

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 $n = 1, 2, 3 \dots$ sont notées $K, L, M \dots$ et les sous-couches correspondantes à la valeur de $l = 0, 1, 2 \dots$ sont notées $s, p, d \dots$. 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.

<i>N</i>	<i>Couche</i>	<i>SOUS-COUCHE</i>				<i>Nombre total de la couche</i>
		<i>l=0</i> <i>s</i>	<i>l</i> <i>p</i>	<i>2</i> <i>d</i>	<i>3</i> <i>f</i>	
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 $M_{Si} = 28,09 \text{ g mol}^{-1}$. Comme il y a N_A atomes Si dans une mole de *Si*, on peut calculer la masse d'un atome de *Si* par :

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

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.

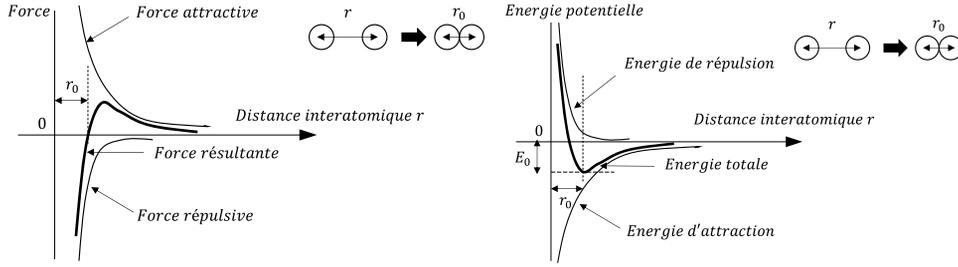


Figure 1.1. Variation de la force appliquée au système de deux atomes et de leur énergie potentielle en fonction de la distance interatomique.

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 \vec{F}_A augmente alors que la force de répulsion \vec{F}_R reste négligeable. Lorsque la distance r devient suffisamment petite, la force \vec{F}_R augmente jusqu'à égaler \vec{F}_A et la force résultante $\vec{F}_T = \vec{F}_A + \vec{F}_R$ 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 :

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

D'où :

$$E_P(r) = -\int F_T dr \quad (1.2)$$

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

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

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 :

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

À 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 :

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

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).

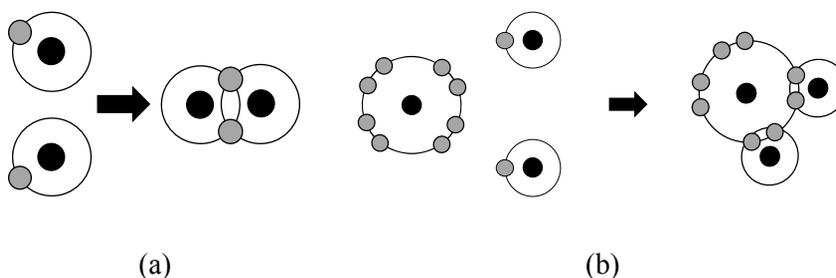


Figure 1.2. Liaisons covalentes des molécules : a) d'hydrogène, b) d'eau.

● 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* possède 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.

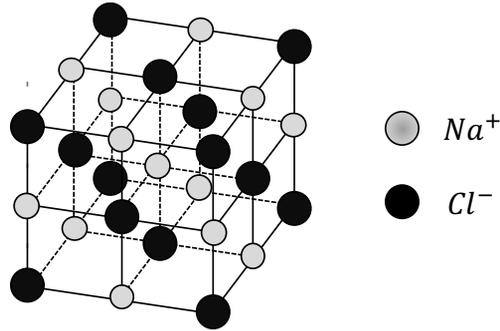


Figure 1.3. Liaisons ioniques dans le chlorure de sodium.

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 :

$$E_{at} = - \frac{|e|^2}{4 \pi \epsilon_0 r} \quad (1.5)$$

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 :

$$E_{rep} = \frac{A}{r^m} \quad (1.6)$$

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

$$E_p(r) = \frac{A}{r^m} - \frac{|e|^2}{4 \pi \epsilon_0 r} \quad (1.7)$$

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 :

$$E_{at} = - \frac{|e|^2}{4 \pi \epsilon_0 r} \left(6 - \frac{12}{\sqrt{2}} + \frac{8}{\sqrt{3}} - \dots \right) = -1,748 \times \frac{|e|^2}{4 \pi \epsilon_0 r}$$

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

$$E_{at} = -M \times \frac{|e|^2}{4 \pi \epsilon_0 r} \quad (1.8)$$

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 :

$$E_p(r) = \frac{A}{r^m} - M \times \frac{|e|^2}{4 \pi \epsilon_0 r} \quad (1.9)$$

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

$$\frac{dE_p(r)}{dr} = \frac{M |e|^2}{4 \pi \epsilon_0 r^2} - \frac{A m}{r^{m+1}} = 0 \text{ pour } r = r_0$$

On déduit :

$$r_0 = \left[\frac{4 \pi \epsilon_0 A m}{M |e|^2} \right]^{1/(m-1)} \quad (1.10)$$

L'énergie potentielle du système est :

$$E_{min} = E(r_0) = \frac{A}{r_0^m} - M \times \frac{|e|^2}{4 \pi \epsilon_0 r_0} = -\frac{M |e|^2}{4 \pi \epsilon_0 r_0} \left(1 - \frac{1}{m} \right) \quad (1.11)$$

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.