Formations & Techniques

SEMICONDUCTEURS, ÉNERGIE ET ENVIRONNEMENT

Cours et applications



Thien-Phap Nguyen

ellipses

Formations & Techniques

Semiconducteurs, énergie et environnement

Cours et applications

Thien-Phap Nguyen

ellipses

Collection Formations & Techniques

dirigée par Paul de Laboulaye

paul.delaboulaye@editions-ellipses.fr

Retrouvez tous les titres de la collection et des extraits sur www.editions-ellipses.fr

ISBN 9782340-091610
©Ellipses Édition Marketing S.A., 2019
32, rue Bargue 75740 Paris cedex 15

DANGER
LE PHOTOCOPILLAGE TUE LE LIVRE

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 une contrefaçon sanctionnée par les articles L. 335-2 et suivants du Code de la propriété intellectuelle.

www.editions-ellipses.fr

INTRODUCTION

Vers le milieu du XX^{è} siècle, l'invention du transistor a profondément modifié le paysage de notre vie quotidienne et les connaissances en sciences des matériaux et en physique des semiconducteurs dans le domaine scientifique et technologique. Des ordinateurs aux expéditions sur la Lune et au-delà, toutes ces réalisations géniales n'auraient pas été possibles sans les minuscules puces en silicium qui ont été conçues et fabriquées dans les laboratoires et usines. En même temps, grâce aux nouvelles technologies issues des progrès dans le domaine électronique, nous constatons et nous apprenons par les informations et communications l'état peu enviable de notre environnement. Les médias radio, télévision, internet nous avertissent, nous montrent les images des montagnes de déchets en plastique, des brouillards de fumées polluées sur les grandes villes, des bois et forêts dévastés et remplacés par des bâtiments et des embouteillages à perte de vue proches de nos habitations. La question de cause à effet entre les progrès scientifiques et le recul de l'état de santé de l'environnement s'est naturellement posée.

Au début du XXI^{è} siècle, une nouvelle approche de l'électronique a été développée. C'est le début de l'ère de l'électronique organique. Cette discipline se différencie de l'électronique traditionnelle ou du silicium (par abus de langage) par l'emploi des matériaux organiques (et polymères) dans les composants actifs. Globalement, les dispositifs électroniques organiques assurent les mêmes fonctions que les dispositifs traditionnels mais leurs emplois sont mieux adaptés pour certaines applications (et moins bien pour d'autres par ailleurs). Le point positif de cette électronique consiste en la faculté des matériaux à être recyclés dans le souci de préserver l'environnement. Par ailleurs, les problèmes de pollution depuis les années 2000 semblent éveiller la conscience collective sur les consommations d'énergie, sur les risques de pénurie et sur les dégâts causés par le laisser aller de la politique environnementale des grandes nations. Les résolutions des conférences de parties (COP) ont été acceptées, au moins sur le papier, par pratiquement tous les gouvernements du monde, avec la promesse de respecter les clauses du développement durable.

Les aspects physique et applications des semiconducteurs font l'objet de ce livre auquel nous adjoignons les considérations de l'aspect environnemental dans l'esprit du développement durable que prônaient les gouvernements mondiaux depuis le sommet de Rio de Janeiro en 1992. En d'autres termes, comment peut-on concilier les conforts qu'apportent à la vie quotidienne les avancées de la recherche en électronique et les conséquences de la consommation d'énergie engendrée pour satisfaire ces demandes de conforts ? Nous verrons qu'avec le développement des techniques de production et avec l'adaptation des applications électroniques à une stratégie ré-

fléchie, l'emploi des semiconducteurs peut contribuer de façon significative à la préservation de l'environnement. Il est évident que l'aspect social du développement durable ne peut être concerné dans l'optique de cet ouvrage.

Ce livre est consacré à l'enseignement de la science des matériaux et de la physique des semiconducteurs. Il diffère des ouvrages classiques sur ce thème par les points suivants :

1. Après la description des matériaux et des propriétés des semiconducteurs, les jonctions seront traitées, les autres dispositifs à fonctions spécifiques ne le seront pas.
2. Les semiconducteurs organiques seront présentés et étudiés.
3. Les applications des dispositifs à semiconducteurs, inorganiques et organiques, dans le domaine environnemental seront étudiées.
4. Parallèlement, dans la mesure du possible, le principe de mesure des paramètres expérimentaux introduits au chapitre correspondant est donné et expliqué à la fin de celui-ci. Il permettra aux lecteurs de mieux comprendre les processus physiques et les techniques employées pour les mettre en évidence.

Des applications sont proposées dans chaque chapitre pour sensibiliser les étudiants aux manipulations des formules, aux emplois des unités et à l'estimation des ordres de grandeur des paramètres et grandeurs physiques.

Les différentes parties de ce livre ont été enseignées aux étudiants de licence d'Electronique, Electrotechnique, Automatique (EEA), de Licence et Master 1 de Physique et de Master 2 de CNano et CEO à la Faculté de Nantes. Par leur curiosité et par leur désir de comprendre, les étudiants de ces formations, qui se reconnaissent, en me posant des questions pertinentes, m'ont aidé à mieux réfléchir à la présentation des arguments et des raisonnements pour rendre certaines parties plus faciles à comprendre.

Je tiens à remercier les personnes qui ont accepté de relire le manuscrit et de faire des commentaires ou suggestions pour améliorer le texte : Serge Lefrant, Philippe Le Rendu, René Leparoux et Agnès Bournigal-Giret. Mes remerciements vont également aux éditions Ellipses et à M. Paul de Laboulaye, directeur de collections dont le soutien a permis la réalisation de cet ouvrage.

TABLE DES MATIERES

1. MATIERE ET MATERIAUX 1
1.1 Structure atomique 1
1.2 Energie d'ionisation, affinité électronique, masse atomique 3
1.3 Liaisons des atomes 3
1.3.1 Formation de molécules 3
1.3.2 Liaison covalente 5
1.3.3 Liaison ionique 6
1.3.4 Liaison métallique 9
1.3.5 Les liaisons secondaires ou faibles 10
1.3.6 Les liaisons mixtes 11
1.4 Les matériaux de l'électronique 13

2. LES CRISTAUX SEMICONDUCTEURS 15
2.1 Notions de cristallographie 15
2.1.1 Postulat de Bravais 15
2. 1.2 Les réseaux cristallins 16
2.2 Le réseau réciproque 23
2.2.1 Définition 23
2.2.2 Propriétés du réseau réciproque 23
2.3 Les cristaux réels 26
2.3.1 Les défauts ponctuels (0D) 26
2.3.2 Défauts linéaires (1D) : dislocations 27
2.4 Elaboration des cristaux de semiconducteur 27
2.5 Mesure des paramètres de maille des cristaux 29
2.5.1 Diffraction des rayons X par un cristal parfait 29
2.5.2 Relation de Bragg 32
2.5.3 Méthode du cristal tournant 33
2.5.4 Méthode des poudres ou Debye-Scherrer 35

3. LES SEMICONDUCTEURS 37
3.1 Electrons dans un solide cristallin 37
3.1.1 Probabilité de présence de l'électron 38
3.1.2 Equation de Schrödinger 38
3.1.3 L'électron dans un cristal 39
3.1.4 Modèle de Kronig-Penney 43

3.2 Bandes d'énergie dans un cristal 49
3.3. Propriétés dynamiques des électrons 51
3.3.1 Energie et vecteur d'onde 51
3.3.2 Electrons dans la bande de conduction 53
3.3.3 Masse effective de l'électron 54
3.3.4 Notion de trous 57
3.3.5 Densité d'états d'énergie 58
3.3.6 Niveau de Fermi E_F 63
3.4 Statistique des électrons dans un semiconducteur 64
3.5 Etude des semiconducteurs intrinsèques 68
3.5.1 Expressions des concentrations d'électrons et de trous 69
3.5.2 Détermination du niveau de Fermi intrinsèque 71
3.5.3 Concentrations intrinsèques d'électrons et de trous 72
3.6 Etude des semiconducteurs extrinsèques 76
3.6.1 Dopage du silicium 76
3.6.2. Niveau de Fermi E_F dans les semiconducteurs extrinsèques 80
3.6.3 Equation de neutralité électrique 84
3.7 Les semiconducteurs hors équilibre thermique 91
3.7.1 Processus de recombinaison 92
3.7.2 Recombinaison directe 93
3.7.3 Recombinaison indirecte 96
3.8. Les quasi-niveaux de Fermi 101
3.9 Choix et emplois des semiconducteurs 104

4. TRANSPORT DANS LES SEMICONDUCTEURS 107
4.1 Conduction par déplacement des charges 107
4.1.1 Conduction électrique dans les métaux 107
4.1.2 Conduction électrique dans les semiconducteurs 112
4.1.3 Effet Hall 115
4.2 Diffusion des porteurs de charge 119
4.2.1 Phénomène de diffusion 119
4.2.2 Courant d'électrons et courant de trous dans un semiconducteur 120
4.2.3 Relation d'Einstein 121
4.3. Conductivité électrique en température 122
4.3.1 Semiconducteurs intrinsèques 123
4.3.2 Semiconducteurs extrinsèques 123
4.4 Equation de Boltzmann : forme générale 128
4.5 Défauts et conductivité électrique 129
4.5.1 Classifications 129
4.5.2 Défauts et conductivité électrique 131
4.5.3 Semiconducteur hors équilibre : équation de continuité 134

4.6 Mesure de la conductivité 136
4.6.1 Méthode de deux pointes de test 136
4.6.2 Méthode de quatre pointes de test 137

5. JONCTION A SEMICONDUCTEUR 141
5.1 Formation et processus de déplacement des charges 141
5.1.1 Jonction PN en équilibre thermique 141
5.1.2 Potentiel électrique interne ou potentiel de diffusion V_{bi} 143
5.1.3 Caractéristiques électriques de la ZCE 144
5.2. Jonction PN sous tension 151
5.2.1. Polarisation inverse de la jonction PN 152
5.2.2 Polarisation directe de la jonction PN 155
5.3 Modélisation de la jonction PN 164
5.3.1 Résistance de diffusion 164
5.3.2 Circuit équivalent de la jonction PN polarisée 165

6. CONTACT METAL-SEMICONDUCTEUR 167
6.1 Travail de sortie, affinité électronique et potentiel d'ionisation 167
6.2 Jonction métal/semiconducteur en équilibre thermique 168
6.2.1 Processus physique de la formation de la jonction 168
6.2.2 Contact métal/semiconducteur de type *N* 169
6.2.3 Contact métal/semiconducteur de type *P* 172
6.3 Jonction métal/semiconducteur polarisée 174
6.3.1 Effet Schottky 175
6.3.2 Mécanismes de conduction 176
6.4 Influence des états de surface 181
6.5 Mesure de la résistance de contact 184
6.5.1 Méthode de deux contacts 185
6.5.2 Méthode de trois contacts 186
6.5.3 Méthode de quatre contacts ou méthode de Kelvin 188

7. LES SEMICONDUCTEURS ORGANIQUES 189
7.1 Les matériaux organiques semiconducteurs 189
7.1.1 Quelques définitions de base 189
7.1.2. Caractère semiconducteur des matériaux organiques 190
7.1.3 Structure des matériaux organiques 191
7.1.4 Les méthodes de dépôt en films minces 192
7.1.5 Les matériaux organiques utilisés pour les composants électroniques 193
7.2 Propriétés optiques des semiconducteurs organiques 195
7.2.1 Absorption de la lumière par le matériau organique 195
7.2.2 Diagramme de Perrin-Jablonski 195
7.2.3 Notion d'excitons 196

7.3 Propriétés électriques des semiconducteurs organiques 199
7.3.1 Types de conduction 200
7.3.2 Mobilité et dépendance de la température 201
7.4 Matériaux composites à base de polymère..... 202
7.4.1 Composites à matrice de polymère et à charges inorganiques..... 203
7.4.2 Composites à matrice de polymères et aux quantums dots inorganiques 203
7.4.3 Composites à matrice de polymère et aux polysilsesquioxanes..... 204
7.4.4 Composites à matrice de polymère et nanorods..... 204
7.5 Mesure de la mobilité des porteurs de charge..... 205
7.5.1 Méthode SCLC 205
7.5.2 Méthode du temps de vol..... 206
7.5.3 Méthode de l'extraction des charges par une rampe de tension..... 208

8. ENERGIE ET ENVIRONNEMENT 211
8.1 Les sources d'énergie..... 212
8.1.1. Les énergies d'origine fossile 213
8.1.2 L'énergie fissile ou nucléaire..... 213
8.1.3 Les énergies renouvelables 214
8.2 Les stratégies pour une exploitation intelligente des énergies 214
8.3 Les énergies renouvelables..... 215
8.3.1 L'énergie solaire 215
8.3.2 L'énergie éolienne 216
8.3.3 L'énergie hydraulique..... 216
8.3.4 L'énergie biomasse 217
8.4 Les matériaux et les technologies pour les énergies renouvelables..... 217

9. LES CELLULES SOLAIRES..... 219
9.1 Les rayonnements solaires..... 220
9.2 Principe de fonctionnement des cellules solaires..... 221
9.2.1. Absorption des photons..... 221
9.2.2 Diffusion des excitons..... 223
9.2.3 Dissociation des charges 223
9.2.4 Transport des charges 223
9.2.5 Collecte des charges aux électrodes..... 223
9.3 Les cellules solaires à jonction PN..... 224
9.3.1 Paramètres d'une cellule solaire 225
9.3.2 Matériaux pour l'absorbeur..... 231
9.3.3 Conclusion 232
9.4 Les cellules solaires organiques 234
9.4.1 Excitons dans les semiconducteurs organiques..... 235
9.4.2 Optimisation des mécanismes..... 237
9.4.3 Matériaux pour l'absorbeur..... 241

9.4.4 Performances des cellules solaires organiques 241
9.5. Les cellules solaires à base de pérovskite 243
9.6 Perspectives 246

10. LES DIODES ELECTROLUMINESCENTES 251
10.1 Rappels d'optique 252
10.1.1 Notions de photométrie 252
10.1.2 Notions de couleur 252
10.2 Principe de fonctionnement des diodes électroluminescentes 254
10.3. Les LED inorganiques à jonction PN 255
10.3.1 Principe de fonctionnement 255
10.3.2 Physique de l'émission de photons 256
10.3.3 Matériaux émetteurs 262
10.3.4 Extraction de la lumière émise 264
10.3.5 Rendements et performance 268
10.3.6 Stabilité des LED 270
10.4 Les LED organiques (OLED) 273
10.4.1 Principe de fonctionnement 273
10.4.2 Structure d'une OLED 273
10.4.3 Processus d'injection de charges 274
10.4.4 Processus de transport de charges 276
10.4.5 Processus de formation et de recombinaison des excitons 279
10.4.6 Processus d'émission de lumière - Couplage optique 281
10.4.7 Rendements 282
10.4.8 Les OLED blanches ou WOLED 283
10.4.9 Stabilité des OLED 287

11. LES PHOTOCATALYSEURS 289
11.1 Principe de fonctionnement des photocatalyseurs 289
11.1.1 Diffusion et adsorption des réactifs sur la surface du catalyseur 290
11.1.2 Absorption des photons 290
11.1.3 Réactions entre les réactifs 290
11.1.4 Désorption des produits de réaction 291
11.2 Matériaux pour photocatalyseur 292
11.2.1 Qualités requises des photocatalyseurs 292
11.2.2 Le dioxyde de titane TiO_2 292
11.2.3 L'oxyde de zinc ZnO 293
11.3 Optimisation des réactions photocatalytiques 293
11.3.1 Approches pour améliorer l'absorption optique 293
11.3.2 Approches pour améliorer le transport électrique et la séparation des porteurs de charge 296
11.3.3 Approches pour améliorer le contact photocatalyseur/réactifs 297

11.4 Les applications de la photocatalyse..... 298
11.4.1 Purification de l'air 298
11.4.2 Purification de l'eau 298
11.4.3 Quelques polluants usuels 299
11.5 Mesures des performances photocatalytiques 300
11.5.1 Facteurs affectant la photoréactivité du catalyseur 300
11.5.2 Forme des matériaux catalyseurs 301
11.5.3 Evaluation de performance photocatalytique 301
11.6. Perspectives 304

ANNEXE 1 305
Constantes physiques 305
Paramètres des semiconducteurs usuels à $T = 300K$ 305

ANNEXE 2 307
Liste des acronymes 307

ANNEXE 3 309
Références 309

INDEX 315

1. MATIERE ET MATERIAUX

Les composants électroniques sont conçus et réalisés avec des semiconducteurs (SC) qui sont des matériaux ayant des propriétés optiques et électriques particulières que nous décrirons et détaillerons dans les prochains chapitres. Les SC sont constitués de matière solide qui est une des trois formes de la matière, les autres formes étant la forme liquide et la forme gazeuse.

La matière est constituée d'atomes. Chaque atome est constitué d'un noyau et d'électrons qui sont en mouvement autour du noyau. Ce chapitre décrit la structure atomique et les mécanismes de formation des liaisons entre les atomes.

1.1 Structure atomique

Le noyau d'un atome contient deux types de particules : les *protons* portant une charge positive et les *neutrons* électriquement neutres. La masse du noyau est la somme de la masse des protons et des neutrons. Le *numéro atomique Z* de l'élément est le nombre de protons du noyau. Le *nombre de masse A* est la somme des protons et des neutrons du noyau.

Les électrons sont des charges négatives attachés à l'atome. Leur nombre est égal à celui des protons de sorte que la charge totale d'un atome est nulle (on dit que l'atome est *électriquement neutre*).

Les électrons sont répartis sur différentes orbites autour du noyau appelés *couches électroniques*. Pour identifier la position de l'électron ou l'état électronique dans l'atome, on utilise deux nombres *entiers* n et l qui représentent la couche et la sous-couche auxquelles appartient l'électron considéré, n est le *nombre quantique principal* et l est le *nombre quantique azimutal*. Les couches correspondantes à la valeur de $n = 1, 2, 3$ ... sont notées K, L, M ... et les sous-couches correspondantes à la valeur de $l = 0, 1, 2$ ...sont notées s, p, d .... Ainsi, la sous- couche notée $2p$ correspond aux valeurs de $n = 2$ et $l = 1$.

Les électrons remplissent les couches et sous-couches en suivant la règle de remplissage suivante : le nombre d'électrons sur une sous-couche est égal à $2(2l + 1)$. Par exemple, pour la sous-couche s ($l = 0$), il y a 2 électrons alors que la sous-couche p ($l = 1$) contient 6 électrons. Le tableau 1.1 donne le nombre maximum d'électrons sur les premières couches et sous-couches de l'atome.

		SOUS-COUCHE				
N	*Couche*	*l =0* *s*	*1* *p*	*2* *d*	*3* *f*	*Nombre total de la couche*
1	K	2				2
2	L	2	6			8
3	M	2	6	10		18
4	N	2	6	10	14	32

Tableau 1.1 : Remplissage des premières couches et sous-couches des atomes.

La *règle de Pauli* stipule que deux électrons de la même sous-couche ne peuvent pas avoir les nombres quantiques identiques. Par exemple, dans la couche K, les deux électrons s doivent avoir des moments magnétiques différents, appelés *spins*. Ces moments sont dus à la rotation de l'électron sur lui-même. On introduit le *nombre quantique de spin* s pour les distinguer. Les valeurs de spins sont $\pm\frac{1}{2}$. Les électrons ont des spins parallèles s'ils sont de même signe et des spins antiparallèles s'ils sont de signes opposés.

Pour illustrer l'occupation des couches et sous-couches par les électrons, nous considérons le cas de l'atome silicium (Si) dont le numéro atomique est $Z = 14$. Les électrons vont remplir les couches en commençant par les plus proches du noyau à savoir, la couche K avec 2 électrons (sous-couche s) puis la couche L avec 2 électrons (sous-couche s) et 6 électrons (sous-couche p). Il reste 4 électrons qui occuperont la couche M.

Pour décrire la structure électronique de l'atome Si, on écrira cette configuration sous la forme $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^2$. Les exposants indiquent le nombre d'électrons de chaque sous-couche.

Les électrons qui occupent les sous-couches externes de l'atome sont appelés *électrons de valence*. Ils jouent un rôle important dans les réactions chimiques du matériau et en particulier, dans la formation des liaisons interatomiques. Si la dernière sous-couche de l'atome est remplie d'électrons, l'atome a une configuration stable et n'effectuera aucune réaction avec les autres atomes.

1.2 Energie d'ionisation, affinité électronique, masse atomique

Un atome isolé est électriquement neutre car les charges positives des protons sont compensées par les charges négatives des électrons. Lorsqu'une quantité d'énergie est fournie à l'atome, son état de charge peut être modifié par la perte ou le gain d'un électron de valence. Ces électrons sont en effet liés à l'atome par des forces électrostatiques qui diminuent en intensité quand la distance qui les sépare du noyau augmente. Si la quantité d'énergie est suffisante pour libérer un électron de l'atome, celui-ci devient un ion positivement chargé (ou *cation)* et l'énergie correspondante est appelée *l'énergie d'ionisation* E_i. Inversement, on peut également fournir une énergie pour greffer un électron à un atome neutre pour créer un ion négativement chargé (ou *anion*) et l'énergie correspondante est appelée l'*affinité électronique* et notée $|e|\chi$. La connaissance des valeurs de ces énergies nous permettra de comprendre le déplacement des porteurs de charge dans les dispositifs comportant plusieurs couches de matériaux mises en contact.

Nous rappelons également la notion de *masse atomique* M_{at} d'un élément qui représente la masse en gramme de N_A d'atomes de cet élément, N_A est le nombre d'Avogadro ($6{,}022 \times 10^{23}$). On définit une *mole* d'une substance comme la quantité de cette substance qui contient N_A atomes ou molécules. Par conséquent, la masse atomique d'un élément est la masse d'une mole de cet élément.

Considérons le silicium de masse atomique $M_{Si} = 28{,}09\ g\ mol^{-1}$. Comme il y a N_A atomes Si dans une mole de Si, on peut calculer la masse d'un atome de Si par :

$$m_{Si} = \frac{M_{Si}}{N_A} = \frac{28{,}09}{6{,}022 \times 10^{23}} = 4{,}66 \times 10^{-23}\ g$$

1.3 Liaisons des atomes

1.3.1 Formation de molécules

Une molécule est formée par assemblage de plusieurs atomes. Pour que l'assemblage soit durable, les atomes doivent rester liés après avoir été mis en contact les uns avec les autres. La liaison entre deux atomes est réalisée par l'interaction des électrons de valence entre eux et avec les noyaux des deux atomes. Les forces de liaison sont des forces électrostatiques exercées par les charges de même signe (électrons) ou de signes opposés (électrons et noyaux).

Du point de vue énergétique, l'énergie du système moléculaire ainsi formé doit être inférieure à celle des atomes isolés pour que l'ensemble soit stable. La figure 1.1 montre l'évolution des forces d'interaction entre deux atomes et l'énergie potentielle du système en fonction de la distance r qui les sépare.

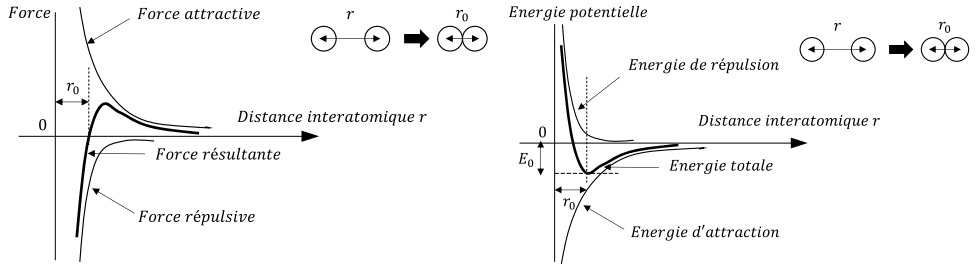


Figure 1.1. Variation de la force appliquée au système de deux atomes et de leur énergie potentielle en fonction de la distance interatomique.

La force d'attraction est faible voire nulle si les deux atomes sont très éloignés l'un de l'autre. Quand les deux atomes se rapprochent jusqu'à une certaine valeur de la distance r, la force d'attraction $\overrightarrow{F_A}$ augmente alors que la force de répulsion $\overrightarrow{F_R}$ reste négligeable. Lorsque la distance r devient suffisamment petite, la force $\overrightarrow{F_R}$ augmente jusqu'à égaler $\overrightarrow{F_A}$ et la force résultante $\overrightarrow{F_T} = \overrightarrow{F_A} + \overrightarrow{F_R}$ s'annule pour la valeur $r = r_0$. Les deux atomes se trouvent à l'équilibre.

L'énergie potentielle du système s'exprime en fonction de la force résultante F_T par :

$$F_T(r) = -\frac{dE_P}{dr} \tag{1.1}$$

D'où :

$$E_P(r) = -\int F_T\, dr \tag{1.2}$$

L'énergie potentielle totale du système composé de deux atomes s'écrit :

$$E_P(r) = \frac{A}{r^m} - \frac{B}{r^n} \tag{1.3}$$

A et B sont des constantes et m et n sont des constantes caractéristiques des forces de répulsion et d'attraction des atomes.

On déduit :

$$F_T(r) = -\frac{dE_P}{dr} = \frac{mA}{r^{m+1}} - \frac{nB}{r^{n+1}}$$

A l'équilibre du système, la force résultante sera nulle pour la distance $r = r_0$.

$$F_T(r) = -\frac{dE_P}{dr} = 0 \quad \rightarrow \quad \frac{mA}{{r_0}^{m+1}} = \frac{nB}{{r_0}^{n+1}}$$

La courbe $E_P(r)$ présente alors un minimum E_0 tel que :

$$E_p(r_0) = -\frac{B}{r_0^n}\left(1 - \frac{n}{m}\right) \tag{1.4}$$

Cette distance r_0 est la *longueur de liaison* entre les deux atomes. Pour rompre cette liaison, il faudra fournir au système une énergie au moins égale à E_0 et on appelle cette énergie l'*énergie de liaison* des atomes.

L'énergie de liaison doit être positive, ce qui implique $m > n$ d'après l'expression (1.4). En d'autres termes, la liaison atomique nécessite une grande distance de répulsion et une faible distance d'attraction.

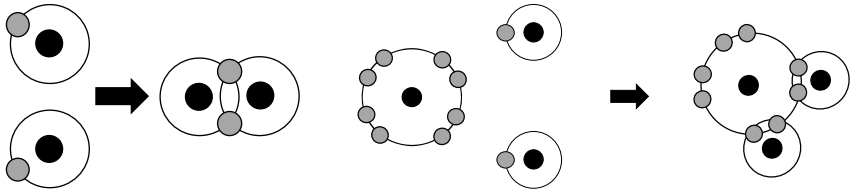
1.3.2 Liaison covalente

- **Formation**

Deux atomes forment une liaison covalente en mettant en commun un ou plusieurs électrons de valence pour réduire l'énergie potentielle de l'ensemble et assurer ainsi la stabilité du système formé. Lorsque la liaison est réalisée, chaque atome aura sa couche externe complètement remplie selon le tableau 1.1. Du point de vue chimique, la liaison covalente permet à l'atome d'avoir une configuration stable et par conséquent, de ne pas être affecté en présence et au contact d'atomes étrangers.

Dans une liaison covalente simple entre deux atomes, chaque atome met un électron dans la liaison qui contient au total deux électrons. Ces électrons ont des *spins opposés* ou *antiparallèles.* Par exemple, la formation d'une molécule d'hydrogène est réalisée par la mise en commun de deux électrons des atomes (figure 1.2a). Après la formation, chaque atome d'hydrogène aura deux électrons sur la couche périphérique, ce qui lui donne une stabilité selon la règle de remplissage des couches atomiques.

Dans une liaison covalente multiple, un atome met plusieurs électrons de valence en commun avec les autres atomes pour compléter sa couche externe. La formation de la molécule d'eau H_2O nécessite deux liaisons covalentes de l'atome d'oxygène avec deux atomes d'hydrogène (figure 1.2b).



(a) (b)

Figure 1.2. Liaisons covalentes des molécules : a) d'hydrogène, b) d'eau.

- **Caractéristiques**

La liaison covalente est une liaison forte due à l'attraction coulombienne entre les électrons partagés par les atomes et les noyaux. Les solides à liaisons covalentes ont des températures de fusion élevées et sont mécaniquement durs.

Du point de vue électrique, il n'y a pas de formation d'électrons libres dans les liaisons covalentes car les électrons restent liés aux atomes. Par conséquent, les solides ayant des liaisons covalentes sont en général peu ou pas conducteurs. Cependant,

certaines liaisons peuvent être rompues à haute température dans les matériaux à liaisons covalentes et libèrent des électrons qui assurent une faible conductivité électrique dans ces matériaux. C'est le cas des semiconducteurs (SC) tels que le silicium (Si) ou le germanium (Ge).

- **Liaisons covalentes du silicium**

L'atome Si possèdent 14 électrons répartis sur 3 couches : K (2 électrons), L (8 électrons) et M (4 électrons). Il y a 4 électrons de valence sur la couche externe et l'atome isolé n'est pas stable. L'atome Si développe des liaisons covalentes avec quatre autres atomes voisins. Chacun de ces atomes met un électron en commun avec l'atome Si et celui-ci verra sa couche externe contenir 8 électrons. Il est donc dans une configuration stable. Les liaisons covalentes jouent un rôle essentiel dans les propriétés électriques du silicium comme nous le verrons dans la suite.

1.3.3 Liaison ionique

- **Formation**

La liaison ionique est formée entre les atomes des éléments électropositifs (des colonnes I, II et III du tableau périodique) et des éléments électronégatifs (des colonnes V, VI et VII). Un élément électropositif cède un électron de valence à l'élément électronégatif susceptible de le recevoir et les deux éléments verront leur couche externe complète après l'échange et auront une configuration stable.

Le chlorure de sodium $NaCl$ est un exemple typique de solide ionique. Le sodium possède 11 électrons de configuration $1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$et le chlore possède 17 électrons répartis en $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^5$. Les atomes de sodium et de chlore isolés ne sont pas stables car leur couche externe n'est pas complète d'après la répartition du tableau 1.1. L'atome Na peut céder un électron de valence pour devenir positivement chargé Na^+ ($cation$) et avoir la couche externe complétée. En même temps, l'atome Cl peut accepter un électron pour compléter sa couche externe et devenir négativement chargé Cl^-($anion$).

Les ions Na^+et Cl^- forment des liaisons ioniques par transfert d'électrons entre les atomes. Ces ions exercent des forces d'attraction coulombienne entre les ions de charges de signes opposés et des forces de répulsion entre les ions de charges de même signe. A l'équilibre, l'énergie potentielle du système est minimum comme nous l'avons vu précédemment dans le mécanisme de formation.

- **Energie de cohésion – Solide de *NaCl***

Dans un solide ionique réel, les ions sont distribués dans l'espace de façon à occuper un espace minimum comme indique la figure 1.3.

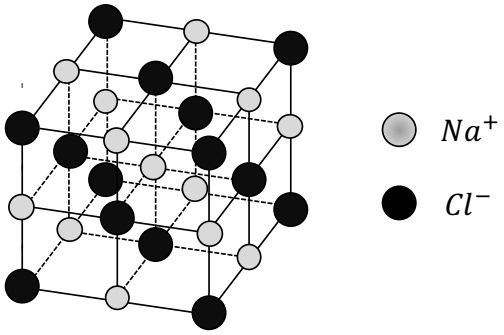


Figure 1.3. Liaisons ioniques dans le chlorure de sodium.

On constate que chaque ion est entouré par un nombre identique d'ions situés à des distances différentes et ayant des charges différentes. Par exemple, un ion Na^+ a 6 ions Cl^-voisins et à la distance r_0. Il a également 12 ions Na^+au voisinage proche à la distance $r_0\sqrt{2}$ de cet ion et 8 ions Cl^- à la distance $r_0\sqrt{3}$. On peut ainsi continuer à considérer tous les autres ions qui exercent des interactions avec l'ion en question sachant qu'elles deviennent négligeables quand la distance entre ions augmente.

L'énergie potentielle de liaison entre les ions Na^+et Cl^- peut être évaluée en tenant compte de la distribution des charges des ions. Pour cela, on calcule l'énergie d'interaction totale des ions placés à la distance r puis on détermine la valeur r_0 qui minimise l'énergie potentielle du système.

L'énergie d'interaction (d'attraction) entre les ions Na^+et Cl^- séparés de la distance r est :

$$E_{at} = -\frac{|e|^2}{4\,\pi\,\varepsilon_0\,r} \tag{1.5}$$

ε_0 est la permittivité du vide.

L'énergie d'interaction (de répulsion) due au recouvrement des nuages électroniques entre ions Na^+et Cl^- séparés de la distance r est :

$$E_{rep} = \frac{A}{r^m} \tag{1.6}$$

L'énergie potentielle totale du système composé de deux ions isolés Na^+et Cl^- est :

$$E_p(r) = \frac{A}{r^m} - \frac{|e|^2}{4\,\pi\,\varepsilon_0\,r} \tag{1.7}$$

L'expression (1.7) est établie pour une paire d'ions Na^+- Cl^- et doit être corrigée pour tenir compte des interactions d'attraction avec les ions voisins dans le solide réel. En se limitant aux plus proches voisins de l'ion, on écrit :

$$E_{at} = -\frac{|e|^2}{4\,\pi\,\varepsilon_0\,r}\left(6 - \frac{12}{\sqrt{2}} + \frac{8}{\sqrt{3}} - \cdots\right) = -1{,}748 \times \frac{|e|^2}{4\,\pi\,\varepsilon_0\,r}$$

D'une façon générale, on exprime l'énergie potentielle d'attraction d'un solide ionique sous la forme :

$$E_{at} = -M \times \frac{|e|^2}{4\,\pi\,\varepsilon_0\,r} \tag{1.8}$$

M est une constante caractéristique du solide ionique, appelée *constante de Madelung*. Le tableau 1.2 donne la valeur de cette constante pour les solides ioniques courants.

Solide	Constante de Madelung	Solide	Constante de Madelung
$CaCl_2$	1,50	$NaCl$	1,75
$CsCl$	1,76	TiO_2	1,60
Cu_2O	1,48	V_2O_5	1,49
MgF_2	1,60	ZnO	1,65

Tableau 1.2 : Constantes de Madelung de quelques solides ioniques usuels.

L'énergie potentielle résultante pour une paire d'ions Na^+- Cl^- séparés d'une distance r dans le solide ionique est :

$$E_p(r) = \frac{A}{r^m} - M \times \frac{|e|^2}{4\,\pi\,\varepsilon_0\,r} \tag{1.9}$$

A l'équilibre, cette énergie est minimum. On a :

$$\frac{dE_p(r)}{dr} = \frac{M\,|e|^2}{4\,\pi\,\varepsilon_0\,r^2} - \frac{A\,m}{r^{m+1}} = 0 \text{ pour } r = r_0$$

On déduit :

$$r_0 = \left[\frac{4\,\pi\,\varepsilon_0\,A\,m}{M\,|e|^2}\right]^{1/(m-1)} \tag{1.10}$$

L'énergie potentielle du système est :

$$E_{min} = E(r_0) = \frac{A}{r_0^m} - M \times \frac{|e|^2}{4\,\pi\,\varepsilon_0\,r_0} = -\frac{M\,|e|^2}{4\,\pi\,\varepsilon_0\,r_0}\left(1 - \frac{1}{m}\right) \tag{1.11}$$

Cette énergie représente l'énergie potentielle de la paire d'ions Na^+et Cl^-à l'équilibre. On définit *l'énergie de cohésion* comme l'énergie nécessaire pour rompre la liaison ionique et libérer les ions. Dans le calcul, il faut tenir compte des énergies nécessaires aux transferts des électrons pour obtenir des atomes neutres de sodium et de chlore.

Pour le $NaCl$, le bilan énergétique est le suivant :

- Energie potentielle de la paire d'ions Na^+et Cl^-à l'équilibre :

$$E_{min} = 7{,}84\ eV$$

- Energie pour enlever un électron de l'ion Cl^- (affinité électronique) :

$$E_{Cl} = 3.61\ eV$$

- Energie pour ajouter un électron à l'ion Na^+(énergie d'ionisation):

$$E_{Na} = -5.14\ eV$$

- L'énergie de cohésion d'une paire d'atomes $Na\text{-}Cl$ est :

$$E_{NaCl} = 7{,}84 + 3{,}61 - 5{,}14 = 6{,}31\ eV$$

On utilise plus fréquemment l'*énergie de cohésion molaire* qui correspond à une mole de molécules. Pour le $NaCl$, cette énergie est égale à :

$$E_{co} = 6{,}31\ \times 1{,}60 \times 10^{-19} \times 6{,}02 \times 10^{23} = 6{,}08\ \times 10^5\ J\ mol^{-1}$$

$$E_{co} = \ 608\ kJ\ mol^{-1}$$

- **Caractéristiques**

La liaison ionique est une liaison forte due à l'attraction coulombienne entre ions. Les solides à liaisons covalentes ont des températures de fusion élevées et sont mécaniquement durs. Ils sont solubles dans les liquides polaires (l'eau par exemple). Leur conductivité électrique est faible parce qu'ils ne possèdent pas d'électrons libres. De plus, les ions sont solidement maintenus dans leur position et par conséquent, l'amplitude des vibrations des ions est faible conduisant à une conductivité thermique négligeable.

1.3.4 Liaison métallique

- **Formation**

Les atomes métalliques possèdent peu d'électrons de valence. Ces électrons peuvent être facilement enlevés des atomes et devenir libres. On dit qu'ils sont *délocalisés,* et dans ce cas les atomes ayant perdu des électrons deviennent ionisés. Quand ces atomes sont assemblés pour former le métal, le système est constitué d'électrons délocalisés et d'atomes positivement chargés. Les électrons libres n'appartiennent plus à un atome particulier mais sont partagés par tous les atomes devenus ions. Les interactions entre les électrons libres et les ions sont à l'origine des liaisons dans les métaux.

- **Caractéristiques**

La liaison métallique est une liaison forte car il faut fournir une énergie conséquente pour extraire un électron libre du matériau. L'énergie nécessaire pour amener un

électron libre au niveau du vide est appelé *travail de sortie*. Pour les métaux, cette énergie est de l'ordre de quelques eV. Le tableau 1.3 donne la valeur des travaux sortie des métaux habituellement utilisés en électronique.

Métal	Travail de sortie (eV)	Métal	Travail de sortie (eV)
Baryum	2,52	Aluminium	4,52
Calcium	2,87	Cuivre	4,65
Lithium	2,90	Or	5,31
Magnésium	3,66	Platine	5,60

Tableau 1.3 : Travail de sortie des métaux habituellement employés pour les électrodes des composants électroniques.

La conductivité électrique des métaux est élevée car les électrons libres se déplacent facilement sous l'effet d'un champ électrique appliqué. De même, la conductivité thermique est élevée du fait que les électrons libres par les collisions avec les ions facilitent le transfert d'énergie d'un site à l'autre du matériau.

1.3.5 Les liaisons secondaires ou faibles

Les liaisons covalentes, ioniques et métalliques sont des liaisons fortes car l'énergie mise en jeu dans ces liaisons est élevée (l'ordre de grandeur : $1000\ kJ\ mol^{-1}$). Il existe également des liaisons interatomiques dont l'énergie est bien inférieure à celle des liaisons fortes (l'ordre de grandeur : $100\ kJ\ mol^{-1}$). On les appelle *liaisons secondaires*.

- **Formation**

Lorsque les barycentres des charges positives et négatives $\pm\ q$ d'une molécule sont décalés et séparés d'une distance d la molécule devient un *dipôle* de moment dipolaire $p = q \times d$.

Les dipôles ont tendance à s'aligner les uns par rapport aux autres et leur configuration dépend de leur orientation. L'interaction électrostatique entre ces dipôles crée les liaisons secondaires de Van der Waals. L'énergie de ces liaisons est faible comparée à celle de la molécule d'origine. Les matériaux ayant des liaisons de Van der Waals possèdent des moments dipolaires mais pas d'électrons libres. Ils sont des mauvais conducteurs électriques et thermiques. De plus, ces matériaux sont mous et ont une faible température de fusion.

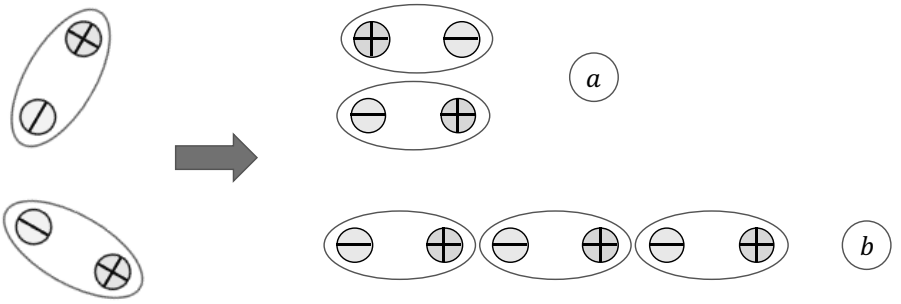


Figure 1.4 : Alignement des dipôles dans la formation des liaisons de Van der Waals.

La liaison de Van der Waals créée par un atome d'hydrogène impliqué dans une molécule est appelée la *liaison hydrogène*. Considérons les molécules d'eau formées par un atome d'oxygène et deux atomes d'hydrogène ; La liaison oxygène-hydrogène est une liaison covalente et par conséquent forte. Dans la molécule d'eau, l'atome d'hydrogène est plus électropositif que l'atome d'oxygène et l'ensemble se comporte comme un dipôle. L'atome d'hydrogène est chargé positivement (H^+) et l'atome d'oxygène est chargé négativement (O^-). Comme la molécule d'eau comporte deux atomes d'hydrogène, on considère que la charge positive est répartie en deux charges partielles. Lorsqu'une seconde molécule d'eau s'approche de la première, elle attire l'atome H^+qui répartit ses liaisons avec les atomes d'oxygène des deux molécules comme montre la figure 1.5.

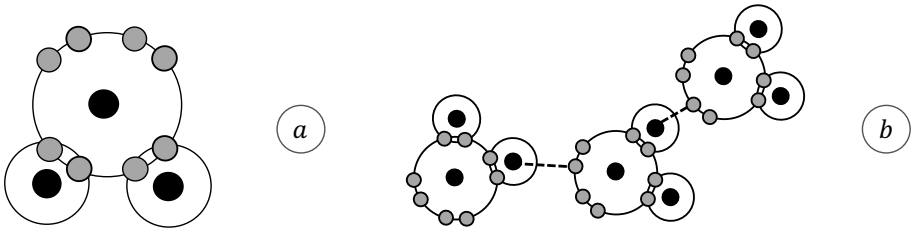


Figure 1.5. Liaisons : a) covalentes dans une molécule d'eau isolée, b) hydrogène entre les molécules d'eau.

1.3.6 Les liaisons mixtes

Certains matériaux possèdent plusieurs types de liaison entre les atomes et par conséquent, des propriétés physiques particulières.

- **Les matériaux polymères**

Ces matériaux sont constitués de chaînes d'atomes de carbone. Sur ces chaînes sont greffés d'autres atomes ou groupements d'atomes.

Les liaisons dans ces matériaux sont de deux types :

- Liaisons covalentes entre les atomes d'une chaîne (appelées également *liaisons intrachaînes*).

- Liaisons de Van der Waals entre les chaînes (appelées également *liaisons interchaînes*)

Les polymères sont peu ou pas conducteurs car ils ne possèdent pas d'électrons libres.

● Le graphite

Le matériau est agencé en feuillets qui contiennent des atomes de carbones disposés en hexagones réguliers dans le plan du feuillet.

Il y a deux types de liaison entre les atomes :

- Liaisons covalentes entre les atomes de carbone. Un atome de carbone a trois liaisons covalentes avec trois autres atomes.

- Liaisons de Van der Waals entre les feuillets.

Le graphite est un bon conducteur électrique car les atomes de carbone des feuillets peuvent être délocalisés et se déplacer dans le plan sous l'effet d'un champ électrique appliqué. Mécaniquement, le graphite est un matériau mou car les feuillets glissent les uns par rapport aux autres en rompant les liaisons de Van der Waals. Il est utilisé comme lubrifiant mécanique par cette caractéristique.

● Les fullerènes ou C_{60}

Le matériau est constitué d'atomes de carbone C et sa structure ressemble à un ballon de football. Elle est composée de 20 hexagones et 12 pentagones dont chaque sommet est occupé par un atome C.

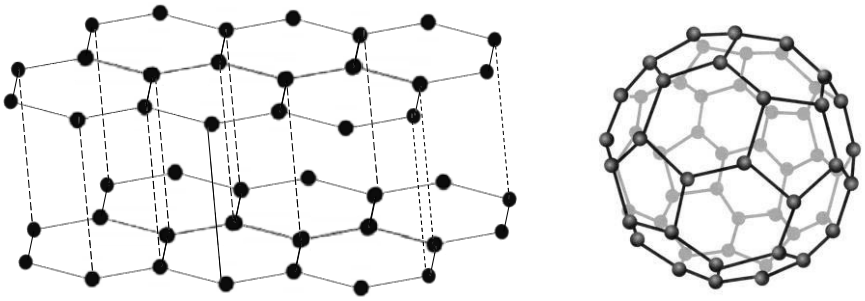
Il y a deux types de liaison entre les atomes :

- Liaisons covalentes entre les atomes de carbone de la molécule. Ces liaisons sont des liaisons simples $C - C$ et doubles $C = C$.

- Liaisons de Van der Waals entre les molécules.

Les nanotubes de carbone ou C_{70} sont une autre forme de fullerène. Ils sont constitués de fullerènes tubulaires comportant deux hémisphères reliés par un cylindre.

Les fullerènes sont des bons conducteurs électriques et possèdent d'excellentes propriétés mécaniques.



(a) (b)

Figure 1.6 : Structure du : a) graphite ; b) fullerène.

1.4 Les matériaux de l'électronique

Les matériaux utilisés en électronique sont principalement des semiconducteurs (SC). Tous les composants actifs sont conçus et réalisés avec les SC dont les propriétés seront présentées et expliquées dans les chapitres qui suivent. Le silicium est le SC le plus répandu et employé dans la fabrication des composants, notamment par son abondance et ses propriétés physiques particulièrement intéressantes, permettant d'obtenir des composants électroniques stables et fiables. Cependant, le coût de transformation et d'élaboration du silicium prêt à l'emploi reste élevé et pour réduire le coût de la matière première, il a fallu diminuer la quantité de SC nécessaire pour la fabrication des composants.

Dans les années soixante, la taille des composants était réduite à l'échelle micrométrique et on parlait de la *microélectronique*. La miniaturisation des composants a été une conséquence de l'objectif de réduction du coût de matière première et pendant cette période, la loi de Moore prédisait que le nombre de composants (transistors) implantés sur une puce de silicium doublerait tous les deux ans. Cette loi a été effectivement observée dans la technologie de SC et comme conséquence, le prix des composants a baissé et les appareils électroniques deviennent plus performants et puissants.

Dans les années 2000, la nanotechnologie a été développée dans le domaine des matériaux et une nouvelle forme de l'électronique appelée *nanoélectronique* a été introduite. Ce terme désigne l'électronique des matériaux et des composants à l'échelle nanométrique. Elle couvre les matériaux de taille inférieure à 100 nm tels que nanoparticules, nanofils, nanopiliers nanotubes, boîtes quantiques (quantum dots). Les nanomatériaux possèdent des propriétés électriques et optiques particulièrement adaptées à la conception des composants électroniques. En particulier, ces propriétés peuvent être contrôlées en contrôlant la taille du matériau, ce qui est avantageux pour adapter les matériaux aux besoins technologiques sans avoir recours aux procédés

ou traitements complexes du matériau. Une autre technologie émergente en électronique a vu le jour dans la même période et est appelée *l'électronique organique ou moléculaire*. Cette technologie emploie les matériaux organiques ou polymères dans la conception des composants à la place des SC classiques. Ces matériaux ont été développés dans les années 1990 avec la découverte du phénomène d'électroluminescence de certains polymères appelés polymères conjugués. Bien que les performances des matériaux organiques ne soient pas comparables à celles des SC inorganiques, les composants électroniques à base de ces matériaux ont des propriétés particulières et peuvent être utilisés avantageusement dans des applications qui ne seraient pas réalisables avec des SC conventionnels. L'électronique organique est complémentaire de l'électronique traditionnelle.

Comme les matériaux de base de l'électronique ont considérablement évolué depuis la réalisation des premiers composants, il serait important d'introduire de nouveaux matériaux et de nouveaux concepts pour les nouveaux composants afin de comprendre les mécanismes physiques qui n'ont pas été considérés jusqu'à maintenant dans l'électronique traditionnelle.

Il est à noter également qu'en plus des SC, on utilise également des métaux pour les contacts électriques notamment dans les composants organiques. Le contact entre un SC et un métal peut influer sur le transport des porteurs de charge dans le composant et le choix du métal pour les électrodes peut affecter les performances du dispositif.

2. LES CRISTAUX SEMICONDUCTEURS

Les solides peuvent être classés en deux catégories :

- Les solides *amorphes* tels que les verres ou les matières plastiques dont la structure ne présente pas un ordonnancement régulier.

- Les solides *cristallins* ou *cristaux* qui constituent la majorité des matières connues. Leur structure est parfaitement ordonnée et les atomes sont rangés de façon régulière avec des symétries géométriques connues. Les semiconducteurs (SC) tels le silicium (Si) ou le germanium (Ge) employés dans les composants électroniques sont des cristaux.

L'arrangement des atomes dans le solide joue un rôle déterminant sur ses propriétés physiques. Par exemple, selon la disposition des atomes dans une direction, dans un plan ou dans le volume du matériau, sa conductivité électrique peut varier de façon notable et si l'on ne connait pas l'orientation cristallographique de l'axe du cristal, on ne peut pas connaître avec exactitude la conductivité du matériau et par conséquent la résistance de l'échantillon étudié. C'est la raison pour laquelle nous allons présenter les notions de base de la cristallographie (science des cristaux) et nous étudierons ensuite les cristaux de SC.

2.1 Notions de cristallographie

2.1.1 Postulat de Bravais

Pour rappel, un *postulat* est une proposition admise qui ne peut pas être démontrée. Le postulat de Bravais sur les cristaux s'énonce comme suit : étant donné un point P quelconque dans un cristal, il existe dans le milieu une infinité de points autour desquels, l'arrangement de la matière est le même qu'autour du point P et ce avec la même orientation.

● Conséquences

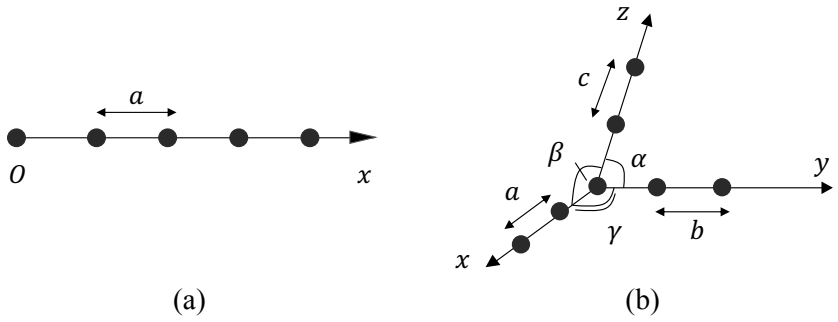
Un *cristal idéal* est constitué d'un arrangement régulier et répétitif d'atomes, de molécules ou d'ions en 3 dimensions (3D).

Par la suite et par commodité, nous considérerons toujours les cristaux idéaux en sachant que les cristaux réels n'auront pas exactement les mêmes caractéristiques que les cristaux parfaits. Les écarts éventuels de comportement pourraient être attribués aux conditions de formation des cristaux.

2. 1.2 Les réseaux cristallins

Pour décrire un cristal, nous aurons besoin de définir un cadre dans lequel seront rangés les atomes. Ce cadre est appelé le *réseau cristallin* et est un arrangement périodique en trois dimensions (3D). Chaque point du réseau (appelé *nœud*) est occupé par un *motif* (un atome ou un groupement d'atomes). On choisira un nœud quelconque du réseau pour représenter l'origine O et situer les autres nœuds du réseau par leurs coordonnées dans un système d'axes admettant le point O comme origine. Pour un réseau unidimensionnel (1D) et sur l'axe du réseau, on définit le paramètre associé a comme la distance qui sépare deux nœuds successifs. Un réseau 3D sera défini par 3 paramètres de distance a, b et c sur les 3 axes Ox, Oy et Oz et 3 paramètres d'angle α, β et γ, angles entre les axes (figure 2.1).

Pour simplifier les raisonnements, on suppose dans la suite que chaque nœud du réseau est occupé par un atome bien qu'il soit possible qu'un groupement d'atomes puisse constituer le motif du réseau.



(a) (b)

Figure 2.1 : Réseau cristallin : a) unidimensionnel ; b) tridimensionnel.

● Mailles et contenus

Le parallélépipède construit sur les vecteurs $\vec{a}, \vec{b}$ et $\vec{c}$ est appelé la *maille* du réseau cristallin. On peut dire que le cristal est formé par la juxtaposition et la répétition d'une maille dans les 3 directions Ox, Oy et Oz. Selon le type de cristal, on distingue les mailles suivantes :

- *Maille primitive* (notée P) qui ne contient que des nœuds aux sommets du parallélépipède. On dit également que la maille est *simple.*

- *Maille centrée* (notée I) qui contient des nœuds aux sommets du parallélépipède et un nœud en son centre.

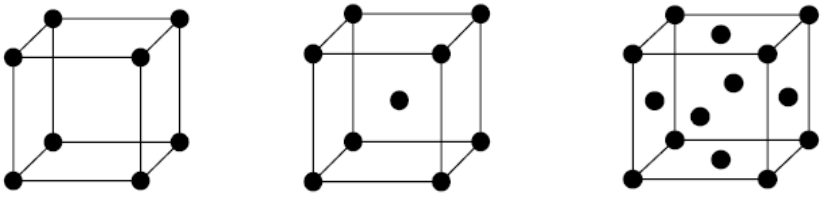
- *Maille à faces centrées* (notée F) qui contient des nœuds aux sommets du parallélépipède et un nœud au centre de chaque face.

- *Maille à faces centrées* A, B ou C qui contient des nœuds aux sommets du parallélépipède et un nœud au centre d'une paire de faces opposées.

Les mailles centrées et à faces centrées sont appelées les *mailles multiples*.

Le contenu d'une maille est défini comme le nombre d'atomes appartenant à une maille. Comme un nœud de la maille peut faire partie également des mailles voisines qui partagent le nœud commun, la contribution d'un nœud à une maille sera calculée en fonction du nombre de mailles qui le contiennent.

Comme exemple, on considère le réseau cubique qui peut avoir des mailles simples, centrées et à faces centrées (figure 2.2).



(a) (b) (c)

Figure 2.2 : Maille cubique : a) simple ; b) centrée ; c) à faces centrées.

- Maille cubique simple : il y a 8 sommets occupés par 8 atomes. Chaque sommet est partagé par 8 mailles donc la contribution du nœud à une maille est $\frac{1}{8}$ d'atome.

Le contenu de la maille cubique simple est : $n = 8 \times \frac{1}{8} = 1$ atome.

- Maille cubique centrée : La maille contient :

8 sommets occupés par 8 atomes : $8 \times \frac{1}{8} = 8 \times \frac{1}{8} = 1\ atome$

1 atome au centre : $1\ atome$

Le contenu de la maille cubique centrée est : $n = 1 + 1 = 2\ atomes.$

- Maille cubique à faces centrées : La maille contient :

8 sommets occupés par 8 atomes : $8 \times \frac{1}{8} = 8 \times \frac{1}{8} = 1\ atome.$

6 faces et 1 atome au centre de chaque face qui est partagée par 2 mailles. La contribution du nœud à une maille est $\frac{1}{2}$ d'atome : $6 \times \frac{1}{2} = 3\ atomes.$

Le contenu de la maille cubique à faces centrées est : $n = 1 + 3 = 4\ atomes.$

● Indices de Miller

Comme nous avons expliqué au début du chapitre, plusieurs propriétés physiques des cristaux dépendent de la direction dans laquelle elles sont mesurées. Il est donc important de préciser l'orientation d'un cristal, c'est-à-dire la direction de l'axe de l'échantillon que nous voulons étudier.

◆ Indices de Miller d'une droite ou rangée

Considérons un réseau cristallin 3D dont la maille supposée simple est définie par trois vecteurs de base $\vec{a}, \vec{b}$ et $\vec{c}$ dans le système d'axes $Oxyz$ associés au réseau cristallin. Chaque atome P de la maille est localisé par ses coordonnées $P(x, y, z)$ par rapport au système d'axes $Oxyz$. On a :

$$\overrightarrow{OP} = x\vec{a} + y\vec{b} + z\vec{c} \tag{2.1}$$

L'indice de Miller de la droite ou rangée OP est déterminé par la règle suivante :

1. Ecrire les coordonnées du point P.
2. Inverser les nombres obtenus.
3. Réduire les fractions au même dénominateur.

L'indice de Miller est l'ensemble des trois numérateurs u, v, w. On le note sous la forme $[u\ v\ w]$. Par convention, une valeur négative est représentée par une barre sur le nombre ou la lettre. Par exemple, on écrira $[1\ \bar{1}\ 1]$.

Toutes les rangées parallèles entre elles ont le même indice de Miller.

◆ Indices de Miller d'un plan. Famille de plans et distances inter-réticulaires

On rappelle que l'équation du plan (π) dont les intersections avec les axes $Oxyz$ en trois points de coordonnées $A\ (X, 0,0), B\ (0, Y, 0)$ et $C\ (0,0, Z)$ est :

$$\frac{x}{X} + \frac{y}{Y} + \frac{z}{Z} = 1 \tag{2.2}$$

On peut l'écrire sous la forme :

$$Y \times Z\ x + X\ \times\ Z\ y + X\ \times Y\ z\ = X \times Y \times Z$$

En posant $Y \times Z = h, X\ \times\ Z = k, X\ \times Y = l$ et $X \times Y \times Z = n$ (h, k, l et n sont entiers), la relation précédente devient :

$$h\ x + k\ y + l\ z = n \tag{2.3}$$

Cette équation du plan permet de décrire les plans dans le réseau cristallin de façon judicieuse. En effet, on peut observer que le réseau correspond à un arrangement régulier et répétitif d'atomes en 3 dimensions (3D). Par conséquent, il existe une infinité de plans parallèles à un plan donné et l'ensemble des plans ainsi constitué forme une *famille de plans*. Les paramètres h, k, l sont constants et sont caractéristiques du réseau. En doublant les coordonnées x, y, z et l'entier n, on obtient l'équation d'un plan parallèle au premier, c'est-à-dire un plan de la famille de plans de celui-ci.

Pour représenter cette famille de plans, on choisit un plan particulier (π_0) correspondant à la valeur $n = 1$ et l'équation (2.3) devient :

$$h\ x + k\ y + l\ z = 1 \tag{2.4}$$

Cette équation est l'équation du plan $(h\ k\ l)$ et les paramètres h, k, l sont les *indices de Miller* du plan. La famille de plans associée au plan $(h\ k\ l)$ comporte une infinité de plans qui lui sont parallèles. Par rapport à l'origine du réseau, le plan (π_0) est le plan de la famille le plus proche et la distance qui sépare le plan (π_0) de l'origine est appelée la *distance inter-réticulaire* et est notée d_{hkl}. Tous les plans de la famille de plans $(h\ k\ l)$ sont séparés de la même distance inter-réticulaire qui mesure la distance entre deux plans consécutifs de la même famille. Dans le réseau cristallin 3D, considérons un plan (π) qui coupe les axes Ox, Oy, Oz en $A(X,0,0)$, $B(0,Y,0)$ et $A(0,0,Z)$.

L'indice de Miller du plan (hkl) est déterminé par une règle similaire à celle appliquée aux rangées :

1. Ecrire les intersections du plan et les axes.
2. Inverser les nombres obtenus
3. Réduire les fractions au même dénominateur.

L'indice de Miller est l'ensemble des trois numérateurs h, k, l. On le note sous la forme $(\ h\ k\ l)$. La valeur 0 indique que le plan est parallèle à l'axe correspondant.

Tous les plans parallèles entre eux ont le même indice de Miller.

Dans la figure 2.3, les indices de Miller de quelques rangées et plans du réseau cubique simple sont donnés en exemple. On peut les vérifier en appliquant les règles énoncées.

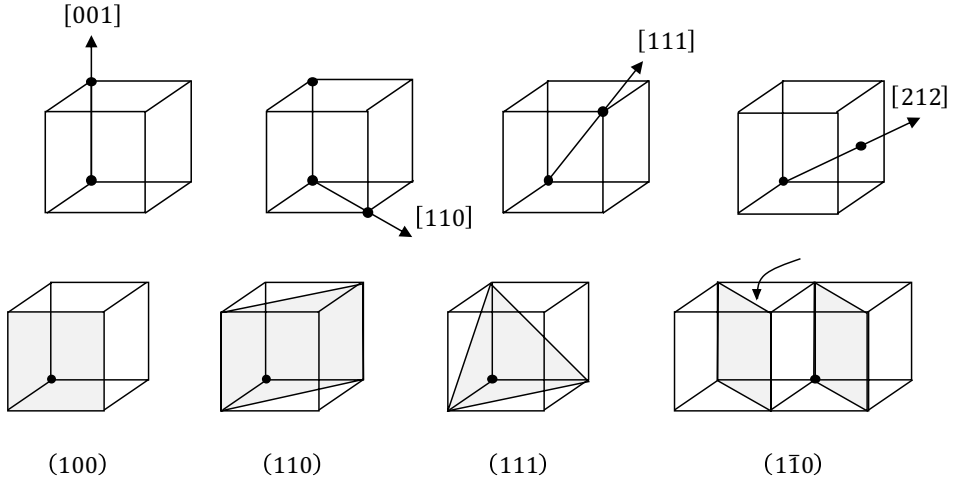


Figure 2.3 : Indices de Miller de quelques rangées et plans d'un cristal cubique simple.

APPLICATION 2.1

Le silicium (Si) a une structure de type diamant. Les atomes de la maille sont situés aux nœuds de deux réseaux cubiques à faces centrées (CFC), décalés l'un par rapport à l'autre du quart de la diagonale du cube. Le paramètre de maille est $a = 0{,}543\ nm$.

1. Combien y a-t-il d'atomes de Si dans une maille ?

2. Quelle est la distance la plus courte d séparant deux atomes voisins ?

3. Calculer la densité atomique n_a (ou le nombre d'atomes par cm^3) du silicium.

4. La masse atomique du silicium est $M_{Si} = 28{,}08\ g$. Calculer la masse volumique ρ_{Si} du silicium.

5. On suppose que chaque atome de la maille est une sphère rigide de rayon R. Déterminer numériquement R.

6. Le taux de remplissage d'une maille est défini comme le rapport du volume des atomes contenus dans la maille au volume de la maille.

$$\tau = \frac{Volume\ des\ atomes\ contenus\ dans\ la\ maille}{Volume\ de\ la\ maille}$$

Déterminer le taux de remplissage τ_{Si} du cristal de silicium.

SOLUTION

1. Nombre d'atomes par maille

Une réponse simple consiste à dire que la maille de Si contient deux mailles CFC et comme chaque maille CFC contient 4 atomes, le nombre total d'atomes par maille de Si est donc 8.

Cette réponse n'est pas satisfaisante car on ne peut pas concevoir comment sont disposés les atomes dans la maille et on ne comprend pas non plus pourquoi il suffit de multiplier le nombre d'atomes d'une maille du réseau CFC par 2 alors que d'après la description, des atomes de la deuxième maille n'appartiennent pas à la maille de Si.

On construit donc la maille de Si en se basant sur sa définition. Il est plus facile de faire cette construction à l'aide d'un logiciel de dessin mais en suivant les étapes données ci-dessous, on peut comprendre la structure de la maille.

Construction :

(a) Première maille CFC. Noter la position des atomes 1-2-3-4.

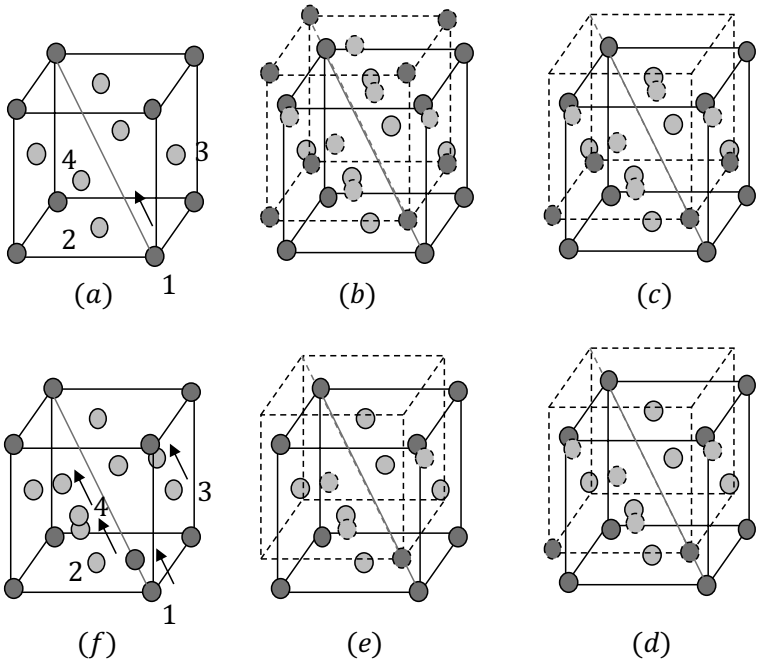
(b) Placer la deuxième maille sur la diagonale du cube, décalée de la première du quart de la diagonale.

(c) Supprimer les atomes ajoutés et situés au-dessus du plan (001) de la maille.

(d) Supprimer les atomes ajoutés et situés derrière le plan (100) de la maille.

(e) Supprimer les atomes ajoutés et situés derrière le plan (010) de la maille.

(f) Maille de Si. Noter la position des atomes ajoutés correspondants aux atomes 1-2-3-4. Ils se trouvent dans la première maille CFC.



Le calcul du contenu de la maille de Si est effectué comme suit :

La première maille CFC contribue avec 4 atomes Si.

La deuxième maille CFC contribue avec 4 atomes ajoutés (notés 1-2-3-4) à l'intérieur de la première maille.

Nombre total d'atomes : $n_{Si} = 4 + 4 = 8\ atomes$

2. Distance la plus courte séparant deux atomes voisins : c'est la distance entre les atomes des origines des mailles. Soit :

$$d = \frac{1}{4}a\sqrt{3} = 0{,}25 \times 0{,}543 \times \sqrt{3} = 0{,}235\ nm$$

3. Nombre d'atomes de Si par cm^3de cristal :

Dans la maille de Si, 8 atomes occupent un volume de $V = a^3$. Donc la densité volumique d'atomes est :

$$n_a = \frac{n}{V} = \frac{n}{a^3} = \frac{8}{(0{,}543\ 10^{-7})^3} = 5 \times 10^{22}\ atomes/cm^3$$

4. Masse volumique de Si

Masse d'un atome de Si:

$$m_a = \frac{M_{Si}}{N_A} = \frac{28{,}08}{6{,}02\times10^{23}} = 4{,}66\ 10^{-23}\ g$$

Une maille de Si contient 8 atomes, donc : $m = 8\ m_a$

Masse volumique du silicium :

$$\rho_{Si} = \frac{m}{V} = \frac{8\ m_a}{a^3} = \frac{8}{a^3} \times \frac{M_{Si}}{N_A}$$

$$\rho = \frac{8}{(0{,}543 \times 10^{-7})^3} \times \frac{28.08}{6{,}02\times10^{23}} = 2{,}33\ g.cm^{-3}$$

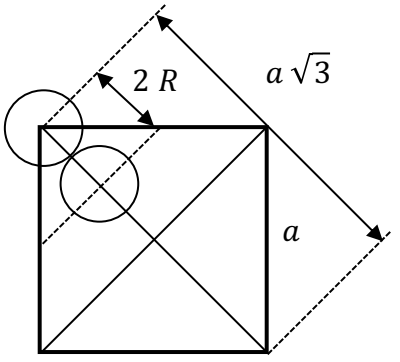
5. Déterminer numériquement le rayon de la sphère R

D'après la figure :

$$2\ R = \frac{1}{4}a\sqrt{3}$$

D'où :

$$R = \frac{1}{8}a\sqrt{3} = \frac{1}{8} \times 0{,}543\sqrt{3} \quad \rightarrow \qquad R = \ 0{,}1175\ nm$$



6. Taux de remplissage du cristal de silicium :

Chaque atome Si est assimilé à une sphère de rayon R de volume : $v_a = \frac{4}{3}\pi R^3$

Volume total des sphères :

$$V_a = 8\ \frac{4}{3}\pi R^3 = 8\ \frac{4}{3}\pi(\frac{1}{8}a\sqrt{3})^3 = \frac{32\ x\ 3\sqrt{3}}{3\ x\ 8\ x64}\ \pi a^3 = \frac{\sqrt{3}}{16}\ \pi a^3$$