

# METAUX ; MATERIAUX SEMI-CONDUCTEURS

## I INTRODUCTION

### I.1 Métaux

L'état métallique est défini par ses propriétés électroniques dues à la liaison métallique qui, contrairement à la liaison covalente ou la liaison ionique, est assurée par des électrons délocalisés. C'est l'état préféré des éléments chimiques (plus des deux tiers le sont). Dans le tableau périodique des éléments, la diagonale partant du Bore et allant jusqu'au Polonium sépare les éléments métalliques (à gauche) des éléments métalloïdes (dont font partie les semi-conducteurs) et des isolants.

#### I.1.1 Propriétés physico chimiques communes

Signalons au préalable qu'il n'y a aucune propriété totalement partagée par l'ensemble des métaux. Il existe des points communs mais il y a souvent des exceptions. Les métaux sont en général des solides cristallins (le mercure est toutefois une exception notable puisqu'il est le seul métal à l'état liquide dans les conditions normales) malléables et ductiles. Ils reflètent la lumière (éclat métallique) sauf lorsqu'ils se recouvrent d'oxyde et ils conduisent bien la chaleur et l'électricité (mais pas tous). La principale raison à la bonne conduction électrique de ces matériaux vient de la liaison métallique : les atomes forment des structures 3D, les mailles, qui se répètent. A l'intérieur, des électrons à peu près libres circulent dans un réseau de cations. A une conductivité électrique élevée est associée une bonne conductivité de la chaleur. Les propriétés magnétiques des métaux sont diverses : diamagnétisme, paramagnétisme, ferromagnétisme, antiferromagnétisme. Aucune de ces propriétés n'est donc une caractéristique intrinsèque à l'état métallique.

#### I.1.2 Approche Quantique

Elle permet de préciser la différence entre métaux, isolants et semi-conducteurs. L'influence périodique du réseau d'ions positifs sur le mouvement des électrons (électrons « quasi libres » soumis à un potentiel périodique en opposition au modèle des électrons dits « libres », soumis à un potentiel constant) conduit à la notion de structure de bandes d'énergies permises ou interdites pour les électrons. Les électrons étant des fermions (particules de fonction d'onde antisymétrique, nombre quantique de spin demi entier et obéissant par conséquent au principe d'exclusion de Pauli), la probabilité d'occupation  $p(E)$  d'un niveau d'énergie  $E$  dans cette structure de bande est donnée par la statistique de Fermi Dirac :

$$p(E) = \frac{1}{1 + \exp\left(\frac{E - \mu}{kT}\right)}$$

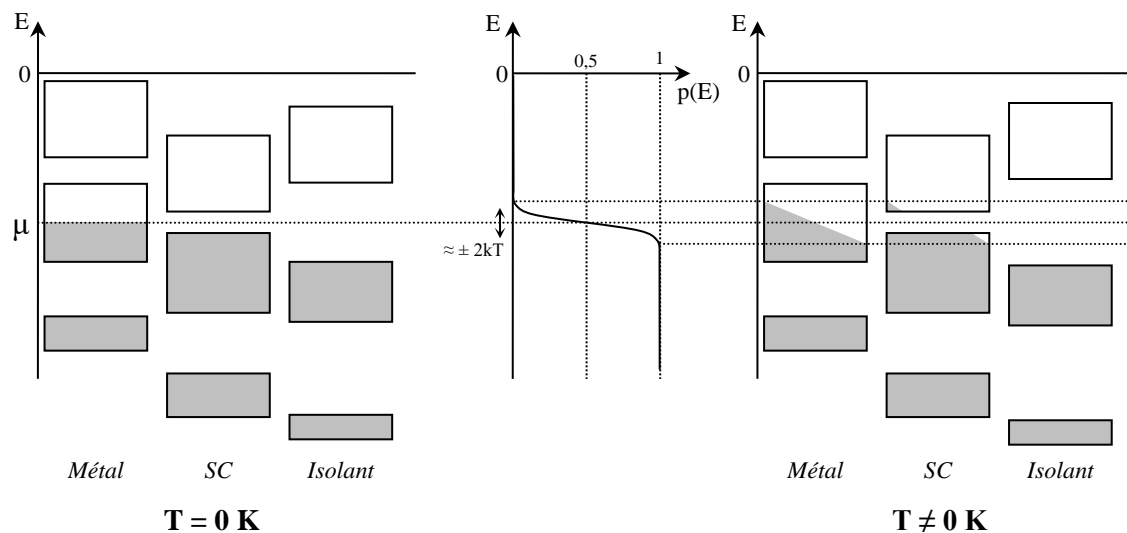
Où  $\mu$  est le potentiel chimique, appelé aussi niveau de Fermi (cf. remarque ci-après).

Cette fonction est en forme d'échelon à  $T = 0 \text{ K}$ . Pour des températures de l'ordre de l'ambiante, elle continue de varier brusquement autour de  $\mu$  dans un intervalle d'énergie d'environ  $2kT$  assez faible ( $kT_{amb} \approx 25 \text{ meV}$ ) → seule une faible fraction d'électrons peut être excitée thermiquement depuis des états situés juste en dessous du niveau de fermi vers les états situés juste au-dessus.

Distinction métal, isolant, semi-conducteur :

Elle est liée à la position du niveau de Fermi par rapport

aux bandes d'énergie autorisées aux électrons comme on peut le voir sur le schéma suivant (on a aligné les niveaux de Fermi pour simplifier et dilaté l'intervalle  $2kT$  pour plus de visibilité) :



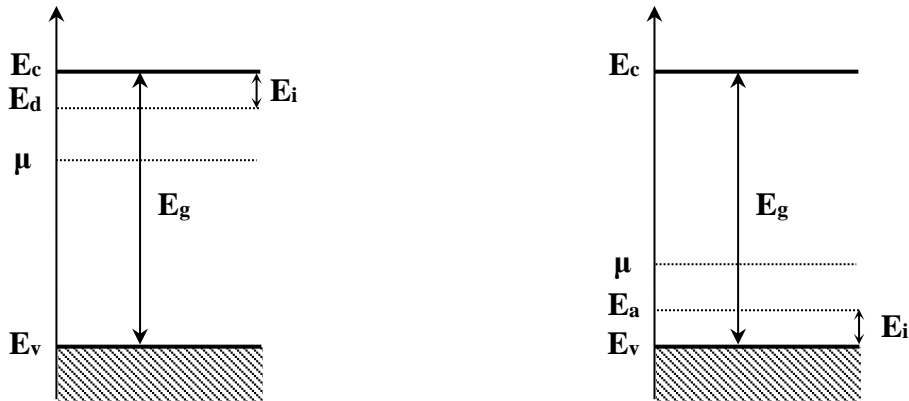
Le niveau de Fermi  $\mu$  se situe entre la bande de valence (dernière bande permise totalement remplie à 0 K) et la bande de conduction (première bande permise inoccupée ou partiellement remplie à 0 K) pour les isolants et les semi-conducteurs alors qu'il est dans la bande de conduction pour un métal. Il faut donc peu d'énergie pour exciter un métal : les électrons dans le haut de la bande de conduction disposent de places vides proches en énergie qu'ils peuvent venir occuper sous l'action d'un champ électrique pour participer à un courant. Les isolants et les semi-conducteurs ayant leur niveau de Fermi dans une bande interdite, les bandes permises à 0 K sont soit entièrement pleines, soit entièrement vides  $\rightarrow$  elles ne permettent pas la conduction électrique à cette température car les électrons ne disposent pas de places vacantes proches en énergie. Pour  $T > 0 \text{ K}$ , l'agitation thermique peut envoyer des électrons de la bande de valence vers la bande de conduction, créant ainsi des électrons de conduction et des places vides en même quantité dans la bande de valence (processus de création de paires électrons-trou). Cela n'est possible que si le « gap » à franchir entre les deux bandes n'est pas trop important par rapport à  $kT$ . La distinction entre isolant et semi-conducteur est donc liée à la hauteur de cette « barrière ». Le gap très élevé des isolants (3 eV ou plus) empêche la création de paires électrons trou et donc la conduction électrique alors que le gap moins important des semi-conducteurs ( $\approx 1 \text{ eV}$  voire moins) le permet. Les électrons dans les deux bandes disposent alors de places vides facilement accessibles et l'application d'un champ électrique permet la conduction dans les deux bandes (conduction par électrons dans la bande de conduction et par trou dans la bande de valence). La conduction dans les semi-conducteurs est moins forte que dans les métaux car le nombre de porteurs est nettement plus faible (il y a peu de places vides dans la bande de valence et peu d'électrons dans la bande de conduction).

Remarque :

Il ne faut pas confondre niveau de Fermi  $\mu$  et énergie de Fermi  $E_F$ . L'étude de la statistique de Fermi Dirac à  $T = 0 \text{ K}$  appliquée à un métal permet de définir l'énergie de Fermi : c'est l'énergie maximale des électrons à 0 K  $\rightarrow E_F = \mu$  à  $T = 0 \text{ K}$  pour un métal. Cette définition pose un problème dans le cas des isolants et des semi-conducteurs car l'énergie de Fermi devrait alors correspondre à l'énergie  $E_V$  du haut de la bande de valence. On préfère dans ce cas revenir à la notion plus générale de potentiel chimique, ou niveau de Fermi,  $\mu$ . La position de ce niveau s'obtient alors en intégrant la densité d'état  $D(E)$  (cf. [11], ch. 2 ou [5], ch. 6 pour plus de précision sur cette notion) multipliée par le facteur d'occupation  $p(E)$  de chacun de ces états (la statistique de Fermi Dirac) et en écrivant que le résultat doit correspondre au nombre total d'électrons dans le système. On peut alors montrer (cf. [11], ch. 28 et [7], ch. 8) qu'il se situe pratiquement au milieu de la bande interdite pour les isolants et les semi-conducteurs purs.

## I.2 Semi-conducteurs

Les semi-conducteurs sont donc des matériaux dont la conductivité est intermédiaire entre celles des isolants et des conducteurs. Elle peut varier sur plusieurs ordres de grandeur sous l'effet de la température et/ou de l'éclairement. Un autre facteur modifiant fortement la conductivité est la présence d'impuretés (dopage). Le dopage consiste à ajouter en faible proportion des atomes d'une valence supérieure (donneurs d'électrons) ou inférieure (accepteurs d'électrons) à celle du substrat. On favorise ainsi une conduction par électrons (SC de type N) ou par trous (SC de type P). Le dopage se manifeste sur la structure de bandes du matériau par l'apparition d'un nouveau niveau d'énergie proche de la bande de conduction (type N) ou de la bande de valence (type P) et un relèvement (type N) ou un abaissement (type P) du niveau de Fermi du cristal :



Energie d'ionisation des impuretés (donneurs et accepteurs) :  $\approx 10 \text{ meV}$

A  $T = 0 \text{ K}$ , la bande de conduction est vide d'électrons, la bande de valence est pleine, et les atomes dopants sont neutres : le matériau est isolant. Quand la température augmente, les impuretés s'ionisent en premier en libérant des électrons dans la bande de conduction (donneurs) ou en capturant des électrons de la bande de valence (accepteurs), y créant ainsi des trous. Lorsque toutes les impuretés sont ionisées, la concentration en porteurs libres devient constante et la conduction est principalement assurée par des électrons dans la bande de conduction (SC de type N) ou par des trous dans la bande de valence (SC de type P) : on est en **régime extrinsèque de conduction** (propriétés gouvernées par les impuretés). **C'est le domaine d'utilisation du semi-conducteur.** A plus haute température, des atomes du substrat s'ionisent à leur tour par agitation thermique créant des paires électron-trou. Très vite, ces nouvelles charges dépassent en nombre celles apportées au préalable par les impuretés (on rappelle que le nombre d'atomes dopants est très faible par rapport aux atomes du substrat) et **on passe en régime intrinsèque de conduction**. Le rôle des impuretés devenant négligeable, on peut exprimer (cf. [7], p. 175) la concentration en porteurs à partir des concentrations intrinsèques  $n_i$  en électrons dans la bande de conduction et  $p_i$  en trous dans la bande de valence ( $\mu_i$  représente le niveau de Fermi intrinsèque du substrat non dopé) :

$$n_i = N_C \frac{1}{1 + \exp\left(\frac{E_C - \mu_i}{kT}\right)} \approx N_C e^{-\frac{(E_C - \mu_i)}{kT}} \quad \text{avec} \quad N_C = 2 \left( \frac{2\pi m_n^* kT}{h^2} \right)^{3/2}$$

$$p_i = N_V \frac{1}{1 + \exp\left(\frac{\mu_i - E_V}{kT}\right)} \approx N_V e^{+\frac{(E_V - \mu_i)}{kT}} \quad \text{avec} \quad N_V = 2 \left( \frac{2\pi m_p^* kT}{h^2} \right)^{3/2}$$

### Remarques :

Compte tenu du gap des semi-conducteurs usuels et de la position du niveau de Fermi

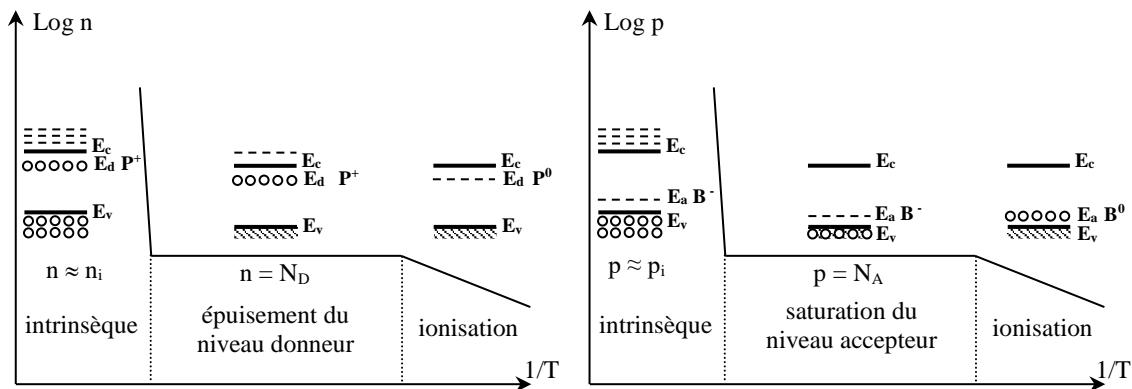
(cf. remarque du § 1.1.2), il est facile de vérifier qu'on a  $E_C - \mu_i$  et  $\mu_i - E_V \gg kT$  aux températures usuelles  $\rightarrow$  on peut remplacer la statistique de Fermi Dirac par celle de Boltzmann.

Les masses  $m^*$  sont des masses effectives ; elles rendent compte du fait que les porteurs de charges ne sont pas dans le vide mais dans un cristal. Elles tiennent compte de l'action de la structure cristalline sur la particule (cf. [7], p. 46, [10], p.27).

Du fait de la neutralité électrique du semi-conducteur, les densités intrinsèques  $n_i$  et  $p_i$  sont égales et on a :

$$n_i = p_i = (n_i p_i)^{\frac{1}{2}} = (N_C N_V)^{\frac{1}{2}} e^{-\frac{E_C - E_V}{2kT}} = (N_C N_V)^{\frac{1}{2}} e^{-\frac{E_g}{2kT}}$$

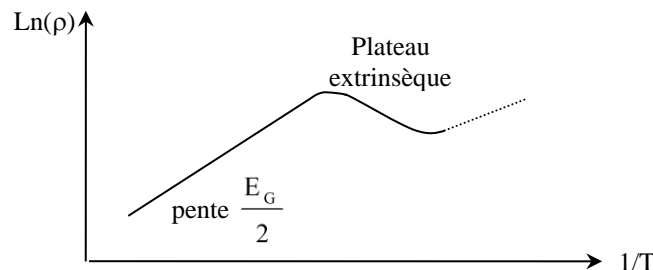
Si on représente l'évolution du logarithme des densités en porteurs de charge en fonction de  $1/T$ , on obtient en pratique les courbes suivantes :



La partie intrinsèque est une droite alors que les concentrations dépendent de la température à travers de  $(N_C N_V)^{1/2}$  et du terme exponentiel  $\rightarrow$  c'est donc l'exponentielle qui fixe la loi de variation dans cette partie. La conductivité du matériau se déduit de la concentration en porteurs de charges par la relation suivante (cf. § III.1.4) :

$$\sigma = n(T) \cdot q \cdot \mu(T)$$

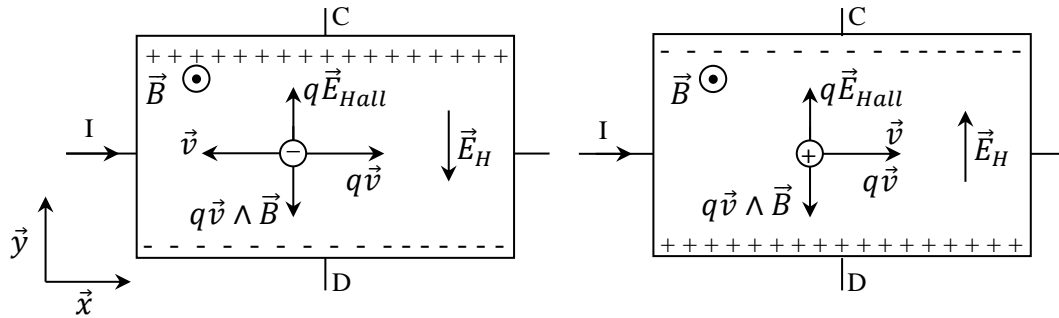
Ou  $\mu$  représente cette fois ci la mobilité des porteurs de charge sous l'effet du champ électrique appliqué (cf. [7], p. 202). Dans la partie intrinsèque de la conductivité, le terme dominant est encore le terme exponentiel, les autres facteurs ayant une variation plus lente en température. Dans le plateau extrinsèque (zone d'épuisement des donneurs ou de saturation des accepteurs), c'est l'évolution de la mobilité des porteurs en fonction de  $T$  qui gouverne la conductivité  $\sigma$ . Celle-ci ayant tendance à diminuer lorsque la température augmente, la résistivité  $\rho = 1/\sigma$  présente donc l'évolution suivante :



### I.3 Effet Hall

Lorsqu'un échantillon conducteur est placé dans un champ magnétique  $B \parallel Oz$  et qu'il est parcouru par un courant  $I$  longitudinal  $\parallel Ox$ , il apparaît un champ électrique transversal  $\parallel Oy$ , dit champ de Hall : chaque porteur du courant électrique est soumis à la force

magnétique de Lorentz  $\vec{F} = q\vec{v} \wedge \vec{B}$  qui tend à les dévier sur la face latérale du barreau créant ainsi le champ électrique  $\vec{E}_{Hall}$  et une force électrique  $q\vec{E}_{Hall}$  parallèle à  $\vec{y}$ . En régime permanent, les deux forces se compensent exactement et les trajectoires des porteurs redeviennent parallèles à  $\vec{x}$  :



Le raisonnement peut se faire avec n'importe quel type de charges (électrons ou trous). On voit tout de suite sur les schémas qu'elles vont être déviées dans le même sens (car  $q$  et  $\vec{v}$  s'inversent donc les effets se compensent). En revanche, leur signe étant opposé, le champ de Hall change de sens et la tension de Hall change de signe.

Expressions  $E_{Hall}$ ,  $U_{Hall}$  :

On considère un échantillon de longueur  $L$ , de largeur  $l$  et d'épaisseur  $e$ . On a  $q\vec{v} \wedge \vec{B} + q\vec{E}_{Hall} = \vec{0}$  en régime permanent  $\rightarrow \vec{E}_{Hall} = -\vec{v} \wedge \vec{B}$ . Soient  $n$  la densité de porteurs,  $q$  leur charge algébrique et  $\vec{v}$  leur vitesse limite moyenne (ou vitesse de dérive) acquise sous l'effet du champ de conduction  $\vec{E}_{cond}$ . La densité de courant  $\vec{j}$  dans la section  $S = \ell e$  du cristal vaut alors :

$$\vec{j} = \frac{I}{S} \vec{x} = \frac{I}{\ell e} \vec{x} = nq\vec{v}$$

$$\rightarrow \vec{v} = \frac{\vec{j}}{nq} = \frac{I}{nq\ell e} \vec{x} \quad \rightarrow \quad \boxed{\vec{E}_{Hall} = \frac{IB}{nq\ell e} \vec{y}} \quad d'ou \quad \boxed{U_{Hall} = V_D - V_C = \frac{E_{Hall}}{I} = \frac{IB}{nqe}}$$

Les formules obtenues pour  $\vec{E}_{Hall}$  et  $U_{Hall}$  confirment le changement de signe car  $q$  est une grandeur algébrique  $\rightarrow$  La mesure de  $U_{Hall}$  donne ainsi directement accès à la fois au type de porteurs (par son signe) et à leur concentration  $n$  (par sa valeur).

Remarque :

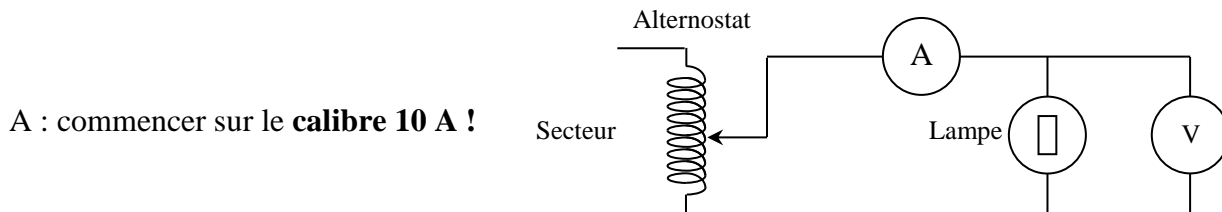
On notera que plus la concentration en porteurs est élevée, plus l'effet Hall est petit. Or  $n$  est de l'ordre de  $10^{28} e^-/m^3$  pour les métaux contre  $10^{15}$  à  $10^{24} e^-/m^3$  pour les semi-conducteurs (en tenant compte du dopage)  $\rightarrow$  **l'effet est donc au minimum 10 000 fois inférieur dans les métaux !**  $\rightarrow$  Il existe donc aussi dans les métaux mais la tension de Hall est très faible et difficile à mesurer. Une autre façon d'appréhender cette différence est de raisonner sur la vitesse de dérive des porteurs : pour un même courant  $I$  traversant une même section (même  $\vec{j}$ ), cette vitesse sera d'autant plus basse que la densité de porteurs  $n$  est grande ( $\vec{j} = nq\vec{v}$ )  $\rightarrow$  le champ de Hall  $\vec{E}_{Hall} = -\vec{v} \wedge \vec{B}$  sera alors d'autant plus faible. Les porteurs dans un métal étant très nombreux, leur vitesse de dérive est donc nettement plus petite que dans les semi-conducteurs à densité de courant égale et l'effet Hall dans les métaux est donc plus faible.

## II EXPERIENCE D'INTRODUCTION : VARIATION DE $\rho$ AVEC $T$

La dépendance de la résistivité vis-à-vis de la température est une différence fondamentale entre un métal et un semi-conducteur.

Manipulation :

On peut comparer la valeur d'une résistance de Platine et d'une thermistance CTN pour deux températures différentes (à la température ambiante et dans de l'eau chaude par exemple). La résistance doit augmenter avec la température dans le cas du platine alors que c'est l'inverse pour la thermistance CTN (pourquoi à votre avis ?). On peut remplacer la CTN par un échantillon de silicium ou de germanium comme celui utilisé au § IV. On peut alors élever sa température en le chauffant simplement avec un sèche-cheveux ou par contact avec les mains. Comme autre métal possible, on peut utiliser une lampe à filament de tungstène : on commence par mesurer avec un ohmmètre la résistance de la lampe à la température ambiante. On peut ensuite utiliser le montage suivant pour mesurer sa résistance lorsqu'elle produit de la lumière (la température du filament est alors plus forte) :



On ajuste la tension délivrée par l'alternostat pour avoir un éclairage conséquent mais non excessif. On mesure  $U$  et  $I$  pour en déduire la résistance de la lampe à haute température pour comparer l'évolution par rapport à la température ambiante.

**III EXPERIENCES SUR LES METAUX****III.1 Caractéristiques électriques****III.1.1 Mesure de la conductivité du cuivre**

Se reporter au montage « Phénomènes de transport », § II.1. On dispose aussi d'une barre d'aluminium permettant de faire une mesure similaire. On peut comparer les résultats obtenus à la littérature (cf. Handbook à « Electrical Resistivity »).

**III.1.2 Variation de la résistivité avec la température**

Par nature, un métal voit sa résistance augmenter avec la température. C'est là une différence fondamentale avec les semi-conducteurs. Se reporter à l'expérience du § II.

Application :

On peut mettre à profit cette dépendance pour réaliser un capteur de température. Se reporter au montage « Thermométrie » pour plus de précision à ce sujet.

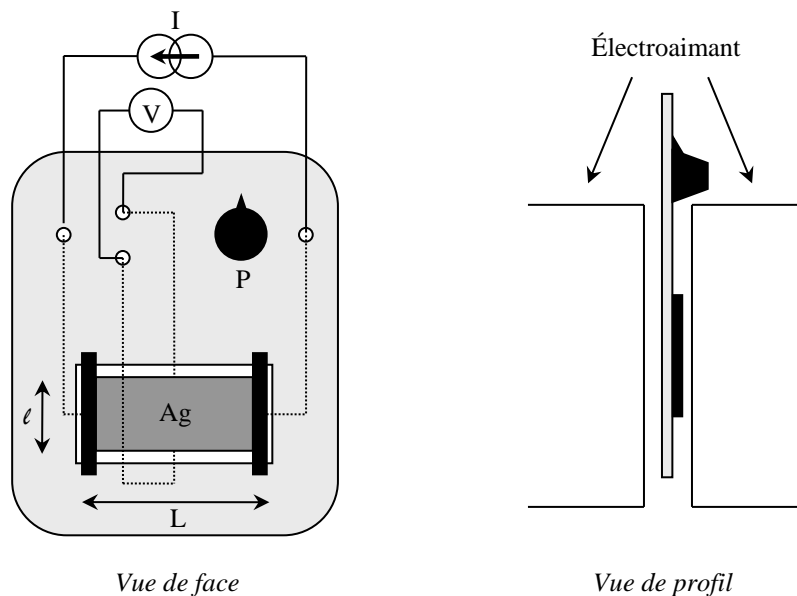
**III.1.3 Concentration en porteurs**

On a vu au § I.3 que la mesure de la tension de Hall permet de déterminer la nature des porteurs du courant électrique et leur concentration.

Dispositif d'étude :

On utilise une plaquette de chez Leybold sur laquelle se trouve un ruban d'argent de dimension  $L = 65$  mm,  $\ell = 20$  mm et  $e = 0,05$  mm. Deux fiches permettent de faire circuler un courant longitudinal  $I$ . Deux autres fiches permettent la mesure de la tension transversale  $U_{Hall}$ . Cette tension étant extrêmement faible, un potentiomètre  $P$  permet d'annuler, lorsque le courant circule en

l'absence de champ magnétique, la chute de tension longitudinale liée à l'alignement imparfait des contacts sur une même équipotentielle :



Vue de face

Vue de profil

La tension de hall étant proportionnelle à  $I$ , on a intérêt à avoir un courant longitudinal le plus fort possible. Le constructeur du dispositif indique qu'il peut supporter jusqu'à 20 A → **prendre une alimentation pouvant débiter au moins 15 A**. A Rennes, prendre l'alimentation Pierron servant habituellement pour l'électroaimant. Etant donné la valeur du courant, on le mesurera à l'aide d'une pince ampère métrique.

#### Production du champ $B$ :

Prendre un électroaimant avec des pièces polaires suffisamment larges pour produire un champ  $\approx$  homogène sur l'ensemble du ruban d'argent. Ajustez l'entrefer au minimum pour avoir un champ le plus fort possible. A Rennes, prendre le gros électroaimant avec les pièces plates (**vérifiez la fixation des pièces**). On l'alimentera avec un courant d'environ 10 A (alimentation ELC AL 924A par exemple).

#### Mesure de $U_{Hall}$ :

La tension est de l'ordre de  $10 \mu V$  → cette expérience est impossible à exploiter si on ne dispose pas d'un appareil suffisamment sensible. L'idéal consiste donc à utiliser un microvoltmètre. A défaut, on peut utiliser un multimètre possédant au moins  $6 \frac{1}{2}$  Digits et permettant de moyennner les mesures. A Rennes, prendre le Keithley 2000 **allumé depuis au moins 30 minutes**. **Utilisez des fils courts pour le connecter au ruban et éloigner le des différentes alimentations** pour minimiser les parasites électromagnétiques.

#### Manipulation :

Placez le dispositif Leybold dans l'entrefer de l'électroaimant. Vérifiez avec un teslamètre qu'il n'y a pas de champ magnétique. Mesurez la tension aux bornes latérales de l'échantillon avec le Keithley 2000 sur son calibre le plus faible (choisir la vitesse de mesure la plus lente : RATE → SLOW). **Alimentez progressivement le ruban d'argent (calibre 80 V ; 20 A sur l'alimentation Pierron ; ne pas faire saturer l'alimentation, opération délicate !)**. Opérez avec un courant continu compris entre 15 et 20 A. Jouez sur le potentiomètre P de la plaquette pour annuler au mieux la tension parasite sur le voltmètre due à l'alignement imparfait des contacts. Ne pas y passer trop de temps car le Keithley permet une mesure relative → faire le zéro avec la fonction REL de l'appareil. Alimentez alors l'électroaimant avec un courant continu d'environ 10 A puis lancez une mesure de  $U_{Hall}$  moyennée sur 50 acquisitions (fonction STORE). Lorsque l'acquisition est terminée, mesurez le champ B avec un teslamètre. Arrêtez **progressivement** le champ B, mesurez le

courant  $I$  circulant dans le ruban avec la pince ampère métrique (faire le zéro au préalable) puis arrêtez le **progressivement (ne pas laisser circuler ce courant trop longtemps)**.

### Résultats :

Vérifiez que le signe de la tension que vous mesurez, compte tenu de l'orientation de  $i$  et  $B$ , est en accord avec des charges négatives  $\rightarrow$  le transport du courant dans un métal est assuré par des électrons. Calculez la concentration en porteurs par la relation du § I.3. Voici à titre indicatif le résultat d'une série de mesure :

$I$ (A)	17	18,2	16,8
$B$ (mT)	523	524	525
$U_{Hall}$ ( $\mu V$ )	- 21,24	- 19,01	-16,86
$n$ ( $e^-/m^3$ )	$5,23 \cdot 10^{28}$	$6,27 \cdot 10^{28}$	$6,54 \cdot 10^{28}$

### Comparaison avec la valeur attendue :

L'argent cristallise dans le système CFC. Il y a donc 4 atomes par maille en moyenne. Chaque atome d'argent cède un électron dans le métal. Le paramètre de maille de l'argent vaut  $a_{Ag} = 4,0862 \text{ \AA}$ . On a donc :

$$n_{porteurs} = \frac{n_{\dot{e}/maille}}{V_{maille}} = \frac{n_{atomes/maille}}{a_{Ag}^3} = \frac{4}{(4,0862 \cdot 10^{-10})^3} \rightarrow \boxed{n_{porteurs} = 5,86 \cdot 10^{28} e^-/m^3}$$

Les résultats obtenus concordent avec cette valeur, l'ordre de grandeur est respecté. On constate une certaine dispersion dans les résultats mais ce n'est guère étonnant. Le multimètre est notamment utilisé dans le bas de sa gamme  $\rightarrow$  la précision sur la mesure de  $U_{Hall}$  n'est donc pas très bonne. Faites le calcul d'incertitude.

### III.1.4 Mobilité des porteurs

La détermination de la concentration en porteurs d'un matériau associée à la mesure de sa conductivité permet d'en déduire la mobilité  $\mu$  des porteurs. On a vu (cf. § I.3) que :

$$\left. \begin{array}{l} \vec{j} = nq\vec{v}_d \\ \text{Or } \vec{j} = \sigma \vec{E} \text{ loi d'ohm locale} \end{array} \right\} \rightarrow \boxed{\sigma = \frac{n \cdot q \cdot v_d}{E} = n \cdot q \cdot \mu} \text{ on a donc } \boxed{\mu = \frac{v_d}{E} = \frac{\sigma}{n \cdot q} = \frac{1}{n \cdot q \cdot \rho}}$$

Il aurait donc été intéressant de mesurer  $\rho$  et  $n$  pour le même métal afin d'en déduire  $\mu$ . L'argent et le cuivre ont cependant des valeurs de  $\rho$  et  $n$  assez proches, qui sont typiques de la plupart des métaux et c'est surtout l'ordre de grandeur qui compte. On a (cf. [11], chapitre I) :

$$\begin{aligned} \rho_{Cu} &= 1,56 \mu\Omega \cdot cm & n_{Cu} &= 8,47 \cdot 10^{28} m^{-3} \rightarrow \mu_{Cu} = 4,7 \cdot 10^{-3} m^2/V \cdot s \\ \rho_{Ag} &= 1,51 \mu\Omega \cdot cm & n_{Ag} &= 5,86 \cdot 10^{28} m^{-3} \rightarrow \mu_{Ag} = 7,06 \cdot 10^{-3} m^2/V \cdot s \end{aligned}$$

Si on compare ces mobilités à celles des porteurs de charge dans un semi-conducteur (cf. § IV.1.3 ou [5], P. 201), on s'aperçoit, contrairement à ce qu'on pourrait imaginer, qu'elles sont nettement plus faibles. La meilleure conductivité des métaux est donc surtout due à la concentration en porteurs plus élevée ( $\approx$  un milliard de fois plus importante que dans le Germanium,  $\approx 10^{12}$  fois plus que dans le silicium) qui compense très largement leur faible mobilité. Cette « lenteur » dans les métaux est principalement due au fait que les électrons de conduction se déplacent dans un réseau d'ions positifs, donc attractifs (électrons quasi libres), alors que les porteurs dans un semi-conducteur se déplacent dans un réseau plutôt neutre (substrat faiblement ionisé).



### III.2 Caractéristique thermique

La plupart des métaux (mais pas tous) sont de bons conducteurs de la chaleur. Lorsqu'on leur applique un gradient de température, ils réagissent de façon linéaire par un flux de chaleur qui s'y oppose. Ce comportement s'exprime dans un milieu linéaire et isotrope par la relation de Fourier :

$$\vec{j} = -\lambda \text{grad} T$$

Cette loi n'est évidemment pas exclusive aux métaux mais leur conductivité thermique  $\lambda$  est en général élevée. On propose donc de la mesurer. Plusieurs méthodes sont possibles suivant le matériel disponible (cf. [2], p. 61 à 66). On propose d'effectuer une mesure par comparaison en régime permanent en utilisant l'hypothèse de la barre infinie.

#### Manipulation :

Se reporter au montage sur les Phénomènes de transports.

### III.3 Caractéristiques thermoélectriques

#### III.3.1 Vérification de la loi de Wiedemann - Franz

Les propriétés de conduction thermique et électrique des métaux résultent de la présence de charges quasiment libres dans ces matériaux. La loi de Wiedemann-Franz montre qu'il existe une relation entre la conductivité thermique  $\lambda$  d'un métal et sa conductivité électrique  $\gamma$ . Elle n'est valable que si le transport thermique dans un métal est assuré par les électrons de conduction. On a alors la relation :

$$\frac{\lambda}{\gamma} = \lambda \rho = \frac{\pi^2}{3} \left( \frac{k_B}{e} \right)^2 T$$

Connaissant dorénavant  $\gamma$  (cf. § III.1.1) et  $\lambda$  (cf. § III.2.2), vérifiez cette relation pour le cuivre.

#### III.3.2 Effets Thermoélectriques

Se reporter au montage « Thermométrie » pour une présentation des différents effets thermoélectriques. On propose ici d'étudier une des applications les plus connues, la réalisation de thermocouples comme capteurs de température.

#### Mise en évidence du phénomène :

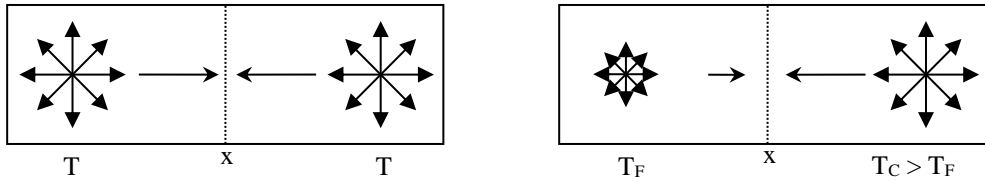
Branchez un thermocouple aux bornes d'un voltmètre sensible sur son calibre le plus faible et attendez que l'équilibre thermique s'installe. Une fois cet équilibre atteint, vous devez constater que la tension aux bornes du thermocouple est pratiquement nulle. Posez alors votre doigt sur la jonction du thermocouple : une différence de potentiel apparaît et augmente au fur et à mesure que la jonction s'échauffe.

#### Mesures :

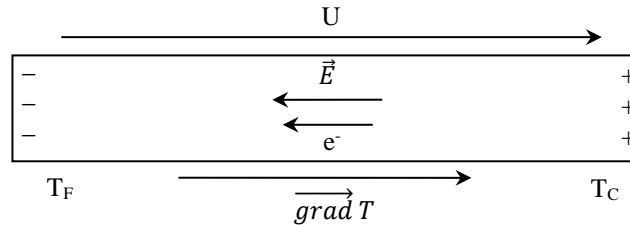
On peut mesurer le coefficient thermoélectrique d'un thermocouple. Se reporter au § IV.3 du montage « Thermométrie » pour la manipulation.

#### Analyse :

Le fonctionnement d'un thermocouple repose sur l'effet Seebeck. Il consiste en l'apparition d'une différence de potentiel aux bornes d'un échantillon conducteur soumis à un gradient de température. C'est la conséquence directe d'une différence de potentiel chimique entre deux points considérés. On peut en donner une explication qualitative en considérant un problème à une dimension où les électrons ne peuvent se déplacer que suivant une seule direction :



Lorsque la température est uniforme, les électrons ont tous la même énergie thermique, donc la même vitesse moyenne. Il y a par conséquent autant d'électrons passant dans un sens que dans l'autre en un point  $x$  donné et l'effet est globalement nul. Si on impose un gradient de température, les électrons dans la zone chaude ont maintenant une énergie thermique plus forte et une vitesse moyenne plus grande que ceux situés dans la zone froide. Les deux courants électroniques ne se compensent plus exactement et on assiste en circuit ouvert à une accumulation de charge sur les faces de l'échantillon, donc à l'apparition d'une d.d.p. à ses bornes qui finit par annuler le courant électronique dû au gradient de température (phénomène analogue à celui de l'effet Hall ; cf. § I.3) :

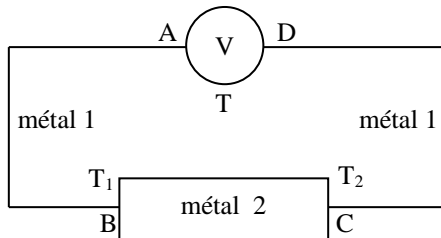


La théorie d'Onsager modélisant linéairement le couplage des phénomènes électriques et thermiques, le champ thermoélectrique de Seebeck est alors donné par la relation<sup>1</sup> :

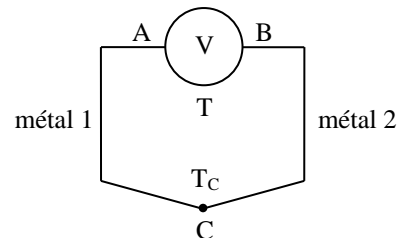
$$\vec{E} = \varepsilon \overrightarrow{grad} T \quad \text{Avec } \varepsilon \text{ (}\mu\text{V.K}^{-1}\text{), le pouvoir thermoélectrique absolu du conducteur}$$

Comme  $\vec{E} = -\overrightarrow{grad} V$ , la tension qui apparaît est donnée par la relation :  $dV = -\varepsilon \cdot dT$

Il faut noter que la mesure de cette différence de potentiel ne peut pas être directe car la connexion à l'instrument de mesure ajoute un effet thermoélectrique supplémentaire comme on peut le voir sur ces deux exemples possibles de branchement :



$$\begin{aligned} V_A - V_D &= (V_A - V_B) + (V_B - V_C) + (V_C - V_D) \\ &= -\int_{T_B}^{T_A} \varepsilon_1 dT - \int_{T_C}^{T_B} \varepsilon_2 dT - \int_{T_D}^{T_C} \varepsilon_1 dT \\ &= -\int_{T_1}^T \varepsilon_1 dT - \int_{T_2}^{T_1} \varepsilon_2 dT - \int_T^{T_2} \varepsilon_1 dT \\ &= \int_{T_1}^{T_2} (\varepsilon_2 - \varepsilon_1) dT = \int_{T_1}^{T_2} \varepsilon_{21} dT \end{aligned}$$



$$\begin{aligned} (V_A - V_B) &= (V_A - V_C) + (V_C - V_B) \\ &= -\int_{T_C}^{T_A} \varepsilon_1 dT - \int_{T_B}^{T_C} \varepsilon_2 dT \\ &= -\int_{T_C}^T \varepsilon_1 dT - \int_T^{T_C} \varepsilon_2 dT \\ &= \int_{T_C}^T (\varepsilon_2 - \varepsilon_1) dT = \int_{T_C}^T \varepsilon_{21} dT \end{aligned}$$

<sup>1</sup> Cette définition implique que  $\varepsilon$  est négatif dans notre exemple.

Une mesure absolue est donc impossible (sauf si on utilise des cordons supraconducteurs ; cf. [11], p. 304) car on récupère une d.d.p. qui apparaît entre l'échantillon et le ou les cordons de liaison. L'expression de la tension amène aussi deux commentaires :

- elle est nulle si les métaux utilisés sont identiques ( $\varepsilon_1 = \varepsilon_2$ ). L'effet Seebeck n'est donc exploitable qu'avec deux métaux de nature différente (de coefficients thermoélectriques différents plus précisément) reliés en eux par une jonction. L'ensemble, appelé thermocouple, est alors caractérisé par un coefficient thermoélectrique  $\varepsilon_{21}$  caractéristique du couple de métaux associés.

- elle est proportionnelle à  $\Delta T$  si on peut supposer  $\varepsilon_{21} = cte$ . L'effet Seebeck peut donc servir à la réalisation de thermomètres à condition d'avoir une température de référence. Cela peut être celle de l'appareil (montage de droite). C'est la méthode employée par les instruments permettant les mesures avec un seul thermocouple. Ils disposent alors d'un capteur interne (une thermistance) pour réaliser la « compensation de soudure froide ». L'autre solution (montage de gauche) nécessite un milieu dont la température est connue avec précision. On le réalise en général avec un mélange eau glace ( $T_{\text{réf}} = 0^\circ\text{C}$ ). On utilise alors deux thermocouples montés judicieusement en série (cf. montage « Thermométrie », § IV.3.1). Il faut noter que le rajout de cordon de liaison pour le branchement des thermocouples à l'appareil ne change pas la mesure s'ils sont à la même température (cf. § IV.1.2 du même montage).

#### Remarque :

Notre explication de l'effet Seebeck laisse à penser que tous les métaux ont un pouvoir thermoélectrique négatif mais ce n'est pas toujours le cas.

### **III.4 Propriété optique : réflexion métallique**

La présence de porteurs libres en très grande quantité confère aussi des propriétés de réflexion spéculaire (réflexion sur une surface lisse par opposition à la réflexion diffuse sur surface rugueuse) particulières au métal. Les phénomènes de réflexion et réfraction ont la même origine que pour un milieu diélectrique : la vibration électronique induite par le champ électromagnétique incident. Dans un métal, il existe un grand nombre d'électrons quasi-libres  $\rightarrow$  ils sont susceptibles de vibrer plus facilement et se comportent comme des sources secondaires en phase avec les ondes électromagnétiques incidentes (ce qui n'est pas le cas pour toutes les longueurs d'onde de la lumière dans les isolants car les électrons sont liés aux noyaux atomiques). Ceci se traduit physiquement par un grand indice de réflexion. Ce faisant, ils font écran aux champs électromagnétiques extérieurs  $\rightarrow$  une onde électromagnétique pénètre peu à l'intérieur d'un métal (effet de peau)  $\rightarrow$  l'indice de réfraction est complexe et la partie imaginaire de l'indice est nettement plus grande que la partie réelle :

$$e^{inkz} = e^{i(n' + i.n'')kz} = \underset{\substack{\uparrow \\ \text{terme de propagation}}}{e^{in'kz}} + \underset{\substack{\uparrow \\ \text{terme d'absorption}}}{e^{-n''kz}}$$

De plus, cette réflexion ne conduit pas à la même polarisation que dans le cas d'un diélectrique. En général, il y a un changement de phase de l'onde lors de la réflexion métallique. Ceci conduit alors à une **polarisation elliptique** de la lumière réfléchie.

#### Manipulation :

Se reporter au montage « Production et Analyse d'une Lumière Polarisée ».

### **III.5 Propriétés mécaniques**

D'un point de vue mécanique, les métaux sont des matériaux plutôt compacts. Ils sont donc difficilement compressibles (surtout si on les compare aux gaz). Une autre propriété souvent commune aux métaux est leur malléabilité : l'or pur est très mou par exemple. Cela s'explique par la délocalisation de la liaison métallique qui ne gêne pas le

glissement des plans cristallographiques les uns par rapport aux autres. C'est pourquoi on est souvent amené à réaliser des alliages pour renforcer leur rigidité (on insère des « impuretés dans le réseau qui bloque le glissement des couches atomiques). Il serait donc intéressant de montrer leur grande plasticité (domaine de déformation plastique important par rapport au domaine élastique d'élongation) ou de mesurer un coefficient de cisaillement.

Manipulation :

On ne propose rien de quantitatif. On dispose à Rennes d'une plaque d'étain pur. Testez sa malléabilité et comparez là aux alliages métalliques classiques !

Remarque :

Tous les métaux n'ont cependant pas cette propriété (le fer n'est pas vraiment mou par exemple). Certains métaux, comme le carbone graphite (alors que le carbone diamant est isolant) adoptent des structures cristallines défavorables à ces déformations. C'est aussi le cas pour certains métaux de transition qui possèdent des orbitales 3D qui jouent un rôle de structure figeante.

#### IV EXPERIENCES SUR LES SEMI CONDUCTEUR

On utilisera principalement les deux plaquettes de démonstration Phywe comportant respectivement un échantillon de Germanium dopé P et dopé N. Le faible gap du germanium et le dopage des échantillons permettent l'observation à des températures pas trop élevées de la conduction intrinsèque. **Les cristaux de germanium sont très fragiles et peuvent très facilement se casser. Il est donc impératif de manier les plaques avec précautions, notamment lorsque l'on branche et débranche les fils de connexion ou qu'on place l'échantillon dans l'entrefer d'un électroaimant.**

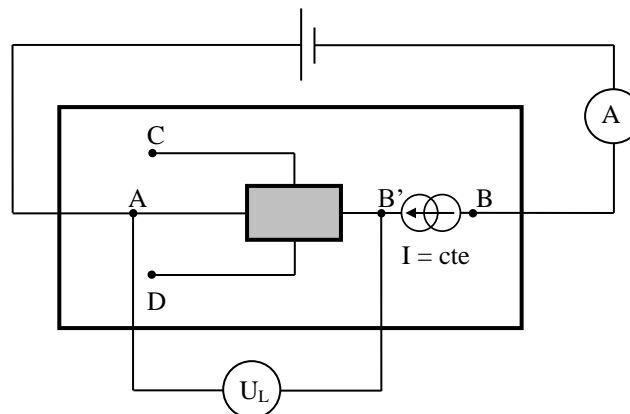
##### IV.1 Propriétés de transport à la température ambiante

###### IV.1.1 Mesure de la résistivité

Les échantillons de Germanium dont on dispose ont pour dimension  $L = 20 \text{ mm}$ ,  $\ell = 10 \text{ mm}$ ,  $e = 1 \text{ mm}$

Manipulation :

L'échantillon est alimenté entre A et B par une tension continue comprise entre 12 et 30 V. Une régulation de courant située entre B et B' (intégrée dans la plaque) fournit un courant constant à travers l'échantillon (on peut l'ajuster à l'aide d'un potentiomètre situé au-dessous de la plaque). Les bornes A et B' permettent de mesurer la d.d.p. longitudinale  $U_L$  :



Mesurez  $I$  et  $U_{AB'} = U_L$ . En déduire la résistivité de l'échantillon dopé N et de l'échantillon dopé P. Voici à titre indicatif des résultats obtenus à la température de  $17,6^\circ \text{ C}$ .

Germanium dopé P :

$$U_L = 1,1469 \text{ V} ; I = 20,02 \text{ mA} \rightarrow R = 57,29 \Omega$$

$$\rightarrow \rho = \frac{R \cdot S}{L} = \frac{57,29 \times (10 \times 1) 10^{-6}}{20 \cdot 10^{-3}} = 0,0286 \Omega \cdot m = 2,86 \Omega \cdot cm$$

La valeur mesurée corrobore celle annoncée par le constructeur (cf. doc. Phywe n° 5.3.2) :  $\rho = 2,25 \Omega \cdot cm$  (la température de mesure n'est pas indiquée).

Germanium dopé N :

$$U_L = 674,8 \text{ mV} ; I = 20,01 \text{ mA} \rightarrow R = 33,73 \Omega$$

$$\rightarrow \rho = \frac{R \cdot S}{L} = \frac{33,73 \times (10 \times 1) 10^{-6}}{20 \cdot 10^{-3}} = 0,0169 \Omega \cdot m = 1,69 \Omega \cdot cm$$

La valeur obtenue recoupe celle annoncée par le constructeur (cf. doc. Phywe LEP 5.3.02) :  $\rho = 2,28 \Omega \cdot cm$ . On note un écart un peu plus important qui peut s'expliquer par une différence des températures de mesure (le constructeur ne l'indique pas) ou par une différence de dopage. Ces résistivités sont à comparer à celles des métaux ou des isolants (cf. Handbook à « Résistivity of metal », « Résistivity of elements »). Une manipulation alternative mais plus limitée est proposée en [8], p. 432.

IV.1.2 Concentration en porteurs

Le principe de la mesure est le même que pour les métaux (cf. § III.1.3) : l'étude de l'effet Hall. La mesure est en revanche plus simple à mettre en œuvre car la tension à mesurer est nettement plus forte (cf. § I.3).

Manipulation :

Reprendre le montage du § précédent et mesurez cette fois  $V_D - V_C$ . Comme les deux contacts C et D ne sont pas exactement sur une même équipotentielle (même problème qu'avec l'échantillon d'agent), la d.d.p. comporte une partie de chute ohmique lorsque le courant circule dans l'échantillon. Annulez-la en l'absence de champ magnétique en agissant sur le potentiomètre de compensation. Placez ensuite **avec précaution** le barreau de germanium dans l'entrefer du gros électroaimant alimenté en continu (pièces plates ; **VERIFIEZ LA FIXATION DES POLES !**). Repérez le sens du champ magnétique à l'aide d'une boussole (il sort par le pôle rouge). Mesurez le champ magnétique B à l'aide d'un teslamètre, le courant I (notez sons sens) et la différence de potentiel  $V_D - V_C = U_{\text{Hall}}$  sur l'échantillon de type N et sur l'échantillon de type P. Déduire le signe des porteurs majoritaires à partir de ceux de I, B et  $U_H$ . Calculez la concentration en porteurs libres par la relation :

$$n = \frac{IB}{qeU_H}$$

A titre d'exemple, on a trouvé à  $T = 17,6^\circ \text{C}$  :  $p = 8,02 \cdot 10^{20}$  porteurs/ $m^3$  pour l'échantillon de type P et  $n = 10,14 \cdot 10^{20}$  porteurs/ $m^3$  pour l'échantillon de type N. C'est en accord avec les valeurs annoncées par le constructeur :  $9,7 \cdot 10^{20}$  porteurs/ $m^3$  pour le type P et  $7 \cdot 10^{20}$  porteurs/ $m^3$  pour le type N. On retrouve là encore une différence plus marquée avec l'échantillon de type N qui confirme l'hypothèse d'un dopage plus important car si on est dans la zone extrinsèque de conduction (l'étude en température du § IV.4.1 le confirmera), ces concentrations sont celles en impuretés dopantes.

IV.1.3 Mobilité des porteurs

On y accède, comme pour les métaux, en combinant les mesures d'effet Hall et de résistivité. On a :

$$\mu = \frac{1}{\rho \cdot n \cdot q}$$

On trouve ici avec les valeurs mesurées :  $\mu_P = 0,272 \text{ m}^2/\text{V.s}$  et  $\mu_N = 0,365 \text{ m}^2/\text{V.s}$

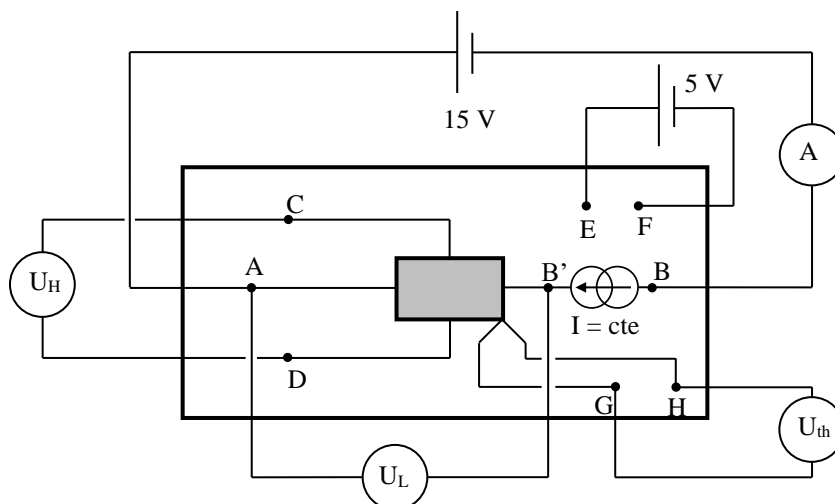
Là encore, on retrouve les valeurs annoncées par le constructeur dans ses fiches techniques ( $\mu_P = 0,283 \text{ m}^2/\text{V.s}$  et  $\mu_N = 0,389 \text{ m}^2/\text{V.s}$ ). Il est intéressant de noter que la mobilité des électrons est supérieure à celle des trous. C'est toujours le cas car les électrons responsables du « déplacement des trous » sont des électrons de valence, donc liés au noyau → ils se déplacent plus difficilement que les électrons de la bande de conduction qui ont déjà quitté leur site atomique (électrons quasi-libres). De plus, la conduction par trou est un mouvement d'ensemble (le mouvement d'un trou nécessite en quelque sorte le déplacement successif de différents électrons) → on conçoit qu'il soit plus difficile. On verra une conséquence de cette propriété au § IV.2.2.

## IV.2 Comportement en température

### IV.2.1 Evolution de la résistivité : calcul du Gap

Le germanium, de par son faible gap, permet d'observer le passage de la conduction extrinsèque à la conduction intrinsèque à des températures pas trop élevées.

Montage :



Les plaquettes permettant de travailler à courant  $I$  constant, la mesure de  $U_L$  donne directement accès à l'évolution de la résistivité. Un thermocouple cuivre constantan placé au niveau du cristal délivre une tension  $U_{th}$  entre les bornes G et H qui permet d'accéder à la température de l'échantillon par la relation :

$$T(K) = \frac{U_{th}(mV)}{40 \cdot 10^{-3}} + T_{ambiante}(K)$$

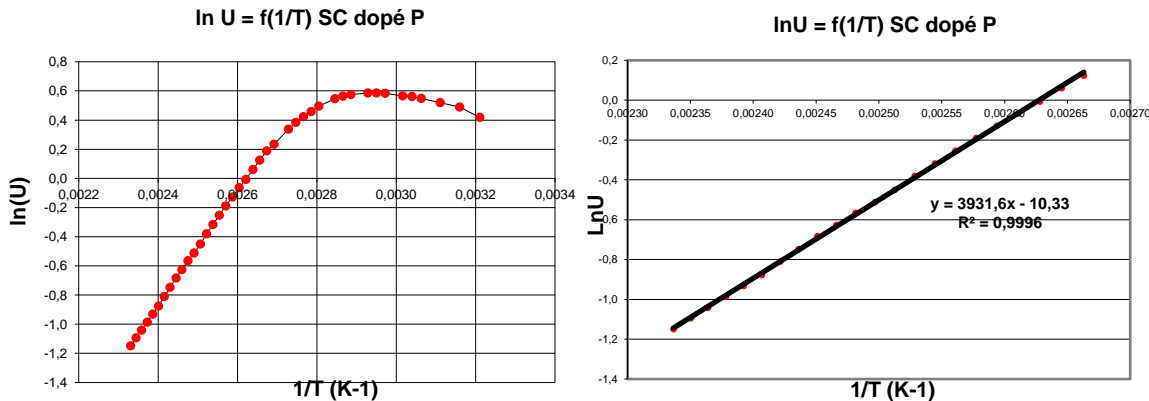
Le chauffage du cristal de germanium s'effectue en branchant une alimentation continue **de puissance** entre les bornes E et F de la plaquette (tension de chauffage  $\approx 5V$ ). **La température de la plaque ne doit pas dépasser  $175^\circ\text{C}$  → on veillera à ne jamais dépasser une tension  $U_{th} = 6 \text{ mV}$**  (la tension  $U_{th}$  étant faible, utilisez un multimètre performant pour cette mesure). La manipulation étant longue, on conseille aussi de mesurer la tension  $U_{Hall}$  en même temps que  $U_{th}$  et  $U_L$  (les valeurs de  $U_{Hall}$  serviront dans le paragraphe suivant). Pensez alors à annuler la chute ohmique sur la mesure de  $U_{Hall}$ .

Mode opératoire :

La principale difficulté consiste à effectuer les mesures de  $U_{Hall}$ ,  $U_L$  et  $U_{th}$  à la volée. On peut essayer de le faire en réalisant une montée en température progressive en jouant sur la tension de chauffage mais c'est délicat. Une autre alternative assez pratique consiste à utiliser une caméra ou une Webcam pour filmer les différents multimètres lors de la redescente en température. On n'a plus ensuite qu'à repasser le film pour prendre tranquillement les mesures.

Exploitation :

Calculez les températures de vos prises de mesure à partir des valeurs de  $U_{th}$  puis tracez la courbe  $\ln(U_L) = f(1/T)$ . Voici à titre indicatif le résultat d'une série de mesure effectuée sur l'échantillon dopé P :



On note que la caractéristique tend vers une droite lorsque la température augmente ce qui est en accord avec les résultats du § I.2 → lorsque la température est élevée, le germanium dopé se comporte comme un semi-conducteur intrinsèque. La conductivité peut alors s'écrire avec une bonne approximation sous la forme :

$$\left. \begin{array}{l} \sigma = \sigma_0 \cdot e^{-E_G/2kT} \\ \text{Comme } U_L = RI = \frac{\rho LI}{S} = \frac{LI}{\sigma S} \end{array} \right\} \rightarrow \boxed{U_L = \frac{LI}{\sigma_0 S} e^{E_G/2kT}}$$

La pente de la droite  $\ln U_L = f(1/T)$  à haute température vaut donc  $E_G/2k$ . Une régression linéaire sur la fin de la courbe donne pour la série de mesure une pente  $\alpha = 3932$  K soit :

$$E_G(\text{eV}) = \frac{2 \cdot k}{|e|} \cdot \alpha \rightarrow \boxed{E_G = 0,68 \text{ eV}}$$

Cette valeur est en accord avec ce qu'on trouve dans la littérature pour le Germanium (0,67 eV) mais il faut noter que le résultat est assez sensible au choix de la partie de la courbe sur laquelle on fait la linéarisation bien que la différence ne saute pas aux yeux sur le graphique : on trouve 0,68 V sur notre série de mesure en ne conservant que les points au-delà de 102 °C alors qu'on obtient 0,63 V si on prend les points à partir de 85 °C → il faut se placer suffisamment haut en température pour être vraiment dans la zone intrinsèque.

Remarque :

Le faible gap du germanium ne le prédispose pas à une utilisation dans les dispositifs de puissance puisqu'il passe rapidement en conduction intrinsèque lorsque la température augmente. Le silicium est mieux adapté à cette application (gap plus élevé → début de conduction intrinsèque à environ 500 °C).

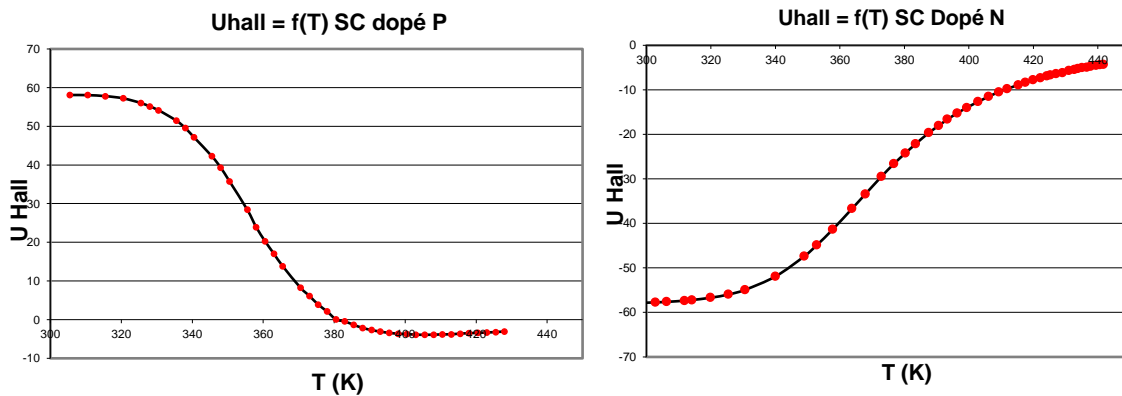
IV.2.2 Evolution de  $U_H$  en fonction de T

Cette étude est intéressante car elle est

permet de contrôler sans ambiguïté le signe des porteurs de charge majoritaire si on monte suffisamment haut en température pour atteindre le régime intrinsèque (ce qui est le cas ici avec le germanium). Il est en effet fréquent de faire des erreurs avec la méthode employée au § IV.1.2 car il ne faut pas se tromper sur le sens de  $U$ ,  $I$  et  $B$ . Une autre solution est encore possible (cf. § suivant).

### Manipulation :

Elle consiste à mesurer la tension de Hall en fonction de la température (d'où l'intérêt d'avoir fait les mesures au paragraphe précédent). L'idéal consiste étudier les deux échantillons (l'utilisation d'une Webcam fait gagner du temps). Si on ne peut qu'en faire qu'un, l'échantillon dopé P est le plus intéressant. Voici à titre indicatif le résultat d'une série de mesure :



### Analyse :

A basses températures, les tensions des deux échantillons sont de signe opposé ce qui est conforme à l'expression de  $U_{Hall}$ . Elles sont maximum en valeur absolue puis elles commencent à diminuer lorsque la température augmente. Ce comportement s'explique par le fait qu'on passe progressivement d'un régime de conduction extrinsèque où un porteur de charge est majoritaire (N ou P), à un régime de conduction intrinsèque où les porteurs de charges apportés par les impuretés deviennent négligeables par rapport aux paires électron trou du substrat créées par agitation thermique → la tension de Hall diminue en valeur absolue car on tend vers une égalité du nombre de trous et d'électrons de conduction. Le plus étonnant alors est l'inversion de signe présentée par l'échantillon de type P à partir d'une certaine température. La nature des porteurs majoritaires ne peut en effet s'inverser. On aura toujours plus de trou dans un SC dopé P et plus d'électrons dans un SC dopé N. L'explication réside en fait dans la différence de mobilité entre les trous et les électrons de conduction (cf. § IV.1.3). Les électrons allant plus vite que les trous pour un champ électrique donné, leur contribution au champ de Hall est plus forte ( $\vec{E}_H = -\vec{v} \wedge \vec{B}$ ) → ils peuvent inverser la tension de Hall même s'ils sont moins nombreux, chose que ne peuvent pas faire les trous → **L'inversion de  $U_H$  à haute température est typique d'un semi-conducteur de type P.**

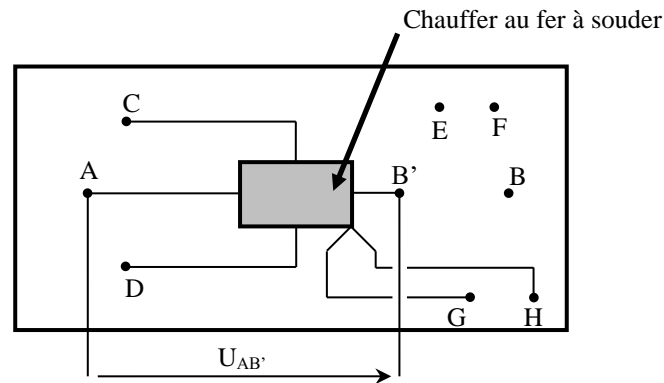
### Remarque :

On a établi l'expression de  $U_{Hall}$  en supposant l'existence d'un seul type de charge. Son expression doit être modifiée si des trous et des électrons contribuent simultanément à la conductivité (cf. [7], p. 214).

## **IV.3 Effets Thermoélectriques**

Le couplage des effets thermique et électrique existe aussi dans les semi-conducteurs. On peut le montrer facilement sur les plaquettes de démonstration Phywe et mettre ainsi en évidence la différence de comportement entre des semi-conducteurs de type N et P. Il suffit de mesurer la tension  $U_{AB}$  aux bornes de l'échantillon de germanium avec un voltmètre. Si le cristal est à l'équilibre thermique, vous devez constater que la d.d.p. est quasiment nulle.





Chauffez alors l'extrémité B' de l'échantillon à l'aide d'un fer à souder *sans toucher la soudure pour ne pas la faire fondre*. Vous devez constater l'apparition d'une tension dont le signe dépend du dopage du semi-conducteur. Elle est, compte tenu du schéma, positive avec l'échantillon de type N et négative avec l'échantillon de type P → **le potentiel est plus élevé du côté chaud pour un semi-conducteur de type N. Il est plus bas du côté chaud pour un semi-conducteur de type P.**

#### Explication :

Cette différence s'explique par le signe du coefficient thermoélectrique des échantillons. Dans le semi-conducteur de type N, les porteurs majoritaires sont des électrons → il réagit de façon similaire à un métal (cf. § III.3.2) → il a un pouvoir thermoélectrique  $\varepsilon$  négatif. Le signe des porteurs de charges est inversé dans un semi-conducteur de type P → il réagit dans un sens opposé et présente par conséquent un pouvoir thermoélectrique positif (cf. [2], p. 179 et [5], p. 235 pour plus de précisions sur ce point) → L'étude de la fém Seebeck permet aussi de déterminer le type de porteurs majoritaires dans un semi-conducteur.

#### Remarque :

On ne mesure pas en toute rigueur la fém absolue du semi-conducteur puisqu'on utilise des cordons métalliques pour relier l'échantillon au voltmètre → On mesure en fait  $dV = -\varepsilon_{SCM} \cdot dT$  (cf § III.3.2). Ce n'est pas gênant cependant car les semi-conducteurs ont des pouvoirs thermoélectriques plus élevés que les métaux, de l'ordre d'un facteur 100 (la raison n'est pas simple, elle est en partie due à une plus grande sensibilité du niveau de Fermi à la température dans les semi-conducteurs). On mesure donc  $dV = -\varepsilon_{SCM} \cdot dT \approx -\varepsilon_{SC} \cdot dT$ . Il est difficile de faire du quantitatif avec la manipulation proposée mais on peut estimer la valeur des tensions observées et les comparer à celles mesurées sur un thermocouple métallique pour vérifier la différence d'ordre de grandeur.

#### Application :

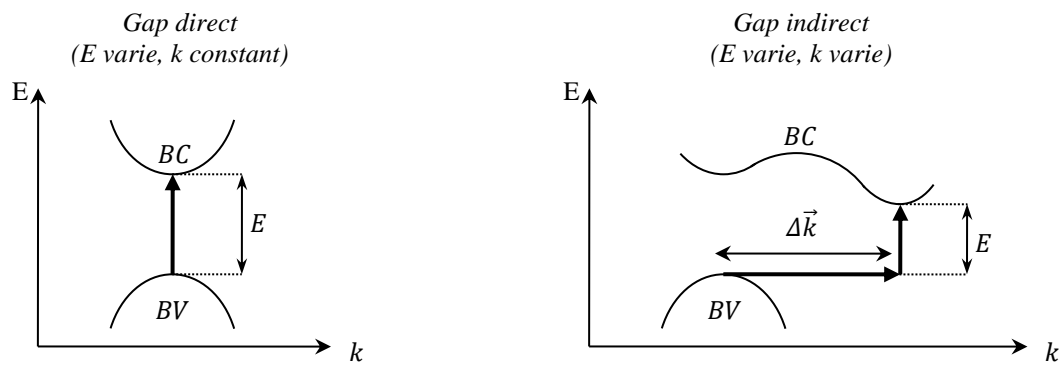
Les semi-conducteurs sont employés dans la réalisation de modules à effet Peltier destinés à la réfrigération ou la production de chaleur car leur plus faible conductivité thermique, leur plus grand pouvoir thermoélectrique et le fait qu'ils peuvent avoir des signes opposés grâce au dopage permet d'atteindre des valeurs de rendements de conversion énergétiques plus élevés (cf. [2], p. 179, 190 à 200 pour plus de précision). Par contre, on ne les utilise pas en thermométrie car ils n'ont pas la stabilité et l'aptitude à être produits de façons reproductible qu'on les thermocouples métalliques.

## **IV.4 Propriétés optiques**

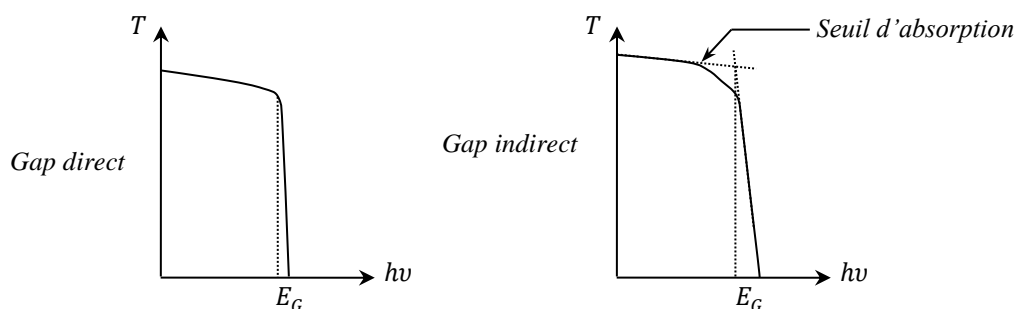
### IV.4.1 Absorption optique d'un semi-conducteur

Un semi-conducteur est transparent lorsque les photons ont une énergie insuffisante pour exciter des électrons de la bande de valence vers la bande de conduction et devient opaque lorsque les photons ont une énergie qui dépasse ce seuil. Pour que la transition ait lieu dans ce cas, il faut qu'il y ait conservation de l'énergie  $E$  et du vecteur d'onde  $k$  (quantité de mouvement). Le seuil d'absorption optique dépend alors de la structure

de bande du matériau considéré. On peut rencontrer deux cas de figure suivant que la transition est directe ou indirecte :

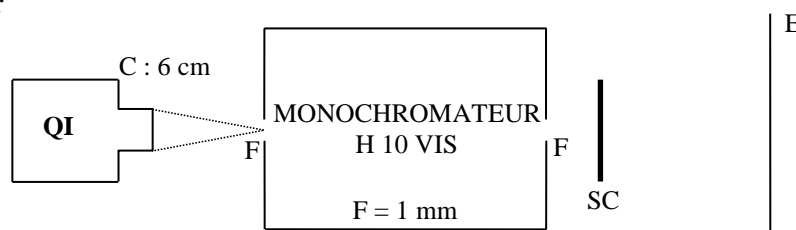


La transition est directe lorsque le maximum de la bande de valence et le minimum de la bande de conduction sont au même endroit dans l'espace des  $\vec{k}$ . Dans ce cas, le seuil d'absorption optique donne accès directement au gap du semi-conducteur par la relation  $E_G = h\nu$ . Les semi-conducteurs présentant ce type de transition sont les alliages de type III/V avec les éléments des colonnes III et V du tableau périodique. La transition est indirecte lorsque le maximum de la bande de valence et le minimum de la bande de conduction sont en des points différents dans l'espace des  $\vec{k}$ . Le processus faisant intervenir des électrons et des trous séparés par un vecteur d'onde  $\Delta \vec{k}$  non négligeable, la loi de conservation de l'impulsion impose alors la participation des vibrations du réseau sous la forme d'une absorption ou d'une émission d'un phonon de quantité de mouvement adéquate (le vecteur d'onde des photons étant négligeable ici, les phonons doivent vérifier la relation  $\vec{k}_p = -\Delta \vec{k}$ ). Le phonon possédant aussi une énergie  $E_p$ , le seuil d'absorption optique met en œuvre cette fois-ci un photon d'énergie  $h\nu = E_G \pm E_p$ . Les semi-conducteurs présentant ce type de transition sont les éléments de la colonne IV du tableau périodique comme le silicium et le germanium. L'évolution du facteur de transmission de ces deux types de matériaux a par conséquent l'allure suivante :



→ La détermination du gap d'un semi-conducteur à partir de l'étude de sa transmission requière un matériau à Gap direct pour que l'analyse soit simple. On dispose ici de deux échantillons de sélénure de zinc dopé au manganèse d'aspect "orange" déposés sous forme de mince pellicule sur plaque de verre. Déduire de cette couleur une estimation du gap de ces semi-conducteurs par rapport aux limites du visible.

### Estimation du gap :



Ajustez le tirage de la lampe de façon à avoir la convergence du faisceau incident la plus forte possible. Ajustez la position la lampe QI afin d'avoir le point de convergence sur la fente d'entrée du monochromateur. L'échantillon de semi-conducteur est placé dans un support contre la fente de sortie.

Placez un écran blanc une vingtaine de cm plus loin. Éliminez les lumières parasites avec des écrans ou des tissus noirs (si vous recouvrez la lampe, ne le faites que le temps de l'observation pour éviter qu'elle surchauffe). Faites défiler à la main les longueurs d'onde avec et sans le semi-conducteur. Observez que le rouge est transmis  $\approx$  sans absorption, le jaune et le vert sont transmis avec une certaine atténuation, puis l'échantillon devient opaque aux longueurs d'onde plus courtes. Dédurre du seuil de l'absorption fondamentale ainsi mis en évidence une estimation de la valeur du gap de l'échantillon. On obtient ainsi qu'une estimation car on ne passe pas brusquement d'une absorption nulle à une absorption totale et on ne tient en effet pas compte de la réponse spectrale de l'œil et du spectromètre. Une manipulation avec photo détecteur est aussi possible. Se reporter au montage « Emission et Absorption » pour plus de précision sur cette manipulation.

#### IV.4.2 Influence de l'éclairement sur les propriétés électriques

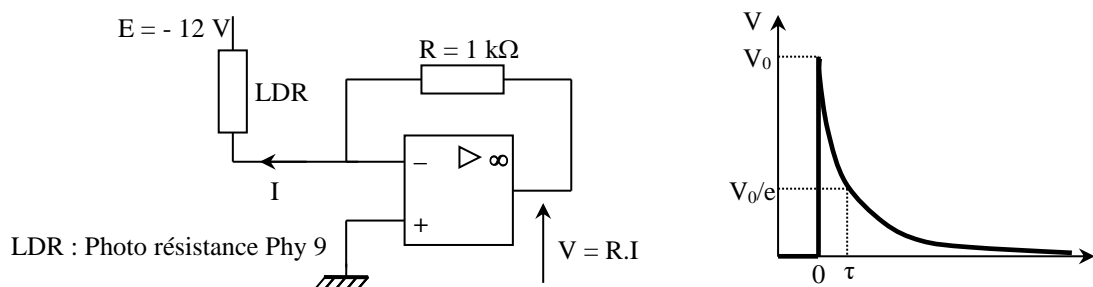
Comme on vient de le voir précédemment, l'absorption des photons d'énergie supérieure au gap génère des paires électron-trou lorsqu'on éclaire un échantillon de semi-conducteur. L'apparition de ces porteurs excédentaires provoque l'augmentation de la conductivité du matériau (photoconductivité). Lorsque 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 photo créés. Dans le domaine visible, on utilise les photorésistances (ou cellules photoconductrices) au CdS. Le domaine de variation des résistances des cellules photoconductrices est important : de quelques M $\Omega$  pour la résistance d'obscurité à quelques k $\Omega$  pour les niveaux d'éclairement usuels.

##### Mise en évidence de la photoconductivité :

Elargir un faisceau laser (Melles-Griot + objectif de microscope  $\times 10$ ) pour éclairer entièrement la photo résistance. Interposez des filtres de densité variable. Mesurez au noir la résistance pour différentes valeurs de l'atténuation ( $\Phi t = \Phi i \cdot 10^{-ND}$  ; utilisez un minimum de filtre pour une atténuation donnée afin de minimiser l'incertitude sur l'atténuation totale). On remarquera que les mesures fluctuent car le capteur est sensible  $\rightarrow$  il détecte la moindre lumière parasite. De plus, la puissance émise par le laser n'est pas parfaitement stable. On notera la non linéarité de la résistance pour les faibles éclairissements.

##### Temps de réponse :

On utilise un montage imposant une ddp constante aux bornes de la cellule et permettant de mesurer directement le courant la traversant :



Éclairez la photo résistance à l'aide d'un stroboscope électronique à une fréquence de l'ordre de 10 Hz. Le placer à une distance suffisamment grande de façon à ne pas saturer la LDR ni l'ampli op. La fréquence étant basse, observez le signal de sortie  $V$  avec un oscilloscope à mémoire. On observe alors que la création de porteurs s'effectue très rapidement. Par contre, la recombinaison électron-trou n'est pas immédiate (décroissance exponentielle). La constante de temps  $\tau$  du phénomène est appelée temps de recombinaison. 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 (cf. [9], p. 70). Si la courbe n'est pas une belle exponentielle, c'est que les flashes stroboscopiques sont trop puissants : la photorésistance est éblouie, il y a saturation et la recombinaison se fait plus mal.

Bibliographie :

- [1] : Bernard Gréhan : Physique des SC
- [2] : Quaranta II : Thermodynamique (nouvelle édition)
- [3] : Quaranta III, p. 427-436
- [4] : Vapaille et Castagné : Dispositifs et circuits intégrés SC
- [5] : Kittel : Physique de l'état solide (7<sup>ème</sup> édition)
- [6] : Mathieu Henry : Physique des SC
- [7] : Tessier-Brunet : Physique des SC
- [8] : Georges Hasch : Capteurs en instrumentation
- [9] : Sextant : Optique expérimentale
- [10] : Colinge : Physique des dispositifs SC
- [11] : Ashcroft : Physique des solides