

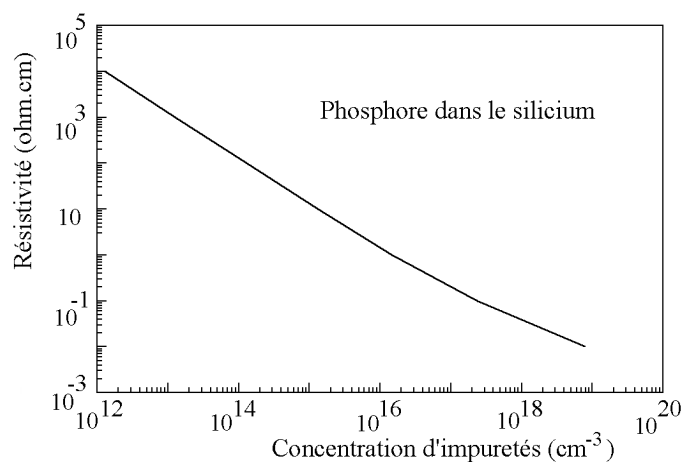
# Chapitre I

## RAPPEL SUR LES SEMI-CONDUCTEURS

### 1. GENERALITES

Entre les conducteurs, généralement les métaux, dont la résistivité à température ambiante est de l'ordre de  $10^{-6}$  à  $10^{-4}$   $\Omega$ .cm et les isolants, pour lesquels elle dépasse largement  $10^{10}$   $\Omega$ .cm, il existe un certain nombre de solides, les semi-conducteurs, dont les propriétés électriques pour un même corps dépendent très fortement de paramètres tels que

- la température  
la résistivité diminue de façon très importante lorsque la température croît, alors qu'elle augmente pour les métaux
- le mode de préparation  
la synthèse éventuelle des composés, la purification du matériau de base et la manière de faire croître les substrats ont un effet prépondérant sur les caractéristiques électriques et le comportement des semi-conducteurs
- la qualité cristalline  
les propriétés d'un même matériau sont différentes selon qu'il est monocristallin (ordre cristallographique à longue distance), polycristallin (constitué de monocristaux plus ou moins grands) ou amorphe (ordre à très courte distance). Le mode d'élaboration d'un semi-conducteur est par suite un facteur essentiel.
- la pureté chimique  
les semi-conducteurs sont sensibles aux impuretés dans une très large gamme de concentration, un atome étranger pour  $10^4$  à  $10^{12}$  atomes du matériau. Cette particularité est d'un intérêt primordial car elle permet de contrôler aisément leurs propriétés électriques. A titre d'exemple, la figure 1.1 représente la variation de la résistivité du silicium à température ambiante en fonction de la concentration de phosphore présent.



**Figure 1.1** : Variation de la résistivité du silicium à température ambiante en fonction de la concentration d'impuretés (phosphore).

Le cas du germanium, probablement le matériau le plus pur que l'on sache fabriquer, est encore plus frappant : une concentration résiduelle d'impuretés de l'ordre de  $10^{10}$  atomes étrangers/cm<sup>3</sup> suffit à modifier ses caractéristiques. Cette valeur est à comparer à la densité atomique du germanium, soit  $5 \cdot 10^{22}$  atomes/cm<sup>3</sup>.

Des concentrations d'impuretés aussi faibles ont pour origine certains éléments chimiques qu'une purification, même très poussée, ne peut éliminer ou encore une contamination accidentelle survenue durant les processus de fabrication des composants.

La technologie des semi-conducteurs repose en grande partie sur la possibilité de modifier leurs propriétés en incorporant dans le réseau cristallin certaines impuretés en concentration parfaitement contrôlée.

Du fait de l'importance critique de ces paramètres, la théorie des semi-conducteurs a été difficile à établir. L'interprétation de leurs propriétés est assez récente, mais dès 1870 certaines observations ont fait état de l'influence de la lumière sur la conductivité du silicium (photoconductivité), de phénomènes de redressement au contact entre certains matériaux et une pointe métallique ou encore de l'influence du champ magnétique sur la résistance de certains matériaux et sur l'apparition d'une différence de potentiel entre deux faces opposées d'un échantillon (effet Hall). Aussi des semi-conducteurs tels que le sélénium Se, la cuprite Cu<sub>2</sub>O ou la galène PbS ont-ils été utilisés de manière plus ou moins empirique depuis la fin du dix-neuvième siècle pour leurs propriétés de redressement du courant : dispositifs du type diode, dans des applications telles que l'électrotechnique et la radioélectricité (démodulation d'une onde porteuse à l'aide d'un cristal de galène pour la réception d'ondes radio par exemple).

L'explication de l'effet photoélectrique par Einstein en 1905, puis le développement des théories du solide à partir de 1930, faisant appel aux concepts de la mécanique quantique, ont permis de mieux comprendre la physique des semi-conducteurs. La mise en évidence de la conduction dans un cristal ionique remonte à 1920-1930. L'idée d'utiliser la conduction contrôlée des électrons dans un cristal pour fabriquer un amplificateur de courant date de 1938. En précisant le mode de fonctionnement et les paramètres importants, ces études ont conduit à améliorer la préparation de matériaux tels que le germanium et le silicium, leur conférant des caractéristiques reproductibles et mieux contrôlées. La mise au point du transistor à pointe sur un cristal de germanium en 1947-1948 par Brattain, Bardeen et Shockley, dispositif présentant des propriétés d'amplification et capable de remplacer les tubes à vide dans les systèmes électroniques, constitue le point de départ du développement considérable des semi-conducteurs en électronique.

En parallèle, les semi-conducteurs ont également trouvé des applications dans des domaines faisant appel à l'effet photoélectrique (cellules solaires, détecteurs de rayonnements nucléaires), aux effets thermoélectriques (thermopiles, réfrigérateurs à effet Peltier) ou magnétiques (sondes à effet Hall).

C'est toutefois pour leurs propriétés électriques non linéaires (phénomènes de redressement) que les semi-conducteurs demeurent les plus utilisés. Après la mise au point du transistor en germanium à jonction en 1950, puis du transistor en silicium en 1954, les années 70 ont vu l'avènement, à l'échelle industrielle, des premiers circuits intégrés (développés dès 1958 par Kilby), dans lesquels on est passé du composant discret à la fabrication de plusieurs composants et de circuits élémentaires sur un même morceau de silicium. Les technologies sophistiquées mises en œuvre plus récemment ont conduit à la

fabrication de circuits à base de silicium à très grande intégration (VLSI, *Very Large Scale Integrated Circuits*). En l'espace de quelques années, la taille des transistors a considérablement diminué pour ne pas dépasser quelques  $\mu\text{m}^2$  et le nombre de transistors par puce est passé de quelques centaines de mille à plusieurs millions.

Cette évolution est *grosso-modo* conforme à la loi empirique de Moore, établie en 1965 et modifiée en 1980, qui prévoyait un doublement du nombre de transistors par puce de silicium tous les deux ans environ (figure 1.2).

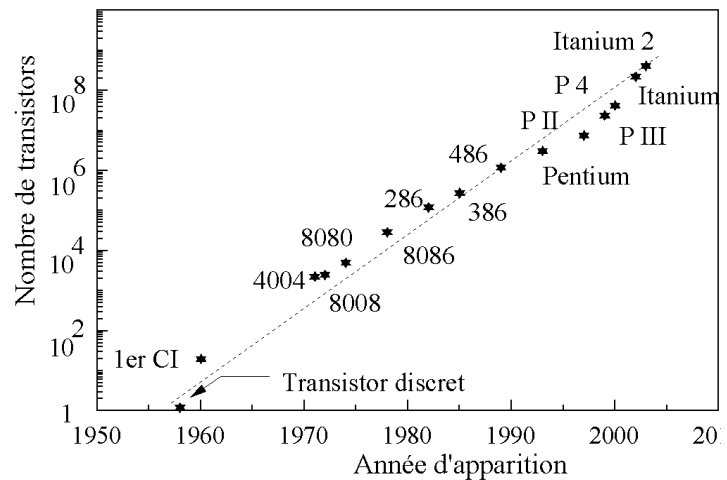


Figure 1.2 : Loi de Moore.

Les développements actuels de l'informatique résultent ainsi de la miniaturisation des circuits et de la possibilité de réaliser des microprocesseurs et des mémoires de plus en plus puissants sur des surfaces de plus en plus faibles. Un micro-processeur de type Pentium conçu vers la fin des années 90 comportait près de  $10^7$  transistors sur  $300\text{ mm}^2$ . Les prévisions à échéance de dix ans tablent sur des micro-processeurs possédant  $5 \cdot 10^8$  transistors sur une surface n'excédant pas  $600\text{ mm}^2$ .

Les développements les plus récents se traduisent par la mise au point de transistors à base d'alliage silicium-germanium en technologie 90 nm, voire moins, réalisés sur des plaques de 300 mm de diamètre. L'étape suivante dans la réduction des dimensions conduit à envisager à l'heure actuelle de faire appel à des structures nanométriques, dans lesquelles les phénomènes de transport ne sont plus conventionnels mais deviennent quantiques.

Bien que les méthodes de fabrication soient de plus en plus complexes (utilisation de procédés de photolithographie et masquage, de traitements thermiques variés, de dopage par implantation ionique, de dépôts de couches diverses, de métallisations sur plusieurs niveaux et de nettoyages de surface poussés) pour réaliser des structures à l'échelle du micromètre, les dispositifs de base demeurent les mêmes et font appel à des contacts métal-semi-conducteur (MS), des capacités métal-oxyde-semi-conducteur (MOS), des jonctions p-n ou des hétéro-jonctions, pour former essentiellement des contacts ohmiques, des diodes et des transistors.

Le schéma simplifié d'un transistor MOS récent (figure 1.3), composant de base des micro-processeurs et des mémoires actuels, illustre l'utilisation de ces différents éléments<sup>1</sup>. Le transistor représenté, élaboré sur un substrat de type n, est dit à canal p.

<sup>1</sup> La réalisation de mémoires constituées de transistors CMOS (MOS Complémentaires, associant un transistor MOS à canal n et un transistor MOS à canal p) dont la largeur de canal est inférieure à  $0,1\ \mu\text{m}$  peut demander une centaine d'étapes différentes.

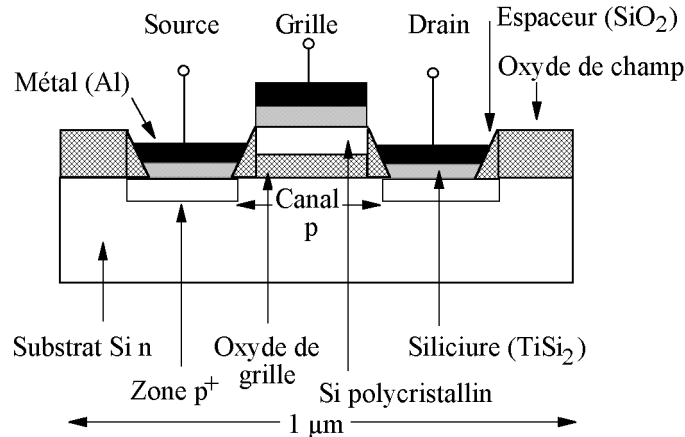


Figure 1.3 : Schéma de principe d'un transistor MOS.

Parallèlement, la mise au point de semi-conducteurs composés (matériaux du type III-V, par exemple) s'est traduite par la fabrication de dispositifs associant optique et électronique : diodes électroluminescentes, lasers à semi-conducteurs, qui trouvent des applications en optoélectronique (émetteurs, amplificateurs et récepteurs dans les transmissions par fibres optiques, dispositifs de lecture de CD roms, afficheurs, et même systèmes d'éclairage). Ces composants font largement appel à des structures plus complexes, tels les super réseaux et les dispositifs à puits quantiques.

On peut finalement évoquer le caractère semi-conducteur de divers polymères organiques dont l'aptitude à la préparation de dispositifs électroniques ou photoélectriques (photopiles) a déjà été démontrée. Les avantages de ces matériaux par rapport aux semi-conducteurs minéraux (plus grande facilité de préparation, prix moindre) demeurent toutefois encore contrebalancés par une stabilité insuffisante.

## 2. BANDES D'ENERGIE

Dans un solide cristallin, les électrons<sup>1</sup> occupent des niveaux d'énergie situés à l'intérieur de bandes d'énergie permises. Ces bandes sont séparées par des bandes interdites. La structure des bandes est déterminée par les caractéristiques du réseau. La répartition des électrons à l'intérieur d'une bande permise a des conséquences sur la nature de la conduction électrique.

A chaque électron peut être affectée une masse effective  $m^*$ , masse qu'il faut prendre en compte lorsqu'une force est appliquée. La relation fondamentale de la dynamique s'appliquant aux électrons est ainsi :

$$F = m^* \gamma \quad (1.1)$$

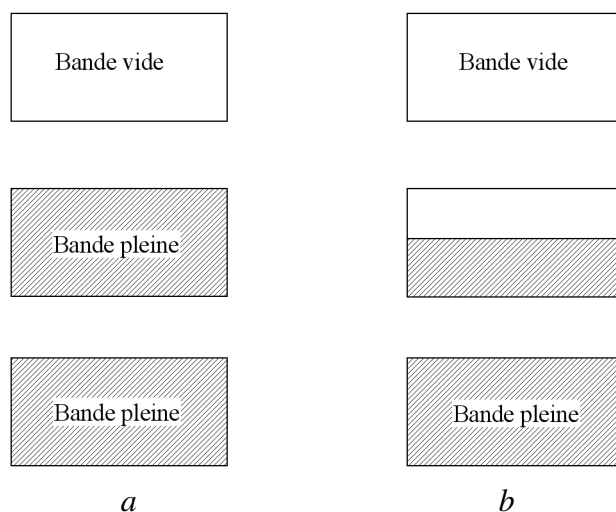
<sup>1</sup> A chaque électron est associée une fonction d'onde  $\Psi(\vec{r}, t) = A \cdot \exp\left(i\left(\vec{k} \cdot \vec{r} - \frac{E}{\hbar} t\right)\right)$  dépendant

des coordonnées spatiales  $\vec{r}$  et du temps  $t$ . L'énergie  $E$  est une fonction du vecteur d'onde  $\vec{k}$ .  $\hbar$  est la constante de Planck divisée par  $2\pi$ . On a d'autre part  $E = \hbar \cdot \omega$ ,  $\omega$  étant la pulsation.

Le peuplement des niveaux d'énergie est régi par la statistique de Fermi-Dirac : la probabilité d'occupation d'un niveau d'énergie  $E$  est donnée par la fonction de Fermi  $f(E) = [1 + \exp((E - E_F)/kT)]^{-1}$ , dans laquelle  $k$  est la constante de Boltzmann,  $T$  la température et  $E_F$  l'énergie de Fermi.

Selon la position de l'électron dans la bande, la masse effective peut être positive ou négative. Elle est positive dans la partie inférieure de la bande et négative dans la partie supérieure. Une masse effective négative signifie que l'accélération est opposée au sens de la force appliquée.

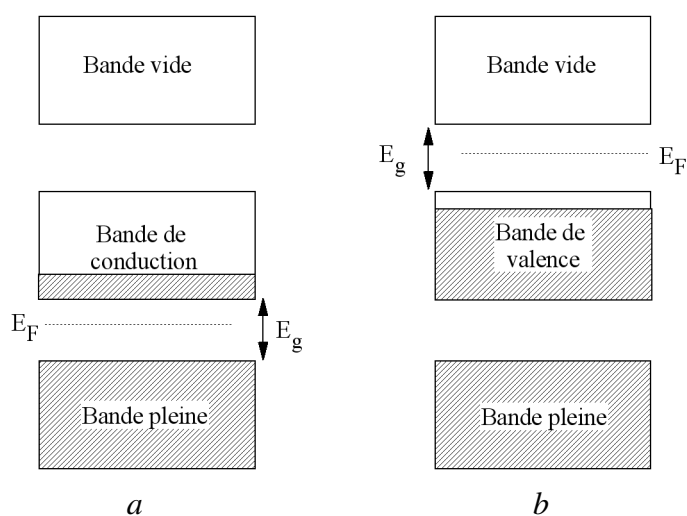
Les solides cristallins peuvent ainsi être classés en différentes catégories, selon la structure et le remplissage des bandes.



**Figure 1.4 :** Remplissage des bandes d'énergie dans un isolant (a) et un conducteur (b).

Si toutes les bandes permises sont entièrement occupées (figure 1.4a), la vitesse moyenne des électrons dans chaque bande est nulle, ou encore, les masses effectives étant positives et négatives, sous l'effet d'un champ électrique les accélérations sont opposées et se compensent exactement. Aucun transport effectif de charge ne se produit, le matériau est isolant. Si une ou plusieurs bandes sont partiellement remplies (figure 1.4b), le matériau est conducteur, les électrons étant libres de se mouvoir.

Si toutes les bandes sont entièrement remplies, sauf une ou deux qui sont presque vides (figure 1.5a) ou presque pleines (figure 1.5b), la compensation évoquée plus haut ne s'effectue plus et le cristal est semi-conducteur.



**Figure 1.5 :** Remplissage des bandes d'énergie dans un semi-conducteur.

Les phénomènes observés dans les semi-conducteurs sont ainsi dus aux électrons d'une bande presque pleine (bande de valence) ou d'une bande presque vide (bande de conduction).

Plus précisément

- si la dernière bande occupée contient un petit nombre d'électrons occupant les niveaux d'énergie inférieurs, leur masse effective est positive et l'application d'un champ électrique augmente leur vitesse
- si la dernière bande est presque pleine, seuls les niveaux supérieurs sont vides. La masse effective des électrons manquants serait négative (accélération opposée à la force). On introduit alors la notion de trou, en remarquant que dans le cas de la conduction électrique, par exemple, tout se passe comme si le champ électrique agissait sur une particule (notée  $h^+$  ou  $t^+$ ) de masse effective  $m'^*$  positive et de charge électrique  $q'$  positive :

$$\begin{aligned} m'^* &= -m^* \\ q' &= -q = +e \end{aligned} \quad (1.2)$$

Ainsi, une bande presque pleine d'électrons montre le même comportement qu'une bande presque vide de trous.

La structure des bandes de valence et de conduction d'un semi-conducteur est en général complexe et peut présenter plusieurs maxima ou minima. On utilise habituellement, dans le cas des phénomènes de conduction électrique, une représentation simplifiée des bandes d'énergie (figure 1.6).

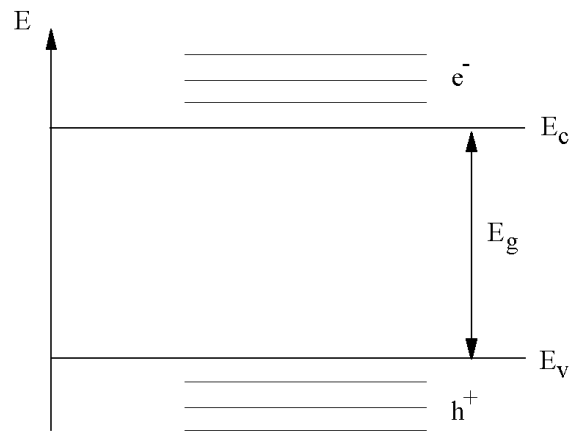
$E_c$  et  $E_v$  représentent respectivement le minimum absolu de la bande de conduction et le maximum absolu de la bande de valence.

La largeur  $E_g$  de la bande interdite (en Anglais *gap*), correspond à la différence entre ces extrêmes.

L'énergie minimale nécessaire pour qu'un électron effectue une transition entre la bande de valence et la bande de conduction est égale à cette valeur.

Si les extrêmes des bandes de valence et de conduction (dans l'espace du vecteur d'onde) se correspondent, les transitions s'effectuent sans modification du vecteur d'onde et sont dites à *gap direct*. Les semi-conducteurs composés de la même famille que GaAs, destinés à des applications en opto-électronique, font partie de cette classe.

A l'opposé, si les extrêmes sont décalés, toute transition d'un électron entre la bande de valence et la bande de conduction fait intervenir un phonon (quantum de vibration du réseau). Les transitions sont alors d'un point de vue énergétique plus difficiles et le matériau est dit à *gap indirect*. C'est en particulier le cas du silicium et du germanium.



**Figure 1.6 :** Schéma simplifié des bandes d'énergie d'un semi-conducteur.

Le tableau 1.1 indique la valeur de la largeur de la bande interdite à 300K pour quelques semi-conducteurs, ainsi que la longueur d'onde  $\lambda_s$  correspondant au seuil d'absorption associé<sup>1</sup> (équivalente à l'énergie minimale que doivent posséder des photons pour faire passer un électron de la bande de valence dans la bande de conduction). La valeur de ce seuil explique par exemple pourquoi le diamant est incolore (seuil d'absorption dans l'UV, donc transparent dans le visible),  $\text{PbI}_2$  jaune et  $\text{HgI}_2$  rouge.

**Tableau 1.1** : Largeur de la bande interdite et seuil d'absorption à température ambiante pour quelques semi-conducteurs.

	C	Si	Ge	GaAs	CdTe	PbS	Se	CdS	$\text{HgI}_2$	$\text{PbI}_2$
$E_g$ (eV)	6,0	1,11	0,70	1,52	1,46	0,35	1,8	2,42	2,13	2,30
$\lambda_s$ ( $\mu\text{m}$ )	0,20	1,18	1,77	0,82	0,85	3,55	0,69	0,51	0,59	0,54

Les propriétés semi-conductrices d'éléments tels que Se ou de composés comme PbS ou  $\text{Cu}_2\text{O}$  sont connues depuis longtemps.

Plusieurs éléments simples de la colonne IV du tableau périodique (C et surtout Si et Ge) sont des semi-conducteurs dont l'importance a déjà été évoquée.

De nombreux composés binaires sont semi-conducteurs, en particulier ceux constitués par les éléments des colonnes III-V (GaAs, InP,...) ou IIB-VIA (CdTe, HgTe, ZnSe,...).

Des composés plus complexes présentent également ces propriétés ( $\text{HgI}_2$ ,  $\text{CuInSe}_2$ ). On peut remarquer que l'ajustement de la composition d'un composé ternaire permet de faire varier sa bande interdite de façon continue entre deux valeurs correspondant aux composés binaires : par exemple la largeur de la bande interdite de  $\text{Ga}_x\text{Al}_{1-x}\text{As}$  peut être ajustée entre celle de GaAs et celle de AlAs par modification des concentrations de Ga et As. Ces matériaux ont acquis ces dernières années un intérêt croissant pour les applications en optoélectronique.

Notons enfin que certains cristaux ioniques possèdent un caractère semi-conducteur, mis à profit dans des applications telles que la photographie (AgBr).

## 3. DOPAGE DES SEMI-CONDUCTEURS

### 3.1. Niveaux extrinsèques

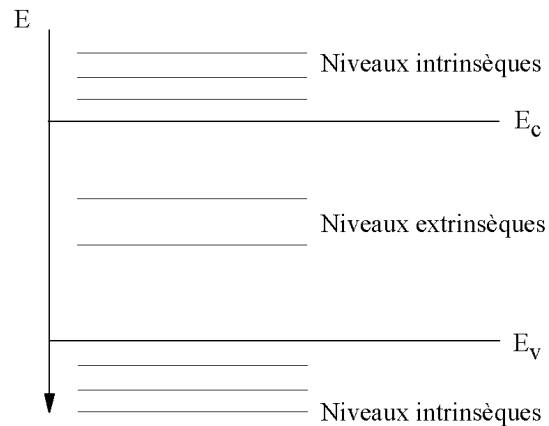
Diverses imperfections (défauts cristallins ou impuretés chimiques) existent en général dans un semi-conducteur. Certaines impuretés sont d'ailleurs introduites volontairement pour conférer au matériau de base des propriétés particulières (type, résistivité) ou pour produire les structures indispensables à la réalisation des dispositifs.

Toute imperfection perturbe localement la périodicité du potentiel électrostatique à l'intérieur d'un cristal et introduit par conséquent des niveaux d'énergie supplémentaires, niveaux extrinsèques que peuvent occuper les électrons en plus des niveaux intrinsèques liés aux bandes d'énergie permises.

<sup>1</sup> La longueur d'onde seuil est définie par la relation  $\lambda_s = hc/E_g$ , dans laquelle h est la constante de Planck et c la vitesse de la lumière.

La figure 1.7 indique la position de ces différents niveaux dans les bandes du semi-conducteur.

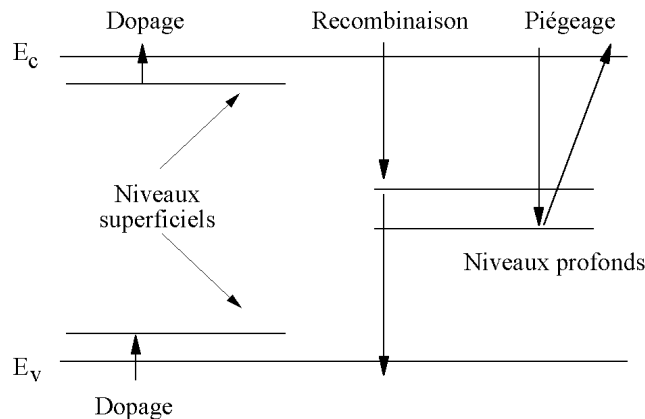
Etant donné le grand nombre de niveaux contenus dans les bandes permises, seuls les niveaux extrinsèques situés dans la bande interdite ont une influence sur les propriétés des matériaux. La concentration des impuretés ou des défauts est généralement suffisamment faible pour que l'on puisse les considérer comme isolés dans la matrice du semi-conducteur, de sorte qu'ils introduisent dans la bande interdite des niveaux d'énergie discrets. Si les défauts interagissent, les niveaux d'énergie peuvent s'élargir en bandes d'énergie.



**Figure 1.7 :** Position des niveaux extrinsèques et intrinsèques dans les bandes d'énergie d'un semi-conducteur.

La densité d'états, ou nombre de places disponibles, pour des électrons sur un niveau extrinsèque est (sauf dégénérescence du niveau) égale à la concentration du défaut ou de l'impureté qui en est responsable.

On distingue deux sortes de niveaux, selon leur position énergétique dans la bande interdite (figure 1.8)



**Figure 1.8 :** Niveaux d'énergie superficiels et niveaux profonds dans la bande interdite d'un semi-conducteur.

- les niveaux superficiels ou peu profonds, situés très près des bords d'une bande permise, en gros à moins de 0,1 eV ( $E_c - 0,1$  eV ou  $E_v + 0,1$  eV). Ils peuvent échanger facilement des porteurs avec la bande permise adjacente (électrons ou trous). Ces niveaux sont généralement associés à des impuretés chimiques et ce sont eux qui déterminent la conductivité du semi-conducteur.
- les niveaux profonds, situés à des énergies plus éloignées des bords de bandes, peuvent agir sur la conductivité (en compensant l'effet des niveaux peu profonds), et sur les phénomènes de transport, en réduisant la durée de vie des porteurs (en