

TD 22 : Semiconductivité du germanium et du silicium

Dans un matériau cristallin, la prise en compte d'un potentiel périodique pour représenter les interactions électrons-ions conduit à l'apparition de bandes d'énergies : gammes d'énergie pour lesquelles il existe des états électroniques. Pour certaines gammes d'énergie, il n'existe pas d'état électronique possible (la densité d'état $g(E)$ est nulle), on parle de bande interdite. Nous allons nous intéresser au cas d'un semi-conducteur, pour lequel l'énergie de Fermi se situe dans une bande interdite. La largeur de la bande interdite (gap $E_g = E_c - E_v$) est alors typiquement de l'ordre de l'eV. Par la suite, la structure de bandes du semiconducteur sera modélisée comme suit :

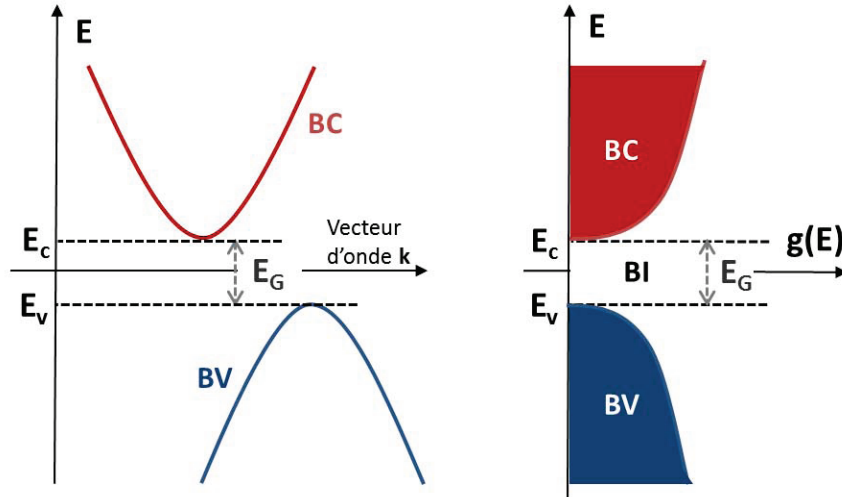


FIGURE 1 – Structure de bandes et densité d'état schématisées pour Si et Ge. BC=Bande de conduction, BV=Bande de valence, BI=Bande interdite

Pour un semi-conducteur intrinsèque, c'est-à-dire pur, le potentiel chimique μ se situe à peu près au milieu de la bande interdite. A 0K, les niveaux d'énergies inférieures à l'énergie de Fermi $\mu_F = \mu(T = 0)$ (bande de valence) sont pleins, et les niveaux aux énergies supérieures à μ_F (bande de conduction) sont vides. A température finie, des électrons sont excités de la bande de valence à la bande de conduction, laissant des "trous" dans la bande de valence. On s'intéressera dans la bande de valence aux déplacements de trous (peu nombreux) et dans la bande de conduction aux déplacements, inverses, d'électrons.

Un calcul analogue à celui effectué pour des électrons libres (cf PC13) montre que les densités d'état, en haut de la BV pour les trous, et en bas de la BC pour les électrons, peuvent s'écrire ainsi :

$$g_t(E) = \frac{\pi}{2} \left(\frac{2m_t^*}{\hbar^2 \pi^2} \right)^{3/2} \sqrt{E_v - E} \quad \text{et} \quad g_e(E) = \frac{\pi}{2} \left(\frac{2m_e^*}{\hbar^2 \pi^2} \right)^{3/2} \sqrt{E - E_c}$$

où m_e^* et m_t^* sont les masses effectives respectives des électrons et trous.

1. Rappeler l'expression $f(E)$ du nombre d'occupation d'un état d'énergie E pour un électron, et en déduire celle pour un trou. Simplifier ces deux expressions pour un électron de la BC et un trou de la BV.

Solution

Pour qu'un état soit peuplé par un électron, $f_e(E) = \frac{1}{\exp\left(\frac{E - \mu}{kT}\right) + 1}$

Pour qu'un état soit vide, i.e. 'peuplé' par un trou, $f_t(E) = 1 - f_e(E)$

Pour un *électron situé dans la BC* : $E - \mu \geq E_c - \mu \geq E_g/2 \gg kT$ ($E_g \approx 1\text{eV}$ et $kT \approx 25\text{meV}$ à 300K),

donc : $f_e(E) \approx \exp\left(-\frac{E - \mu}{kT}\right)$ (Maxwell-Boltzmann)

Pour un *trou dans la BV* : $\mu - E \geq \mu - E_v \geq E_g/2 \gg kT$ donc : $f_t(E) \approx \exp\left(-\frac{\mu - E}{kT}\right)$

2. En déduire l'expression du nombre d'électrons n , qui à la température T , se trouvent dans la BC. Mettre le résultat sous la forme :

$$n = N_c \exp\left(-\frac{E_c - \mu}{kT}\right) \text{ en explicitant } N_c$$

On rappelle que : $\int_0^\infty \sqrt{x} e^{-\beta x} dx = \frac{1}{2\beta} \sqrt{\frac{\pi}{\beta}}$

Solution

$$n = \int_{E_c}^\infty f(E)g(E) dE = \frac{\pi}{2} \left(\frac{2m_e^*}{\hbar^2 \pi^2}\right)^{3/2} \left(\int_0^\infty \sqrt{x} \exp\left(-\frac{x}{kT}\right) dx\right) \exp\left(-\frac{E_c - \mu}{kT}\right)$$

avec $x = E_c - E$

Ce qui donne $n = N_c \exp\left(-\frac{E_c - \mu}{kT}\right)$ avec $N_c = 2 \left(\frac{m_e^* kT}{2\pi \hbar^2}\right)^{3/2}$

N_c est la densité effective d'état. n vaut donc cette densité d'état pondérée par la position du niveau de Fermi par rapport au bas de la BC (E_c). Plus le niveau de Fermi est proche du bas de la BC, plus n est grand.

3. Faire de même pour le nombre de trous p de la BV en mettant le résultat sous la forme :

$$p = N_v \exp\left(-\frac{\mu - E_v}{kT}\right) \text{ et en explicitant } N_v$$

Solution

$$p = \int_{-\infty}^{E_v} f(E)g(E) dE = \frac{\pi}{2} \left(\frac{2m_t^*}{\hbar^2 \pi^2}\right)^{3/2} \left(\int_0^\infty \sqrt{x} \exp\left(-\frac{x}{kT}\right) dx\right) \exp\left(-\frac{\mu - E_v}{kT}\right)$$

avec $x = E_v - E$

Ce qui donne $p = N_v \exp\left(-\frac{\mu - E_v}{kT}\right)$ avec $N_v = 2 \left(\frac{m_t^* kT}{2\pi \hbar^2}\right)^{3/2}$

4. Montrer que $n \times p$ est indépendant de μ (*loi d'action de masse*).

Solution

$$n \times p = N_c N_v \exp\left(-\frac{E_g}{kT}\right)$$

5. Dans un semiconducteur intrinsèque (ie non dopé), déduire de la neutralité électronique l'expression de μ en fonction de E_g , m_t^* , m_e^* et la variation de n en fonction de T et E_g . Commenter.

Solution

On a $n=p$ (les électrons excités jusqu'à la BC laissent des trous dans la BV).

On en tire $\exp\left(\frac{2\mu}{kT}\right) = \frac{N_v}{N_c} \exp\left(\frac{E_c + E_v}{kT}\right)$

Soit $\mu = \frac{E_c + E_v}{2} + \frac{kT}{2} \ln\left(\frac{N_v}{N_c}\right) = \frac{E_c + E_v}{2} + \frac{3}{4} kT \ln\left(\frac{m_t^*}{m_e^*}\right)$

On vérifie ainsi que le niveau de Fermi est au milieu de la BI ($(E_c + E_v)/2$), et que le potentiel chimique varie peu avec la température, et ce d'autant plus que les masses effectives sont du même ordre de grandeur.

$$n = p = \sqrt{np} = \sqrt{N_c N_v} \exp\left(-\frac{E_g}{2kT}\right)$$

6. Calculer le nombre de porteurs intrinsèques n_i à 290K pour le germanium et le silicium (données numériques dans le tableau ci-après). Quelle remarque suggère ce résultat sachant qu'il est technologiquement impossible d'obtenir un cristal contenant moins de 10^{10} impuretés au cm^3 ?

Solution

On trouve pour Ge : $N_c = N_v = 7.6 \cdot 10^{23} \text{ m}^{-3}$ et $n = 4.7 \cdot 10^{18} \text{ m}^{-3}$

Pour Si, $N_c = N_v = 2.2 \cdot 10^{24} \text{ m}^{-3}$ et $n = 4.4 \cdot 10^{15} \text{ m}^{-3}$.

A 290 K, les impuretés présentes ne posent de problème ni pour le Si, ni pour le Ge. Avec GaAs, pour lequel on a $n \approx 10^{10} \text{ cm}^{-3}$, la présence d'impuretés n'est plus à négliger.

7. Dans un semiconducteur dopé, on introduit à dessein des espèces donneuses ou accepteuses d'électrons, permettant respectivement d'augmenter le nombre n d'électrons dans la BC, ou le nombre p de trous dans la BV.



Pour un semiconducteur dopé n (en espèce donneuses d'électrons), écrire l'équation de neutralité électronique. On suppose qu'on introduit suffisamment de dopants, pour que le nombre de dopants N_D soit très supérieur au nombre de porteurs intrinsèques, et que tous les dopants sont ionisés. Quel est alors le nombre n d'électrons, de trous p , et le niveau de Fermi? Commenter. (Que se passe-t-il dans la limite des grandes concentrations en dopants?)

Solution

Neutralité électronique : $n = p + N_D^+$ où N_D^+ est le nombre de donneurs ionisés.

Avec les hypothèses données, $N_D^+ = N_D \gg p$ donc $n = N_D$.

La loi d'action de masse est toujours valable donc $p = \frac{N_c N_v}{N_D} \exp\left(-\frac{E_g}{kT}\right)$

De l'expression de p en fonction de μ , on tire : $\mu = E_c - kT \ln\left(\frac{N_c}{N_D}\right)$

Tant que $N_D < N_c$, le niveau de Fermi est dans la bande interdite (et se rapproche progressivement de la BC).

Lorsque $N_D \geq N_c$, le niveau de Fermi rentre dans la BC, le semiconducteur est dit dégénéré et se comporte alors comme un métal.

8. Soient μ_e et μ_t les mobilités des électrons et des trous. Donner l'expression de la conductivité électrique intrinsèque σ du germanium. La mettre sous la forme $\ln(\sigma/\sigma_0) \approx f(1/T)$ et la tracer. Quel accroissement de température ΔT autour de la température ordinaire entraîne un accroissement de 100% de la conductivité du matériau ?

Solution

En présence d'un champ électrique \vec{E} , la densité de courant s'écrit (attention, ici μ est la mobilité électronique) :

$$\vec{j} = -en\vec{v}_e + ep\vec{v}_t = e(n|\mu_e| + p\mu_t)\vec{E} = \sigma\vec{E}$$

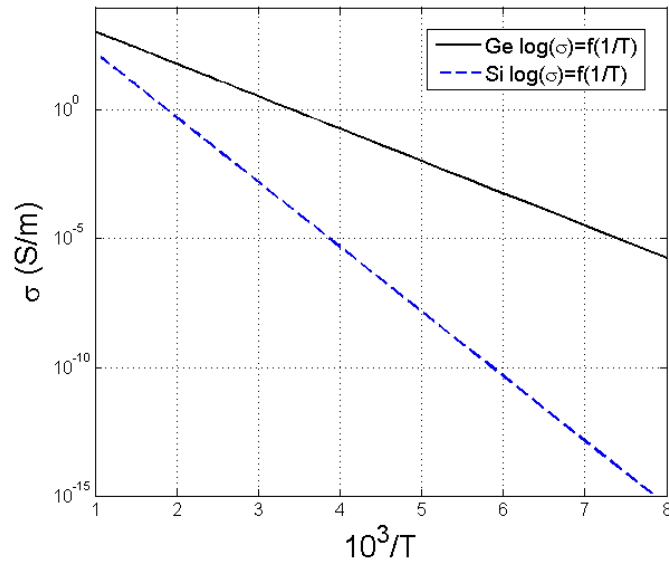
D'où pour l'expression de la conductivité intrinsèque ($n=p$) :

$$\sigma = en(\mu_e + \mu_t) = 2e \left(\frac{\sqrt{m_e^* m_t^*} k}{2\pi\hbar^2} \right)^{3/2} (\mu_e + \mu_t) T^{3/2} \exp\left(-\frac{E_g}{2kT}\right)$$

Or la mobilité des porteurs, du fait de leur interaction avec le réseau, dépend de la température. Approximativement, μ_e et μ_t varient comme $T^{-3/2}$ ^a, et donc :

$$\sigma(T) \propto \exp\left(-\frac{E_g}{2kT}\right)$$

On trace les conductivités sur les domaines en T où le nombre de porteurs est encore grand devant le nombre d'impuretés potentielles. La pente de ces droites permet d'évaluer E_g .



Il suffit d'une faible augmentation de température ΔT pour doubler σ (variation exponentielle du nombre de porteurs), on peut écrire, au premier ordre :

$$\ln\left(\frac{2\sigma}{\sigma}\right) = -\frac{E_g}{2k} \frac{1}{T + \Delta T} + \frac{E_g}{2k} \frac{1}{T} \approx -\frac{E_g}{2kT} \left(1 - \frac{\Delta T}{T} - 1\right) \text{ d'où } \Delta T = \ln(2) \left(\frac{2kT^2}{E_g}\right)$$

Pour Ge, à 290K, on trouve 17K, et pour le Si 10K.

^a. Dans les matériaux covalents comme Ge, Si, les porteurs libres interagissent essentiellement avec les modes acoustiques longitudinaux des phonons, conduisant à une diminution de la mobilité des porteurs en $T^{-3/2}$ (sauf à très basse température où les interactions avec les impuretés dominent). Pour des matériaux ioniques comme GaAs, InP, GaN, les interactions se font avec les modes optiques longitudinaux, et la décroissance est en T^{-2} .

9. Pour un semiconducteur dopé n, calculer la conductivité électronique dans les hypothèses de la question 6. Quel est donc l'intérêt d'un semiconducteur dopé ? Les hypothèses faites à la question 6 sont-elles toujours valables dans les limites des hautes et des basses températures ? Que se passe-t-il alors ?

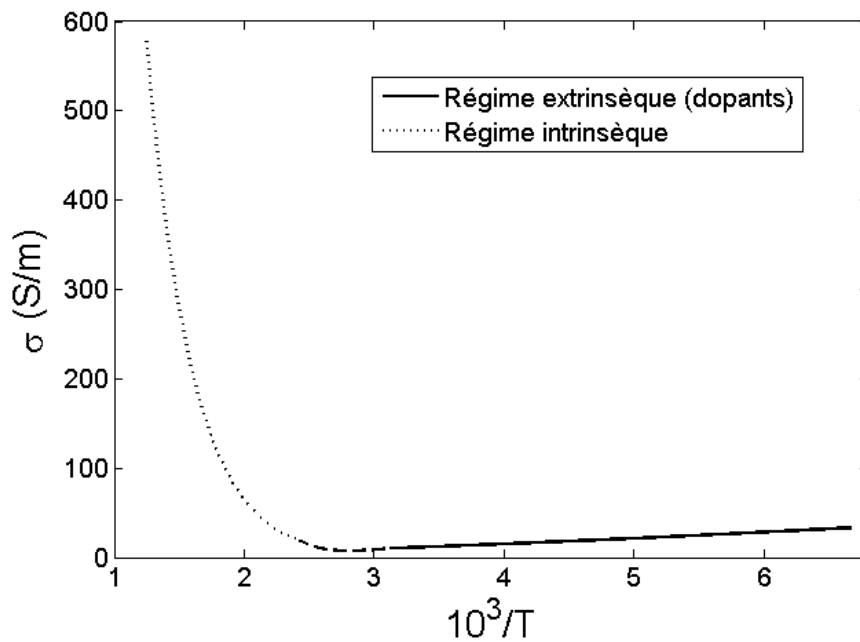
Solution

Pour le semiconducteur en régime extrinsèque, $n = N_D \gg p$ donc on peut faire l'approximation que le transport électronique s'effectue majoritairement par les électrons. On a donc :

$$\vec{j} = e(n|\mu_e| + p\mu_t)\vec{E} \approx eN_D|\mu_e|\vec{E}$$

σ ne dépend plus de la température que par la mobilité électronique (en $T^{-3/2}$) et varie ainsi très peu par rapport à un semiconducteur non dopé (pour doubler la conductivité, il faut une diminution de 110K environ).

La figure suivante représente par exemple l'évolution de la conductivité du Ge dopé P (donneur d'électrons) à 10^{20} atomes. m^{-3} . A température intermédiaire (150K-400K), la conductivité est stable et déterminée par le taux de dopants (régime extrinsèque). A haute température (vers 400K), les porteurs intrinsèques deviennent majoritaires et on retrouve le comportement d'un semiconducteur non dopé (régime intrinsèque). A basse température (en dessous de 150K environ), les donneurs ne sont plus tous ionisés et le comportement s'éloigne un peu de la saturation.



	$E_g(\text{eV})$	m_e^*	m_t^*	$\mu_e(\text{cm}^2.V^{-1}.s^{-1})$	$\mu_t(\text{cm}^2.V^{-1}.s^{-1})$
Ge	0.6	$0.1m$	$0.1m$	3600	1700
Si	1	$0.2m$	$0.2m$	1200	450

m =masse de l'électron libre