de base que sont respectivement, le contact métal-semiconducteur, la structure métal-oxyde-semiconducteur et l'hétérojonction entre deux semiconducteurs différents. Les propriétés de ces hétérostructures sont mises à profit dans la réalisation des différents types de composants en particulier les transistors à effet de champ décrits dans le chapitre 7.

Le chapitre 8 est entièrement consacré au transistor MOS qui est le composant de base de la microélectronique actuelle.

Le chapitre 9 traite de problèmes importants dans le domaine des télécommunications, en particulier des composants optoélectroniques. Les différents phénomènes qui régissent les interactions du rayonnement avec le

semiconducteur sont d'abord passés en revue. La deuxième partie du chapitre traite des photodétecteurs que sont les cellules photoconductrices et les photodiodes, ainsi que des convertisseurs d'énergie solaire que sont les photopiles. La troisième partie est consacrée à l'étude des photoémetteurs que sont les diodes électroluminescentes et les lasers à semiconducteur..

Le chapitre 10 présente les effets spécifiques de la nature bidimensionnelle du gaz d'électrons localisé aux interfaces, dans différents types d'hétérostructure. Ce chapitre constitue une introduction à l'étude de nouveaux phénomènes, qui permettent d'étendre les performances des composants. Ces phénomènes sont liés à la bidimensionalité associée aux puits quantiques dans lesquels évoluent les électrons.

Le chapitre 11 décrit de manière simplifiée les procédés de fabrication des composants à base de semiconducteurs.

Enfin, lorsque les dimensions de la zone active d'un composant atteignent l'échelle nanométrique, la réduction de dimensions devient une réduction de dimensionalité et la représentation corpusculaire de l'électron doit céder le pas à la représentation ondulatoire. Le confinement quantique résultant de la réduction de dimensionalité du mouvement de l'électron redistribue la structure de bandes et les densités d'états. En outre, certains effets spécifiques de la nature ondulatoire des électrons, peuvent être exploités et les fonctions d'onde électroniques produisent alors les mêmes sortes de phénomènes, interférences ou diffraction, que les fonctions d'ondes optiques. Comme pour les photons, le paramètre qui conditionne l'existence de ces effets *mésoscopiques* est la *longueur de cohérence de phase* qui correspond sensiblement au libre parcours moyen de l'électron-particule. Ces composants, que nous qualifierons de *quantiques*, et dont certains restent encore du domaine prospectif, font l'objet du chapitre 12.

Notons pour terminer que les composants électroniques traditionnels, à base de silicium, fonctionnent difficilement à des températures supérieures à 250 °C. Or de nombreuses utilisations nécessitent un fonctionnement à des températures bien supérieures. Citons par exemple les microprocesseurs embarqués, sur des véhicules terrestres, aériens ou spatiaux, ou dans l'industrie pétrolière. Notons aussi que les hautes températures peuvent certes être le fait d'un environnement hostile mais peuvent aussi résulter d'un échauffement interne du composant, c'est en particulier le cas dans un composant de puissance. Différentes voies, notamment technologiques, sont explorées pour prolonger le fonctionnement des composants traditionnels vers les hautes températures ou les fortes puissances, mais à mesure que les besoins évoluent vers des conditions de plus en plus extrêmes, les solutions technologiques butent de plus en plus sur la barrière infranchissable des propriétés intrinsèques des matériaux. Une solution alternative aux matériaux traditionnels devient ainsi progressivement nécessaire. Cette alternative n'existe que dans l'utilisation de matériaux de remplacement potentiellement plus performants, notamment dans les domaines des hautes températures et des fortes puissances.

Parmi ces matériaux les semiconducteurs à grand gap constituent évidemment des éléments de choix. Les spécificités de ces matériaux et les performances potentielles des composants qui en découlent sont développées dans le chapitre 13.

Des exercices et des questions sont ajoutés à la fin de la plupart des chapitres. Ils sont soit de simples applications numériques soit des questions sur les points les plus importants ou les plus délicats. Parfois, ils permettent de traiter des applications plus spécifiques (diode avalanche, diode impatt, thyristor, CCD...).



# ***1. Notions fondamentales sur la physique des semiconducteurs***

Les composants électroniques mettent à profit les propriétés des électrons dans les semiconducteurs. Il est par conséquent nécessaire, avant d'aborder l'étude des composants proprement dits, de préciser ces propriétés et de définir les grandeurs physiques dont les évolutions conditionnent les caractéristiques électriques ou optiques des composants. Les paramètres fondamentaux sont évidemment l'état de la population électronique à l'équilibre thermodynamique et l'évolution de cette population lorsque le semiconducteur est soumis à une perturbation extérieure telle qu'une tension électrique ou un rayonnement électromagnétique. En outre les composants modernes font de plus en plus appel à la juxtaposition de matériaux différents, semiconducteurs ou non. Il est donc nécessaire de préciser et de traduire par des grandeurs mesurables, les propriétés des interfaces entre les différents matériaux constituant ces hétérostructures.

L'objet de ce premier chapitre est une présentation aussi simple que possible des concepts de base permettant de comprendre et de traduire par des grandeurs mesurables, les propriétés des électrons dans les semiconducteurs. Il est organisé de la manière suivante :

- 1.1 . Structure cristalline
- 1.2. Etats électroniques et structure de bandes
- 1.3. Fonctions de distribution et statistiques
- 1.4. Le semiconducteur à l'équilibre thermodynamique
- 1.5. Le semiconducteur hors équilibre
- 1.6. Les interfaces entre deux matériaux différents
- 1.7. Les sources de bruit dans les semiconducteurs

## 1.1. Structure cristalline

Il existe deux types d'état solide, l'état dans lequel l'arrangement des atomes est aléatoire et celui dans lequel les atomes sont arrangés régulièrement aux noeuds d'un réseau.

Le premier état est dit *amorphe*, les matériaux qui se solidifient dans un état amorphe sont généralement appelés des *verres*. Cet état ne diffère de l'état liquide que par le taux de viscosité. Tout liquide dont la viscosité de cisaillement est supérieure à  $10^{13}$  poises est appelé verre.

Le deuxième état, qui nous intéresse plus particulièrement ici, est l'état *cristallisé*, caractérisé par le fait que les atomes sont rangés aux noeuds d'un réseau périodique. Le résultat est un ensemble ordonné de noyaux et d'électrons liés entre eux par des forces essentiellement coulombiennes. Ces forces sont en principe connues mais leurs interactions sont tellement complexes que l'on ne peut pas les calculer en détail. En fait, on associe les électrons des couches internes des atomes avec leur noyau, ce qui représente un ion positif et on traite les électrons périphériques comme des particules quasi-libres dans le champ des ions. On distingue, à partir de ce type de représentation, essentiellement quatre familles de solides cristallisés : les cristaux ioniques, les cristaux covalents, les métaux et les cristaux moléculaires.

Les *cristaux ioniques* résultent de l'association d'un élément fortement électropositif et d'un élément fortement électronégatif. L'élément électropositif a généralement un seul électron périphérique (métaux alcalins : Li, Na, K, Rb, Cs), qu'il cède facilement pour devenir un ion positif avec une configuration électronique stable de couches saturées. L'élément électronégatif a généralement sept électrons périphériques (halogènes : F, Cl, Br, I), il accepte facilement un huitième électron pour devenir un ion négatif avec une configuration électronique stable. Les deux ions ainsi créés sont liés par attraction coulombienne, d'où le nom de cristaux ioniques que l'on donne aux cristaux tels que LiF, NaCl ou KBr. L'électron libéré par le métal alcalin est fortement fixé sur l'halogène de sorte qu'aucun électron n'est libéré dans le réseau du matériau, ces cristaux sont des isolants. En outre, l'énergie de liaison entre les atomes est très importante de sorte que ces cristaux sont généralement très durs.

Les *cristaux covalents* sont construits avec des éléments de la colonne IV du tableau périodique (C, Si, Ge, Sn). Ces éléments ont quatre électrons périphériques qu'ils mettent en commun avec quatre voisins pour établir des liaisons covalentes. Les électrons de valence sont liés mais leur énergie de liaison est beaucoup plus faible que dans les cristaux ioniques. Cette énergie de liaison est importante dans le carbone diamant, ce qui en fait un isolant, elle est nulle dans l'étain, ce qui en fait un conducteur. Dans le silicium et le germanium cette énergie a une valeur intermédiaire qui fait de ces matériaux des semiconducteurs.

Les *métaux* sont construits avec des éléments électropositifs, c'est-à-dire ayant un seul électron périphérique. Cet électron périphérique est libéré dans la

réalisation du cristal, ces matériaux sont très conducteurs. Les liaisons entre atomes sont plus faibles que dans les cristaux ioniques ou covalents, ces matériaux sont moins durs et fondent à basse température. On distingue les métaux alcalins Li, Na, K, Cs et les métaux nobles Cu, Ag, Au.

Les *cristaux moléculaires*, comme leur nom l'indique, sont bâtis sur une unité de base qui n'est plus l'atome mais la molécule. Les forces de liaison sont grandes à l'intérieur de la molécule mais du type Van der Waals entre molécules et par conséquent faibles. Ces matériaux sont peu résistants et fondent à basse température.

### 1.1.1. Géométrie du réseau cristallin

Un cristal est construit à partir d'un groupe de  $n$  particules qui constituent la *cellule de base*. Ce groupe est répété périodiquement, en un réseau défini par trois vecteurs de translation fondamentaux,  $\mathbf{a}$ ,  $\mathbf{b}$ ,  $\mathbf{c}$ , appelés *vecteurs primitifs*.

La position de chaque cellule du cristal est définie par un vecteur du réseau

$$\mathbf{t} = n_1\mathbf{a} + n_2\mathbf{b} + n_3\mathbf{c} \quad (1-1)$$

où  $n_1$ ,  $n_2$  et  $n_3$  sont des nombres entiers. L'ensemble des points définis par les vecteurs  $\mathbf{t}$  pour toutes les valeurs de  $n_1$ ,  $n_2$ ,  $n_3$  constitue le réseau. Le parallélépipède construit sur les trois vecteurs primitifs constitue la maille primitive ou *maille élémentaire*. On remplit tout l'espace en appliquant à la maille élémentaire les opérations de translation définies par les vecteurs  $\mathbf{t}$ . Le volume de la maille élémentaire est défini par le produit mixte. Le symbole  $\times$  désigne le produit vectoriel et le symbole  $\cdot$  désigne le produit scalaire.

$$v = |\mathbf{a} \times \mathbf{b} \cdot \mathbf{c}| \quad (1-2)$$

Il existe une maille élémentaire par noeud du réseau, ce qui s'exprime en disant que la maille élémentaire contient un seul noeud. En fait, la maille élémentaire contient huit noeuds mis en commun avec huit mailles adjacentes.

### 1.1.2. Opérations de symétrie

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

En ne considérant que les opérations ponctuelles, rotations et inversions ou combinaisons des deux, on définit le *groupe ponctuel* du cristal. En considérant en outre les opérations de translation, on définit le *groupe spatial* du cristal.

Il existe 32 groupes ponctuels qui constituent les 32 classes de cristaux et 230 groupes spatiaux qui constituent 230 types de cristaux.

### 1.1.3. Systèmes cristallins

Tous les cristaux qui ont une maille primitive de même symétrie appartiennent au même *système cristallin*. La maille élémentaire est définie par les trois vecteurs primitifs **a**, **b**, **c**, c'est-à-dire par les longueurs  $a, b, c$  de ces vecteurs et les angles  $\alpha, \beta, \gamma$  qu'ils font entre eux (Fig. 1-1). Suivant les valeurs relatives de ces six grandeurs, on définit sept systèmes cristallins.

Système cubique

$$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ \quad a = b = c$$

Système tétragonal

$$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ \quad a = b \neq c$$

Système orthorhombique

$$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ \quad a \neq b \neq c$$

Système trigonal

$$\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ \quad a = b = c$$

Système hexagonal

$$\alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ \quad a = b \neq c$$

Système monoclinique

$$\alpha = \beta = 90^\circ \neq \gamma \quad a \neq b \neq c$$

Système triclinique

$$\alpha \neq \beta \neq \gamma \quad a \neq b \neq c$$

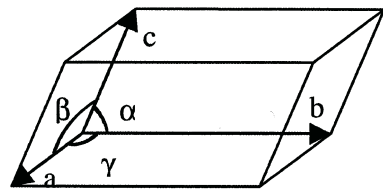


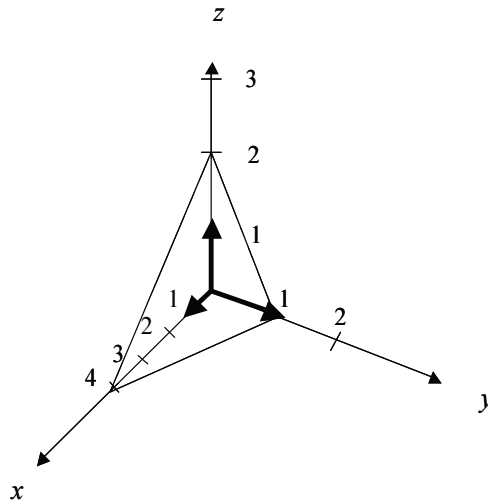
Figure 1-1 : La maille élémentaire

Toutes les propriétés physiques d'un cristal ont la symétrie du système cristallin auquel il appartient. Ainsi, par exemple, un cristal cubique est isotrope électriquement et optiquement.

En résumé, il existe donc 7 systèmes cristallins, 32 classes de cristaux ou groupes ponctuels et 230 types de cristaux ou groupes spatiaux. Le silicium par exemple appartient au système cubique, au groupe ponctuel  $0_h$  et au groupe spatial  $0_h^7$ .

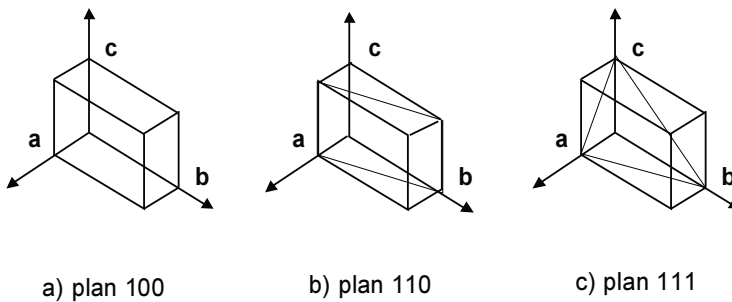
### 1.1.4. Plans réticulaires - Indices de Miller

Pour définir un plan réticulaire du cristal, on utilise 3 indices déterminés de la manière suivante : soient  $x, y, z$  les coordonnées des intersections du plan à définir avec les axes sous-tendus par les vecteurs primitifs **a**, **b**, **c** (Fig. 1-2), soient  $1/x$ ,  $1/y$  et  $1/z$  leurs inverses, soient enfin  $h, k, l$  les trois entiers les plus petits possibles proportionnels à  $1/x$ ,  $1/y$  et  $1/z$ .



**Figure 1-2 : Les indices de Miller**

La figure (1-3) représente les plans (100), (110) et (111). L'ensemble des plans  $(100)$ ,  $(010)$ ,  $(001)$ , c'est-à-dire l'ensemble des faces du parallélépipède, s'écrit  $\{100\}$ . La direction perpendiculaire à un plan  $(hkl)$  s'écrit  $[hkl]$ .



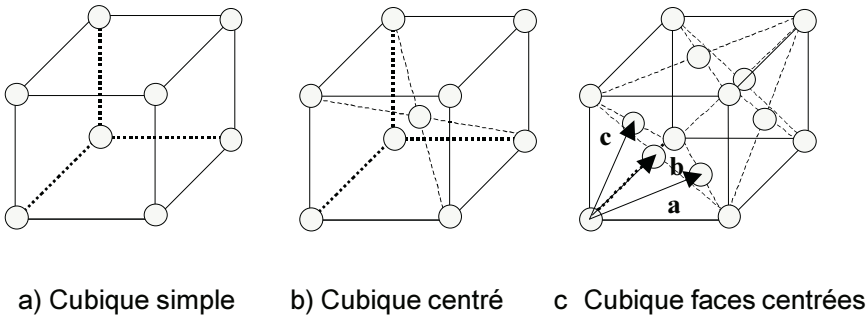
**Figure 1.3 : Indices des principaux plans réticulaires**

On définit le plan réticulaire par les indices  $(h, k, l)$  appelés *indices de Miller*. Sur la figure (1-2) par exemple, les valeurs de  $x, y, z$  sont respectivement 4, 1, 2, donc celles de  $1/x, 1/y, 1/z$  sont  $1/4, 1, 1/2$  et par suite celles de  $h, k, l$  sont 1, 4, 2. Le plan représenté sur la figure est le plan (1, 4, 2).

### 1.1.5. Le système cubique

Le système cubique est le système dans lequel cristallisent la grande majorité des semiconducteurs et en particulier le silicium, le germanium, la plupart des composés III-V et certains composés II-VI. Il comprend trois réseaux différents

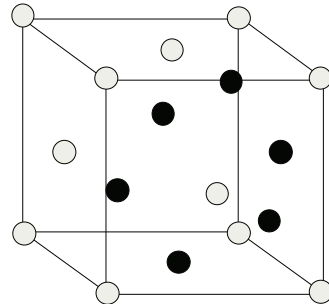
représentés sur la figure (1-4). Le réseau *cubique simple* (cs) est constitué par un noeud à chaque sommet du cube, ce réseau n'existe pas dans la nature. Le réseau *cubique centré* (cc) est constitué par un noeud à chaque sommet du cube et un noeud au centre du cube, c'est le réseau des métaux alcalins, avec un seul atome par cellule élémentaire. Le réseau *cubique faces centrées* (cfc) est constitué par un noeud à chaque sommet du cube et un noeud au centre de chaque face, c'est le réseau des métaux nobles et des gaz rares, avec un seul atome par cellule élémentaire. En ce qui concerne la maille élémentaire, nous avons vu qu'elle ne devait contenir qu'une seule cellule, c'est-à-dire qu'un seul noeud du réseau. Il en résulte que cette maille élémentaire n'est bâtie sur les arêtes du cube que pour le réseau cubique simple. Dans le réseau cubique faces centrées par exemple, la maille élémentaire est bâtie sur les vecteurs **a**, **b**, **c** représentés sur la figure(1-4).



**Figure 1-4 : Le système cubique**

Le réseau du silicium est celui du diamant, il est constitué de deux réseaux cubiques faces centrées, imbriqués, décalés l'un de l'autre du quart de la diagonale principale (Fig. 1-5). Bien que le silicium soit un matériau monoatomique, la cellule élémentaire contient deux atomes de silicium, les atomes en position (0,0,0) et (1/4,1/4,1/4). Chaque atome a une coordination tétraédrique et établit des liaisons covalentes avec chacun de ses quatre voisins.

Le réseau de la blende ZnS est une variante du précédent, il est constitué de deux réseaux cubiques faces centrées, l'un de Zn l'autre de S, décalés du quart de la diagonale principale. C'est le réseau dans lequel cristallisent la plupart des composés III-V et certains composés II-VI. Chaque atome III a une coordination tétraédrique avec quatre atomes V et vice versa. Les atomes étant différents, les liaisons sont partiellement covalentes et partiellement ioniques. La cellule élémentaire contient un atome III et un atome V.



**Figure 1-5 : Le réseau du silicium**

### 1.1.6. Réseau réciproque - Zones de Brillouin

Le cristal étant périodique tous les paramètres internes du cristal, comme la densité d'électrons par exemple, ont la périodicité du réseau

$$\rho(\mathbf{r}+\mathbf{t})=\rho(\mathbf{r}) \quad (1-3)$$

Considérons pour simplifier le problème, un réseau à une dimension. La densité d'électrons s'écrit

$$\rho(x+t)=\rho(x)$$

avec  $t=na$ , où  $a$  est la périodicité.

La fonction  $\rho(x)$  étant périodique, on peut la décomposer en série de Fourier

$$\rho(x)=\rho_o+\sum_{p>0}\left[ C_p \cos(p \frac{2\pi}{a} x)+S_p \sin(p \frac{2\pi}{a} x) \right] \quad (1-4)$$

Le coefficient  $2\pi/a$  dans l'argument des fonctions trigonométriques réalise la condition  $\rho(x+na)=\rho(x)$ . En effet :

$$\begin{aligned} \rho(x+na) &= \rho_o + \sum_{p>0} \left[ C_p \cos(p \frac{2\pi}{a} (x+na)) + S_p \sin(p \frac{2\pi}{a} (x+na)) \right] \\ &= \rho_o + \sum_{p>0} \left[ C_p \cos(p \frac{2\pi}{a} x) + S_p \sin(p \frac{2\pi}{a} x) \right] = \rho(x) \end{aligned}$$

Le point d'abscisse  $p2\pi/a$  est un point de l'espace de Fourier du cristal, que l'on appelle aussi *espace réciproque*,  $p$  étant un nombre entier cet espace est périodique de période  $2\pi/a$ . Ainsi, au réseau de périodicité  $a$  que l'on appellera désormais réseau direct ou *réseau de Bravais*, correspond un réseau de périodicité  $A=2\pi/a$  que l'on appelle *réseau réciproque*. La zone comprise entre  $-a/2$  et  $+a/2$  dans le réseau direct constitue la maille élémentaire du réseau direct, la zone comprise entre  $-\pi/a$  et  $+\pi/a$  dans le réseau réciproque constitue la maille élémentaire du réseau réciproque, on l'appelle 1<sup>ère</sup> *zone de Brillouin*. Au même titre que le réseau direct est parfaitement défini par la maille élémentaire et la périodicité, le réseau réciproque est parfaitement défini par la 1<sup>ère</sup> zone de Brillouin et la périodicité.

Les grandeurs physiques d'un cristal sont périodiques dans l'espace direct de sorte qu'il suffit de les représenter dans la maille élémentaire pour les connaître dans tout le cristal. Il en est de même pour leurs images dans l'espace réciproque, il suffira de les représenter dans la 1<sup>ère</sup> zone de Brillouin. Toutes les propriétés des cristaux seront donc étudiées dans cette zone puis étendues à l'ensemble du cristal.

L'extension à trois dimensions de l'analyse de Fourier précédente, ne présente aucune difficulté.

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_k \rho_k e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \quad (1-5)$$

De même qu'à un réseau direct linéaire de périodicité  $a$  correspond un réseau réciproque linéaire de périodicité  $A$  tel que  $A \cdot a = 2\pi$ , à un réseau direct à trois dimensions de vecteurs de base  $\mathbf{a}$ ,  $\mathbf{b}$ ,  $\mathbf{c}$  correspond un réseau réciproque à trois dimensions de vecteurs de base  $\mathbf{A}$ ,  $\mathbf{B}$ ,  $\mathbf{C}$  tels que

$$\mathbf{A} \cdot \mathbf{a} = 2\pi \quad \mathbf{B} \cdot \mathbf{b} = 2\pi \quad \mathbf{C} \cdot \mathbf{c} = 2\pi$$

Les vecteurs du réseau réciproque sont définis par les relations précédentes et de plus par les conditions  $\mathbf{A} \cdot \mathbf{b} = \mathbf{A} \cdot \mathbf{c} = 0$ ,  $\mathbf{B} \cdot \mathbf{a} = \mathbf{B} \cdot \mathbf{c} = 0$ ,  $\mathbf{C} \cdot \mathbf{a} = \mathbf{C} \cdot \mathbf{b} = 0$ , soit

$$\mathbf{A} = 2\pi \frac{\mathbf{b} \times \mathbf{c}}{\mathbf{a} \cdot \mathbf{b} \times \mathbf{c}} \quad \mathbf{B} = 2\pi \frac{\mathbf{c} \times \mathbf{a}}{\mathbf{a} \cdot \mathbf{b} \times \mathbf{c}} \quad \mathbf{C} = 2\pi \frac{\mathbf{a} \times \mathbf{b}}{\mathbf{a} \cdot \mathbf{b} \times \mathbf{c}} \quad (1-6)$$

### 1.1.7. Densité d'états dans l'espace réciproque

Les vecteurs  $\mathbf{a}, \mathbf{b}, \mathbf{c}$  et  $\mathbf{A}, \mathbf{B}, \mathbf{C}$  étant respectivement les vecteurs du réseau direct et du réseau réciproque, les volumes des mailles élémentaires du réseau direct et du réseau réciproque sont donnés par

$$V_d = \mathbf{a} \cdot \mathbf{b} \times \mathbf{c} \quad (1-7)$$

$$V_r = \mathbf{A} \cdot \mathbf{B} \times \mathbf{C} \quad (1-8)$$

Il y a un point  $k$  par maille élémentaire de l'espace réciproque de sorte que la densité d'états dans l'espace réciproque est donnée par  $\nu(\mathbf{k}) = 1/V_r$ . Mais chaque maille élémentaire de l'espace réciproque correspond à une maille élémentaire de l'espace direct, c'est-à-dire à un volume  $V_d$  de cristal. Ainsi la densité d'états dans l'espace réciproque, par unité de volume du cristal, est donnée par

$$g(\mathbf{k}) = \frac{\nu(\mathbf{k})}{V_d} = \frac{1}{V_d V_r} = \frac{1}{(\mathbf{a} \cdot \mathbf{b} \times \mathbf{c})(\mathbf{A} \cdot \mathbf{B} \times \mathbf{C})} \quad (1-9)$$

Ainsi en explicitant les vecteurs de base  $\mathbf{A}, \mathbf{B}, \mathbf{C}$  et en prenant en compte la double dégénérescence de spin des états électroniques, la densité d'états dans l'espace des  $k$  par unité de volume de cristal est donnée par

$$g(\mathbf{k}) = \frac{2}{(2\pi)^3} \quad (1-10)$$

D'une manière plus générale dans un système à  $n$  dimensions, la densité d'états dans l'espace réciproque est donnée par

$$g(\mathbf{k}) = \frac{2}{(2\pi)^n} \quad (1-11)$$

### 1.1.8. Théorème de Bloch

En raison de la périodicité de la structure cristalline, le potentiel cristallin que voit un électron est périodique

$$V(\mathbf{r}+\mathbf{t})=V(\mathbf{r}) \quad (1-12)$$

Il en résulte que les propriétés des électrons sont invariantes dans une translation du réseau. Ainsi les fonctions d'onde  $\psi(\mathbf{r})$  et  $\psi(\mathbf{r}+\mathbf{t})$  représentent des états électroniques identiques. Ces fonctions d'onde ne peuvent par conséquent différer que d'un terme constant de module 1, soit

$$\psi(\mathbf{r}+\mathbf{t})=\lambda(\mathbf{t})\psi(\mathbf{r}) \quad (1-13)$$

Considérons par exemple la direction  $x$ , la condition s'écrit

$$\psi(x+na)=\lambda_n \psi(x) \quad (1-14)$$

soit  $n = n' + n''$ , on peut écrire

$$\psi(x+na) = \psi[x + (n' + n'')a] = \lambda_{n'+n''} \psi(x) \quad (1-15)$$

D'autre part

$$\begin{aligned} \psi[x + (n' + n'')a] &= \psi[(x+n'a) + n''a] \\ &= \lambda_{n''} \cdot \psi(x+n'a) \\ &= \lambda_{n''} \cdot \lambda_{n'} \cdot \psi(x) \end{aligned}$$

Il en résulte que le facteur  $\lambda_n$  de module 1 doit vérifier la condition

$$\lambda_{n'+n''} = \lambda_{n'} \cdot \lambda_{n''} \quad (1-16)$$

Cette relation est vérifiée par une fonction exponentielle, de sorte que la condition de périodicité de la fonction d'onde s'écrit

$$\psi(x+na) = e^{ik \cdot na} \psi(x) \quad (1-17)$$

A trois dimensions cette relation s'écrit

$$\psi(\mathbf{r}+\mathbf{t})=e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{t}}\psi(\mathbf{r}) \quad (1-18)$$

Dans le vide la fonction d'onde d'un électron est une onde plane caractérisée par une amplitude constante et un vecteur propagation  $\mathbf{k}$

$$\psi(\mathbf{r})=Ae^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \quad (1-19)$$

Dans le réseau périodique, la fonction d'onde de l'électron n'a plus une amplitude constante en raison des variations de potentiel associées aux ions du réseau. Cette fonction d'onde peut s'écrire

$$\psi(\mathbf{r})=u(\mathbf{r})e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \quad (1-20)$$

L'amplitude de la fonction d'onde s'écrit par conséquent

$$u(\mathbf{r})=\psi(\mathbf{r})e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \quad (1-21)$$

Compte tenu de la relation (1-18), on peut écrire

$$\psi(\mathbf{r})=\psi(\mathbf{r}+\mathbf{t})e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{t}} \quad (1-22)$$

Ou, en portant dans l'expression (1-21)

$$u(\mathbf{r})=\psi(\mathbf{r}+\mathbf{t})e^{-i\mathbf{k}\cdot(\mathbf{r}+\mathbf{t})}=u(\mathbf{r}+\mathbf{t})$$

Il en résulte que la fonction d'onde d'un électron dans un réseau périodique est de la forme

$$\psi(\mathbf{r})=u(\mathbf{r})e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \quad (1-23)$$

avec  $u(\mathbf{r}+\mathbf{t})=u(\mathbf{r})$ . Cette fonction d'onde a été proposée par Bloch en 1928. On dit que la fonction d'onde d'un électron dans un réseau périodique est une *onde de Bloch*. Sa spécificité réside dans le fait que son amplitude a la périodicité du réseau. Les énergies  $E$  sont quantifiées quand on résout l'équation de Schrödinger

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

On considère dans l'étude des propriétés de conduction uniquement les électrons peu liés aux atomes, les électrons de valence. On suppose qu'ils sont décrits par des paquets d'ondes de Bloch correspondant à des valeurs significatives autour de la valeur  $\mathbf{k}_0$  valeur moyenne du vecteur d'ondes. La fonction d'onde dépend alors du temps et s'écrit

$$\psi(\mathbf{r}, t) = \int f(\mathbf{k} - \mathbf{k}_0) \cdot e^{i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \phi(\mathbf{k})t)} d\mathbf{k} \quad (1-24)$$

Avec  $E = \hbar\omega$

La fonction  $f$  n'a de valeur significative qu'autour de  $\mathbf{k}_0$ .

Les fonctions décrites en 1-23 représentent des états stationnaires, c'est-à-dire ayant une énergie bien définie et indépendante du temps. Dans ce cas, l'électron est distribué dans le réseau mais non mobile. Pour décrire un électron mobile, il faut former une superposition d'états stationnaires pour différentes énergies du type (1-24). La fonction d'onde a alors une amplitude qui dépend du temps. On peut montrer que la vitesse de la particule classique associée à ce paquet d'ondes est

$$\mathbf{v}_g = \left( \frac{dE}{d\mathbf{k}} \right)_{\mathbf{k}=\mathbf{k}_0}$$

## 1.2. Etats électroniques dans les semiconducteurs

### Structure de bandes d'énergie

#### 1.2.1. Des orbitales atomiques à la structure de bandes

##### a. Orbitales atomiques

Considérons le plus simple de tous les atomes, l'atome d'hydrogène. Il est constitué d'un électron de charge  $-e$  gravitant autour d'un noyau de charge  $+e$ . L'Hamiltonien de l'électron dans son mouvement autour du noyau s'écrit

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(\mathbf{r}) \quad (1-25)$$

où  $-\hbar^2 \nabla^2 / 2m$  représente son énergie cinétique et  $V(\mathbf{r})$  son énergie potentielle dans le champ coulombien du noyau. L'opérateur  $\nabla^2$  est la somme des dérivées secondes partielles, il est aussi noté  $\Delta$  et appelé Laplacien. L'équation aux valeurs propres s'écrit

$$H \phi_{nlm}(r, \theta, \phi) = E_{nl} \phi_{nlm}(r, \theta, \phi) \quad (1-26)$$

Les fonctions d'onde  $\phi_{nlm}(r, \theta, \phi)$  sont appelées *orbitales atomiques* par analogie avec la notion classique d'orbite. En raison de la symétrie sphérique du potentiel du noyau, ces orbitales atomiques peuvent se mettre sous la forme d'un produit d'une fonction de la distance appelée *fonction radiale*  $R_{nl}(r)$  par une fonction angulaire appelée *harmonique sphérique*  $y_{lm}(\theta, \phi)$ .

$$\phi_{nlm}(r, \theta, \phi) = R_{nl}(r) y_{lm}(\theta, \phi) \quad (1-27)$$

$n$  est le nombre quantique principal,  $l$  est le nombre quantique azimutal, il représente le moment angulaire de l'électron dans son mouvement autour du noyau.  $m$  représente la projection du moment angulaire sur un axe choisi comme axe de quantification. Les valeurs possibles de  $n$  sont  $n = 1, 2, \dots$ , pour chaque valeur de  $n$  il existe  $n$  valeurs de  $l$ ,  $l = 0, 1, \dots, n-1$ , pour chaque valeur de  $l$  il existe  $2l+1$  valeurs de  $m$ ,  $m = -l, -(l-1), \dots, l-1, l$ . Dans la terminologie courante les états correspondant aux différentes valeurs de  $l$  portent des noms spécifiques.

|      |   |         |
|------|---|---------|
| Etat | s | $l = 0$ |
| Etat | p | $l = 1$ |
| Etat | d | $l = 2$ |
| Etat | f | $l = 3$ |

On écrit les différents états électroniques sous la forme 1s ; 2s, 2p ; 3s, 3p, 3d ; ...

A chaque fonction propre  $\phi_{nlm}$  correspond une valeur propre  $E_{nlm}$ . Dans le cas de l'atome isolé, en raison de la symétrie sphérique du potentiel les niveaux correspondant aux mêmes valeurs de  $n$  et de  $l$  sont tous confondus,  $E_{nlm} = E_{nl}$  quel que soit  $m$ . En outre dans le cas de l'atome d'hydrogène, en raison de la nature en  $1/r$  du potentiel coulombien, les niveaux correspondant aux mêmes valeurs de  $n$  sont tous confondus,  $E_{nl} = E_n$  quel que soit  $l$ . Si le zéro de l'énergie correspond à l'électron complètement séparé du noyau sans énergie cinétique, les niveaux d'énergie  $E_n$  sont donnés par

$$E_n = -R \frac{1}{n^2} \quad (1-28)$$

où  $R = me^4 / 2\hbar^2 = 13,6 \text{ eV}$  est la *constante de Rydberg*. Les orbitales s ( $l=0$ ) et p ( $l=1$ ) sont représentées sur la figure (1-6). Le rayon de Bohr de l'état fondamental est  $a_0 = \hbar^2 / me^2 = 0,529 \text{ \AA}$ .

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

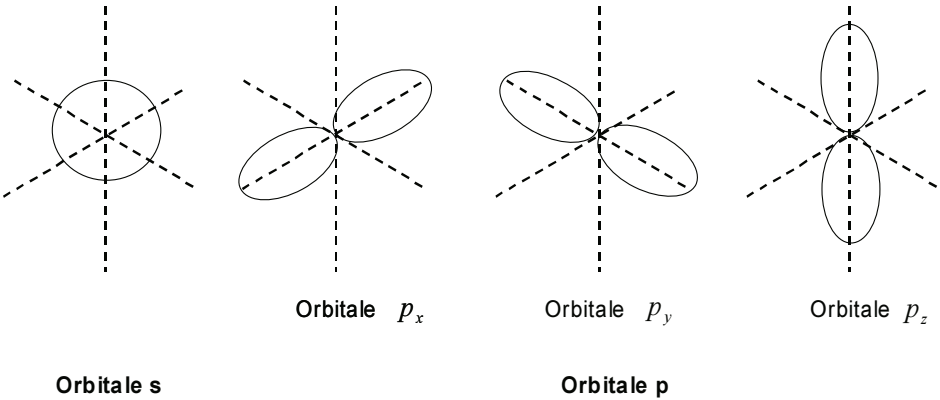


Figure 1.6 : Orbitales atomiques s et p

Dans le cas plus général, un atome de nombre atomique  $Z$  est constitué d'un noyau de charge  $+Ze$  et d'un nuage électronique de  $Z$  électrons. Les électrons de la couche externe sont appelés *électrons de valence*, les électrons des couches internes sont appelés *électrons du cœur*. Les électrons de valence jouent un rôle essentiel d'une part dans les propriétés chimiques des matériaux et d'autre part dans leurs propriétés électriques. Le potentiel que voit un électron de valence est le potentiel coulombien du noyau écranté, d'une part par les électrons du cœur et d'autre part par les autres électrons de valence. Le potentiel résultant peut encore être supposé central, c'est-à-dire à symétrie sphérique, mais il ne varie plus en  $1/r$  comme dans le cas unique de l'atome d'hydrogène. Il en résulte que les états correspondant aux différentes valeurs de  $m$  restent dégénérés, mais que les états correspondant aux différentes valeurs de  $l$  ont des énergies différentes. La différence d'énergie  $np$ - $ns$  augmente à mesure que le potentiel s'éloigne d'une variation en  $1/r$ , c'est-à-dire à mesure que le nombre d'électrons de valence augmente. En d'autres termes, sur une même ligne du tableau périodique, l'écart d'énergie  $np$ - $ns$  augmente avec le nombre atomique. Sur la ligne du Lithium par exemple, les valeurs sont les suivantes (W.A. Harrison, 1980).

|                              | Li | Be   | B    | C    | N     | O     | F     |
|------------------------------|----|------|------|------|-------|-------|-------|
| $E_{2p} - E_{2s}(\text{eV})$ | -  | 4,04 | 5,88 | 8,52 | 11,52 | 15,04 | 18,84 |

En ce qui concerne les éléments de la colonne IV qui jouent un rôle essentiel dans les semiconducteurs, cette différence est (en eV) :

|    |                   |   |      |
|----|-------------------|---|------|
| C  | $E_{2p} - E_{2s}$ | = | 8,52 |
| Si | $E_{3p} - E_{3s}$ | = | 7,04 |
| Ge | $E_{4p} - E_{4s}$ | = | 8,04 |
| Sn | $E_{5p} - E_{5s}$ | = | 6,56 |
| Pb | $E_{6p} - E_{6s}$ | = | 6,32 |

### b. Orbitales moléculaires

Considérons la molécule la plus simple, la molécule d'hydrogène. Elle est constituée de deux noyaux autour desquels gravitent deux électrons. Négligeons l'interaction électron-électron, chacun des électrons est dans un potentiel résultant des potentiels coulombiens de chacun des noyaux. L'Hamiltonien d'un électron s'écrit

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V(\mathbf{r}-\mathbf{R}_1) + V(\mathbf{r}-\mathbf{R}_2) \quad (1-29)$$

où  $\mathbf{R}_1$  et  $\mathbf{R}_2$  représentent les positions des noyaux. La distance  $R_1R_2$  est de 0,74 Å dans la molécule d'hydrogène. L'équation aux valeurs propres s'écrit

$$H\psi(\mathbf{r}) = E\psi(\mathbf{r}) \quad (1-30)$$

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

$$\psi(\mathbf{r}) = C_1\phi(\mathbf{r}-\mathbf{R}_1) + C_2\phi(\mathbf{r}-\mathbf{R}_2) \quad (1-31)$$

En utilisant le formalisme de Dirac et en appelant  $|1s\rangle$  l'état de valence de l'atome d'hydrogène, cette expression s'écrit

$$|\psi\rangle = C_1|1s\rangle_1 + C_2|1s\rangle_2 \quad (1-32)$$

En portant cette expression de  $|\psi\rangle$  dans l'équation de Schrödinger (1-30) et en multipliant à gauche successivement par  ${}_1\langle 1s|$  et  ${}_2\langle 1s|$  on obtient les deux équations

$$\begin{aligned} (E_{1s} - E)C_1 - V_2C_2 &= 0 \\ -V_2C_1 + (E_{1s} - E)C_2 &= 0 \end{aligned} \quad (1-33)$$

où  $E_{1s} = {}_1\langle 1s| H |1s\rangle_1 = {}_2\langle 1s| H |1s\rangle_2$  est l'énergie de l'électron dans chacun des atomes isolés et  $V_2 = -{}_1\langle 1s| H |1s\rangle_2 = -{}_2\langle 1s| H |1s\rangle_1$  représente l'énergie de couplage entre les deux atomes. Nous avons négligé l'intégrale de recouvrement  ${}_1\langle 1s|1s\rangle_2$ .

La solution du système est donnée par le déterminant séculaire

$$\begin{vmatrix} E_{1s} - E & -V_2 \\ -V_2 & E_{1s} - E \end{vmatrix} = 0 \quad (1-34)$$

c'est-à-dire

$$E_l = E_{1s} - V_2 \quad (1-35-a)$$

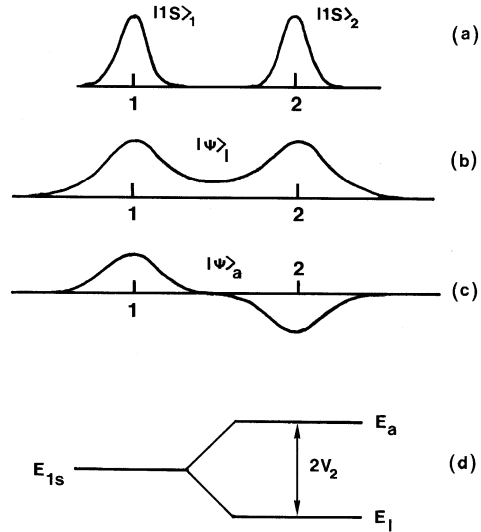
$$E_a = E_{1s} + V_2 \quad (1-35-b)$$

En portant ces valeurs dans le système (1-33) on obtient les coefficients  $C_1$  et  $C_2$  pour les deux états moléculaires  $C_{1l} = C_{2l} = 1/\sqrt{2}$ ,  $C_{1a} = -C_{2a} = 1/\sqrt{2}$ . Les orbitales moléculaires sont données en fonction des orbitales atomiques par les expressions

$$|\psi\rangle_l = \frac{1}{\sqrt{2}} [ |1s\rangle_1 + |1s\rangle_2 ] \quad (1-36-a)$$

$$|\psi\rangle_a = \frac{1}{\sqrt{2}} [ |1s\rangle_1 - |1s\rangle_2 ] \quad (1-36-b)$$

Les orbitales atomiques  $|1s\rangle_1, |1s\rangle_2$  et moléculaires  $|\psi\rangle_a, |\psi\rangle_l$  ainsi que les niveaux d'énergie atomiques et moléculaires sont représentés sur la figure (1-7). L'orbitale  $|\psi\rangle_l$  est l'*orbitale liante*, l'orbitale  $|\psi\rangle_a$  est l'*orbitale antiliante*.



**Figure 1.7 : Molécule d'hydrogène, orbitales atomiques et niveaux d'énergie**

Il faut noter que dans l'association des deux atomes la densité d'états est conservée et qu'en outre, à l'équilibre thermodynamique, les électrons occupent les états de plus basse énergie. Ainsi les deux états atomiques  $|1s\rangle$  dégénérés deux fois compte tenu du spin, donnent naissance à deux états moléculaires dégénérés deux fois. Les deux électrons occupent l'état liant  $|\psi\rangle_l$ , qui est l'état de plus basse énergie.

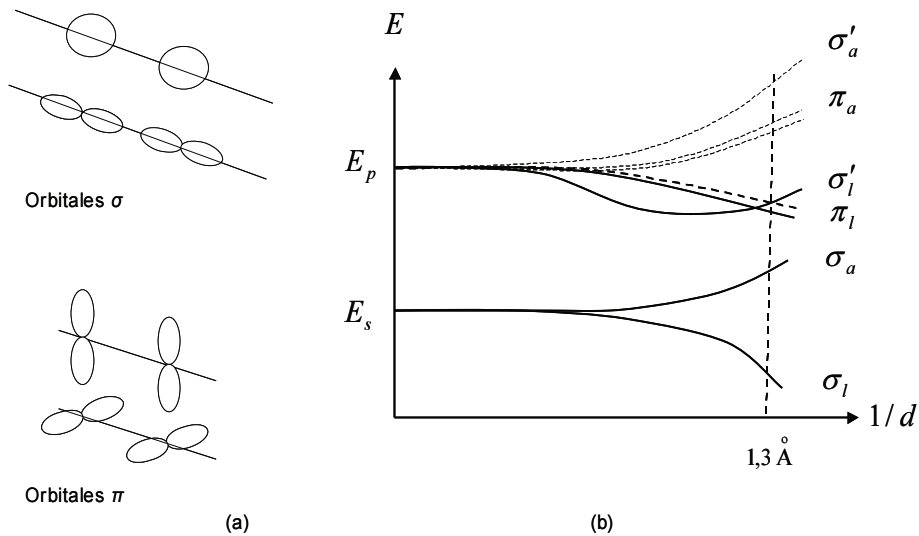
Le cas de la molécule d'hydrogène est très simple, mais malheureusement unique dans la mesure où le seul état atomique  $1s$  conditionne la liaison de la molécule. Dans tous les autres cas les états  $s$  et  $p$  contribuent à la liaison. Considérons à titre d'exemple la molécule  $C_2$  constituée de deux atomes de carbone. Les états de valence de chacun des atomes de carbone sont  $2s$  et  $2p$ , ils sont donc représentés par quatre orbitales atomiques, une orbitale  $s$  et trois orbitales

p. Les états moléculaires résultent des couplages de tous ces états, de sorte que de façon générale, et sans préjuger de la valeur des différents coefficients, les orbitales moléculaires peuvent s'écrire

$$\begin{aligned} |\psi\rangle_i = & A_1^i |2s\rangle_1 + A_2^i |2p_x\rangle_1 + A_3^i |2p_y\rangle_1 + A_4^i |2p_z\rangle_1 \\ & + B_1^i |2s\rangle_2 + B_2^i |2p_x\rangle_2 + B_3^i |2p_y\rangle_2 + B_4^i |2p_z\rangle_2 \end{aligned} \quad (1-37)$$

En fait si on appelle  $x$  l'axe qui porte les deux atomes de carbone, certaines orbitales atomiques ne se couplent pas pour des raisons de symétrie. Les orbitales  $p_y$  de chacun des atomes sont uniquement couplées entre elles pour donner naissance à des combinaisons liantes et des combinaisons antiliantes. Il en est de même des orbitales  $p_z$ . Les quatre orbitales moléculaires qui en résultent sont appelées *orbitales  $\pi$* . Il y a deux orbitales liantes  $\pi_i$  et deux orbitales antiliantes  $\pi_a$ . Les orbitales  $s$  et  $p_x$  sont couplées pour donner naissance à des orbitales que l'on appelle *orbitales  $\sigma$* . Il y a deux orbitales liantes  $\sigma_l$  et deux orbitales antiliantes  $\sigma_a$  formées de combinaisons linéaires des orbitales  $|2s\rangle_1, |2s\rangle_2, |2p_x\rangle_1$  et  $|2p_x\rangle_2$ . On dit que dans la molécule, les états  $s$  et  $p$  sont *hybridés*. Dans la mesure où les orbitales  $s$  sont couplées avec une seule des composantes des orbitales  $p$  on dit que l'hybridation est du type  $sp^1$  ou plus simplement  $sp$ . La figure (1-8) représente les différentes orbitales atomiques et les états d'énergie correspondants.

Considérons, comme dans la molécule d'hydrogène, la population électronique. Chaque atome de carbone est caractérisé par une couche de valence  $2s^2 2p^2$ , c'est-à-dire dispose, compte tenu de la dégénérescence du spin, de 8 états de valence peuplés par 4 électrons, 2 électrons  $s$  et 2 électrons  $p$ . La molécule  $C_2$  dispose donc de  $2 \times 8$  états, 4 états liants dégénérés deux fois et 4 états antiliants dégénérés deux fois, peuplés par  $2 \times 4$  électrons. Lorsque la molécule est dans son état fondamental, les 8 électrons occupent les orbitales de plus basse énergie. Ces orbitales sont représentées en traits pleins sur la figure (1-8). L'état d'équilibre de la molécule de carbone correspond à une distance internucléaire de l'ordre de  $1,3 \text{ \AA}$ , cette situation est représentée par une verticale en trait discontinu sur la figure (1-8-b). Ainsi dans la molécule  $C_2$  les électrons occupent l'orbitale liante  $\sigma_l$ , les deux orbitales liantes  $\pi_l$  et l'orbitale antiliante  $\sigma_a$ . L'état de la molécule s'écrit  $\sigma_l^2 \sigma_a^2 \pi_l^4$ . En fait, comme le montre la figure, les états  $\pi_l$  et  $\sigma_l$  sont très proches de sorte que la prise en considération des interactions électron-électron met la molécule dans l'état  $\sigma_l^2 \sigma_a^2 \pi_l^3 \sigma_l'^2$ .



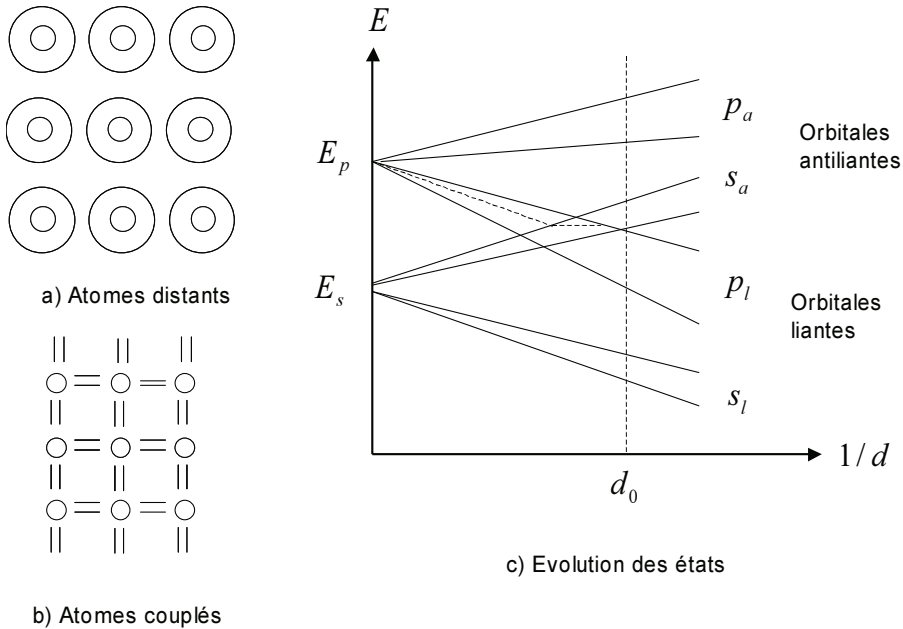
**Figure 1.8 : Molécule de carbone. a) Couplage des orbitales. b) Energies en fonction de la distance interatomique**

### c. Cas du solide : Conducteur - Isolant – Semiconducteur

Par analogie avec la molécule de carbone, résultant de l'association de 2 atomes de carbone, considérons le carbone diamant constitué d'un réseau de  $N$  atomes de carbone. Le raisonnement développé pour la molécule peut être étendu au cas du solide avec maintenant une densité d'atomes de l'ordre de  $10^{22} \text{ cm}^{-3}$ .

Considérons des atomes de carbone arrangés aux noeuds d'un réseau périodique, mais avec une maille très grande. Tant que la distance entre atomes est grande l'état de valence de chaque atome est  $2s^2 2p^2$ , la structure ramenée à deux dimensions, pour des raisons évidentes de simplicité, est représentée sur la figure (1-9-a), les états d'énergie correspondants sont représentés par les énergies  $E_s$  et  $E_p$  sur la figure (1-9-c). Rapprochons homothétiquement les atomes les uns des autres. Les états de valence se couplent, et ceci d'autant plus que la distance interatomique diminue. La structure est représentée sur la figure (1-9-b), l'évolution des états d'énergie est schématisée sur la figure (1-9-c). Les états atomiques s'élargissent pour donner naissance non pas à  $2 \times 4$  états liants et  $2 \times 4$  états antiliants discrets, comme dans la molécule, mais à  $N \times 4$  états liants et  $N \times 4$  états antiliants répartis en deux ensembles, disjoints ou non suivant la distance internucléaire. Ces deux ensembles d'états constituent dans l'espace des énergies, des bandes permises pour les électrons. L'évolution des états liants et antiliants avec la distance atomique est représentée sur la figure (1-9-c).

Considérons maintenant la population électronique en élargissant le problème à tous les éléments de la colonne IV du tableau périodique. Tous ces éléments ont la même configuration électronique  $ns^2 np^2$ , leur spécificité est de disposer de 8 états occupés par 4 électrons. L'occupation des bandes d'énergie est schématisée par des grisées sur la figure (1-9-c).



**Figure 1-9 : Energies des états en fonction de la distance interatomique**

Lorsque  $1/d$  tend vers 0, les atomes sont dissociés, les états d'énergie  $E_s$  sont occupés par  $2N$  électrons et ceux d'énergie  $E_p$  sont occupés par  $2N$  électrons. Lorsque  $1/d$  augmente les états  $s$  donnent naissance à  $N$  états liants occupés par  $N$  électrons et  $N$  états antiliants occupés par  $N$  électrons, les états  $p$  donnent naissance à  $3N$  états liants occupés par  $2N$  électrons et  $3N$  états antiliants vides. Pour une distance  $d$  donnée la population des bandes permises est fonction de la différence entre l'éclatement  $s-p$  dans l'atome isolé et l'éclatement liant-antiliant dans la liaison chimique entre atomes du cristal.

Examinons maintenant les propriétés électriques du matériau, elles sont fonction des populations électroniques des différentes bandes permises. La conduction électrique résulte du déplacement des électrons à l'intérieur de chaque bande. Sous l'action du champ électrique appliqué au matériau, l'électron acquiert un gain d'énergie cinétique dans la direction du champ (en sens opposé) et se déplace dans le cristal en passant d'une orbitale liante (antiliante) sur une autre orbitale liante (antiliante). Ce transfert est rendu possible par le recouvrement des orbitales voisines et est d'autant plus facile que le recouvrement est important, c'est-

à-dire que les orbitales sont délocalisées. Considérons tout d'abord une bande vide, il est évident qu'elle ne participe pas au courant électrique en raison simplement de l'absence d'électrons. Considérons une bande pleine, elle ne participe pas davantage à la conduction électrique mais pour une toute autre raison. L'électron se déplace sous l'action du champ électrique en raison du gain d'énergie  $\Delta E$  que lui communique le champ dans sa direction, mais ce déplacement n'est possible que dans la mesure où l'électron d'énergie  $E$  trouve, dans la bande, une place disponible à l'énergie  $E + \Delta E$ , or ce n'est pas le cas pour une bande pleine. Ainsi un matériau qui ne dispose que de bandes pleines et de bandes vides est un isolant. Un conducteur est un matériau dans lequel une bande est partiellement occupée. Il est évident que si la bande est presque vide la conduction est proportionnelle au nombre d'électrons. Si par contre la bande est presque pleine, la conduction est proportionnelle au nombre de places vides. La conduction électrique sera ainsi d'autant meilleure que la population de la bande se rapprochera de 50%.

Revenons sur la figure (1-9-c), dans la partie gauche de la figure, correspondant à des distances interatomiques grandes ( $1/d < 1/d_0$ ), l'éclatement liant-antiliant est inférieur à l'éclatement atomique  $s-p$ . Dans ce cas les états  $s_1$  et  $s_a$  liants et antiliants sont pleins, les états  $p_1$  liants sont occupés aux 2/3. Cette bande incomplète est spécifique de la conduction métallique, le matériau est conducteur. Dans la partie droite de la figure ( $1/d > 1/d_0$ ), la distance interatomique est faible, l'éclatement liant-antiliant est plus important que l'éclatement atomique  $s-p$ , et par suite la bande  $s_a$  a une énergie supérieure à la bande  $p_1$ . La bande  $s_a$  se vide alors de ses  $N$  électrons qui vont occuper les  $N$  places qui restent disponibles dans la bande  $p_1$ . Il en résulte que tous les états liants sont occupés et tous les états antiliants sont vides. Le matériau est isolant au zéro degré absolu. La dernière bande pleine est la *bande de valence*, la première bande vide est la *bande de conduction*. Il existe une bande interdite entre le sommet de la bande de valence et le bas de la bande de conduction, cette bande interdite est appelée le *gap* du matériau, sa valeur s'écrit  $E_g$ .

La différence entre l'isolant et le semiconducteur est moins nette que la différence entre l'isolant et le conducteur. Cette différence est essentiellement liée au rapport qui existe entre le gap du matériau et l'énergie d'agitation thermique des électrons à la température ambiante. Lorsque  $E_g$  est très grand, l'énergie thermique, à la température ambiante, n'est pas suffisante pour exciter un nombre conséquent d'électrons depuis la bande de valence vers la bande de conduction, le matériau est alors isolant ( $E_g > 200 \text{ kT}$ ). Par contre lorsque le gap diminue ( $E_g < 100 \text{ kT}$ ), un certain nombre d'électrons sont excités dans la bande de conduction par agitation thermique et le matériau présente une conductivité qui, sans être comparable à celle d'un métal, peut devenir appréciable. Le matériau est dit semiconducteur.

Il faut noter en outre que l'éclatement liant-antiliant représenté sur la figure (1-9-c), qui conditionne les largeurs des bandes de valence et de conduction et par suite le gap du matériau, est essentiellement fonction de la taille des atomes et de la distance interatomique. Or cette distance interatomique est différente suivant la direction considérée dans le cristal. Dans la structure tétraédrique du silicium par

exemple, la distance interatomique est plus faible dans la direction (111) que dans la direction (100). Ainsi la structure de bandes d'énergie du matériau sera représentée par les courbes  $E_v(\mathbf{k})$  et  $E_c(\mathbf{k})$  qui représentent les énergies des états liants et antiliants en fonction du vecteur de propagation  $\mathbf{k}$ .

**La spécificité des semiconducteurs est d'avoir, au zéro degré absolu, une bande de valence pleine et une bande de conduction vide.** Ceci résulte simplement du fait que dans la cellule élémentaire le nombre d'électrons périphériques est exactement égal à la moitié du nombre de places disponibles. Il est clair que cette condition peut être réalisée non seulement à partir des éléments de la colonne IV mais aussi avec des composés binaires du type III-V, II-VI ou I-VII, tels que GaAs, ZnSe ou CuBr, ou des composés ternaires du type I-III-VI<sub>2</sub> ou II-IV-V<sub>2</sub>, tels que AgGaS<sub>2</sub> ou ZnSiP<sub>2</sub>. Cette condition peut aussi être réalisée avec des alliages ternaires tels que GaAs<sub>x</sub>P<sub>1-x</sub> ou Cd<sub>x</sub>Hg<sub>1-x</sub>Te, ou des alliages quaternaires tels que In<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>As<sub>y</sub>P<sub>1-y</sub>.

Le diagramme de la figure (1-9-c) est en fait très schématique et doit être modifié pour tenir compte de la nature réelle du cristal. On obtient la structure de bande du cristal en développant les fonctions d'ondes électroniques sur la base des orbitales atomiques en tenant compte des deux propriétés essentielles de la structure cristalline, que sont la symétrie de la maille élémentaire et la symétrie de translation du réseau.

La première propriété nous amène à constater que dans les matériaux à structure cubique, du type diamant ou zinc-blende (ZnS), chaque atome établit des liaisons identiques avec chacun de ses quatre voisins. On simplifiera donc l'écriture du problème en tenant compte de cette symétrie dans la construction des fonctions de base. C'est la raison pour laquelle on développe les fonctions d'ondes électroniques du cristal non pas sur la base des orbitales s et p des différents atomes mais sur la base des orbitales de liaison qui résultent d'une hybridation  $sp^3$  des orbitales atomiques. Les orbitales atomiques et les orbitales de liaison sont des représentations équivalentes, mais les secondes tiennent compte de la symétrie de la maille élémentaire. La coordination étant tétraédrique, la base naturelle est une base de quatre orbitales de liaison dans lesquelles la densité de charge est maximum dans la direction des quatre plus proches voisins. Les directions des quatre plus proches voisins sont les directions (111),  $(1\bar{1}\bar{1})$ ,  $(\bar{1}1\bar{1})$  et  $(\bar{1}\bar{1}1)$  de sorte que les orbitales de liaison résultant de l'hybridation  $sp^3$  des orbitales atomiques s'écrivent respectivement

$$|h_1\rangle = \frac{1}{2} [|s\rangle + |p_x\rangle + |p_y\rangle + |p_z\rangle] \quad (1-38-a)$$

$$|h_2\rangle = \frac{1}{2} [|s\rangle + |p_x\rangle - |p_y\rangle - |p_z\rangle] \quad (1-38-b)$$

$$|h_3\rangle = \frac{1}{2} [|s\rangle - |p_x\rangle + |p_y\rangle - |p_z\rangle] \quad (1-38-c)$$

$$|h_4\rangle = \frac{1}{2} [|s\rangle - |p_x\rangle - |p_y\rangle + |p_z\rangle] \quad (1-38-d)$$

L'indice 3 de l'écriture  $sp^3$  signifie en quelque sorte que dans chacune des liaisons, l'électron passe 1/4 du temps sur l'état  $s$  et 3/4 du temps sur l'état  $p$ .

Pour chaque paire d'atomes voisins les orbitales hybrides se couplent pour donner naissance aux orbitales liantes et antiliantes avec 2 électrons par liaison (8 électrons pour les quatre liaisons du tétraèdre) qui vont se localiser sur les orbitales liantes. Ainsi pour chacune des liaisons on retrouve une situation analogue à la molécule d'hydrogène. Les orbitales liantes et antiliantes s'écrivent sous la forme de combinaisons linéaires des orbitales hybrides dans la direction des deux atomes considérés

$$|\psi\rangle = C|h\rangle + C'|h'\rangle \quad (1-39)$$

Comme pour la molécule d'hydrogène (Eq. 1-35 et 36), les orbitales liantes et antiliantes et les niveaux d'énergie correspondants sont donnés par

$$|\psi\rangle_l = \frac{1}{\sqrt{2}}[|h\rangle + |h'\rangle] \quad (1-40-a)$$

$$|\psi\rangle_a = \frac{1}{\sqrt{2}}[|h\rangle - |h'\rangle] \quad (1-40-b)$$

et

$$E_l = E_h + V_2 \quad (1-41-a)$$

$$E_a = E_h - V_2 \quad (1-41-b)$$

où  $E_h = (E_s + 3E_p)/4$  est l'énergie de l'état hybride, qui n'a rien de réel mais constitue une étape intermédiaire dans le calcul et  $V_2$  l'énergie de couplage entre les deux orbitales hybrides, c'est-à-dire l'élément de matrice

$$V_2 = \langle h|H|h'\rangle = \langle h'|H|h\rangle$$

A ce stade du calcul les électrons dans le cristal disposent de deux niveaux d'énergie  $E_l$  et  $E_a$  chacun étant dégénéré deux fois pour chaque liaison, c'est-à-dire au total  $2N$  fois si  $N$  est le nombre d'atomes du cristal. Ces états d'énergie sont représentés sur la figure (1-10).

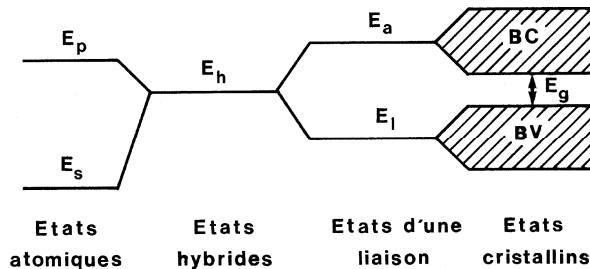


Figure 1.10 : Transformation des états atomiques en états cristallins