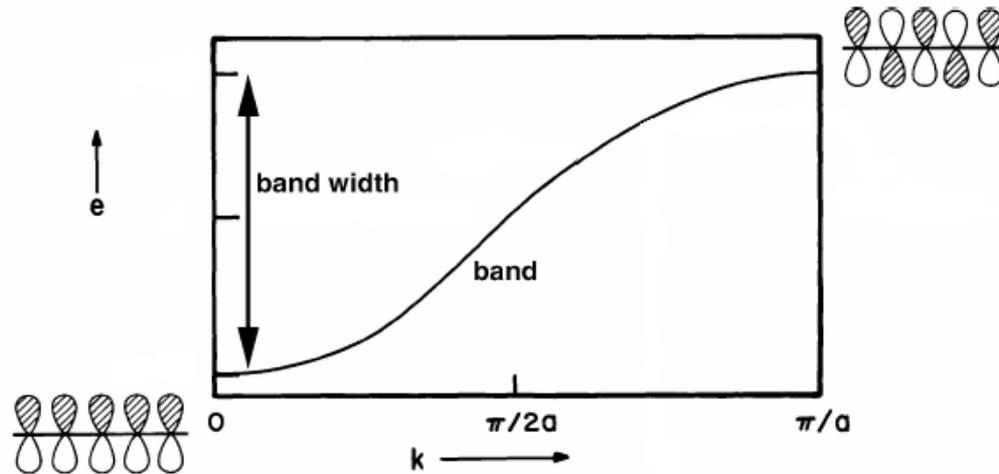


		III	IV	V	VI	VII
		B	C	N	O	F
I	II	Al	Si	P	S	Cl
Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br
Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I
Au	Hg	Tl	Pb	Pb	Po	At



Bandes d'énergie, semi-conducteurs



Sommaire

I. Semi-conducteurs

1. Bandes d'énergie
2. Constitution
3. Dopage des semi-conducteurs
4. Jonction p-n

II. Approche d'Hoffmann des bandes d'énergie

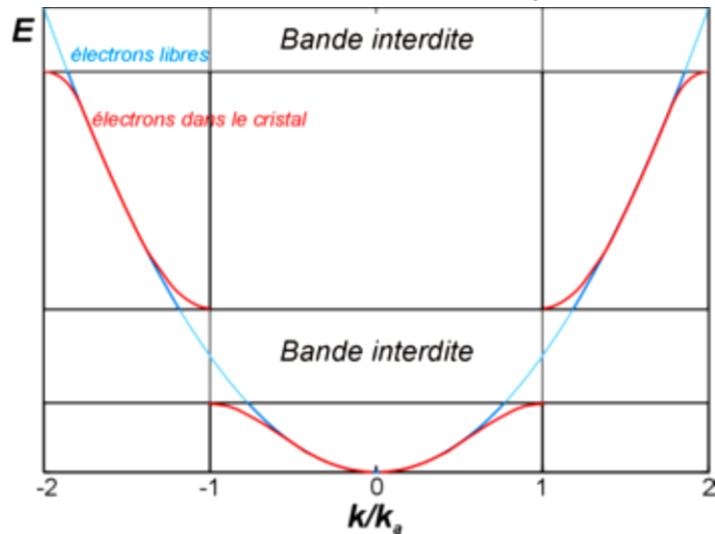
1. Systèmes moléculaires étendus
2. Approche d'Hoffmann : la vue du chimiste
3. Influence de la nature et du recouvrement des orbitales
4. Exemple du platinocyanure

I. Semi-conducteurs

1. Bandes d'énergie

Electron libre Energie cinétique : $E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \propto k^2$

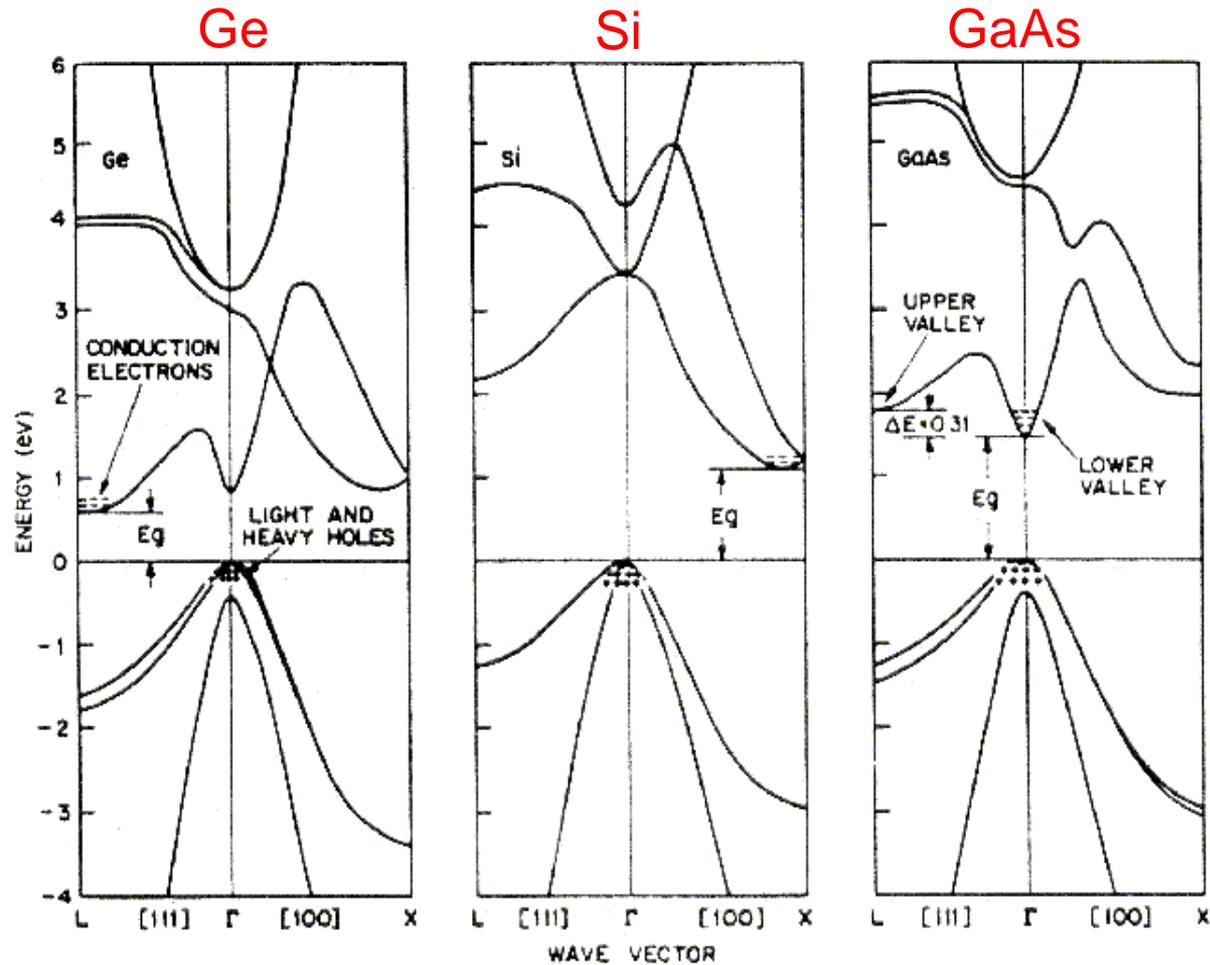
Electron dans un cristal \Rightarrow + terme d'énergie potentielle (potentiel électrostatique des ions du cristal)



La parabole correspondant à l'électron libre est « brisée » au niveau de certaines valeurs de k correspondant au cristal, certaines énergies deviennent inaccessibles

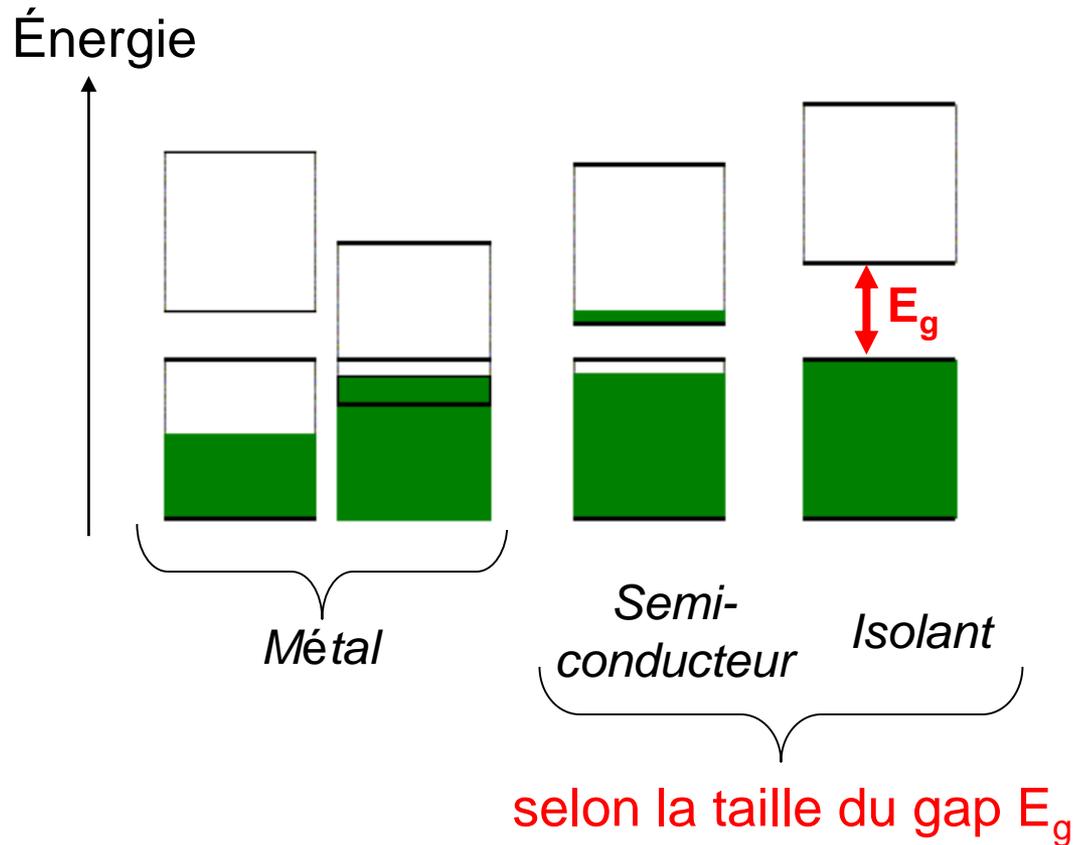
Bandes d'énergie de quelques semi-conducteurs usuels

Dépendent des directions cristallographiques



Le comportement est dominé par ce qui se passe en haut de la bande de valence et en bas de la bande de conduction

⇒ Diagrammes simplifiés :



2. Constitution

		III	IV	V	VI	VII
		B	C	N	O	F
I	II	Al	Si	P	S	Cl
Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br
Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I
Au	Hg	Tl	Pb	Pb	Po	At

- *Si, Ge*
- Composés 1:1 isoélectroniques du groupe IV ex *GaAs, InP, CdSe*
- Alliages ternaires (ou plus) ex $Ga_xIn_{1-x}P$

En moyenne 4 électrons
de valence par atome



couche de valence
pleine



semi-conduction
possible

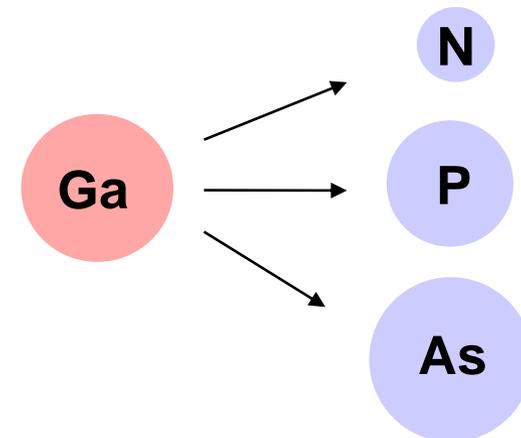
E_g (eV) dépend de la composition chimique :

Groupe IV

C diamant	5.47
Si	1.12
Ge	0.66
Sn	métal

rayon ↓ ↑ E_g

Composés I-VII		Composés II-VI		Composés III-V	
LiF	11			AlP	3.0
LiCl	9.5	ZnS	3.8	AlAs	2.3
NaF	11.5	ZnSe	2.8	AlSb	1.5
NaCl	8.5	ZnTe	2.4	GaN	3.4
NaBr	7.5	CdS	2.6	GaP	2.3
KF	11	CdSe	1.6	GaAs	1.4
KCl	8.5	CdTe	1.45	GaSb	0.7
KBr	7.5			InP	1.3
KI	5.8			InAs	0.3
				InSb	0.2



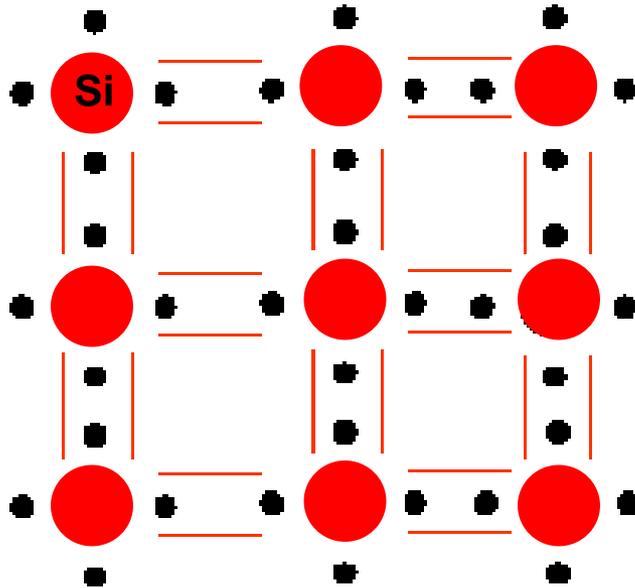
Liaison plus courte
 ⇒ gap plus grand

3. Dopage des semi-conducteurs

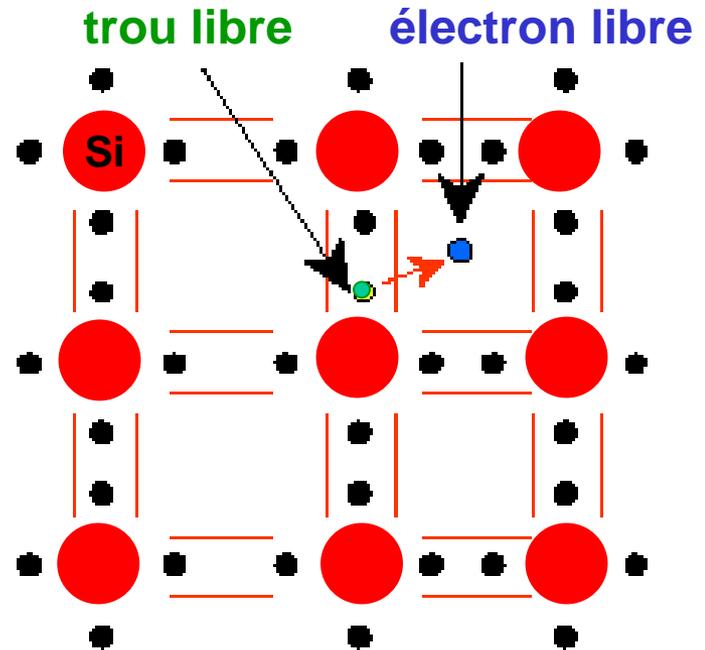
3.1 Semi-conducteur intrinsèque

n densité d'électrons = p densité de trous (cm^{-3})

$$n = p = n_i$$

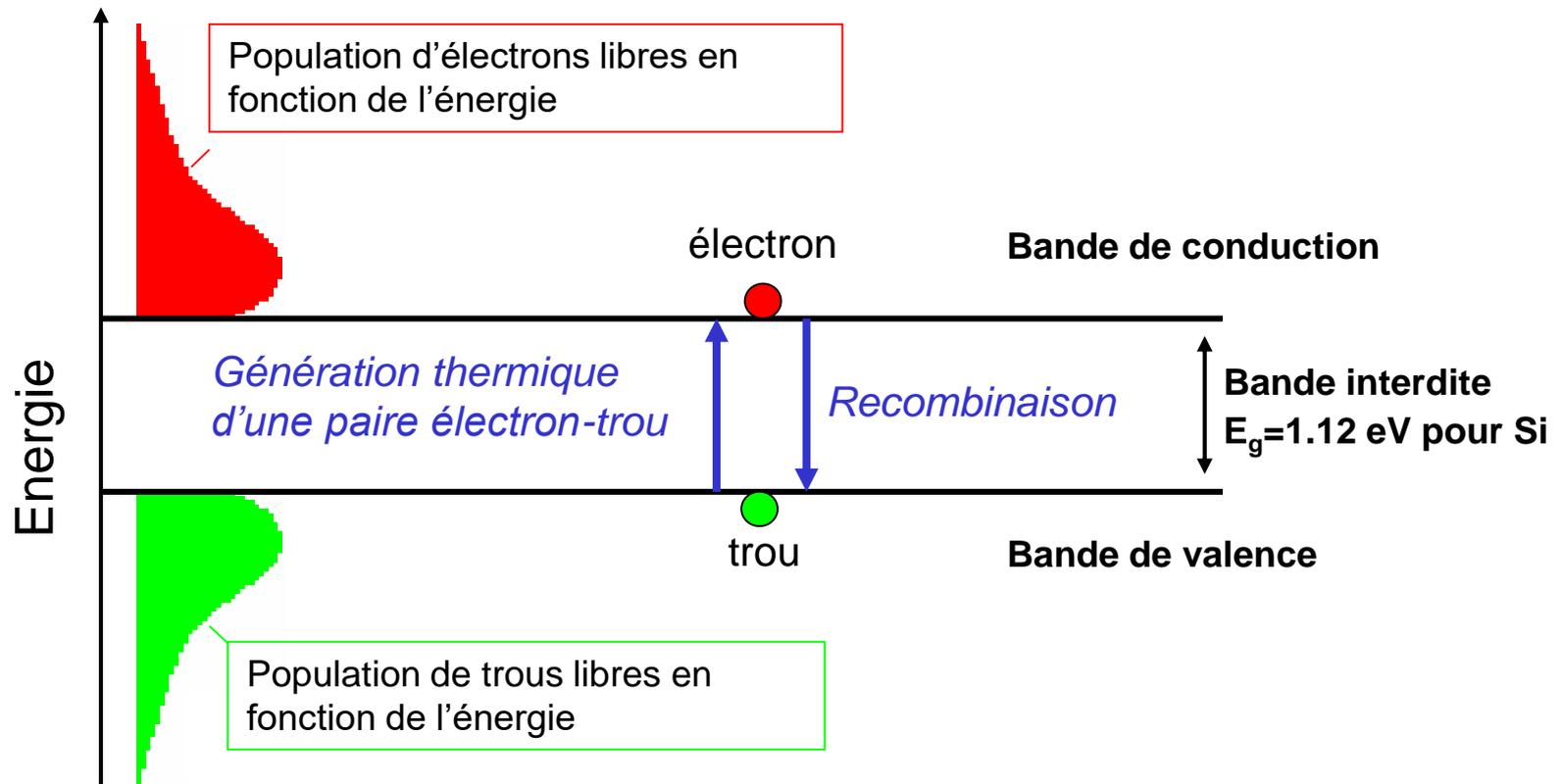


A 0°K, silicium isolant



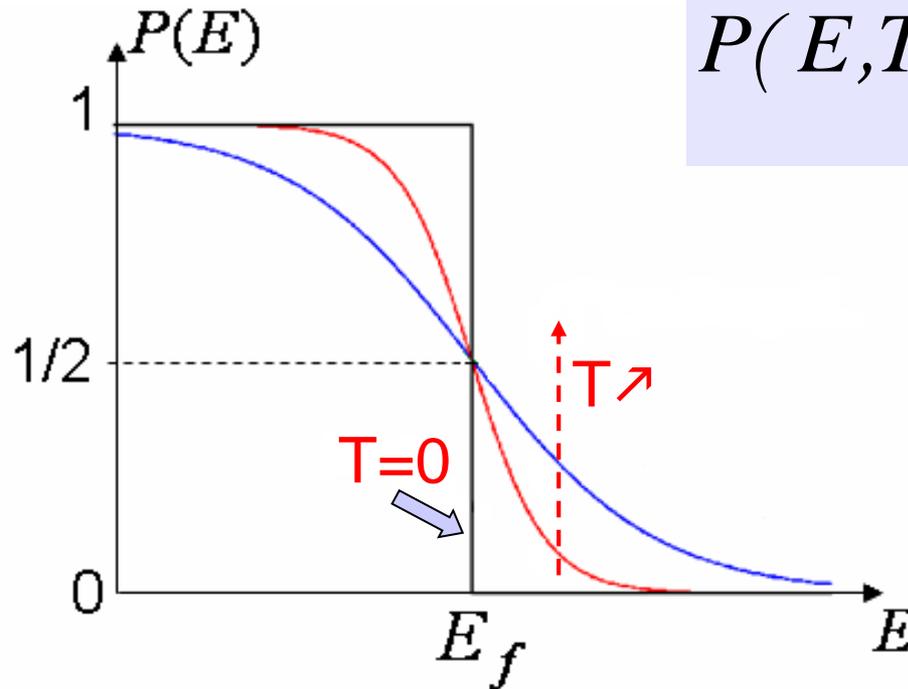
A 300°K, Si semi-conducteur

Génération de paires électron-trou



Génération thermique et recombinaison de paires électrons-trous conduisent à un équilibre à température ambiante

Probabilité d'occupation par un électron d'un niveau d'énergie E à la température T : fonction de FERMI-DIRAC



$$P(E, T) = \frac{1}{1 + e^{(E - E_f) / k_B T}}$$

E_f niveau de Fermi

A $T=300\text{K}$, $k_B T \approx 0.025\text{eV}$

($k_B T / e = U_T$ potentiel thermique)

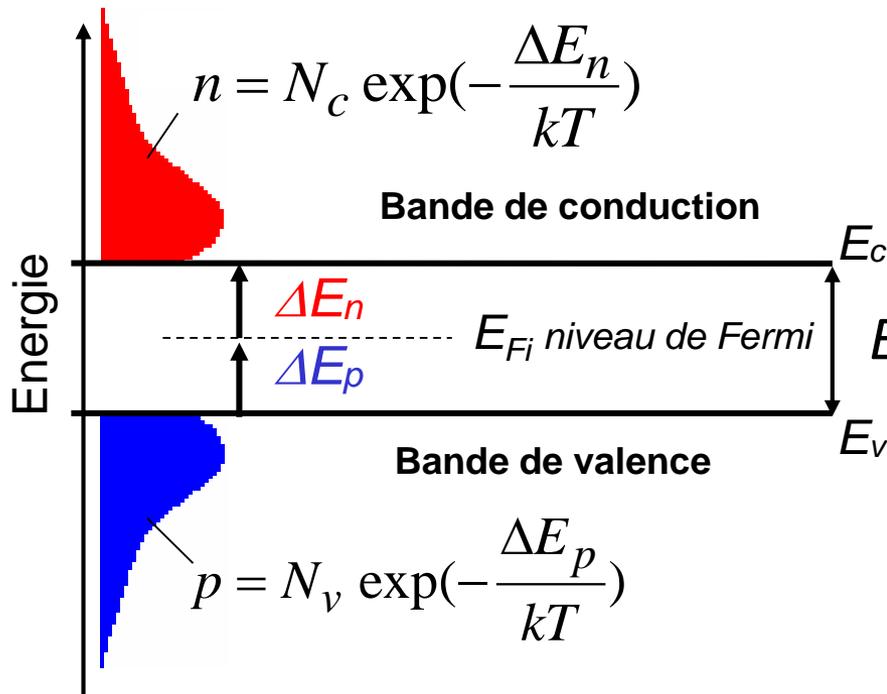
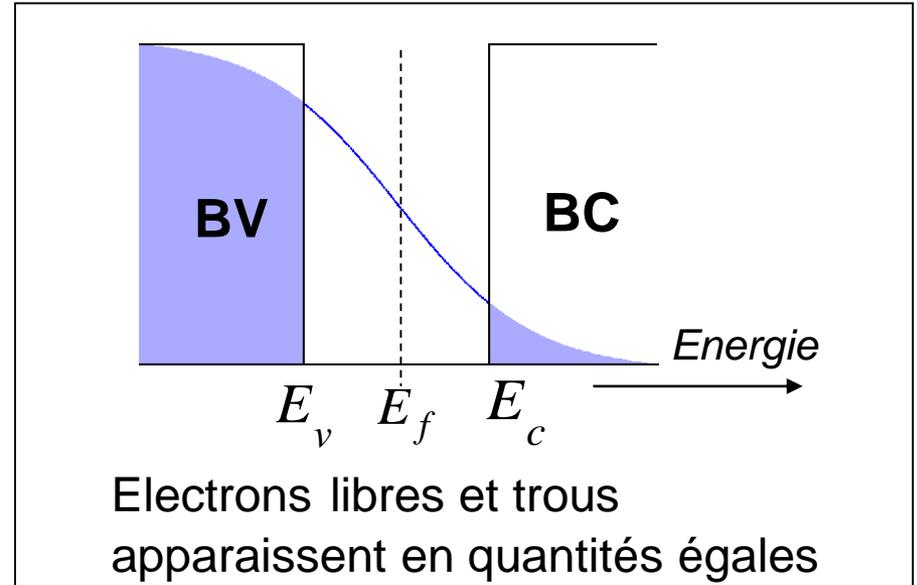
- A 0°K , $P(E)=1 \Rightarrow$ Tous les états d'énergie au-dessous du niveau de Fermi E_f sont occupés, au-dessus ils sont vides
- Niveau d'énergie à $E_f + 3k_B T$: probabilité de 5% d'être occupé

Concentration des porteurs libres intrinsèques

Nb d'électrons dans une tranche dE

$$dn = 2D(E)P(E,T)dE$$

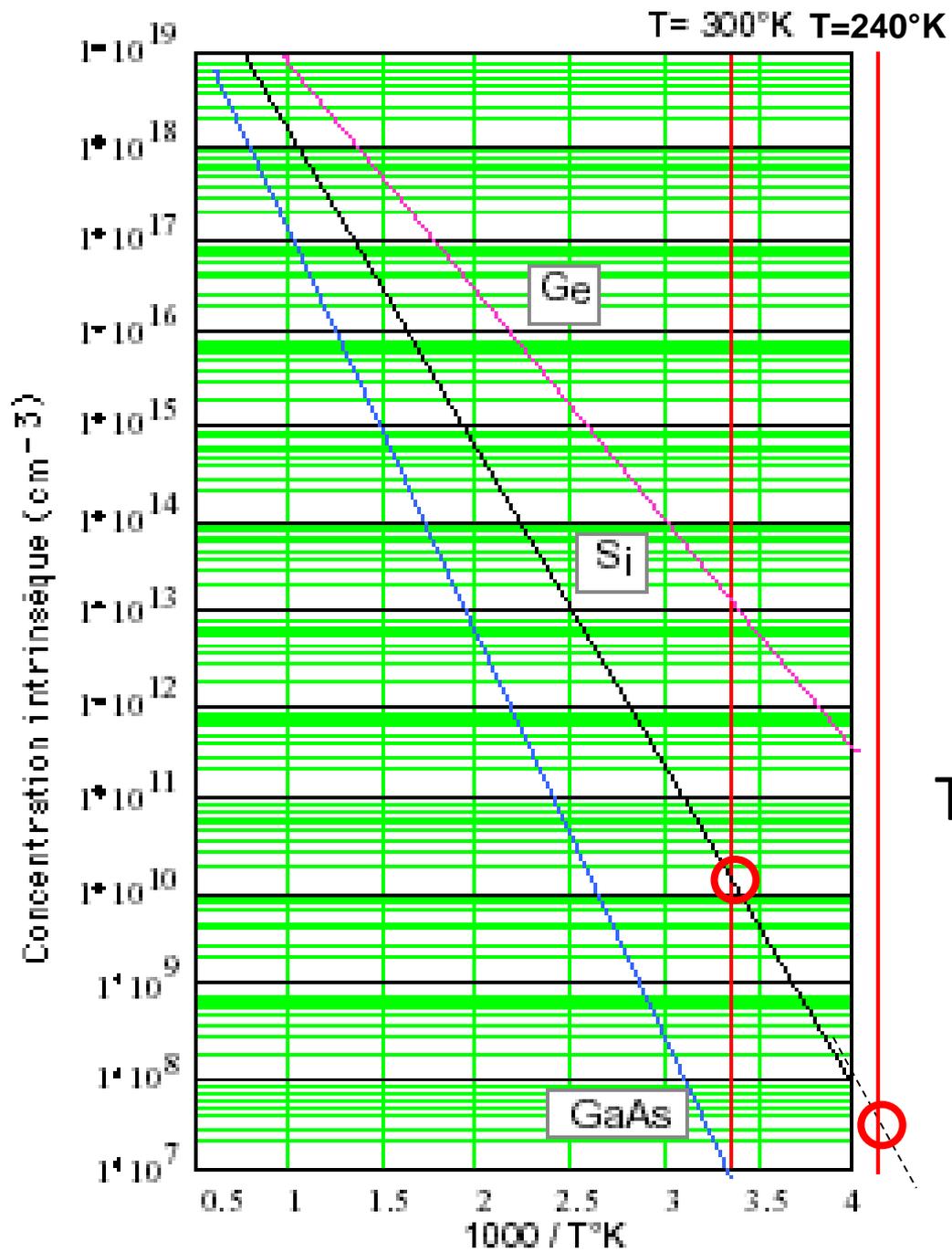
↙ Densité d'états
 ↘ 2 places disponibles dans chaque niveau



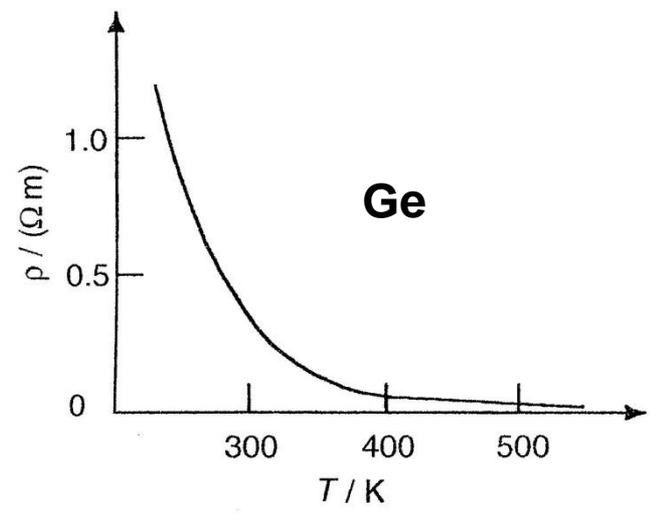
Nb de porteurs intrinsèques :

$$n_i^2 = n.p = N_V N_C \exp\left(-\frac{\Delta E}{kT}\right)$$

($N_c \approx N_v \cong 4,8 \cdot 10^{21} T^{3/2}$ pour le silicium)



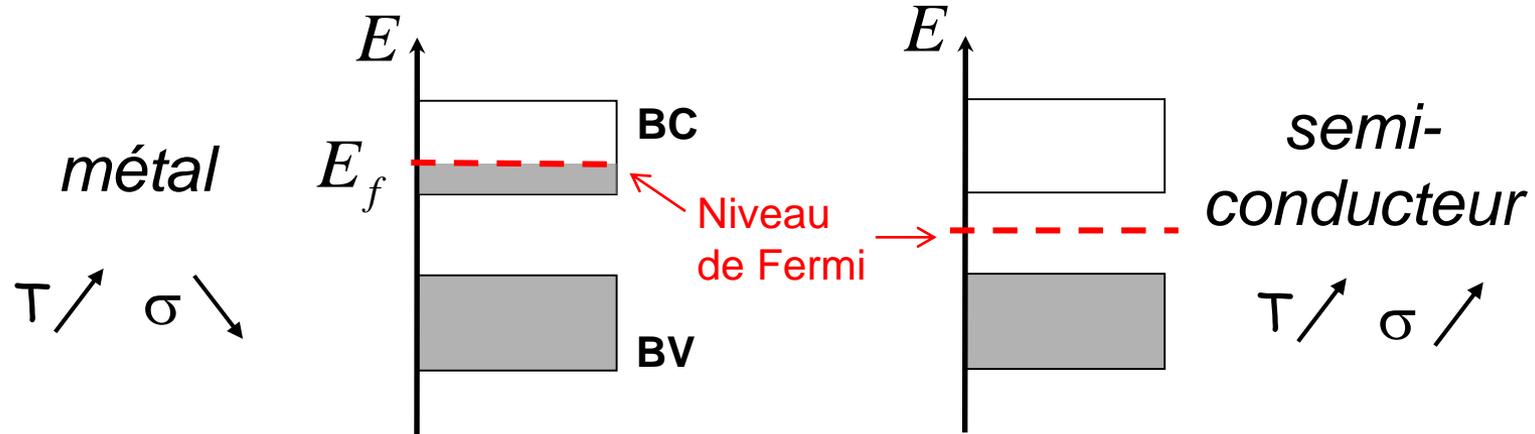
Résistivité $\rho = 1/\sigma$



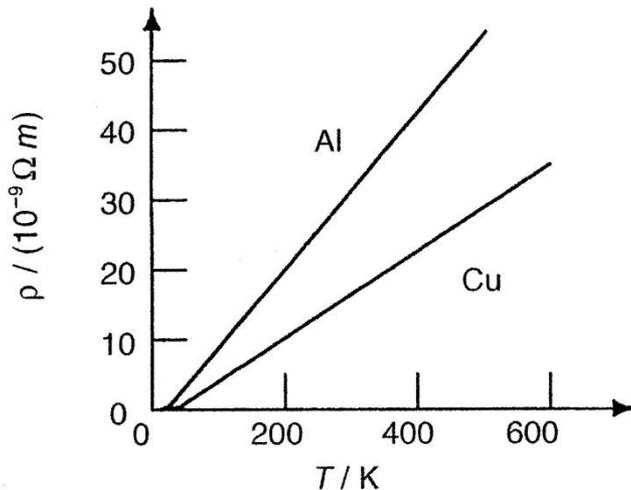
$$P(E) = \frac{1}{1 + e^{(E - E_f)/k_B T}}$$

- $T \nearrow \Rightarrow$ Energie thermique \uparrow
- \Rightarrow Plus d'électrons passent le gap
- $\Rightarrow \sigma \nearrow$

La conductivité varie différemment pour les métaux et les semi-conducteurs en fonction de la température



Métaux



$T \nearrow \Rightarrow$

Mouvement thermique des atomes du réseau gêne le déplacement des électrons

*Ordres de grandeur très différents :
métal : 1 e^- de conduction par atome*

Silicium à 300°K $\Rightarrow n_i \sim 10^{10} \text{ cm}^{-3}$

Combien d'atomes effectivement ionisés ?

$$\left. \begin{array}{l} d=2.33 \text{ g/cm}^3 \\ M=28.1 \text{ g/mol} \end{array} \right\} N = d/M \mathcal{N} = 5 \cdot 10^{22} \text{ atomes/cm}^3$$

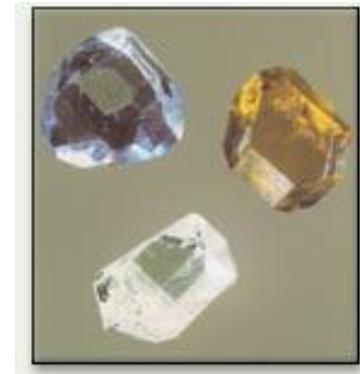
$\Rightarrow \cong 2 \cdot 10^{-11} \%$ sont ionisés

Difficile de contrôler la pureté à plus de $1/10^{12}$ atomes

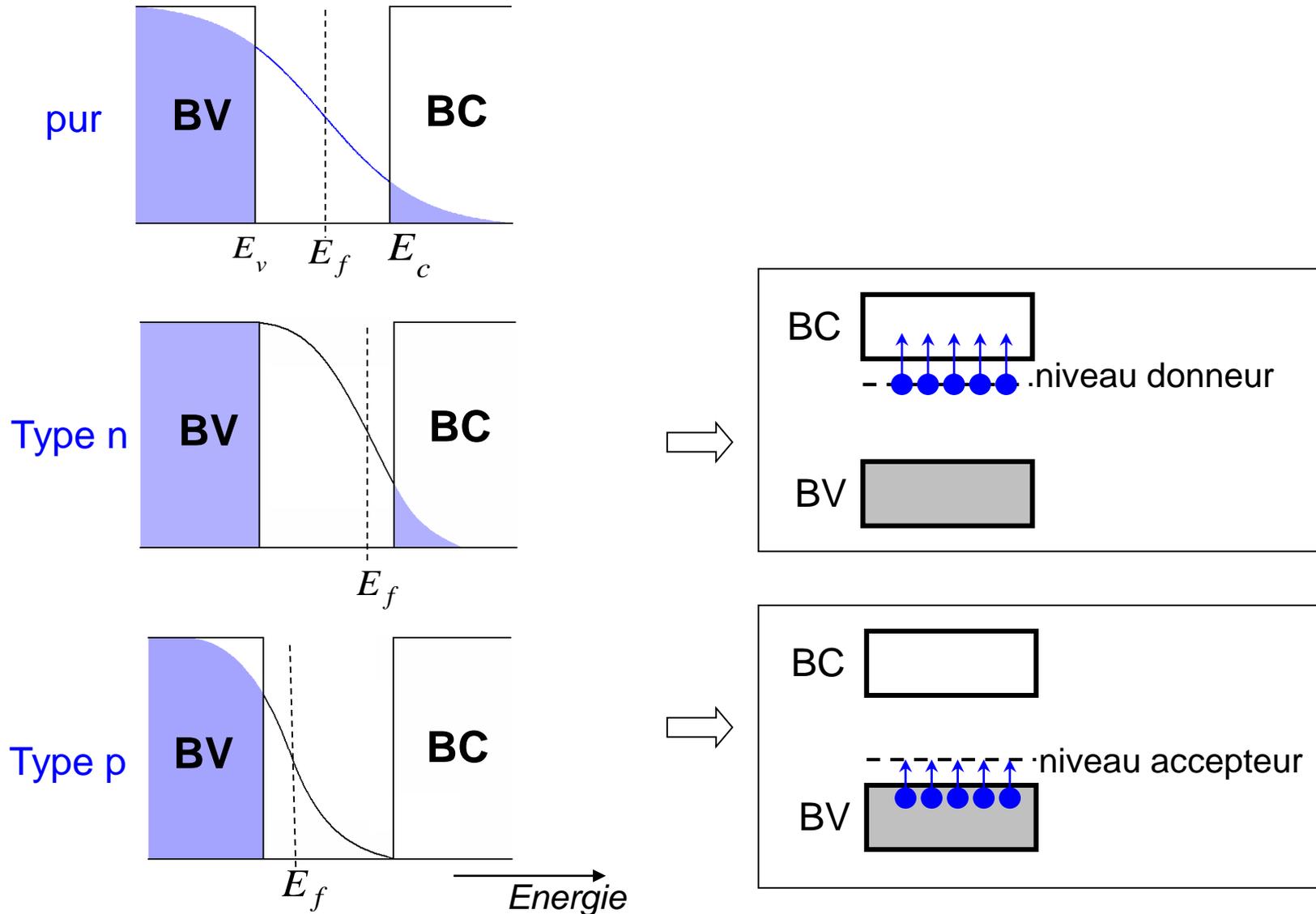
\Rightarrow (salles blanches)

Silicium intrinsèque : applications pratiques limitées

\Rightarrow Dopage par des atomes étrangers

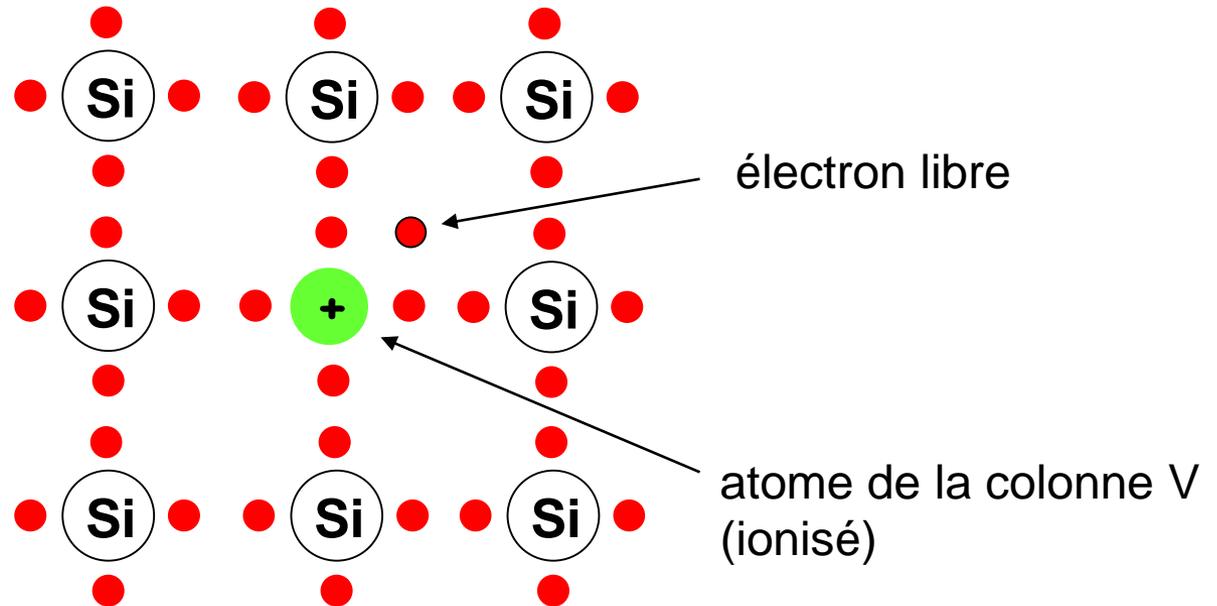


3.2. Semi-conducteur dopé (extrinsèque)



a. Silicium dopé n

III	IV	V
B	C	N
Al	Si	P
Ga	Ge	As



Une très faible énergie ($\sim 40 \text{ meV} \ll 1.12 \text{ eV}$) suffit à libérer le 5^{ème} électron qui retrouve « libre » dans la bande de conduction.

Ces porteurs de charge dominant les propriétés de conduction

N_D atomes donneurs libèrent $n = N_D$ électrons libres.

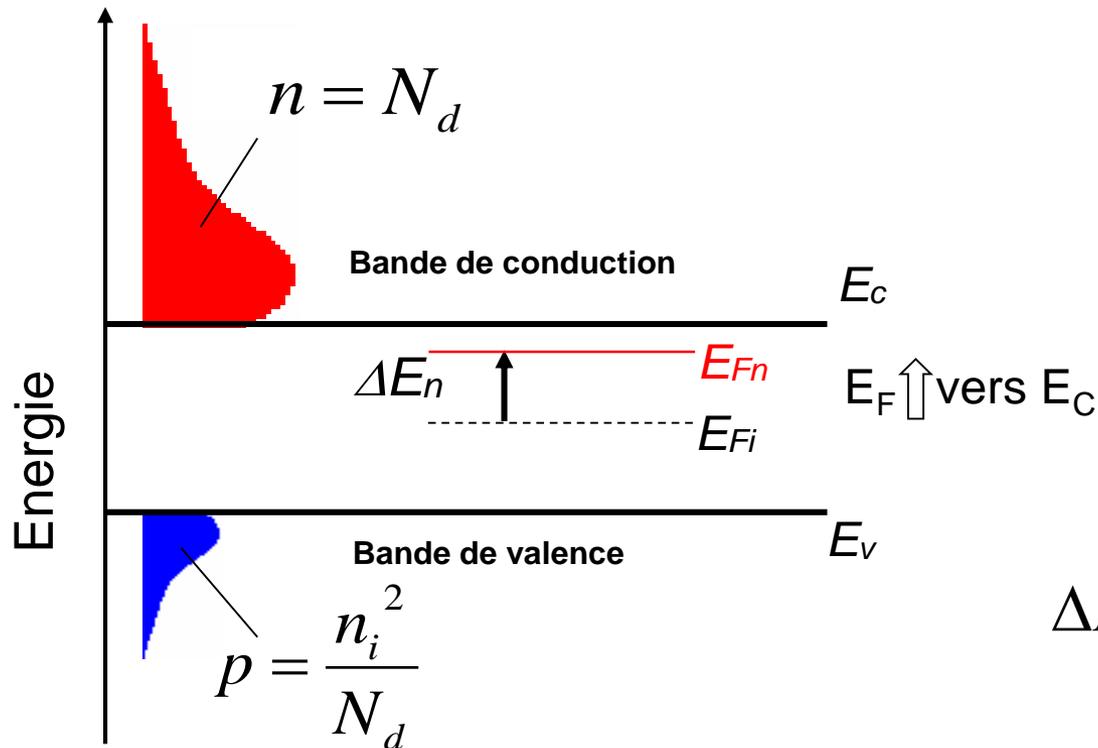
Concentrations en électrons et trous libres liées par une loi d'action de masse :

$$n \times p = n_i^2$$

$$n_i = 10^{10} \text{ cm}^{-3}$$

$$\text{AN: } N_D = n = 10^{18} \text{ cm}^{-3}, \text{ alors } p = 100 \text{ cm}^{-3} \text{ à } T = 300^\circ\text{K}$$

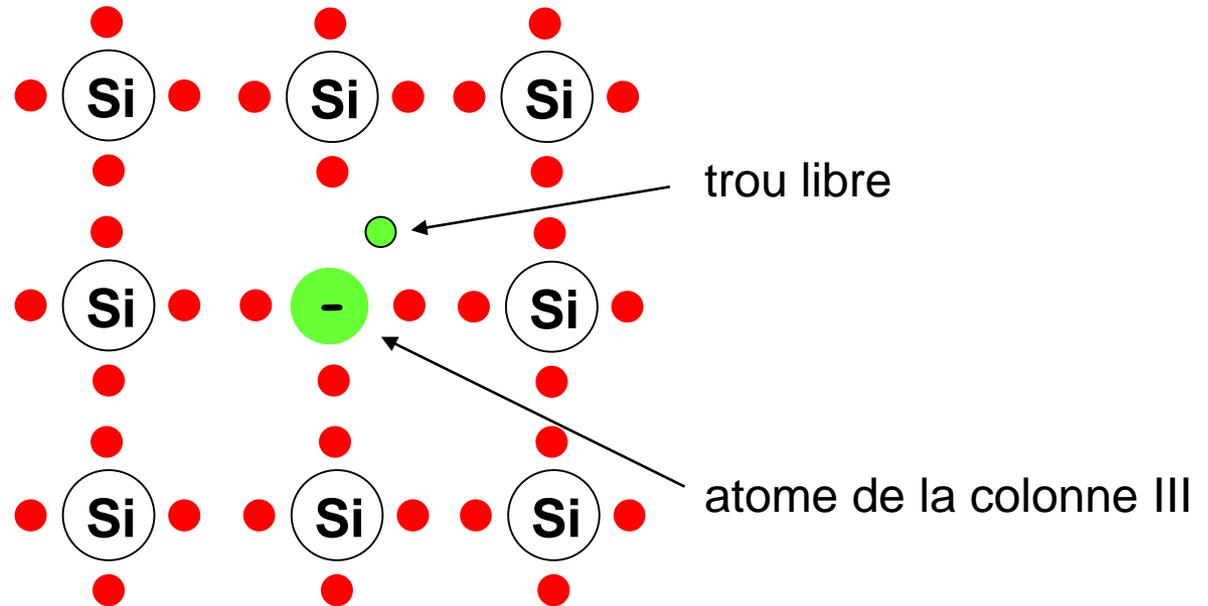
➔ Electrons = porteurs majoritaires, trous = porteurs minoritaires



b. Silicium dopé p

On injecte des atomes possédant 3 électrons de valence (colonne III)

III	IV	V
B	C	N
Al	Si	P
Ga	Ge	As



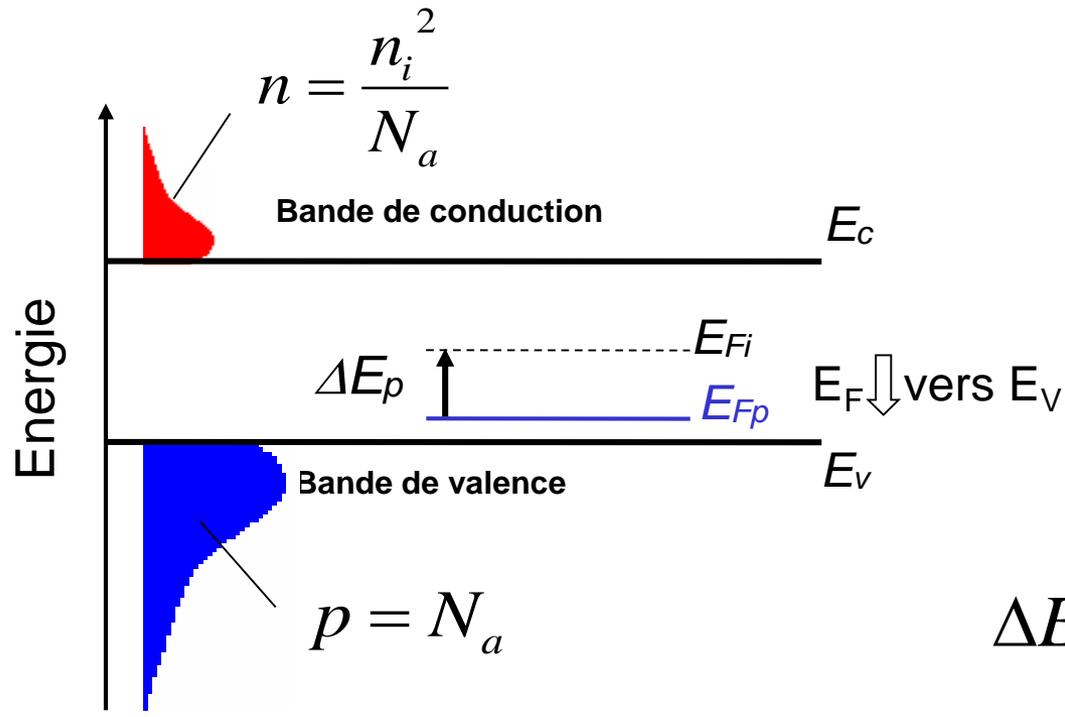
L'atome trivalent crée un trou libre dans le cristal de silicium, et reste sous forme ionisée dans le cristal

N_a atomes accepteurs libèrent $p = N_a$ trous libres.

$$n \times p = n_i^2$$

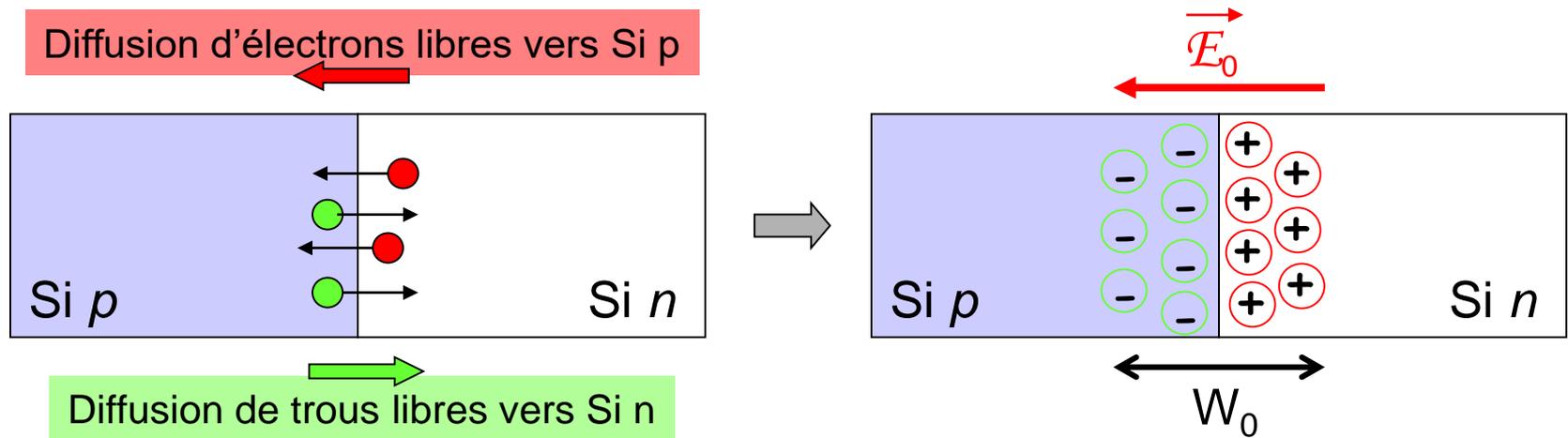
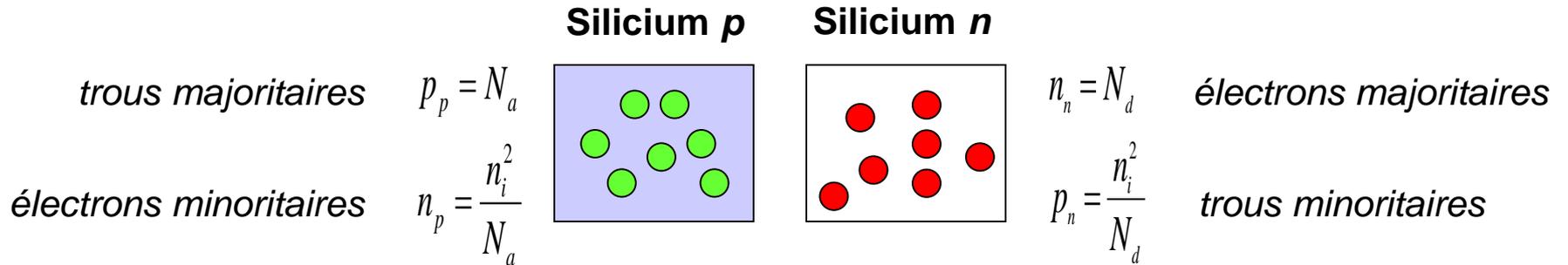
Si $N_a = p = 10^{16} \text{ cm}^{-3}$, alors $n = 10^4 \text{ cm}^{-3}$ à $T = 300^\circ\text{K}$

➡ Trous = porteurs majoritaires, électrons = porteurs minoritaires



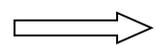
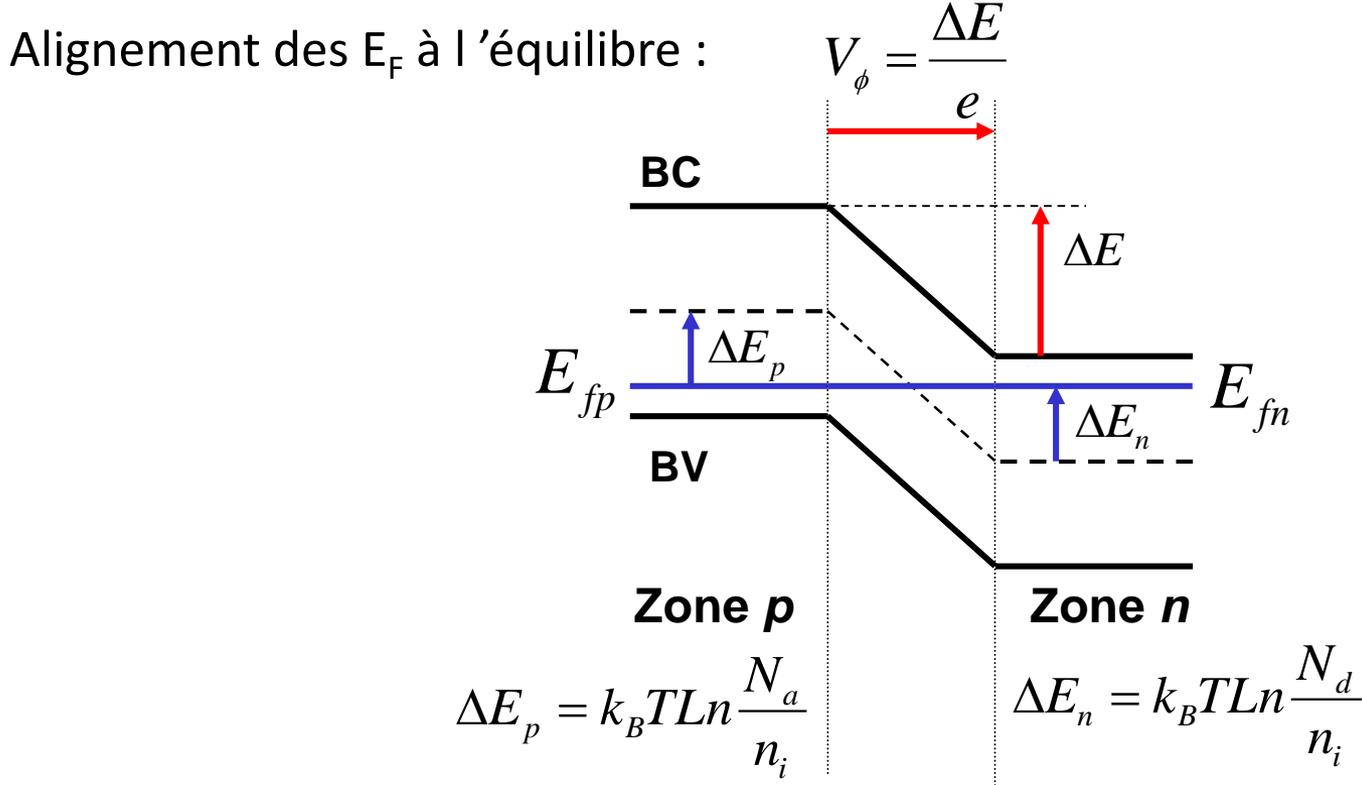
$$\Delta E_p = k_B T \ln \frac{N_a}{n_i}$$

4. Jonction p-n



Diffusion des porteurs \Rightarrow barrière de potentiel V_Φ
 $\Rightarrow E_0$ et W_0 (zone de charge d'espace)

a. Schéma de bandes en court-circuit

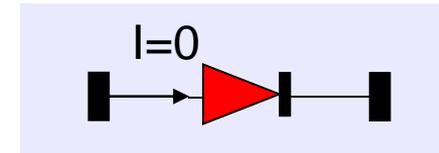
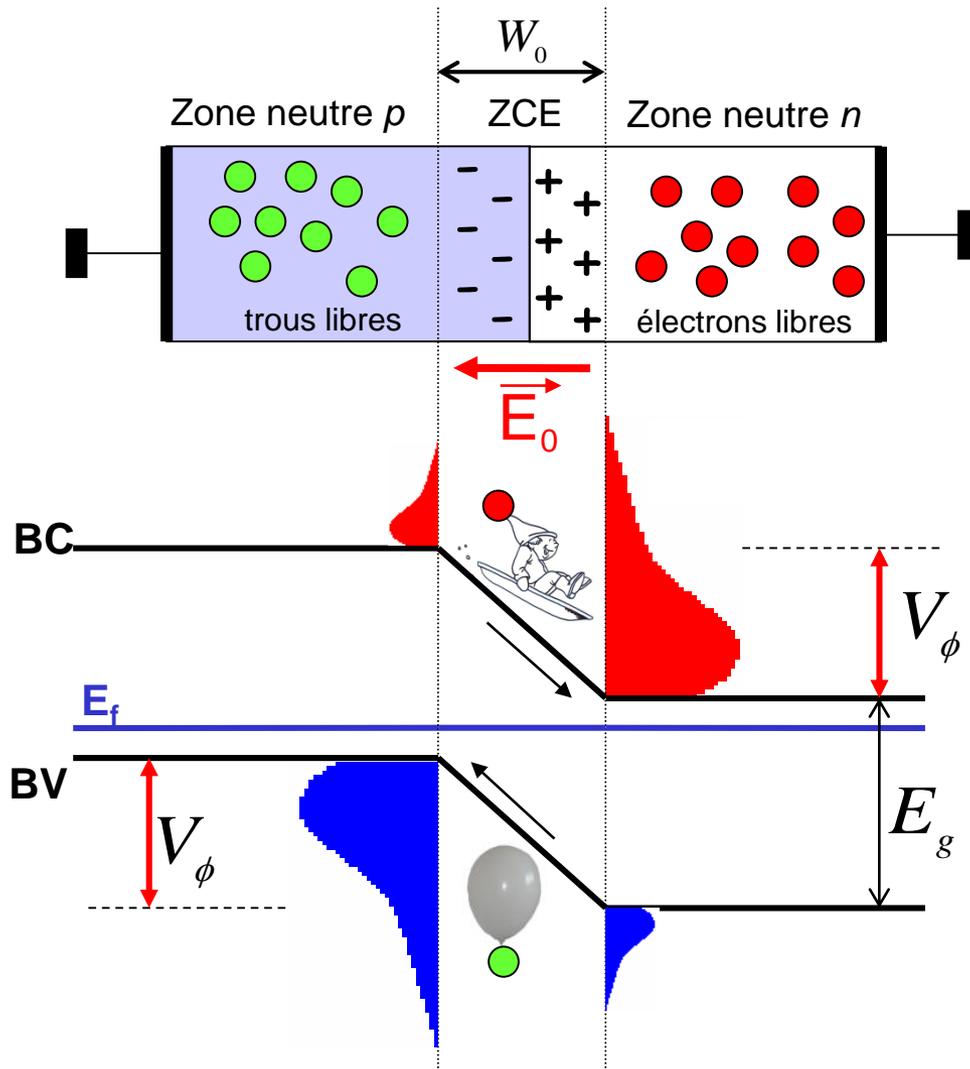


Potentiel de jonction

$$V_\phi = \frac{\Delta E}{e} = \frac{\Delta E_n + \Delta E_p}{e} = \frac{k_B T}{e} \ln \frac{N_a N_d}{n_i^2}$$

AN : calculer le potentiel de jonction à 300K pour une jonction $p-n$ telle que $N_a = 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ et $N_d = 5 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$

b. Jonction $p-n$ en court-circuit



Equilibre entre deux courants opposés :

Courant dû aux porteurs majoritaires qui sautent la barrière V_ϕ

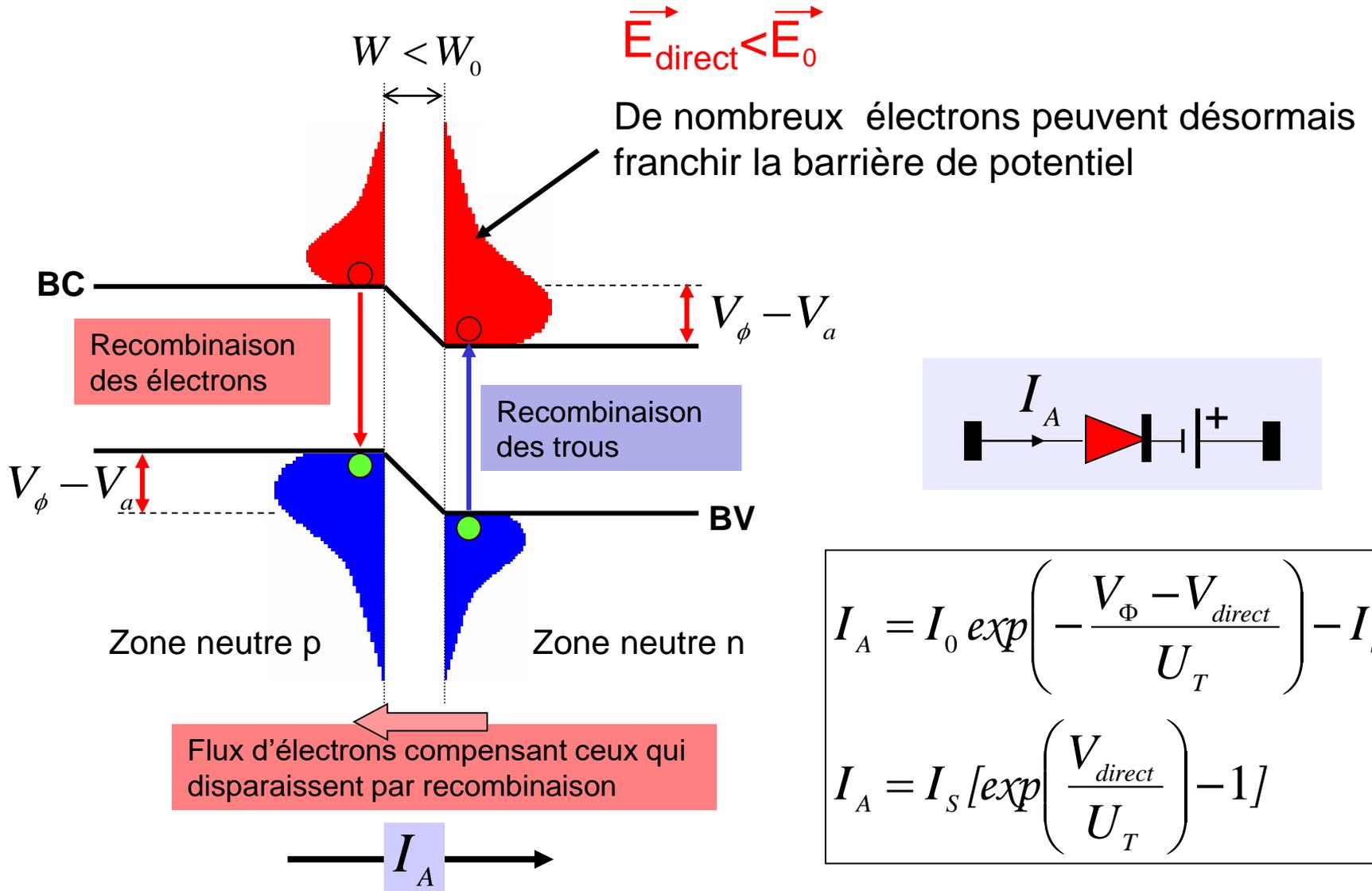


Courant I_s dû aux minoritaires, entretenu par génération thermique de paires électron-trou.

$$I_s = I_0 \exp\left(-\frac{V_\phi}{U_T}\right)$$

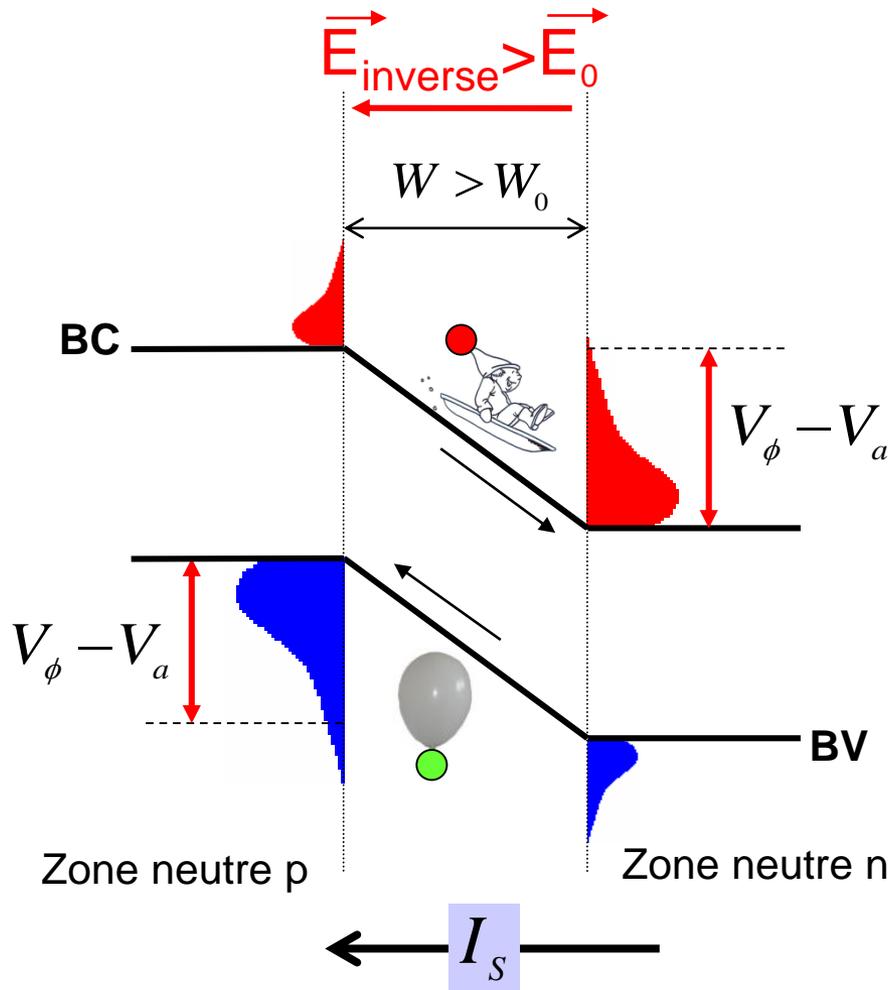
c. Jonction $p-n$ polarisée en direct

Appliquons une tension $V_a > 0$

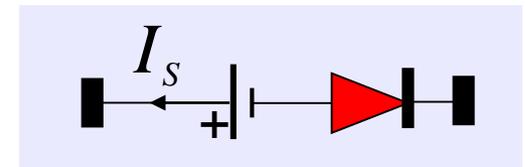


d. Jonction $p-n$ polarisée en inverse

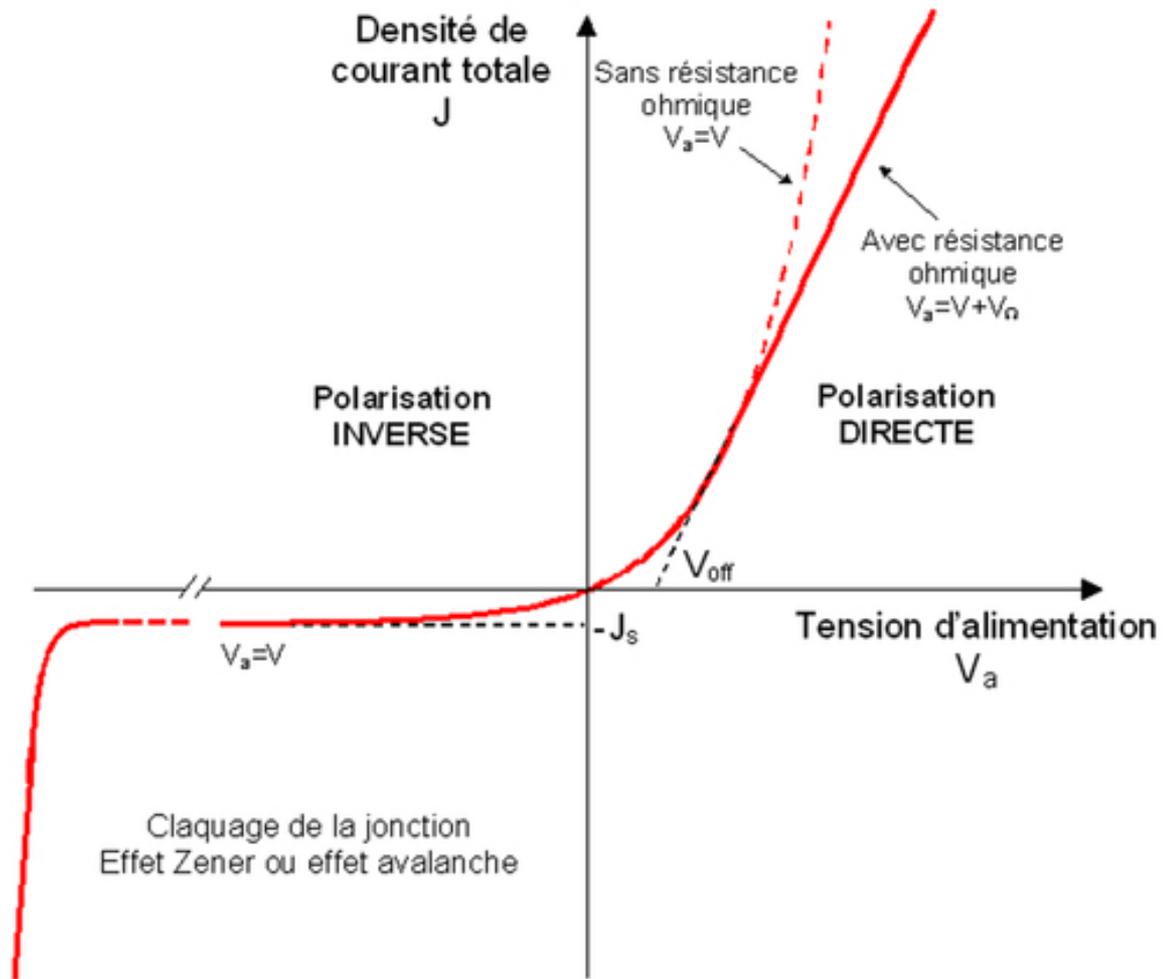
Appliquons une tension $V_a < 0$ pas trop élevée



Courant inverse I_S

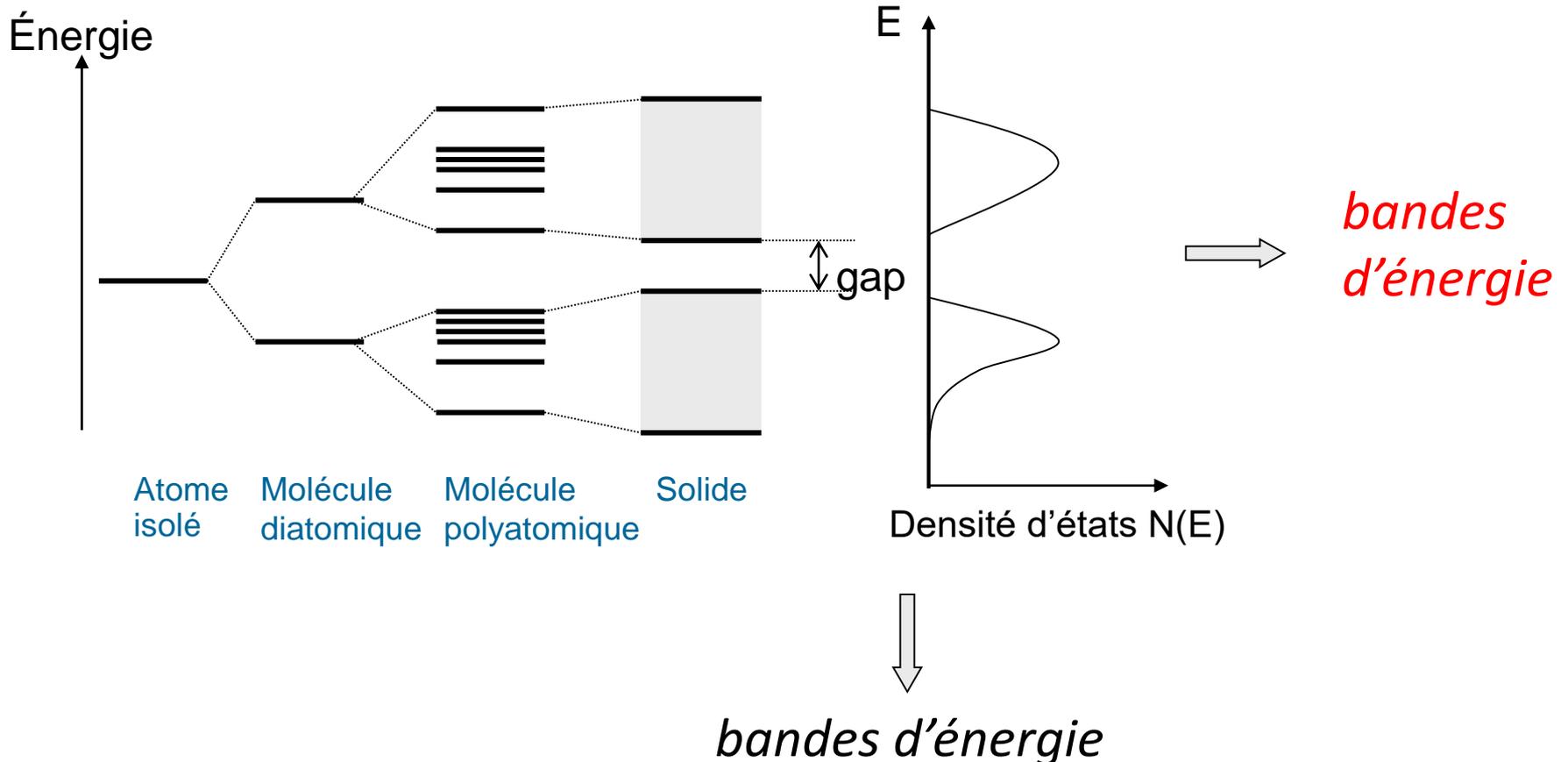


Courant dû aux minoritaires qui apparaissent par génération thermique



II. Approche d'Hoffmann des bandes d'énergie

1. Systèmes moléculaires étendus



- La distribution en énergie n'est pas uniforme
- $N(E) = 0$ zone interdite aux électrons (gap)

2. Approche d'Hoffmann : la vue du chimiste

Cf. R. Hoffmann, Solids and Surfaces. A chemist's view of Bonding in Extended Structures. VCH Publishers, Weinheim, 1988

La forme des bandes d'énergie peut être intuitée par extension du schéma des OM :

La largeur de bande dépend du degré d'interaction entre atomes voisins

- de la distance interatomique
- du type et de la topologie des orbitales mises en jeu

1. Formation d'OM par des CLOA (Hückel)

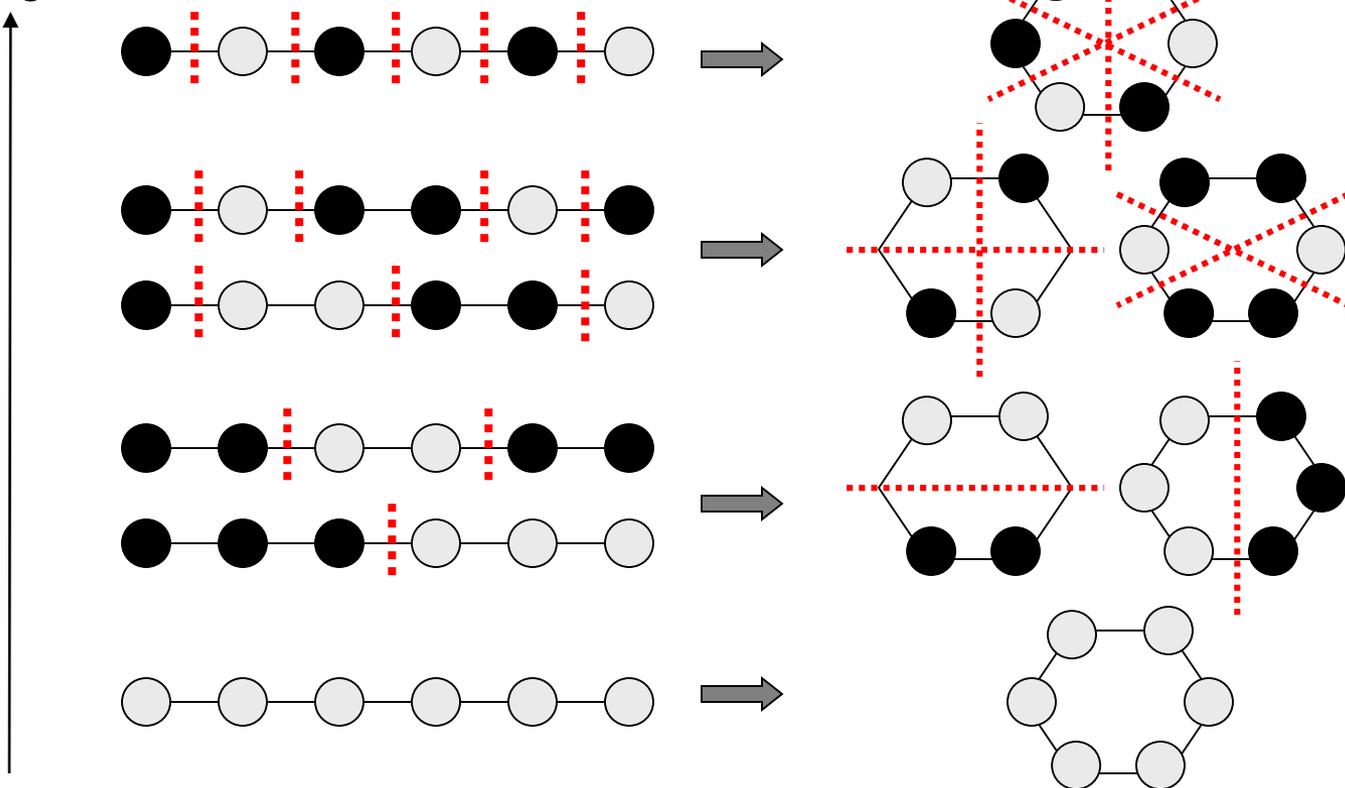
2. On les classe en énergie en considérant le nombre de plans nodaux

Exemple : $N = 6$

1. Chaîne linéaire

2. Molécule cyclique

Energie

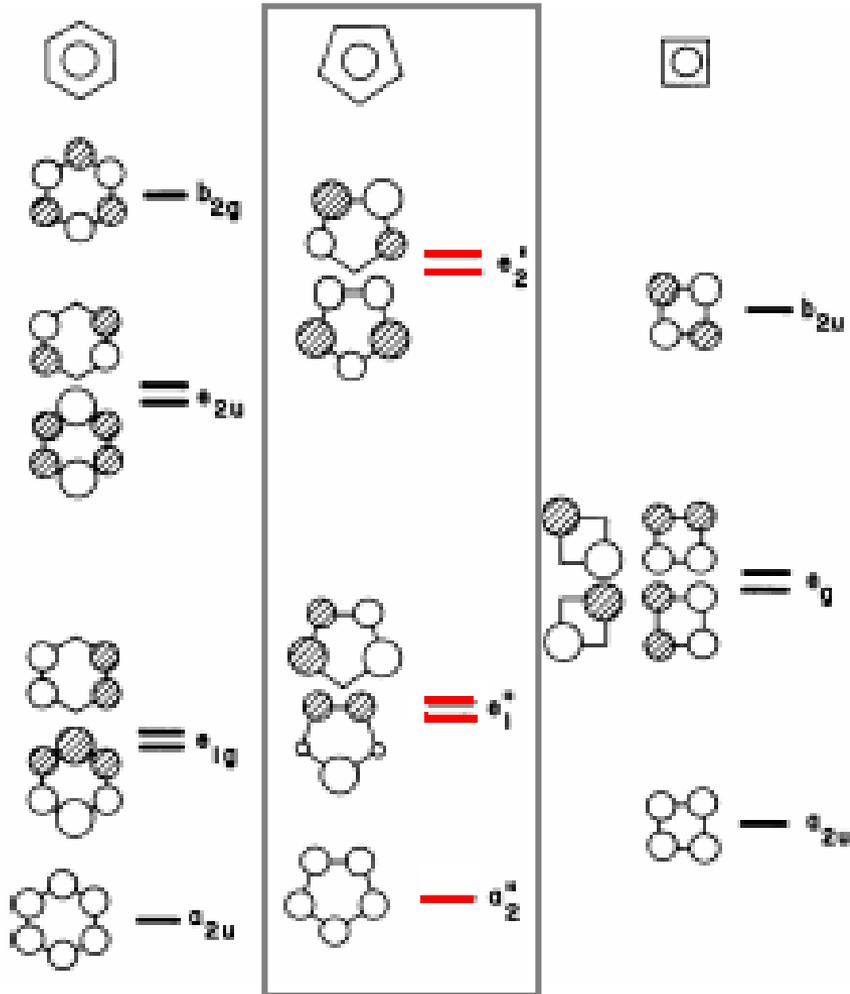


6 chaînons \Rightarrow 6 OM

➤ Le nombre de nœuds augmente avec l'énergie

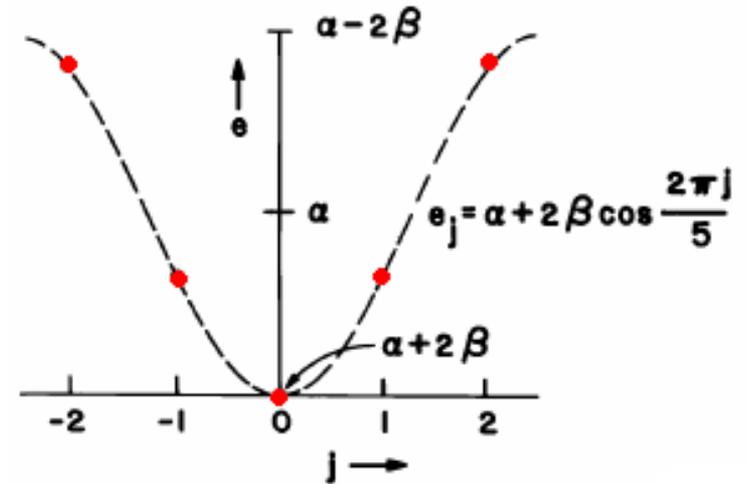
➤ L'état fondamental est totalement symétrique, puis paires dégénérées

Orbitales π des polyènes cycliques :



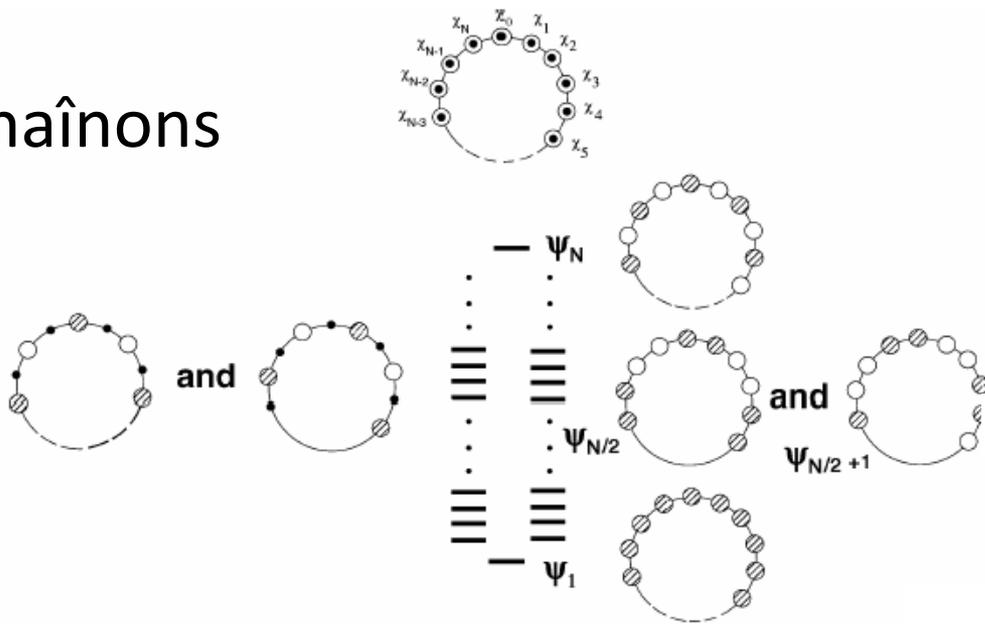
Energie de Hückel

(exemple pour N=5)



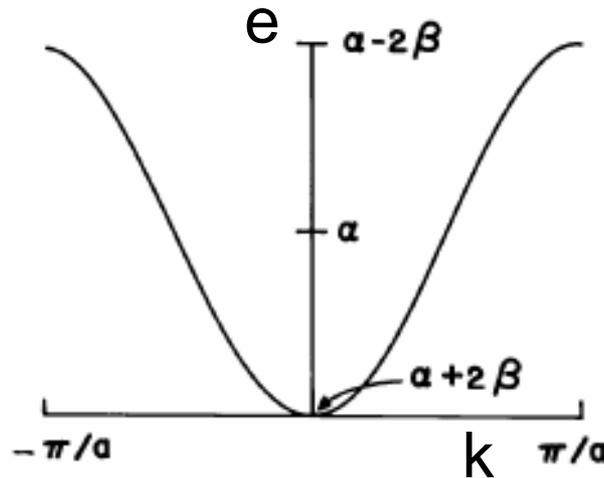
e_j énergie du niveau j
 α intégrale coulombienne
 β intégrale de résonance

N chaînons



⇒ N orbitales

Orbitales cristallines
= Bandes d'énergie



$$e_j = \alpha + 2\beta \cos 2\pi j/N$$

$$= \alpha + 2\beta \cos ka$$

avec $k = 2\pi j/Na$

$$|k| < \pi/a$$

E symétrique /k

⇒ on représente un demi-axe :

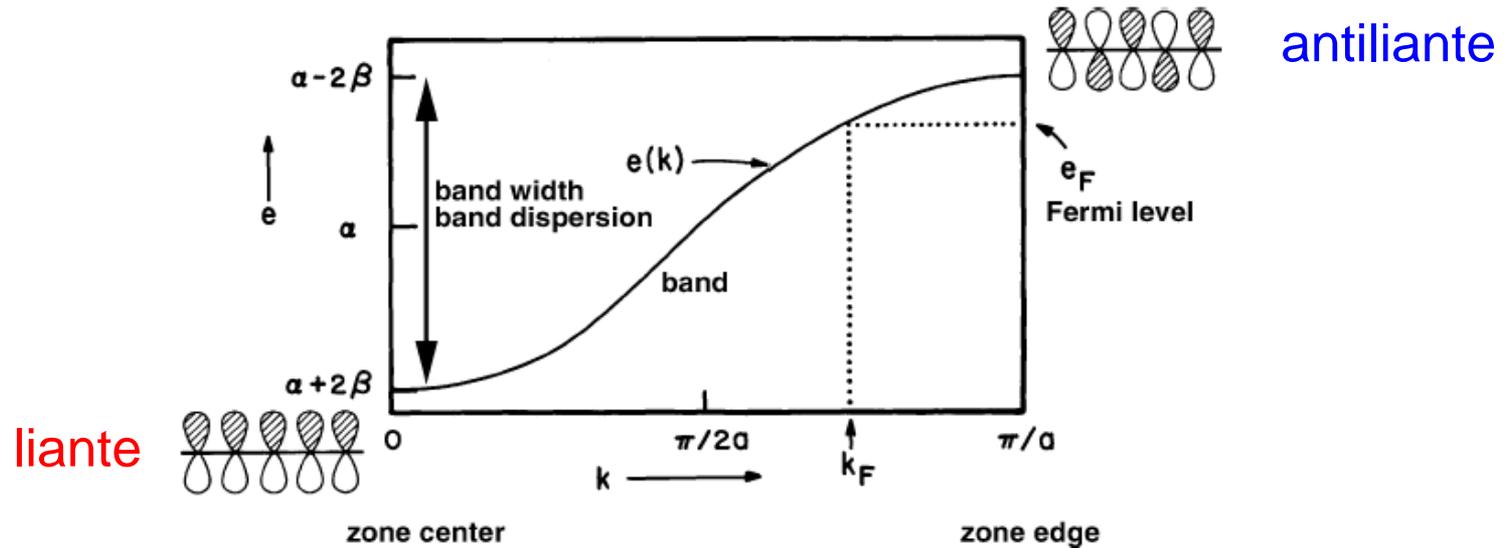
Bande : $e=f(k)$

$$0 < k < \pi/a$$

(à 1D)

3. Influence de la nature et du recouvrement des orbitales

Orbitales p en interaction π :



La fonction d'onde (OM) associée à ces valeurs de e est :

$$\psi(k) = \sum_{n=0}^N e^{ikna} \chi_n$$

$$\psi(k=0) = \sum_{n=0}^N e^0 \chi_n = \sum_{n=0}^N \chi_n = \chi_0 + \chi_1 + \chi_2 \cdots \chi_N$$

Combinaison symétrique
(*liante ici*)

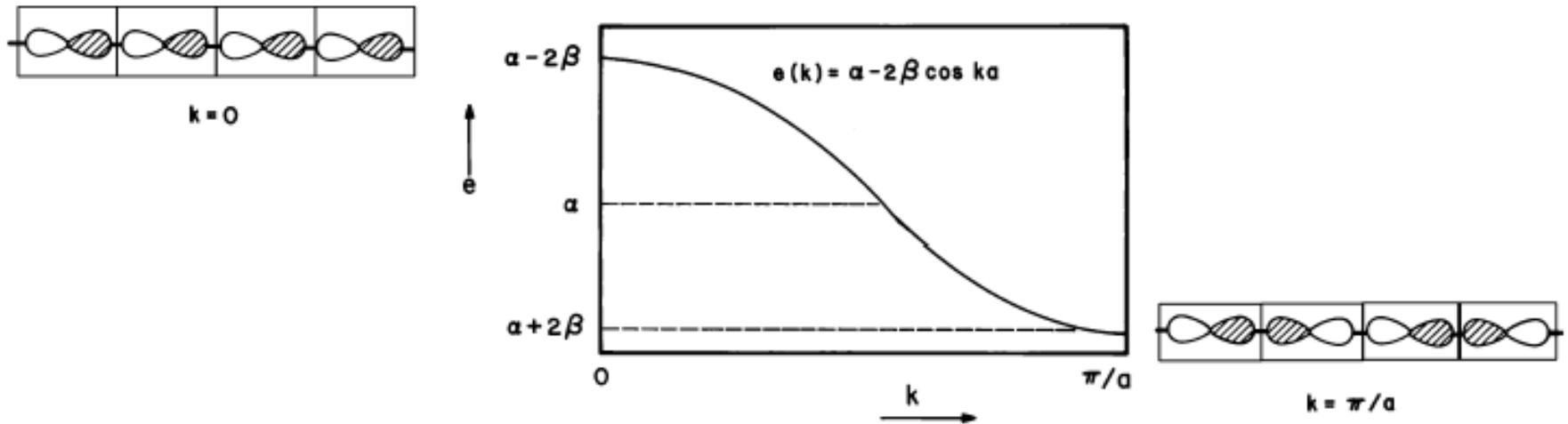
$$\psi(k = \frac{\pi}{a}) = \sum_{n=0}^N e^{i\pi n} \chi_n = \sum_{n=0}^N (-1)^n \chi_n = \chi_0 - \chi_1 + \chi_2 \cdots - \chi_N$$

Combinaison antisymétrique
(*antiliante ici*)

La bande sera croissante ou décroissante
suivant la topologie des interactions

Orbitales p en interaction σ :

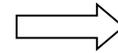
Cette fois la combinaison symétrique est antiliante :



Remplissage des bandes :

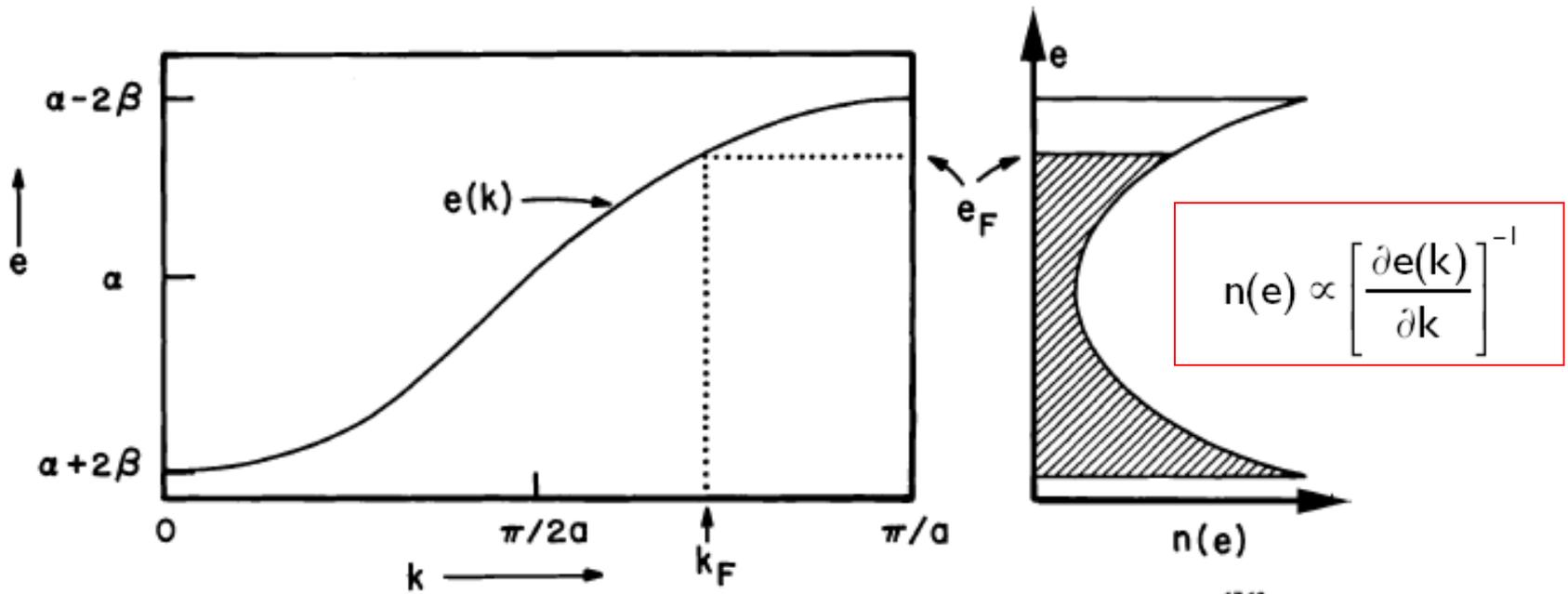
Densité d'états DOS = $n(E)$:

$n(E)dE$ = nombre d'états entre E et $E+dE$

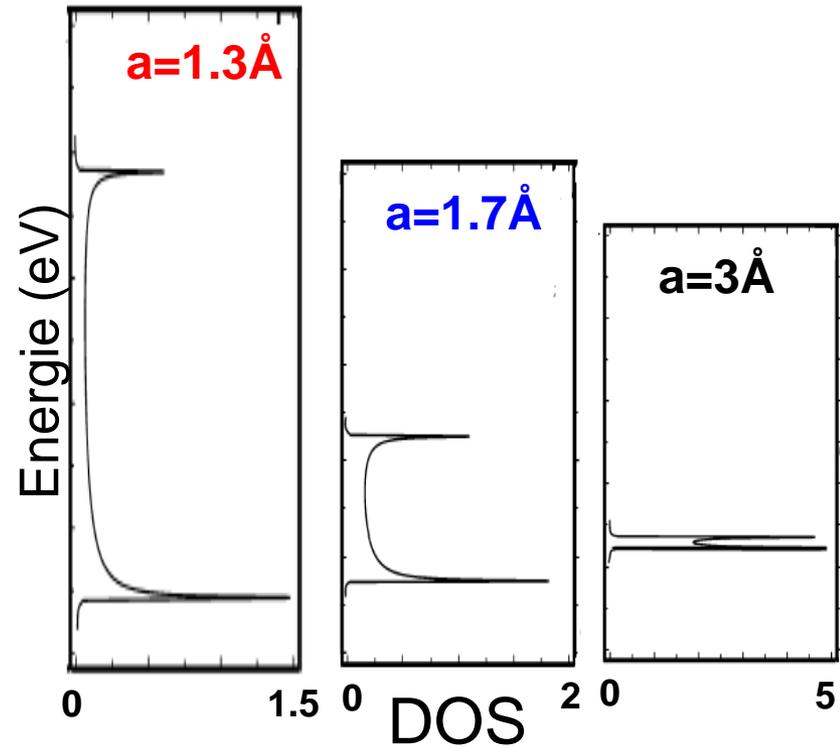
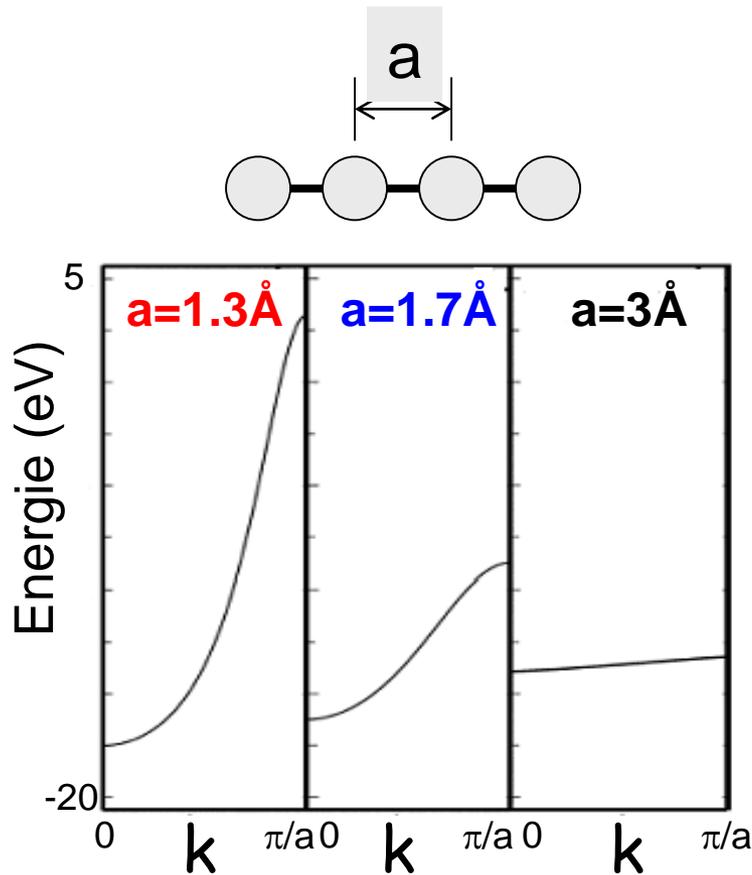


Nb total d'électrons =

$$\int_{-\infty}^{E_F} DOS(E) \times dE$$



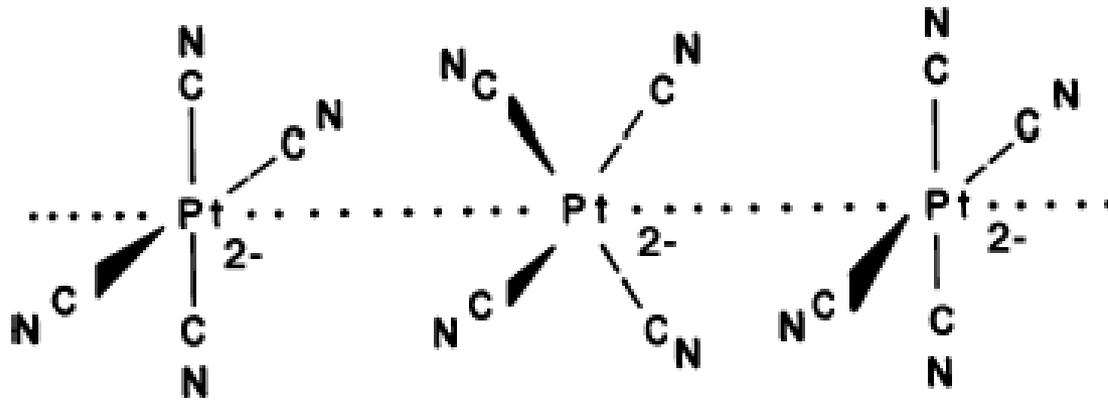
Influence du recouvrement orbitalaire :



La dispersion (largeur de bande)
augmente avec le recouvrement

- distance interatomique
- $\sigma > \pi > \delta$

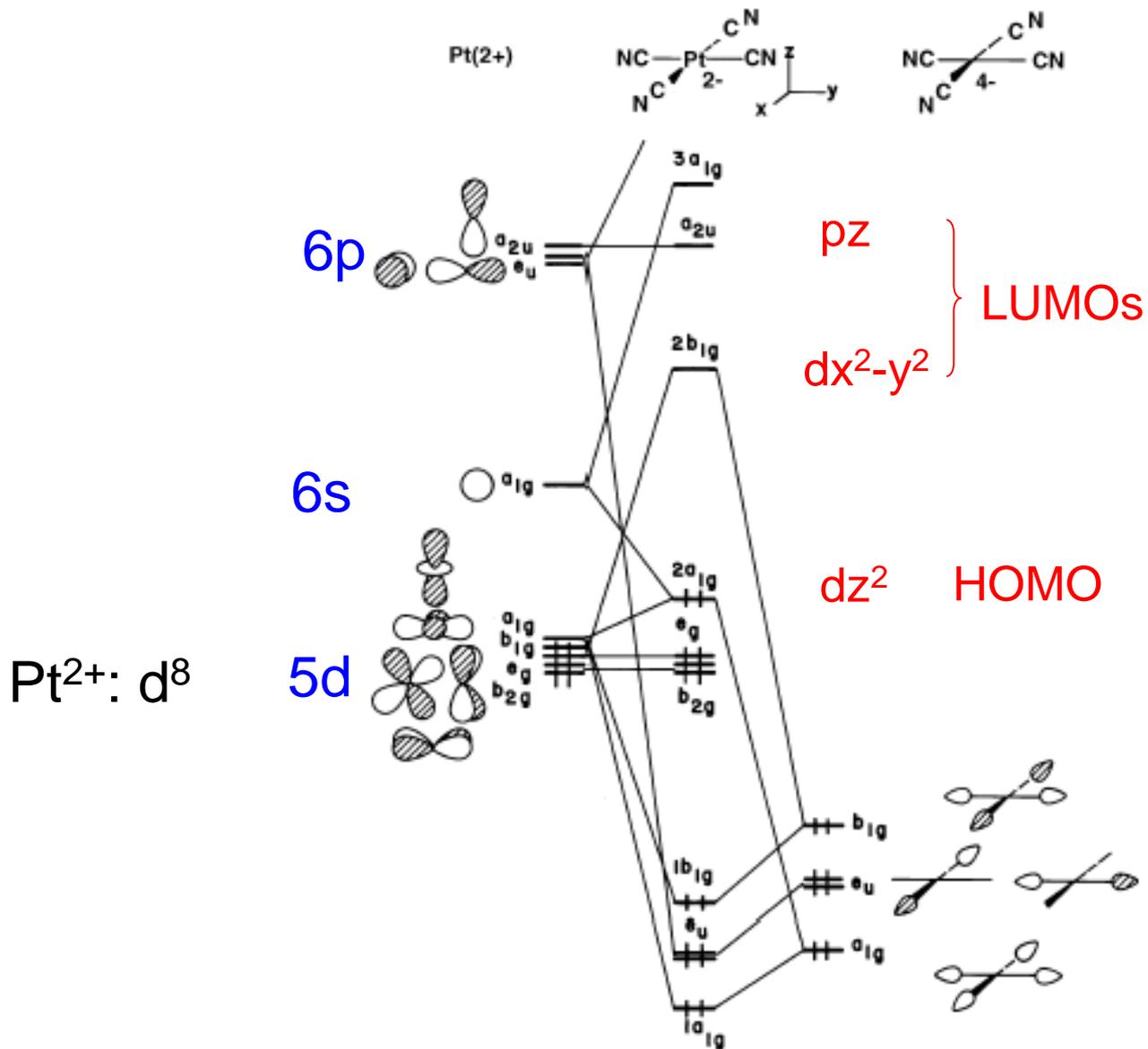
4. Exemple du platinocyanure



Chaîne linéaire de complexes plan carré

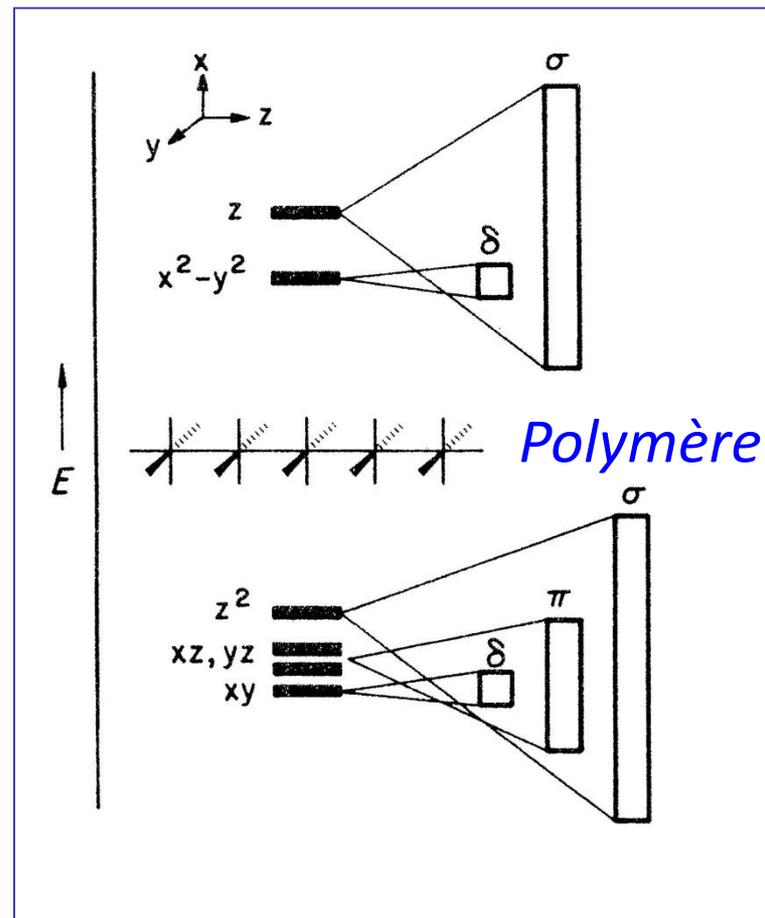
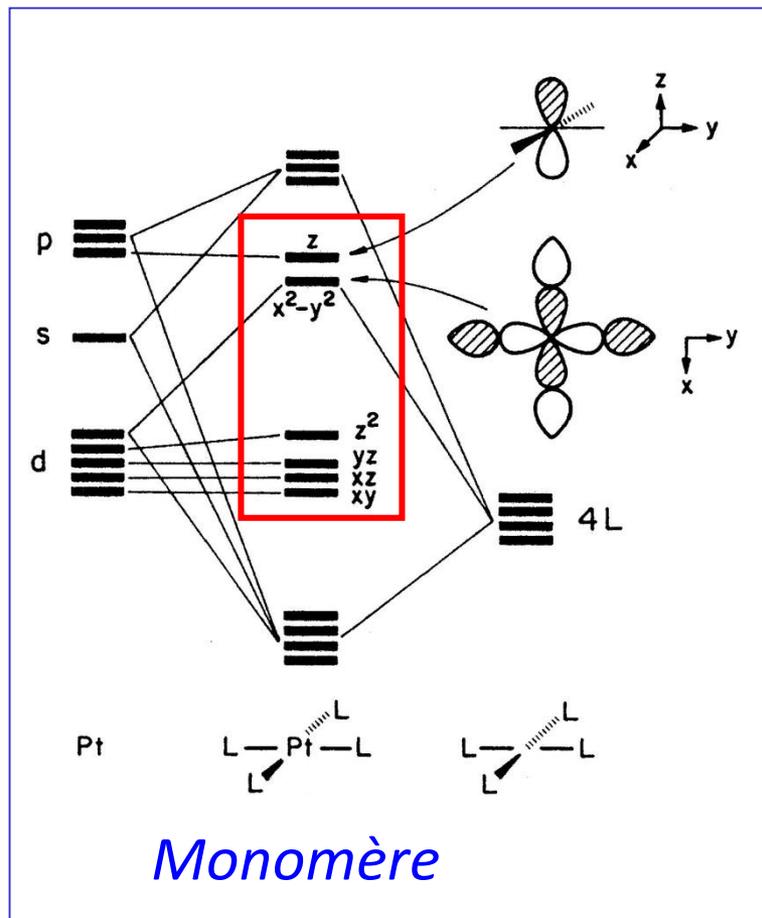
Pourquoi $\text{K}_2\text{Pt}(\text{CN})_4$ est-il isolant alors que $\text{K}_2\text{Pt}(\text{CN})_4\text{Br}_{0.3}$ présente un comportement métallique ?

a. OM de $\text{Pt}(\text{CN})_4^{2-}$

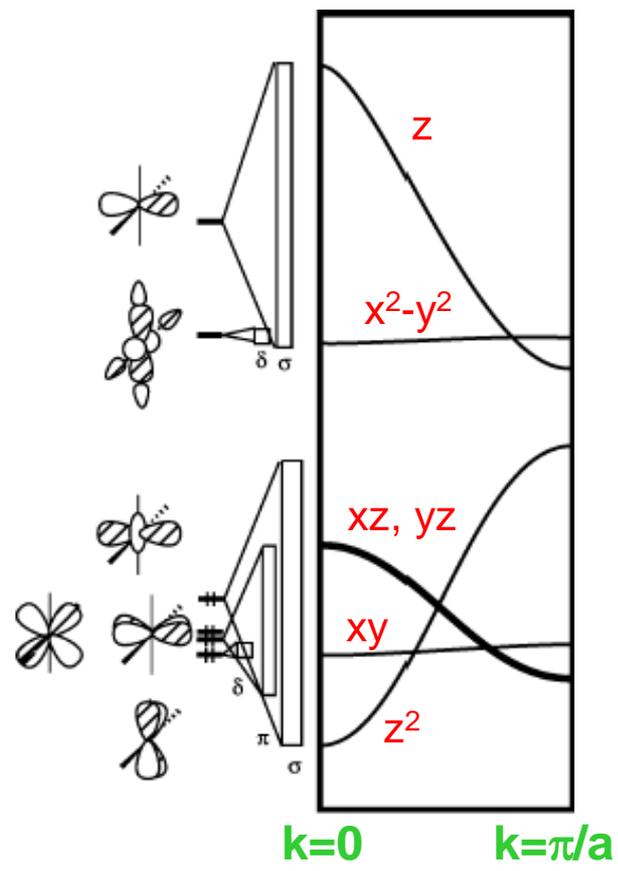
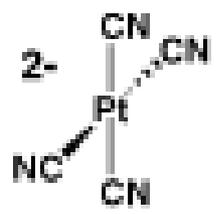
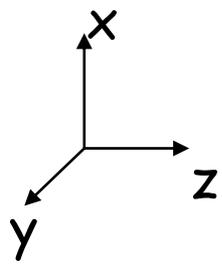
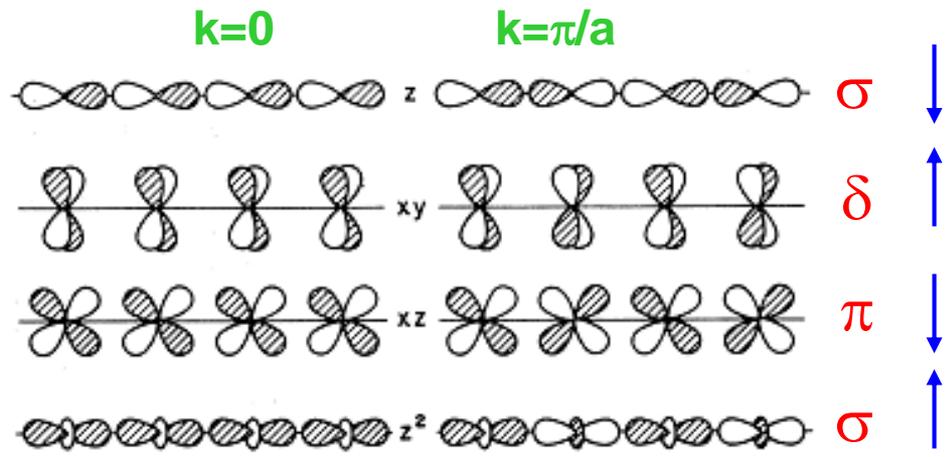


b. Chaîne linéaire : les OM s'élargissent en bandes

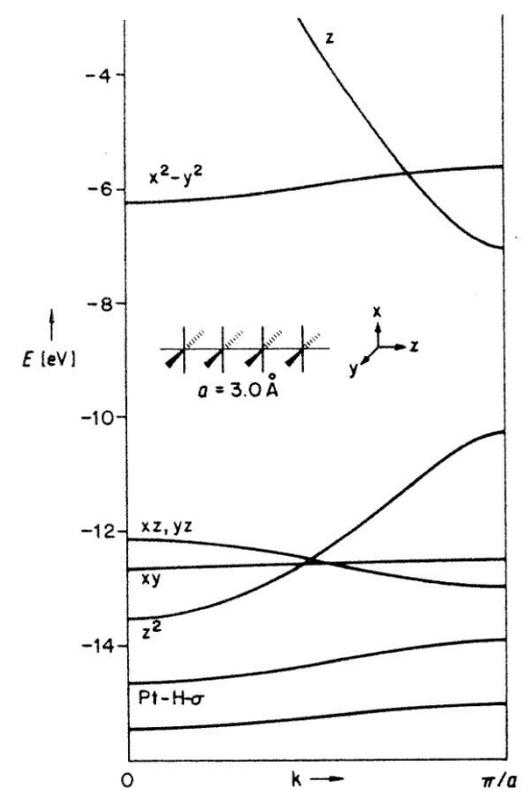
➤ clé : recouvrement $\sigma \gg \pi \gg \delta$



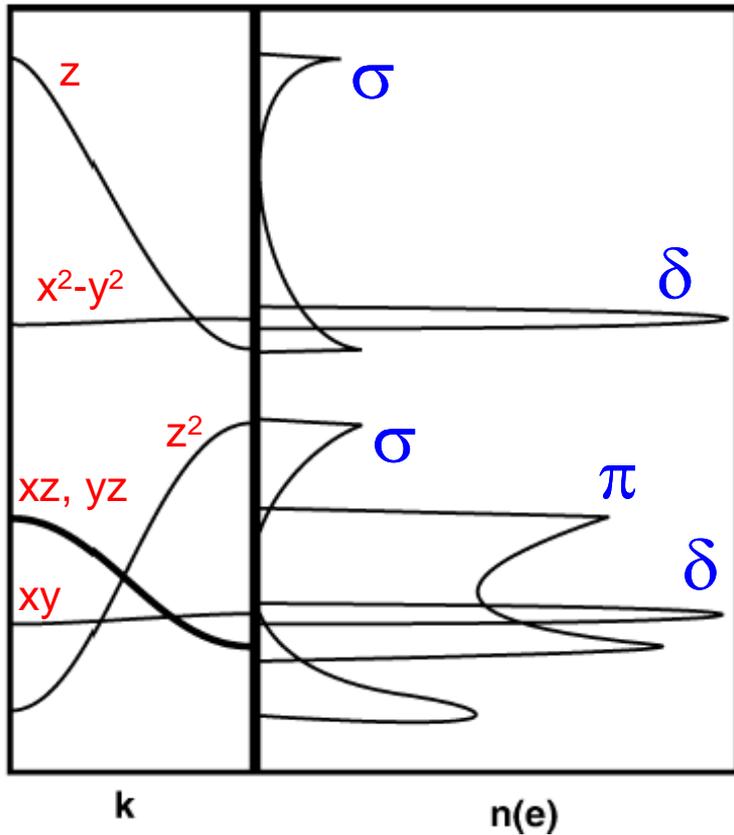
c. Topologie des recouvrements : ça monte ou ça descend ?



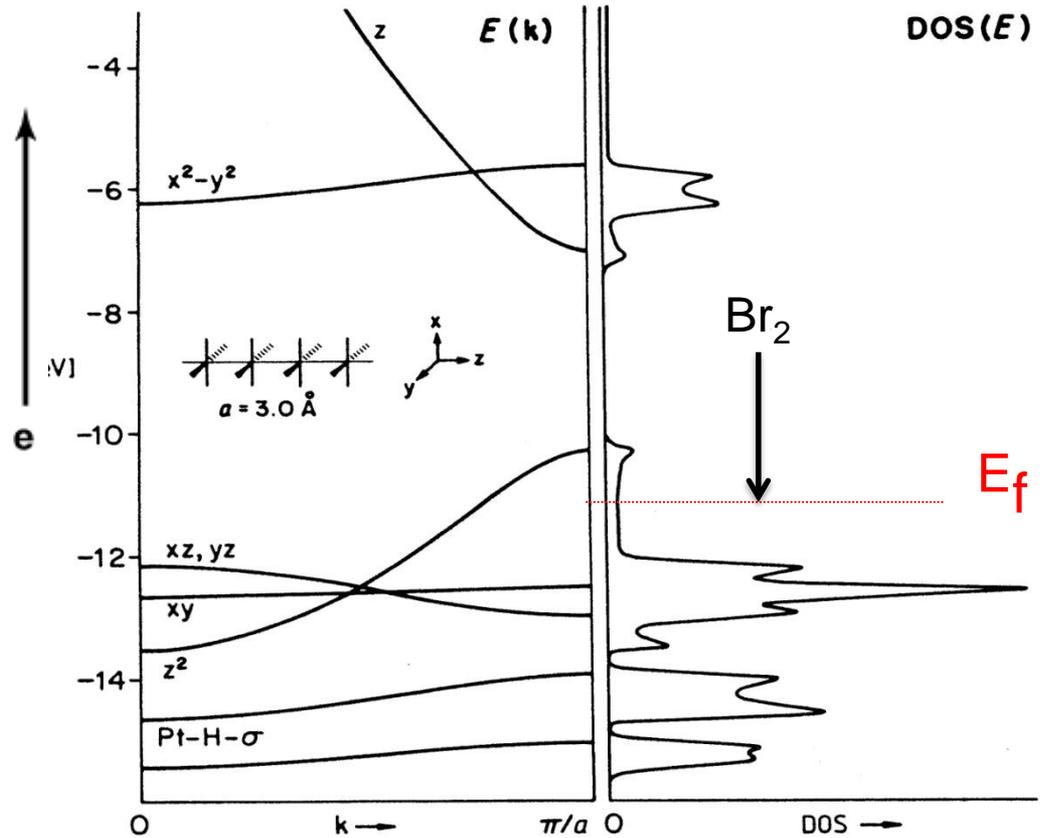
Bandes calculées (pour PtH₄²⁻) :



Estimé :



Calculé :



Niveau de Fermi en haut de $dz^2 \Rightarrow$ bande pleine \Rightarrow **isolant**

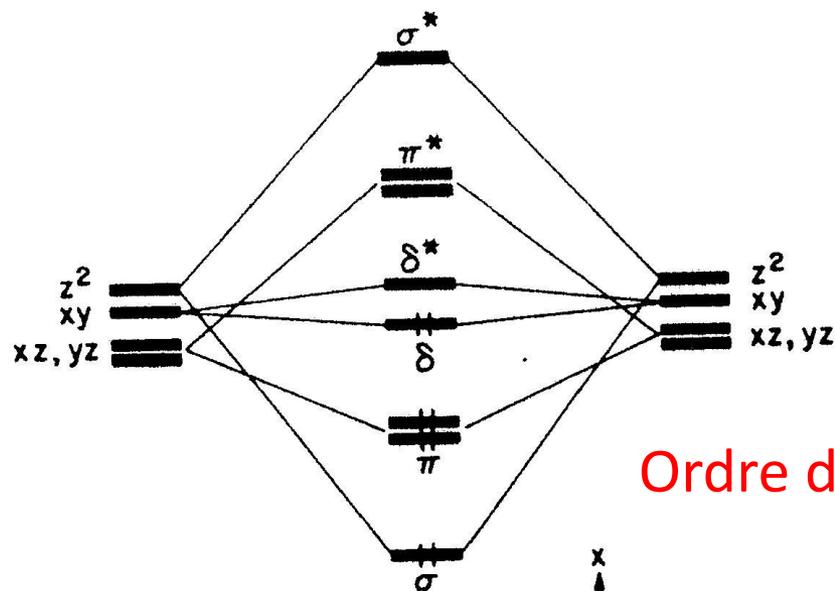
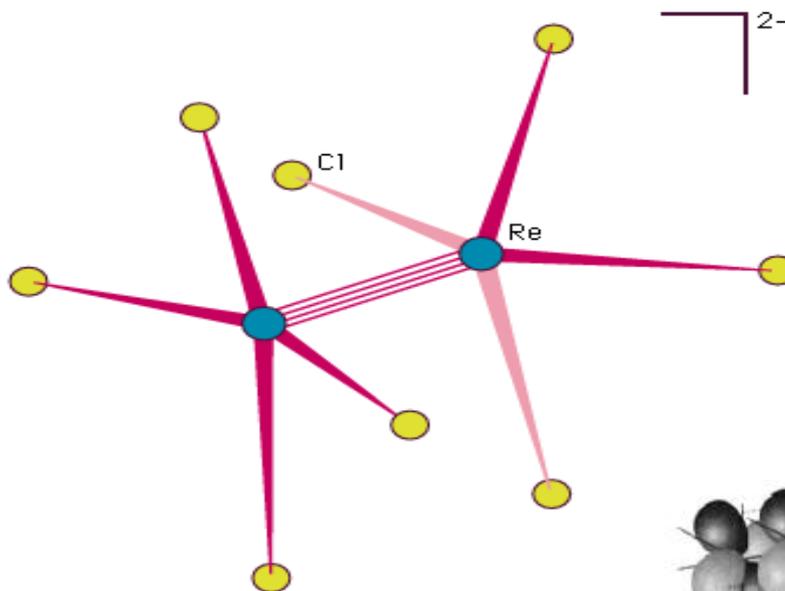
Oxydation par le brome : 0.3 Br/Pt \Rightarrow haut de la bande libéré
 \Rightarrow **conducteur**

Extension à N atomes de la liaison quadruple métal-métal :

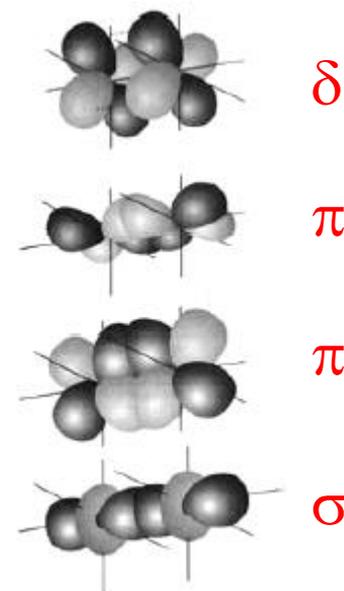
Dimère



$\text{Re}^{3+} : 5d^4$



Ordre de liaison = 4 !



Cf la règle des 16-18 e-

