

Chapitre I

Les Semiconducteurs

Avant-propos

Ce chapitre est consacré aux différents types des semiconducteurs largement utilisés dans le monde des dispositifs électroniques, comme les semiconducteurs de valence IV, les S/c III-V, II-IV, les semiconducteurs ternaires et quaternaire, leurs propriétés, la technologie et les applications.

I.1.Introduction générales

Les équipements de l'électronique deviennent de plus en plus puissants et sophistiqués, de même que les composants actifs ou bien passifs qui entrent dans leur fabrication. Dans ces dispositifs, les **semiconducteurs** occupent une place de choix soit en microélectronique ou bien en optoélectronique.

Les semi-conducteurs sont largement utilisés dans la réalisation des composants comme les diodes, les transistors, les thyristors, les circuits intégrés ainsi que les lasers à semi-conducteur.

Un semi-conducteur serait isolant à une température de zéro absolu, contrairement à un métal. Donc, la conductivité électrique d'un semi-conducteur est intermédiaire entre celle des métaux et celle des isolants.

Le comportement électrique des semi-conducteurs est généralement modélisé à l'aide de **la théorie des bandes d'énergie** (voir Fig.I.1)[1]. Selon celle-ci, un matériau semi-conducteur possède une bande interdite suffisamment petite pour que des électrons de la bande de valence puissent facilement rejoindre la bande de conduction (Fig.I.1).

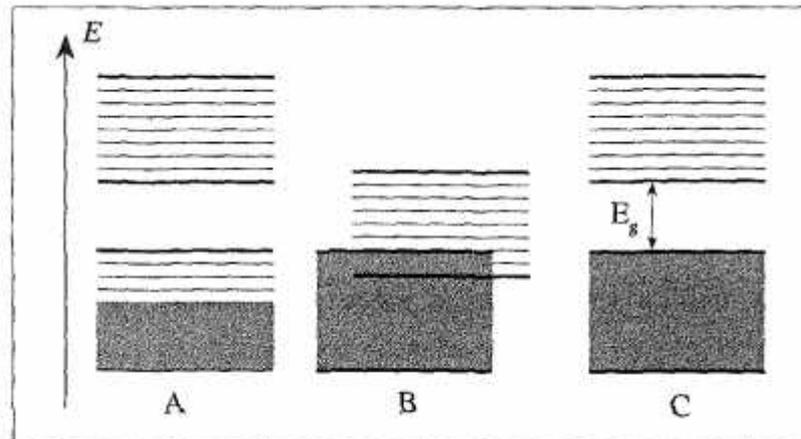


Fig.I.1.Bandes d'énergie dans un métal (A et B), et un isolant ou un semi-conducteur (c). [Jean-Pierre COLIN GE Fernand VAN DE WIELE].

La **conductivité électrique** des semi-conducteurs peut être contrôlée par **dopage**, en introduisant une petite quantité d'impuretés dans le matériau afin de produire un excès d'électrons ou un déficit. Les semi-conducteurs **intrinsèques** ont cette propriété caractéristique : l'agitation thermique suffit à fournir l'énergie nécessaire au passage d'un électron de la bande de valence à la bande de conduction. Un rayonnement électromagnétique peut également provoquer le passage d'un électron dans la bande de conduction (photoconduction).

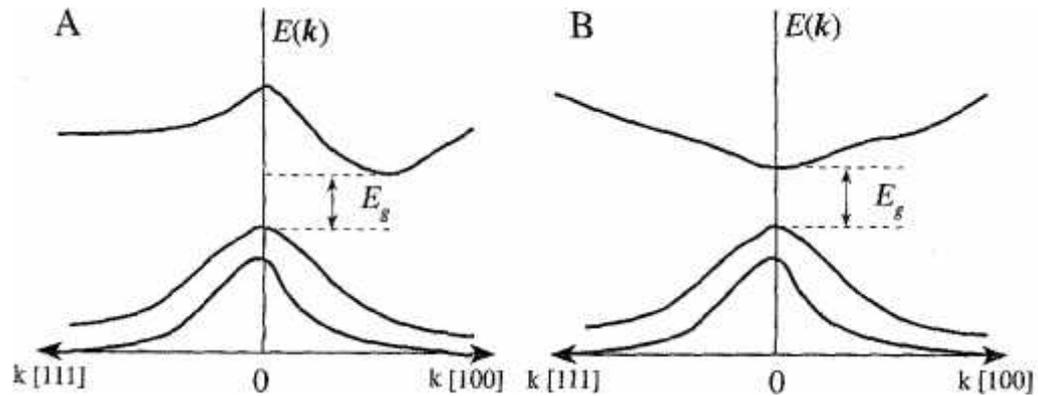
Le semi-conduction **extrinsèque** est obtenue grâce à l'introduction d'impuretés, par dopage n ou p, ce qui augmente de beaucoup la conductivité des semi-conducteurs intrinsèques.

I.2. Principe de la structure en bandes

I.2.1. Notion de gap direct, gap indirect

La famille des matériaux semi-conducteurs, peut être divisée en deux groupes (Fig.I.2):

1. les semiconducteurs à **gap direct**, comme la plupart des composés issus des colonnes III et V du tableau périodique des éléments chimiques.
2. et les semiconducteurs à **gap indirect**, comme le silicium (colonne IV).



F

Fig.I.2.Exemples de bandes d'énergies $E(k)$ selon des directions cristallographiques remarquables. E_g est la largeur de la bande interdite (Indirect(A) et (direct (B))). [Jean-Pierre COLIN GE Fernand VAN DE WIELE].

La notion de gap direct et indirect est liée à la représentation de la dispersion énergétique d'un semi-conducteur : Diagramme E (Énergie) - k (Vecteur d'onde) (Fig.I.2). Ce diagramme permet de définir spatialement les extrema des bandes de conduction et de valence. Ces extrema représentent, dans un semi-conducteur à l'équilibre, des domaines énergétiques où la densité de porteurs type p pour la bande de valence et type n pour la bande de conduction sont importantes. On parle de semi-conducteur à gap direct lorsque le maximum de la bande de valence et le minimum de la bande de conduction se situent à valeur voisine du vecteur d'onde k sur le diagramme $E(k)$. Inversement, on parle de semi-conducteur à gap indirect lorsque le maximum de bande de valence et le minimum de la bande de conduction se situent à des valeurs distinctes du vecteur d'onde k sur le diagramme $E(k)$.

Les semi-conducteurs de valence IV

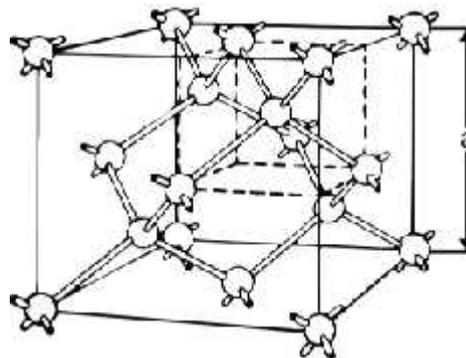
(Propriétés - technologie - applications)

13	IIIA	14	IVA	15	VA	16	VIA
5	10.811	6	12.011	7	14.007	8	15.999
B		C		N		O	
BORE		CARBONE		AZOTE		OXYGÈNE	
13	26.982	14	28.086	15	30.974	16	32.063
Al		Si		P		S	
ALUMINIUM		SILICIUM		PHOSPHORE		SOUFRE	
31	69.723	32	72.64	33	74.922	34	78.96
Ga		Ge		As		Se	
GALLIUM		GERMANIUM		ARSENIC		SELENIUM	
49	114.82	50	118.71	51	121.76	52	127.60
In		Sn		Sb		Te	
INDIUM		ÉTAIN		ANTIMOINE		TELLOURE	
81	204.38	82	207.2	83	208.98	84	(209)
Tl		Pb		Bi		Po	
THALLIUM		PLOMB		BISMUTH		POLONIUM	

Fig.I.3. Portion du tableau périodique de Mendeleïev.

o Le germanium

Le Germanium (de symbole Ge) est l'élément chimique de nombre atomique $Z = 32$. Il appartient au groupe IV du tableau périodique. Ce semi-conducteur et cristallise avec la même structure que le diamant, tout comme le silicium (figure 2)[39].



Diamant
(C Ge, Si, etc.)

Fig.I.4. Maille élémentaire de type diamant.

- o C'est un élément rare, sa teneur dans la croûte terrestre est très faible, environ 1,5 ppm.

- o La quasi-totalité du germanium est récupérée dans les fonderies de zinc (sous-produit de fusion).
- o Il est récupéré comme sous-produit à partir de minerais de zinc sphalérite ZnS (, cubique). Il est présent dans la germanite (qui en contient jusqu'à 9 %, cubique), la renierite (tétraogonale), l'argyrodite ($4Ag_2S \cdot GeS_2$, soit Ag_8GeS_6 , orthorhombique) et dans d'autres minerais.

Applications

Des transistors au germanium sont encore employés de nos jours. Il est plus utilisé dans le domaine des hautes fréquences, pour la réalisation de diodes à faible chute (0,3 V environ, application en détection) du poste à diode et dans les cellules photovoltaïques multi-jonction pour utilisations spatiale et terrestre après concentration. On le trouve également à l'état d'alliage ou de multicouches avec le silicium (SiGe). À l'origine, les motivations de son dépôt en alternance avec le Si reposaient sur la possibilité de rendre la bande interdite du Si et du Ge directe (cette propriété étant importante pour les applications opto-électroniques). Cette technique est aussi utilisée pour introduire des contraintes qui améliorent la mobilité des porteurs dans les transistors à effet de champ. Les transistors SiGe sont des transistors bipolaires à hétérojonction qui sont couramment utilisés dans le domaine des hyperfréquences en amplification faibles signaux (facteur de bruit faible).

Sa deuxième utilisation se trouve dans les verres, grâce à sa transparence à l'infrarouge. La structure du germanium ne peut être détruite par le rayonnement neutronique, comme pour l'acier. Par contre, l'irradiation aux neutrons rapides introduit des défauts ponctuels qui recuisent vers 200 °C.

Recement, les applications principales étaient la fabrication de fibres optiques (35 %), l'optique dans le domaine de l'infrarouge (20 %), les catalyseurs (20 %), l'électronique (15 %) et certains types de cellules photovoltaïques.

Dans les années 1980, le germanium était considéré comme l'une des huit matières premières stratégiques indispensables en temps de guerre comme en temps de paix.

Les premiers transistors avaient comme substrat le germanium.

Purification chimique

Le concentré germanifère est d'abord enrichi jusqu'à une teneur pouvant atteindre 25% d'oxyde de germanium. Il est mis en solution dans de l'acide chlorhydrique, puis distillé dans un faible courant de chlore ; on obtient du tétrachlorure de germanium liquide.

On procède à des purifications poussées et on obtient, après hydrolyse, l'oxyde de germanium ; c'est une poudre blanche microcristalline très fine (1 à 2 μm) et dont la teneur en germanium est de 69,4 %.

Cet oxyde est réduit sous atmosphère d'hydrogène, dans un four porté entre 500 °C et 600 °C. Le courant d'hydrogène est de 0.5 m^3/h pour 100 g d'oxyde.

Le germanium réduit se présente sous la forme d'une poudre gris foncé. Il est porté à 1000 °C pour sa fusion dans un creuset de graphite. On obtient un lingot polycristallin contenant environ 10^{12} atomes d'impuretés par cm^3 , soit une résistivité comprise entre 5 et 15 $\Omega\cdot\text{cm}$.

La purification physique s'effectue d'une manière comparable à celle utilisée pour le silicium.

- Les caractéristiques physiques du germanium sont données sur le tableau suivant :

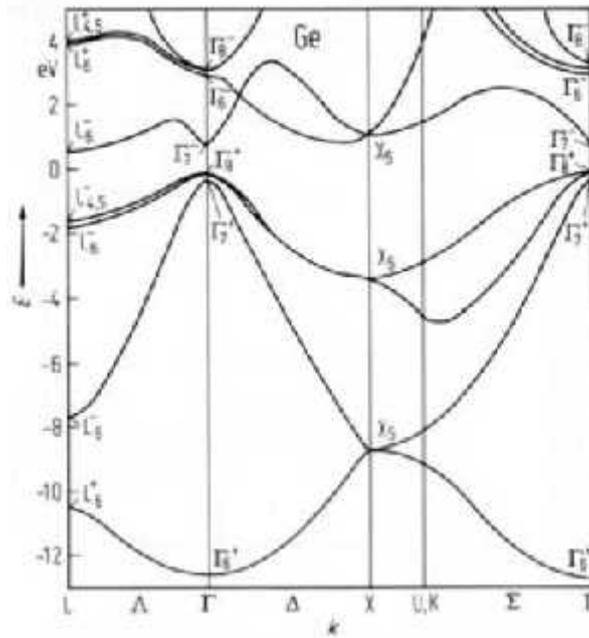


Fig.I.5. La structure de band électronique du germanium [Adashi]

o Le Silicium (Si)

Introduction

Le silicium est le matériau semi-conducteur le plus utilisé commercialement, du fait de ses bonnes propriétés, et de son abondance naturelle même s'il existe également des dizaines d'autres semi-conducteurs utilisés, comme le germanium, l'arséniure de gallium ou le carbure de silicium.

Le silicium a dominé la plupart des applications de semi-conducteurs depuis plus de 60 ans. C'est le second matériau le plus abondant de la croûte et l'enveloppe terrestre, stable et non toxique, sa technologie est très développée, et dans sa forme cristalline il a une bande interdite presque idéale ($E_g = 1,12$ eV) pour des applications en électronique ou bien pour l'optoélectronique. Ce matériau abondant sur terre et sans doute le mieux connu scientifiquement suite aux recherches sur les technologies de fabrication pour l'industrie du semi-conducteur [1-4].

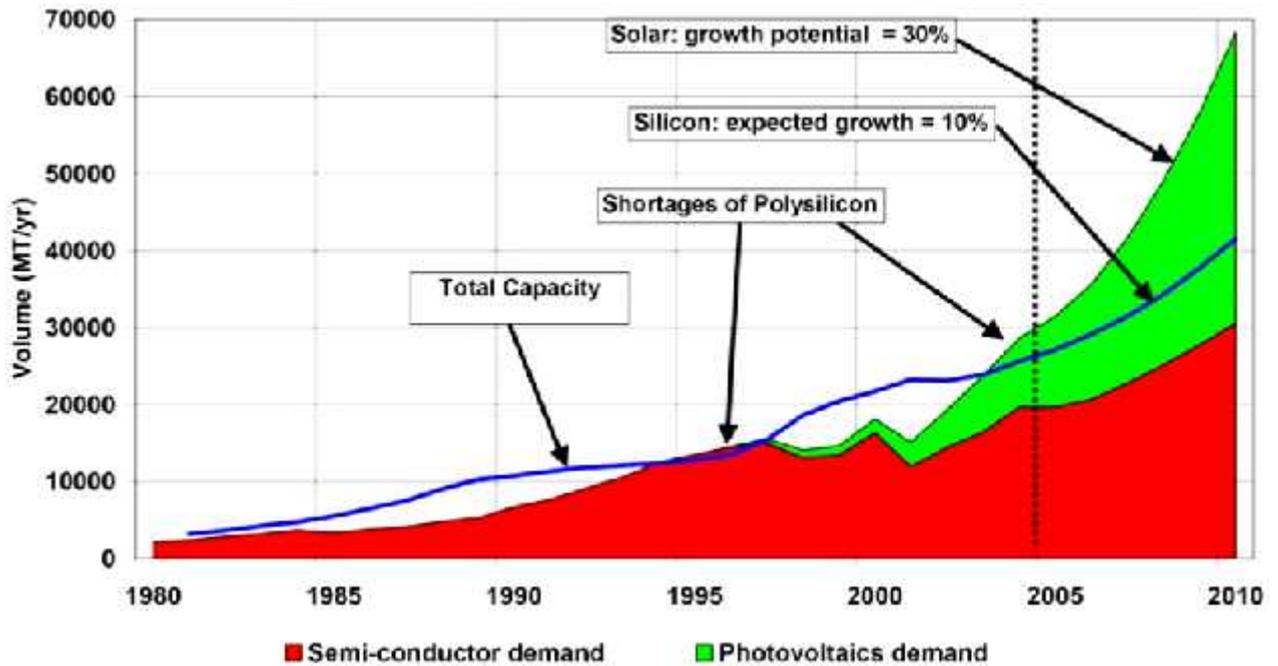


Fig.I.6. Evolution de la demande mondiale de silicium de qualités électronique et photovoltaïque [5,6].

On différencie le silicium de qualité solaire du silicium de qualité électronique car celui-ci tolère une quantité plus élevée d'impuretés. Il n'existe cependant pas de réelle norme décrivant les spécifications du silicium de qualité solaire.

L'obtention du silicium arrive en fin d'un processus de raffinage que l'on peut séparer en deux grandes étapes :

1. La transformation du quartz en silicium de grade métallurgique.
2. La transformation et la purification du silicium métallurgique en silicium de grade solaire.

II.1. La métallurgie du silicium solaire

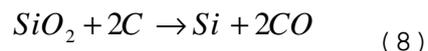
Le silicium est très répandu sur la planète sous la forme de silice (SiO_2). Il a été isolé pour la première fois par Berzelius en 1823. Il est difficile à travailler à cause de sa température de fusion élevée et de sa grande affinité chimique.

Un nombre important de procédés ont été mis au point pour obtenir le silicium extra-pur électronique.

II.1.1. La production et la purification du silicium

La métallurgie du silicium concerne l'ensemble des étapes qui vont conduire des matières premières jusqu'aux plaquettes brutes ''wafers'', à partir desquelles vont être élaborées les dispositifs électroniques ou bien les cellules photovoltaïques. Cette métallurgie englobe plusieurs étapes : la production de silicium par la réduction de la silice, sa purification et l'élaboration des lingots dans lesquels seront ensuite découpées les plaquettes [7].

Le silicium n'existe pas à l'état natif, mais sous forme d'oxydes (la silice) ou de silicates, qui sont des composés extrêmement stables. Le silicium dit « métallurgique » est obtenu par réduction de la silice par le carbone à haute température, dans des fours à arc [7]. La réaction globale s'écrit :



On obtient ainsi un silicium de qualité métallurgique dont les principales impuretés sont dues soit au procédé lui-même, SiC et SiO₂, soit aux impuretés contenues dans les matières premières, c'est le cas des impuretés métalliques et des dopants comme le bore et le phosphore. Le taux d'impureté dans ce silicium métallurgique est généralement compris entre 0,5 et 2 %.

Le silicium de qualité électronique exige une beaucoup plus grande pureté, de l'ordre de 10⁻⁹. Il est préparé par voie gazeuse : du silicium de qualité métallurgique est attaqué à haute température par HCl pour donner du trichlorosilane, SiHCl₃, qui est gazeux. Ce trichlorosilane est purifié par distillation, puis converti en silane, SiH₄, lequel par dissociation thermique donne un silicium de grande pureté (voir Fig I.7). Les sous-produits sont recyclés. La pureté de ce silicium n'est cependant pas suffisante pour les applications électroniques ; une purification complémentaire est apportée par la ségrégation qui intervient lors de la fabrication des lingots dans lesquels sont découpées les plaquettes (wafers) sur lesquelles sont réalisés les composants électroniques [7, 8].

Les applications photovoltaïques sont beaucoup moins exigeantes quant à la pureté du silicium, de l'ordre de 10^{-6} ppm (partie par million).

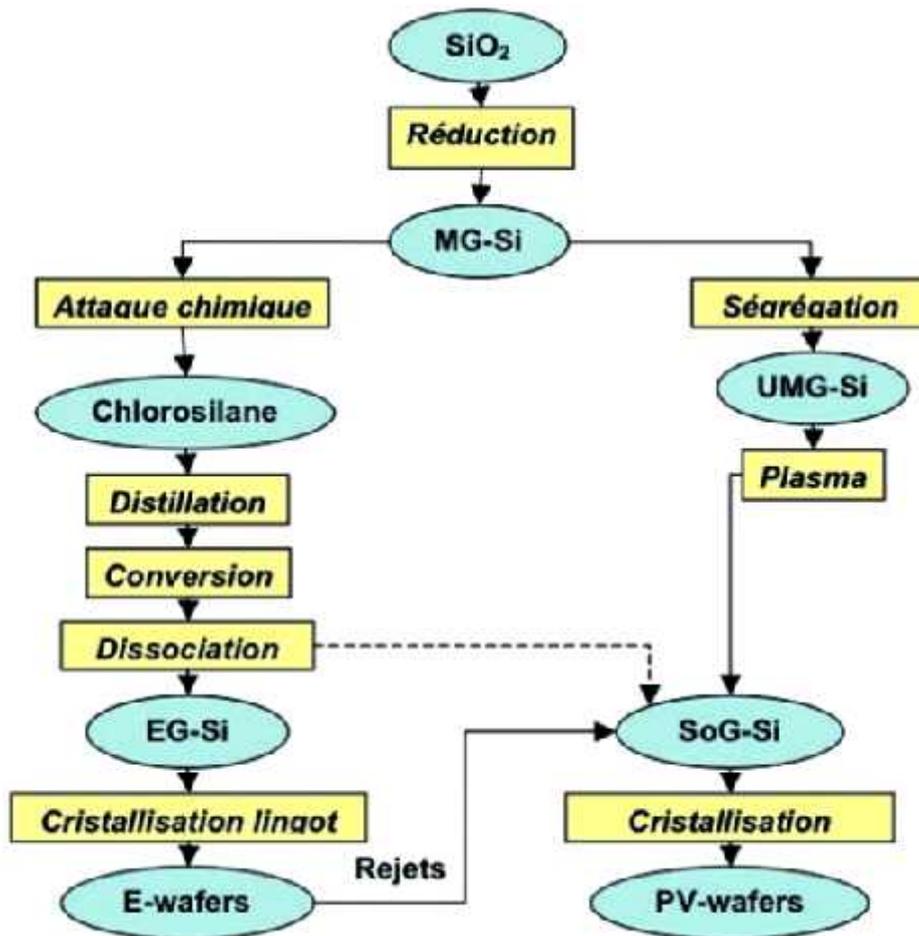


Fig.1.7. Comparaison des filières d'approvisionnement. A gauche la voie classique, dérivée de la filière électronique (EG-Si), à droite une voie directe à partir de silicium métallurgique amélioré (UMG-Si).MG-Si: silicium de qualité métallurgique.- SoG-Si: silicium de qualité solaire photovoltaïque. PV-wafers : plaquettes photovoltaïques. - E-wafers: plaquettes électroniques [7].

II.1.2. Elaboration des lingots

La production des lingots est une étape importante, car la qualité cristalline du silicium en dépend. Elle constitue en outre une étape significative de purification complémentaire par ségrégation. On distingue les procédés de solidification selon qu'ils conduisent à des lingots monocristallins ou multicristallins (polycristallins). Parmi les procédés monocristallins, le procédé de la zone flottante (voir la figure 1.3) est celui qui conduit à la plus haute pureté,

dans la mesure où le silicium liquide n'est en contact avec aucune paroi ; mais c'est aussi le plus onéreux. Le procédé **Czochralski** tire un lingot à partir d'un germe monocristallin plongé dans un bain de silicium liquide (figure 1.4); le creuset en silice est la source d'une pollution en oxygène et le bain liquide s'enrichit progressivement en impuretés, du fait justement de la ségrégation [7,8]. Les différents procédés de production de lingots multicristallins (Fig 1.7) reposent tous sur le même principe. Le silicium est fondu dans un creuset en silice, de forme parallélépipédique. A la fin de l'étape de fusion, une perte thermique est créée au fond du creuset et le silicium solidifie progressivement du bas vers le haut. La capacité des creusets peut dépasser 300 kg.

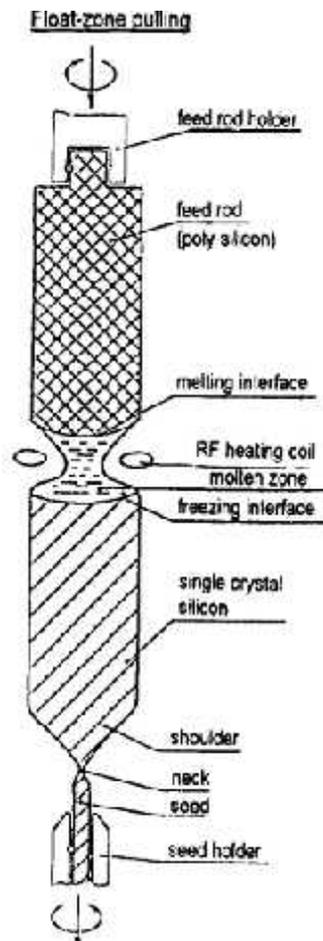


Fig.1.7. Traction du lingot monocristalline par la méthode de zone flottante [8].

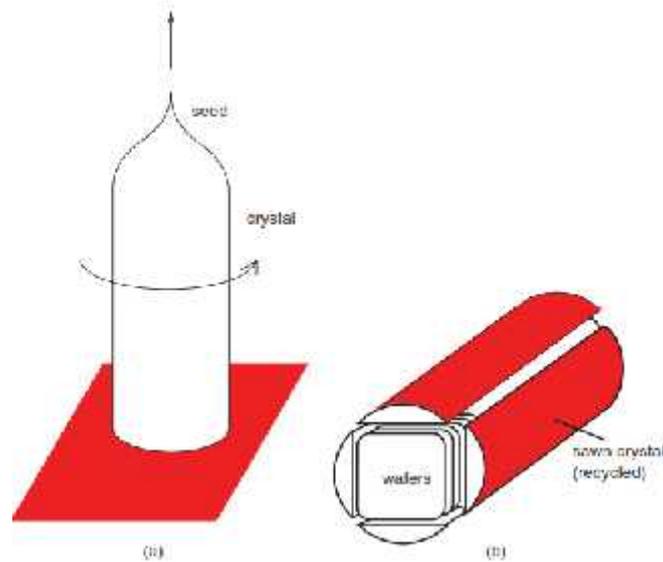


Fig.1.8. (a) Traction du lingot monocristalline par la méthode de Czochralski (CZ). (b) obtention du lingot monocristallin carré [1].

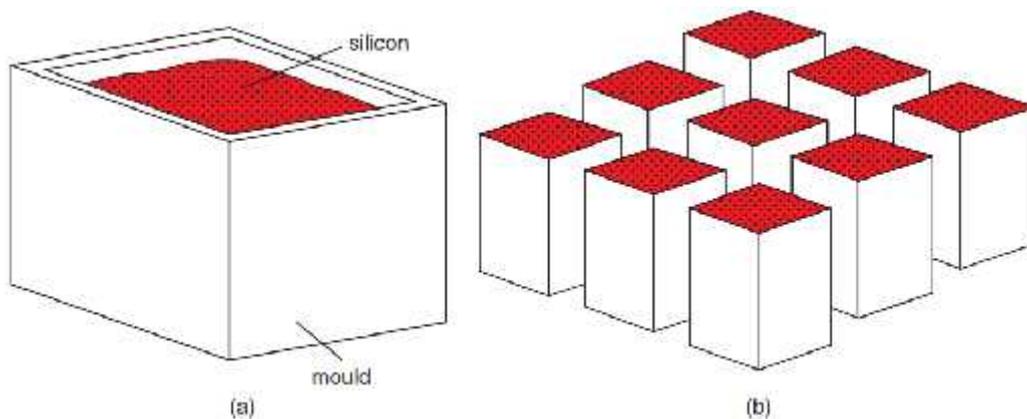


Fig.1.9. (a) production de lingots multicristallins. (b) lingots multicristallins [1].

La production de lingots de mc-Si est en pleine expansion, mais des techniques de production de rubans plats de silicium se développent, ce qui évite le sciage et les pertes de matière qui en découlent (au moins 30 %). Des rubans de plusieurs mètres de longueur sont extraits d'une masse de silicium fondu sous forme d'une lame liquide passant le plus souvent à travers un moule, en utilisant les phénomènes de tension superficielle et de capillarité (figure 2.2). Des plaquettes aux dimensions désirées sont alors découpées au laser. Cette technologie est attrayante, mais se développe lentement, de nombreux problèmes restant à résoudre [1,2].

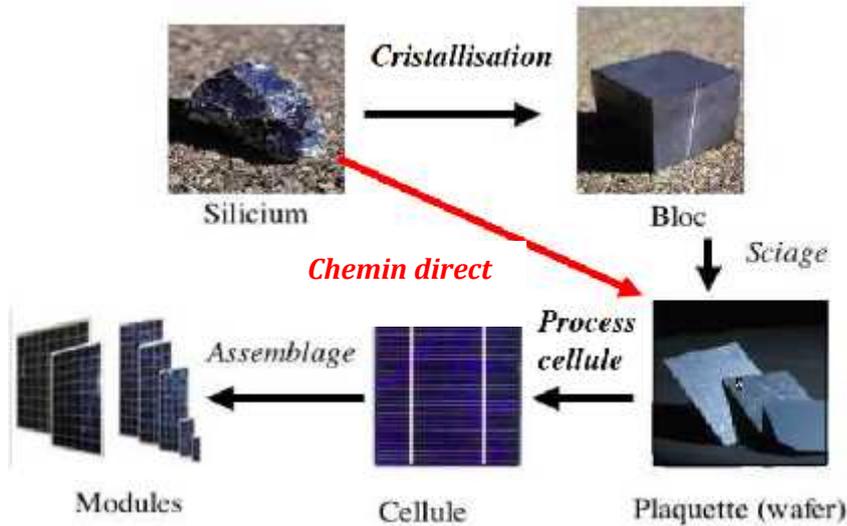


Fig.I.10. l'avantage de la technologie ruban [3].

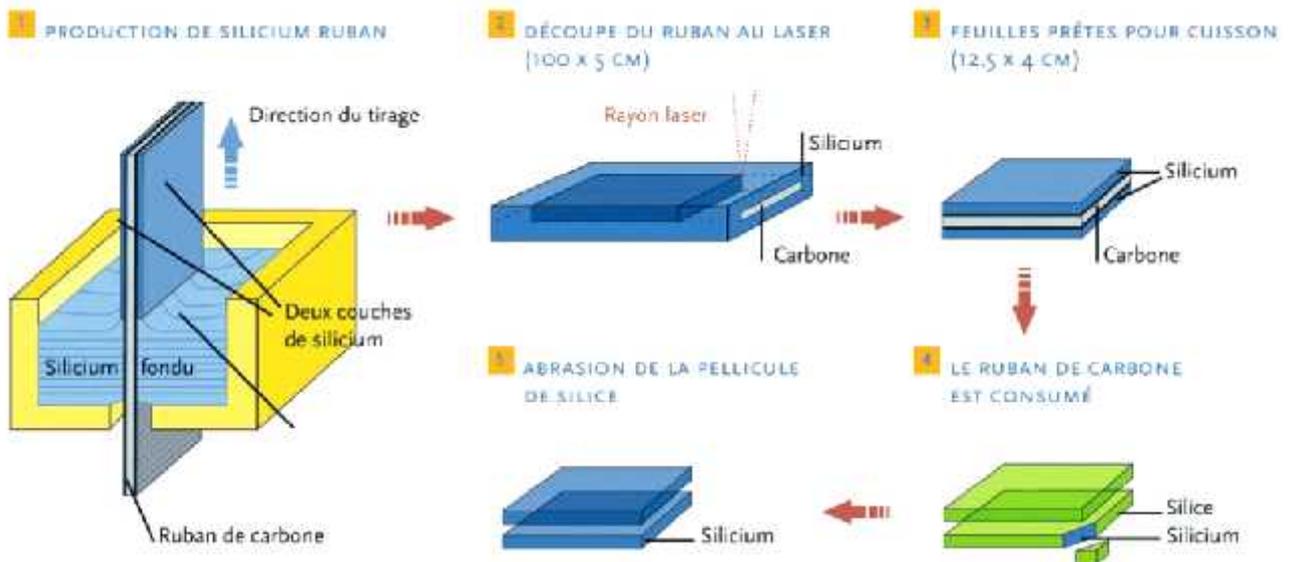


Fig.I.11. Les étapes de production de rubans de silicium [1].

II.2. Propriétés optoélectroniques de silicium

Le silicium (figures 1.6 et 1.7) offre de nombreux avantages. Présent en abondance dans la croûte terrestre (20%), c'est un matériau non toxique. Outre ses propriétés semi-conductrices, le silicium présente un oxyde naturel SiO_2 qui trouve de nombreuses applications en micro-électronique. Enfin, il est aisé de modifier les propriétés électriques du silicium en introduisant dans la matrice cristalline des atomes dopants tels que le Bore (dopage de type P) ou le Phosphore (dopage de type N) (voir le tableau 1.1) [9].

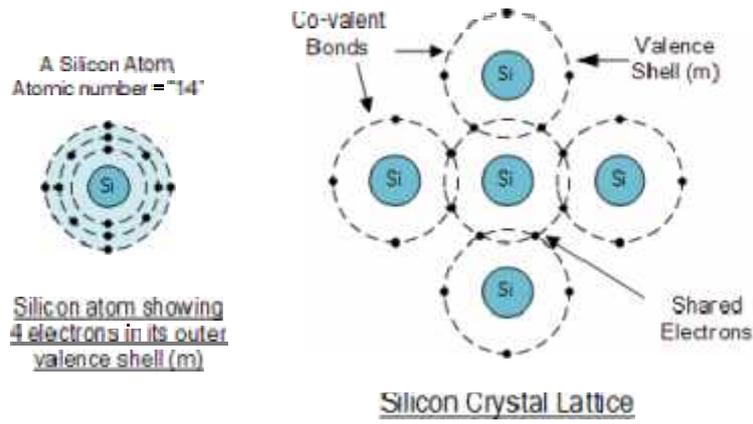


Fig.I.12. représentation de l'atome de silicium (a gauche), Structure du réseau de silisium (a droit) [39].

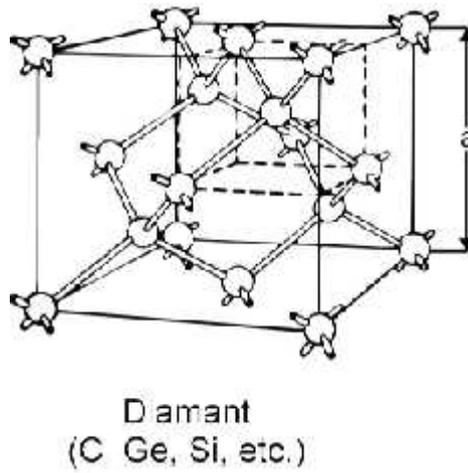


Fig.I.13. Maille élémentaire de type diamant du silicium [8].

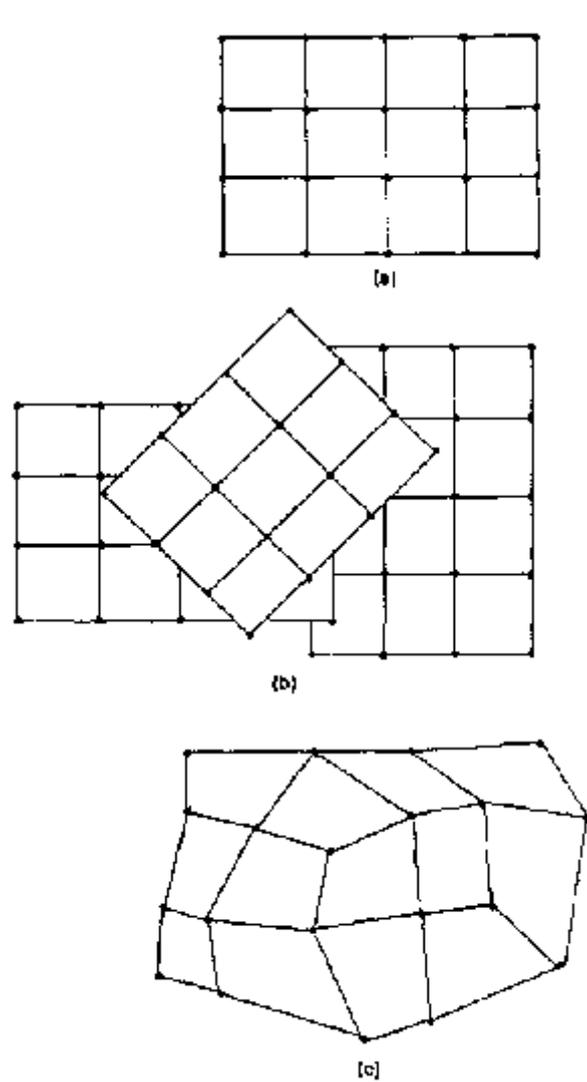


Fig.I.14. Représentation schématique de la structure atomique (a) : monocristallin, (b) : polycristallin, (c) : amorphe [9].

Tableau.I.1. Les rayons tétraédriques des impuretés (dopants) en Si [8].

Atome	Rayons (Å)	Atome	Rayons (Å)
(Si)	(1.176)	(Si)	(1.176)
P	1.07	B	0.91
As	1.18	Al	1.25
Sb	1.35	Ga	1.25

Gap indirect, $E_g = 1.12$ eV à 300 K (figure 1.9). Ainsi, une transition électronique entre les extrema des bandes de valence et de conduction est oblique : le vecteur d'onde de l'électron est modifié ne correspondant donc pas exactement au maximum d'intensité du spectre solaire [10]. Par conséquent, l'absorption du rayonnement solaire par le silicium sera plus faible que celle d'un semi-conducteur à gap direct comme l'arséniure de gallium GaAs (figures 1.10 et 1.11).

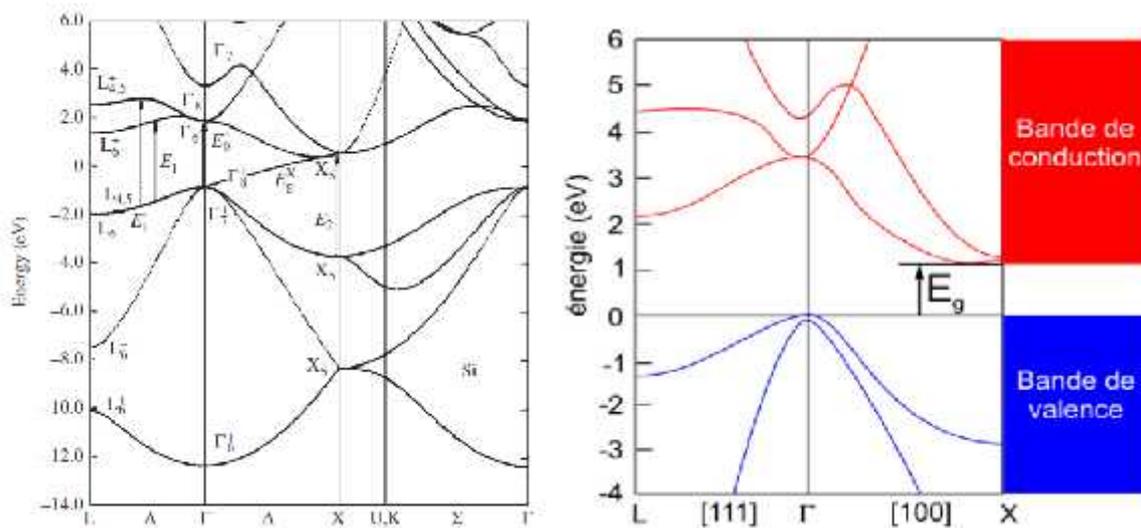


Fig.I.15. La structure de bande du silicium massif cristallin [8, 10]

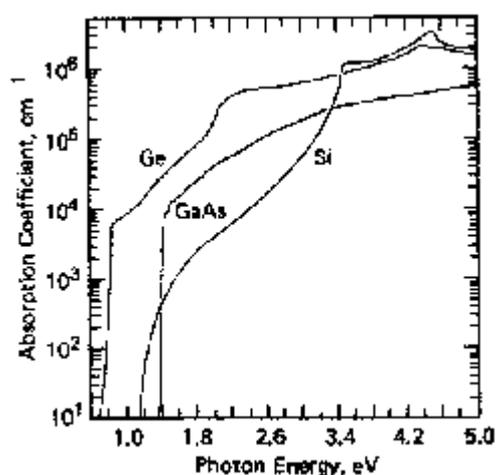


Fig.I.16. Le coefficient d'absorption du silicium en fonction de l'énergie du photon [8].

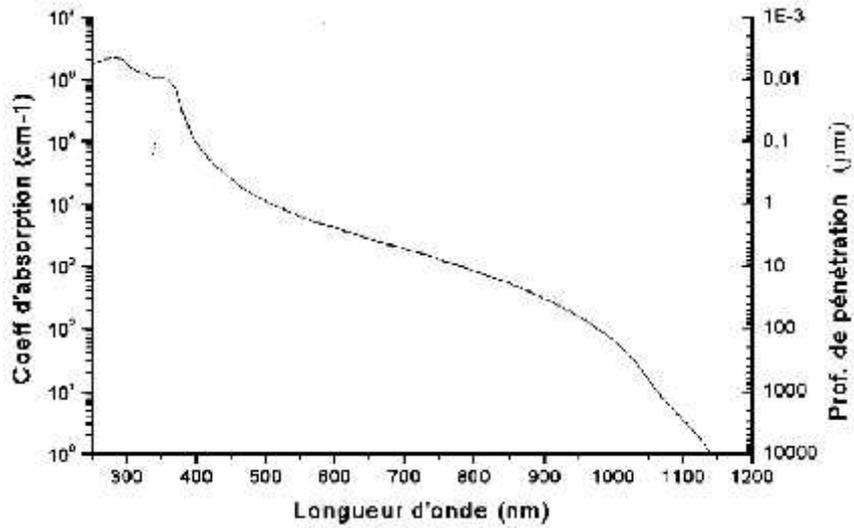


Fig.I.17. Le coefficient d'absorption du silicium et la profondeur de pénétration des photons en fonction de la longueur d'onde [11].

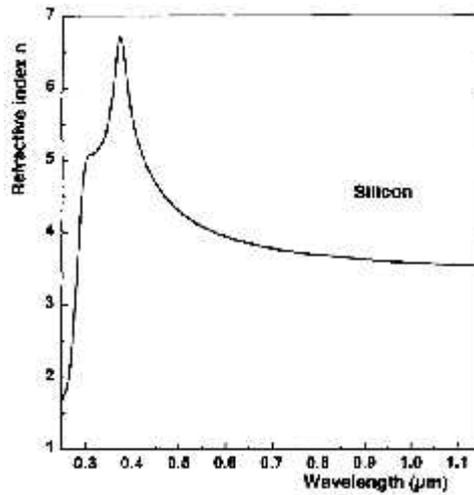


Fig.I.18. L'indice de réfraction du silicium en fonction de la longueur d'onde [8].