Préparation à l'agrégation de physique - ENS Paris, Sorbonne Université, Université Paris-sud
Semiconducteurs
<ul> <li>Kittel Introduction à la physique de l'état solide</li> <li>Asch Les capteurs en instrumentation industrielle</li> </ul>

- Vapaille, Castagné Dispositifs et circuits intégrés semiconducteurs
- Sze *Physics of semiconductor devices*, chapitre 1
- Ashcroft, Mermin Solid state physics (en français : Physique des solides), chapitre 28
- Asch et coll., Les capteurs en instrumentation industrielle, 7e édition, Dunod

Les semiconducteurs sont des matériaux dont la conductivité, intermédiaire entre celles des isolants et des conducteurs, varie sur plusieurs ordres de grandeur sous l'effet de :

- la température,
- l'éclairement,
- la présence d'impuretés (dopage).

L'étude de la conductivité en fonction de la température et celle de l'absorption optique permettent d'accéder à la grandeur physique essentielle de ces matériaux, la largeur de bande interdite (en anglais "band gap"). L'effet Hall permet de mettre en évidence l'existence de deux types de porteurs (que l'on ne peut pas expliquer par un modèle classique, cf Drude) et de mesurer leur densité.

# I) [1P] Rappels

Rappel sur les ordres de grandeur :

– gap  $E_g$  des semiconducteurs usuels (Kittel, chapitre 8, tableau 1):

Ge: 0,7 eV — Si: 1,1 eV — GaAs: 1,4 eV — GaP: 2,3 eV — CdS: 2,4 eV

- à la température ambiante, kT = 25 meV
- énergie d'ionisation des impuretés (donneurs et accepteurs) : de l'ordre de 10 meV

À température nulle, la bande de conduction est vide d'électrons, la bande de valence est pleine, et les impuretés dopantes sont dans leur état de charge neutre.

Aux basses températures, les donneurs libèrent leur électron dans la bande de conduction et les accepteurs capturent un électron provenant de la bande de valence (on dit qu'ils libèrent un trou dans la bande de valence). Lorsque toutes les impuretés sont ionisées, la densité de porteurs libres ne dépend plus de la température. Les porteurs majoritaires sont les électrons de conduction si les donneurs sont prépondérants (matériau de type n), et les trous de la bande de valence dans le cas contraire (matériau de type p).

À plus haute température, les paires électron-trou créées directement par excitation thermique d'un électron de la bande de valence dans la bande de conduction deviennent prépondérantes. Le semiconducteur est alors dit intrinsèque (par opposition à la situation précédente, dite extrinsèque, où les propriétés sont gouvernées par les impuretés). Le niveau de Fermi "intrinsèque"  $E_{Fi}$  (c'est-à-dire celui du cristal parfait sans impureté) se situe vers le milieu de la bande interdite. Les densités intrinsèques des électrons dans la bande de conduction et des trous dans la bande de valence sont dans ces conditions données par la statistique de Boltzmann :

$$n_i = N_c e^{-(E_c - E_{F_i})/kT}$$
 et  $p_i = N_v e^{+(E_v - E_{F_i})/kT}$ 

où  $N_c$  et  $N_v$  sont des coefficients dépendant de la température et des "masses effectives" des électrons et des trous (voir Kittel, chapitre 8). Du fait de la neutralité électrique du semiconducteur, les densités intrinsèques  $n_i$  et  $p_i$  sont égales, et on a :

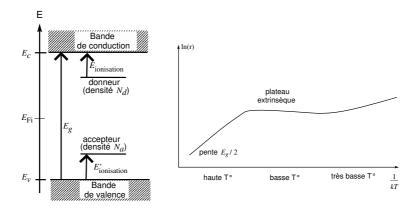
$$n_i = p_i = (n_i p_i)^{1/2} = (N_c N_v)^{1/2} e^{-(E_c - E_v)/2kT} = (N_c N_v)^{1/2} e^{-E_g/2kT}$$

Dans la variation en température de la conductivité  $\sigma = n(T) |q| \mu(T)$  (dans cette expression, q est la charge des porteurs et  $\mu$  leur mobilité, définie par  $\vec{v} = \mu \stackrel{\rightarrow}{E}, \stackrel{\rightarrow}{v}$  étant la vitesse des porteurs et  $\stackrel{\rightarrow}{E}$  le champ électrique), le terme dominant est le terme exponentiel, les autres facteurs ayant une variation plus lente en température.

Lorsque la température n'influe pas sur le nombre de porteurs (au niveau du plateau extrinsèque), l'augmentation de celle-ci diminue la mobilité des électrons, ce qui diminue la conductivité à nombre

de porteurs libres fixé. Cette effet est cependant petit par rapport aux modifications dues à l'augmentation du nombre de porteurs expliquées ci-dessus.

Le comportement attendu pour la résistivité  $r = 1/\sigma$  est donc essentiellement le suivant :



# II) [1P] Variation de la conductivité d'un semiconducteur avec la température

L'observation, à température ordinaire, de la conduction **intrinsèque** requiert un semiconducteur non dopé. On propose ici d'étudier un barreau de Germanium non dopé <sup>1</sup>.

Une résistance chauffante est accolée à l'échantillon. Elle doit être alimentée sous 6 V et 5 A maximum. On utilisera de préférence une alimentation variable : il est conseillé de procéder à un chauffage lent de l'échantillon en appliquant au départ une tension de 2 V, puis de 4 V et enfin de 6 V.

La température est donnée par un thermocouple de type T (cuivre-constantan), dont la soudure est collée à l'échantillon. Sa sensibilité est de  $40~\mu\text{V/K}$ . Utiliser pour la lecture de la f.e.m. du thermocouple un voltmètre de sensibilité appropriée (affichant 0,01 mV). **Attention de ne pas dépasser 150°C, soit une f.e.m. de 5 mV pour le thermocouple !** [5 mV=40  $\mu\text{V/K} \times (150\text{°C-}25\text{°C})$ ]

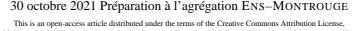
À l'aide d'un ohmmètre, mesurer la variation de la résistance R avec la température T. Pourquoi est-il préférable de faire les mesures lors du refroidissement ? Déduire du diagramme  $\ln R = f(1/T)$  la largeur de la bande interdite du germanium.

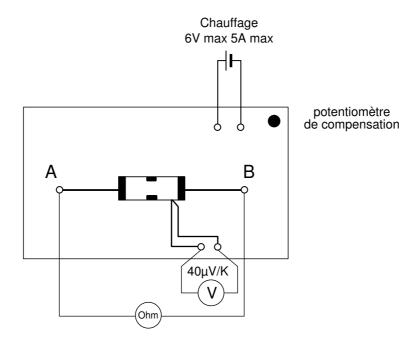
Remarque : On pourra aussi étudier une thermistance du commerce. La plage d'utilisation est limitée à -25°C,+125°C. Mesurer à l'ohmmètre sa résistance pour différentes températures dans ce domaine, en la trempant dans un ballon d'eau à différentes températures. Il est nécessaire d'agiter pour homogénéiser la température. Construire la courbe  $\ln(R) = f(1/T)$  et la comparer à la notice du constructeur (notice 5).

## III) Densité et mobilité des porteurs

La mesure de la résistivité d'un barreau de semiconducteur et la mesure de l'effet Hall associé permettent le calcul de la densité des porteurs et de leur mobilité.

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup>En pratique, un semiconducteur a toujours quelques impuretés lors de sa fabrication, mais leur densité est faible comparée aux densités typiques de dopage "volontaire".

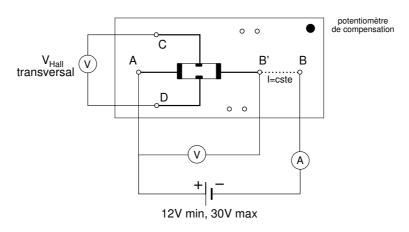




On dispose de deux échantillons de Germanium dopé, de résistivité  $\rho$  de l'ordre de quelques  $\Omega$ .cm (attention aux unités non SI!), l'un de type n, l'autre de type p, de dimensions L=20 mm, a=10 mm, b=1 mm. On utilisera ces échantillons pour déterminer, à température ambiante, le signe des porteurs et leur concentration. L'étude en température qui suit, plus délicate, n'est pas conseillée car elle ne permet pas d'atteindre le régime intrinsèque. Pour l'étude de ce régime et la mesure de la largeur de bande interdite, se reporter au paragraphe précédent.

**IMPORTANT**: On dispose de deux types de plaquettes : une plaquette "ancienne" (Ge dopé p) et deux nouvelles plaquettes (Ge dopé p ou n). Les schémas de branchement ci-dessous correspondent à l'ancienne plaquette. Pour les branchements associés à la nouvelle plaquette, se référer à la notice 162. A noter que pour la détermination du signe des porteurs, l'ancienne plaquette semble plus adaptée (la détermination du sens du courant se fait facilement, ce qui n'est pas le cas dans les nouvelles plaquettes).

L'échantillon est alimenté entre A et B, sous une tension comprise entre 12 et 30 V. Utiliser par exemple une alimentation d'ampli. op. entre "0 et 15". Une régulation de courant située entre B et B' fournit un courant constant à travers l'échantillon. La borne B' permet de mesurer la d.d.p. longitudinale aux bornes de l'échantillon.



#### 30 octobre 2021 Préparation à l'agrégation ENS-MONTROUGE

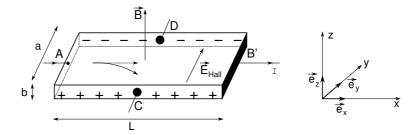


## 1) [1P] Propriétés de transport à température ambiante

#### a) Résistivité

Mesurer la résistance de l'échantillon. En déduire la résistivité du matériau à température ambiante. Comparer à la valeur nominale donnée par le fabricant.

#### b) Effet Hall



Le dessin représente le cas q > 0.

Lorsque le barreau est plongé dans un champ magnétique  $\vec{B} \parallel Oz \ (\vec{B} = B\vec{e}_z)$  et parcouru par un courant I longitudinal parallèle à Ox, il apparaît un champ électrique transversal parallèle à Oy, dit champ de Hall.

Soit n la densité de porteurs, q leur charge (algébrique), et  $\vec{v}$  leur vitesse moyenne définie par la densité de courant :

$$\vec{j} = \frac{I}{ab} \vec{e}_x = n q \vec{v}.$$

Chaque porteur est soumis à la force de Lorentz  $\vec{F} = q\vec{v} \wedge \vec{B}$ .

Cette force tend à dévier les porteurs qui s'accumulent sur la face latérale  $(\bot Oy)$  du barreau : il se crée donc un champ électrique  $\vec{E}_H$  parallèle à Oy. En régime permanent, les trajectoires des porteurs sont parallèles à Ox et les deux forces se compensent exactement :

$$q\vec{v} \wedge \vec{B} + q\vec{E}_H = \vec{0}$$
, soit :

$$\vec{E}_H = \frac{-IB}{abnq} \vec{e}_x \wedge \vec{e}_z = \frac{IB}{abnq} \vec{e}_y.$$

D'où la tension de Hall:

$$V_H = V_C - V_D = \frac{IB}{b \, n \, q}$$

On a ainsi accès à la fois au type de porteurs (signe de q) et à leur concentration.

L'expression simple précédente n'est valable que si un seul type de porteurs contribue à la conductivité, ce que nous avons supposé depuis le début.

On notera que plus la concentration des porteurs est élevée plus l'effet Hall est petit. L'effet Hall existe aussi dans les métaux mais y est souvent difficilement mesurable car n est trop élevée. Par contre dans les semiconducteurs, où n est plus faible,  $V_H$  est facilement mesurable.

Application de l'effet Hall dans un semiconducteur : le teslamètre.



#### c) Réalisation de l'expérience

Mesurer  $V_C - V_D$  avec un voltmètre. Comme il est difficile de placer les deux contacts C et D exactement l'un en face de l'autre, la d.d.p.  $V_C - V_D$  comporte une partie de chute ohmique. Annuler celle-ci au préalable en l'absence de champ magnétique en agissant sur le potentiomètre de compensation.

Placer ensuite le barreau de germanium dans l'entrefer d'un électroaimant  $(\vec{B} \parallel Oz)$ . Ne laisser l'électroaimant branché que pendant les quelques secondes nécessaires à la mesure, sinon il chauffe et perturbe fortement la mesure. Mesurer le champ magnétique B et la différence de potentiel  $V_C - V_D$ . Vérifier que  $V_H(\vec{B}) = -V_H(-\vec{B})$ . On peut éventuellement montrer la proportionnalité de  $V_H$  à B. Vérifier que la tension de Hall s'inverse lorsqu'on passe d'un échantillon de type n à un échantillon

de type p.

Déduire du signe de la tension de Hall la nature des porteurs libres, ainsi que leur concentration :

$$n = \frac{IB}{qbV_H}.$$

Quelle est la concentration relative des impuretés dopantes par rapport aux atomes du cristal, sachant que chaque atome dopant fournit un porteur?

En combinant les mesures d'effet Hall et de résistivité, déterminer la mobilité  $\mu$  des porteurs. On pourra vérifier, à l'aide des figures fournies dans la notice, si ces différentes valeurs sont cohérentes.

#### 2) [AP] Influence de la température

Remarque importante : actuellement, les mesures ci-dessous ne peuvent être réalisées qu'avec l'ancienne plaquette (Ge dopé p). Le système de chauffage des nouvelles plaquettes a en effet été volontairement désactivé, afin d'augmenter leur durée de vie...).

Dans un premier temps, de manière analogue à II), on étudie la dépendance en température de la résistivité d'une semiconducteur mais cette fois **dopé**. En pratique, il s'agit du même protocole que précédemment.

Une résistance chauffante est accolée à l'échantillon. Elle doit être alimentée sous 6 V et 5 A maximum. On utilisera de préférence une alimentation variable (par exemple 10 V / 5 A continue), ce qui permet de réduire, si besoin est, la vitesse de chauffe.

La température est donnée par un thermocouple de type K, dont une soudure est collée à l'échantillon, l'autre étant à la température ambiante. Sa sensibilité est de  $40 \mu V/K$ . Utiliser pour la lecture de la f.e.m. du thermocouple un voltmètre de sensibilité appropriée (affichant 0,01 mV).

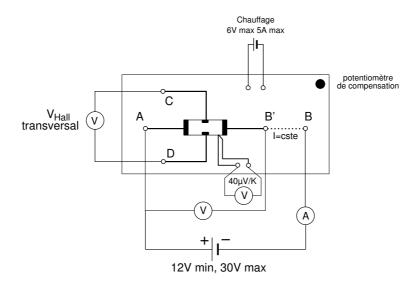
La température monte de façon régulière. En jouant sur la tension d'alimentation, cette montée peut être rendue plus ou moins rapide. Les mesures sont prises au vol. On peut également prendre les mesures après arrêt du chauffage, lors du refroidissement de l'échantillon (protocole conseillé, comme dans le cas de l'échantillon intrinsèque). Attention de ne pas dépasser 150 °C, soit une f.e.m. de 5 mV pour le thermocouple! [5 mV=40  $\mu$ V/K x (150 °C-25 °C)]

#### Variation de la résistance avec la température a)

Mesurer la d.d.p. longitudinale  $V_{AB'}$  en fonction de T.

Observer que la résistance R(T) commence par croître légèrement avec T. C'est le plateau extrinsèque : dans ce domaine de température, le nombre de porteurs reste essentiellement constant,





égal au nombre d'impuretés dopantes. C'est la décroissance de la mobilité avec l'augmentation de température qui est observée.

On observe ensuite que la résistance R(T) décroît fortement à haute température. Ceci traduit l'apparition de porteurs libres thermiquement activés directement de la bande de valence. Sous l'effet de l'agitation thermique, des électrons de la bande de valence franchissent la bande interdite et passent dans la bande de conduction. Ces électrons, ainsi que les trous laissés derrière eux dans la bande de valence, participent à la conduction.

## b) Dépendance en température de l'effet Hall

Mesurer la tension de Hall de l'échantillon **de type p**, de 300 K à 425 K. Remarquer l'existence de trois régimes :

- un plateau aux basses températures : c'est le plateau extrinsèque discuté ci-dessus. Le nombre de trous est constant, égal au nombre d'accepteurs  $N_A$ .
- puis une forte décroissance pour des températures plus élevées : c'est le début de l'activation thermique des paires électron-trou. Dans ce domaine, les trous imposent le signe de l'effet Hall car ils sont encore en concentration plus forte que les électrons.
- enfin une inversion du signe de la tension de Hall. A haute température, les concentrations d'électrons et de trous sont élevées et pratiquement égales. Comme les électrons ont, dans le germanium, une mobilité plus élevée que celle des trous, ce sont eux qui dominent les propriétés de transport, et la tension de Hall change de signe.

On peut évaluer grossièrement la température d'inversion en disant que la tension de Hall s'annule lorsque la concentration d'électrons thermiquement excités à travers la bande interdite devient égale à la concentration de trous fournis par les accepteurs :  $n_i(T) = N_A$ .

Déterminer ainsi la température d'inversion avec l'abaque donné dans la notice. Comparer à la valeur obtenue expérimentalement.

#### Remarque:

Il n'y a évidemment pas d'inversion de signe pour l'échantillon de type n. Signalons que ni avec l'échantillon de type p ni avec celui de type n, on ne se trouve dans la région complètement intrinsèque pour le domaine de température accessible dans cette expérience ( $T_{\rm max} = 425~{\rm K}$ ). Il n'est donc pas possible de remonter à la valeur du gap par ces mesures.



# IV) Propriétés optiques

Retrouver la relation numérique liant la longueur d'onde en  $\mu$ m à l'énergie en eV d'un photon. Cette relation servira dans tout ce qui suit.

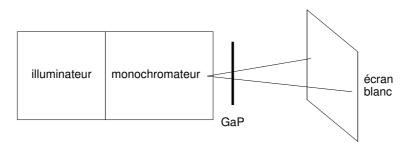
## 1) Absorption fondamentale d'un semiconducteur

Un cristal semiconducteur, transparent pour  $hc/\lambda$  très petit devant le gap  $E_g$ , devient opaque lorsque  $hc/\lambda$  dépasse  $E_g$ : un photon a alors en effet une énergie suffisante pour exciter un électron de la bande de valence dans la bande de conduction.

On dispose ici de deux échantillons : GaAs, d'aspect "opaque", et GaP, "orange". Utiliser ces simples observations visuelles pour situer les gaps de ces semiconducteurs par rapport aux limites du visible, qui sont 1,6 eV (rouge) et 3,1 eV (bleu).

#### a) [1P] Détermination du gap de GaP

Une source de lumière blanche (illuminateur) est placée à l'entrée d'un monochromateur. L'échantillon de GaP est plaqué contre la fente de sortie. Placer un écran blanc une vingtaine de centimètres plus loin.



Faire défiler à la main les longueurs d'onde. Observer que le rouge, le jaune, le vert sont transmis, puis que l'échantillon devient opaque aux longueurs d'onde plus courtes.

Déduire du seuil de l'absorption fondamentale ainsi mise en évidence une estimation du gap de GaP.

N.B.: On peut aussi envisager de faire cette expérience avec un des spectromètres USB, en enregistrant successivement un spectre de référence et un spectre de la lumière transmise à travers l'échantillon et en faisant le rapport des deux.

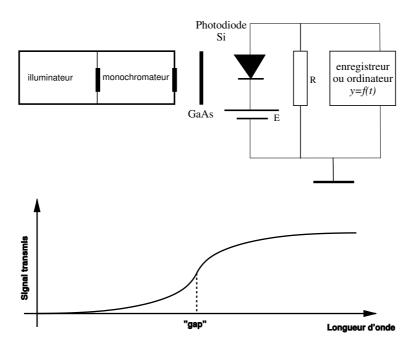
### b) [2P] Détermination du gap de GaAs

Celui-ci se trouve dans le domaine du proche infrarouge. Il est donc nécessaire de modifier le montage précédent pour remplacer l'œil par un détecteur sensible dans l'infrarouge : la photodiode au silicium.

Placer l'échantillon de GaAs contre la fente de sortie, immédiatement suivi par une photodiode au silicium, polarisée en inverse. On prendra pour R une résistance de l'ordre de  $100 \text{ k}\Omega$ .

L'enregistrement n'est pas indispensable. On peut se contenter d'observer "à la main" le signal transmis. Commencer les réglages avec des fentes de l'ordre du mm. Les réduire ensuite si le signal est suffisant. A partir de la courbe obtenue, déterminer la valeur de la largeur de bande interdite du semiconducteur. Le choix de la position du seuil sur la courbe de transmission est néanmoins délicat.



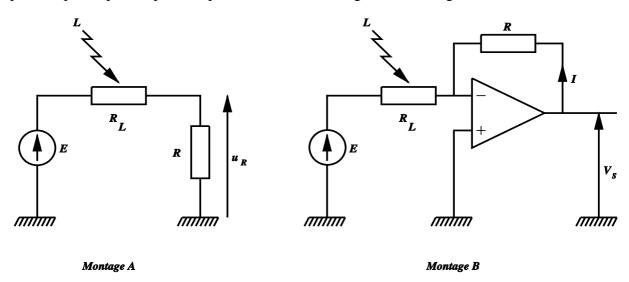


## 2) Photoconductivité : création de porteurs par un rayonnement lumineux

Lorsqu'on éclaire un échantillon de semiconducteur, l'absorption des photons d'énergie supérieure au gap génère des paires électron-trou. L'apparition de ces porteurs excédentaires provoque l'augmentation de la conductivité du matériau. Lorsque l'éclairement s'interrompt, les concentrations de porteurs retournent vers leur valeur à l'équilibre avec une constante de temps caractéristique qui est le temps de vie des porteurs photocréés. Dans le domaine visible, on utilise les photorésistances (ou cellules photoconductrices) au CdS.

#### a) [1P] Mise en évidence de la photoconductivité

Comme on souhaite un signal donnant accès à la conductivité, proportionnelle à  $1/R_L$ , le schéma le plus simple auquel on pourrait penser est celui de la figure du montage A ci-dessous :



La mesure de la tension aux bornes de la résistance R donne alors  $u_R = ER/(R+R_L) \simeq ER/R_L$ 



à condition que  $R \ll R_L$ . Or le domaine de variation des résistances des cellules photoconductrices est important : de quelques  $M\Omega$  pour la résistance d'obscurité à quelques centaines d'Ohms pour les niveaux d'éclairement usuels. Cette approche pose donc un problème de linéarité, d'autant qu'avec R petite, la précision de la mesure de  $u_R$  est limitée. On propose donc le schéma à A.O. de la figure du montage B. Ce montage permet d'imposer une d.d.p. constante aux bornes de la cellule, et le courant I qui la traverse est alors proportionnel à la conductance de la cellule  $V_s = RI = -ER/R_L$ . Il n'y a cette fois pas de condition sur R et on choisira pour celle-ci une boîte AOIP  $\times$  1 k $\Omega$ . Attention néanmoins à la saturation possible de l'A.O. On prendra pour E la partie négative (-12 V ou -15 V) d'une alimentation d'A.O.

Élargir un faisceau laser pour éclairer entièrement la photorésistance. Interposer des densités ou utiliser deux polariseurs pour faire varier l'intensité. On notera la non-linéarité du photocourant par rapport à l'éclairement.

### b) [1P] Temps de réponse

Éclairer avec une DEL ultra-luminescente alimentée en signaux carrés dissymétriques (0,+E) de façon à avoir un courant inférieur à 30 mA (E=10 V avec une résistance de 300  $\Omega$ ). Faites attention à ne pas griller la DEL (pendant les réglages du GBF, la débrancher).

Observer à l'oscillo le signal de sortie  $V_s$ . On obtient un temps de réponse de l'ordre de 10 ms. Il n'est pas ici nécessaire de mesurer précisément ce temps de réponse, car il dépend du niveau d'éclairement.

Ce temps de réponse, très grand, n'est pas lié à un éventuel temps électrique *RC* comme cela est parfois mentionné. Il est directement relié au temps de vie des électrons dans le composant photorésistance (voir Asch page 156). C'est d'ailleurs ce temps de vie élevé des porteurs qui explique la grande sensibilité de la photorésistance.

#### c) [AP] Réponse spectrale

Mettre la photorésistance derrière la fente de sortie du monochromateur. Déterminer à la main (sans enregistrement) la longueur d'onde correspondant au maximum de photoconductivité. En déduire une valeur approchée du gap de CdS.

Interprétation de la courbe "en cloche" observée :

- du côté des grands  $\lambda$ , le signal chute quand le cristal devient transparent ( $\lambda > \lambda_g$ , seuil de l'absorption fondamentale);
- du côté des petits λ, le coefficient d'absorption devient très grand. La lumière est absorbée en surface, où les porteurs photocréés ont une durée de vie trop faible pour contribuer efficacement à la conduction.

## 3) [2P] Diodes électroluminescentes (DEL, ou LED en anglais)

(Ne pas forcément faire en T.P., peut servir pour le montage "émission-absorption".)

L'émission de lumière par une DEL est due à la recombinaison entre les électrons du bas de la bande de conduction et les trous du haut de la bande de valence. La longueur d'onde moyenne du rayonnement produit est donc :  $\lambda = hc/E_g$ . Pour obtenir une intensité lumineuse notable, il faut créer des porteurs en nombre suffisant ; le moyen le plus efficace est de faire passer un courant dans une jonction P-N polarisée en direct. Etudier par exemple des DEL en  $GaAs_xP_{1-x}$ . Elles fonctionnent

sous quelques volts et quelques dizaines de mA (1,5 V à 2 V pour les DEL rouges, 2 à 3 V pour les autres, 50 mA maximum). Pour limiter le courant dans les DEL, on les branchera à une alimentation stabilisée en tension de l'ordre de 10 V en série avec une résistance de 200 à 300  $\Omega$ , comme expliqué plus haut. Ces DEL émettent, selon la formule de l'alliage utilisé (selon x), dans le rouge, le jaune ou le vert.

À l'aide d'un monochromateur, repérer le maximum d'émission, et de cette valeur déduire la largeur de la bande d'énergie interdite (en eV) de l'alliage semiconducteur étudié.