

# MP18 – MATÉRIAUX SEMI-CONDUCTEURS

12 mai 2019

Lagoin Marc & Ramborghi Thomas

## Commentaires du jury

- La variété des matériaux semi-conducteurs fait qu'il est parfois difficile de savoir quel est le matériau utilisé dans un composant commercial, ou quel est le dopage dans certaines plaquettes. Les candidats mesurent alors des propriétés sans pouvoir les comparer à quoi que ce soit.
- Il est essentiel de connaître quelques ordres de grandeur, en particulier celui de l'énergie de gap et de la densité de porteurs.
- Il est essentiel de savoir différencier les régimes de conduction intrinsèques et extrinsèques.

## Bibliographie

- ♣ *Quaranta III électronique*, p427 à p436 Nous retrouvons dans ces pages les connaissances théoriques à connaître pour le passage ainsi que toutes les manip. Il faut donc les lire !
- ♣ *Physique des solides*, **Neil W. Ashcroft et N. David Mermin** Bible du domaine. Lire le chapitre 28 si l'on souhaite approfondir la théorie.
- ♣ *Physique expérimentale*, **Jolidon** Pour un petit complément sur la photorésistance. Puisque l'on finit le montage par son utilisation, le jury peut être tenté de nous demander quelle est sa caractéristique et comment la tracer (voir peut-être ne manip surprise qui s'est).
- ♣ *Physique des semi-conducteurs*, **Christian et Hélène Ngô** Ce livre est plus abordable que le Ashcroft pour aborder la théorie.

## Expériences

- ♣ Résistance d'un semi-conducteur intrinsèque en fonction de la température
- ♣ Mesure de la conductivité et de la mobilité dans un semi-conducteur intrinsèque
- ♣ Mesure du temps de recombinaison des porteurs

## Table des matières

<b>1</b>	<b>Semi-conducteur intrinsèque</b>	<b>2</b>
<b>2</b>	<b>Semi-conducteur par dopage</b>	<b>4</b>
2.1	Détermination de la conductivité (en l'absence de champ) . . . . .	4
2.2	Détermination de la résistance de Hall . . . . .	5
<b>3</b>	<b>Application : la photorésistance</b>	<b>6</b>

Il est portant de lire les pages du Quaranta associée au semi-conducteur qui peuvent être vu comme une leçon à elles seules.

## Introduction

Nous avons vu que nous pouvions expliquer la conduction dans les matériaux grâce à une théorie appelée théorie des bandes. Dans ce cadre d'étude, un semi-conducteur est un matériau dont la structure électronique à température nulle est constituée d'une bande de conduction vide et d'une bande de valence totalement occupée, ces deux bandes étant séparées par un gap en énergie  $\Delta E_G$ . On le distingue des conducteurs et des isolants par le remplissage de ces bandes et de la valeur du gap. Pour un semi-conducteur, l'énergie du gap est inférieure à 2eV pour les plus important et elle est régulièrement l'ordre de quelques dixièmes d'eV. La bande de valence peut donc se peupler du fait de l'agitation thermique, contrairement à un isolant où le remplissage des niveaux de la bande conduction, donnée par la distribution de fermi, est quasi-nul<sup>1</sup>.

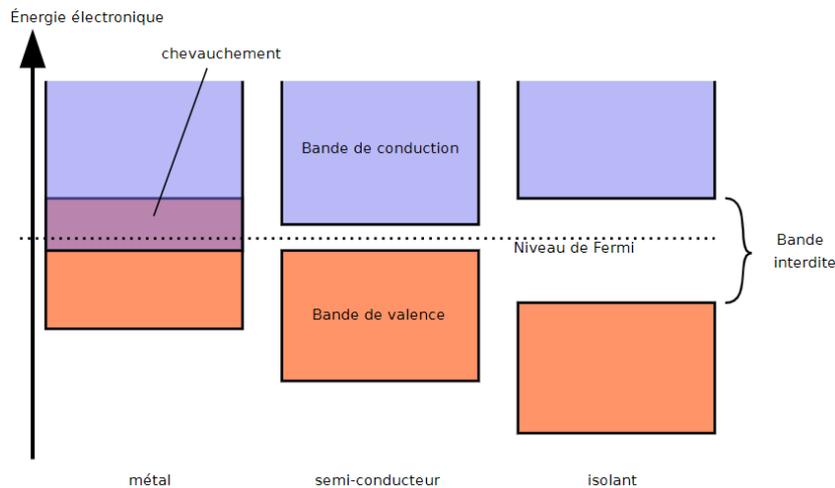


FIGURE 1 – Distinction entre semi-conducteurs, métaux et isolant par la théorie des bandes. Cette image est prise de Wikipédia.

Lorsqu'un électron passe dans la bande de conduction, il laisse derrière lui un trou dans la bande de valence. Les porteurs de charge responsables du courant dans un semi-conducteur sont donc à la fois les électrons et les trous.

Il existe deux types de semi-conducteurs :

- Les semi-conducteurs intrinsèques : ils sont constitués de corps simples à quatre électrons périphériques : 4<sup>ème</sup> colonne (Si, Ge) ou 6<sup>ème</sup> colonne (Sélénium, Tellure).
- Les semi-conducteurs extrinsèques, ou dopés : on introduit une très faible proportion d'atomes donneurs ou accepteurs d'électrons afin de faire varier le nombre de porteurs de charge.

On va donc étudier ces deux types de semi-conducteurs, comparer leurs propriétés aux métaux et voir dans quel cadre on les utilise.

## 1 Semi-conducteur intrinsèque

De manière générale, un semi-conducteur est dit intrinsèque s'il est à l'état pur, non dopé. Dans ce cas, un électron de la bande de conduction est un trou dans la bande de valence. Le nombre d'électrons  $n$  et le nombre de trous  $p$  vaut, à l'équilibre statistique :

$$n = p \propto T^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{E_G}{k_B T}} \quad (1)$$

où  $E_G$  désigne l'énergie de gap,  $k_B$  la constante de Boltzmann et  $T$  la température en K. La résistance est directement liée à cette concentration et vaut :

1.  $N \propto e^{-\frac{E}{k_B T}}$

$$R(T) = R_0 e^{\frac{E_G}{2k_B} \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right)} \quad (2)$$

où  $R_0$  désigne la résistance caractéristique du semi-conducteur à  $T_0$ .

Nous commençons par une petite expérience qualitative. Notre système est une thermistance à coefficient de température négative<sup>2</sup> (CTN). Elle est constituée de matériaux semi conducteurs agglomérés dont la résistance diminue lorsque la température augmente. Ce comportement opposé à celui des métaux se comprend assez bien étant donné que plus  $T$  est grand, plus l'énergie thermique des électrons est grande et ils ont alors une plus grande probabilité de passer dans la bande de conduction : le matériau devient alors conducteur.

### Évolution qualitative de la résistance d'une CTN avec la température



⊖ 30 s

On prends entre ses doigts une CTN et on montre en même temps que la résistance diminue.

Pour vérifier quantitativement la loi 2, on va chauffer la thermistance CTN et obtenir l'évolution de la résistance en fonction de la température. On utilise le dispositif P102.5 constitué d'un bloc de cuivre chauffé par une résistance chauffante. Un schéma du montage est donné en figure 2.

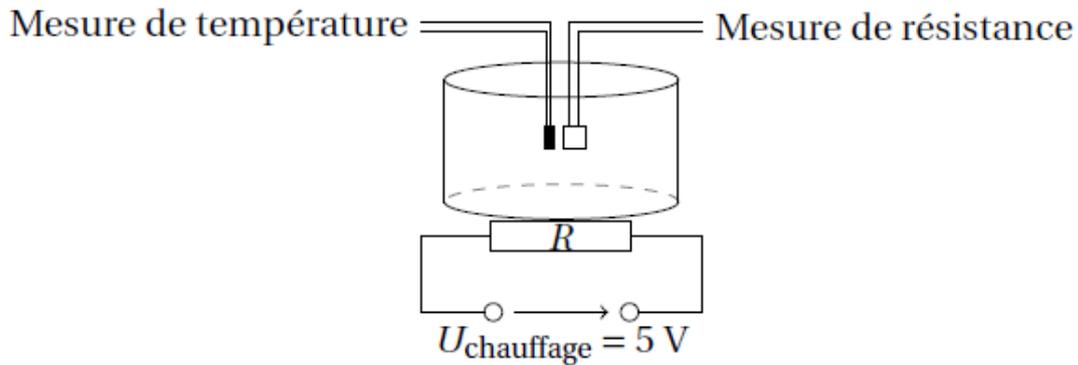


FIGURE 2 – Schéma permettant la mesure de de la résistance d'une CTN en fonction de la température. Cette figure a été prise dans le poly de Jérémy Ferrand.

### Résistance d'un semi-conducteur intrinsèque (CTN) en fonction de la température



⊖ 5 minutes

Au sein du bloc de cuivre est encastré un thermocouple et la thermistance CTN. Incorporer la thermistance CTN P102.5 et un thermocouple P102.16 dans le bloc de cuivre P102.5/3. Brancher le thermocouple sur l'appareil P102.27 (attention à la polarité). À température ambiante, mesurer la résistance de la CTN au multimètre (Fluke 187 P69.25 par exemple) et la température au thermocouple.

Alimenter la résistance chauffante en 5V continu (par exemple avec l'alimentation P53.20). Le bloc chauffe : relever régulièrement la température  $T$  et la résistance  $R$ .

Tracer  $R$  en fonction de la température  $T$  puis  $\ln R$  en fonction de  $1/T$ . On attend dans ce cas une évolution affine, avec une pente égale à  $\frac{E_G}{2k_B}$ . On attends une valeur  $E_G \approx 0,76\text{eV}$ .

2. Un matériau à coefficient de résistance négatif est un matériau dont la résistance décroît lorsque la température augmente

On peut comparer le résultat aux valeurs suivantes :

Matériau	$E_G$ (eV)
Germanium	0.76
Silicium	1.12
Silicium	1.12
Arsénium de Gallium	1.43
Diamant	7

Remarque : à température ambiante, on a  $k_B T \approx 0,025\text{eV}$ . Quand on compare à l'énergie de gap, on voit qu'un semi-conducteur est peu conducteur à température ambiante!

Applications des semi-conducteurs intrinsèques :

- Photodétecteurs, qui conduisent grâce à un apport énergétique dû à un rayonnement lumineux (et non plus thermique);
- Les thermomètres grâce à la variation de la résistance en fonction de la température.

## 2 Semi-conducteur par dopage

On distingue 2 types de dopage :

- Semi-conducteur dopé N : on augmente la densité d'électrons en introduisant en petite quantité (densité  $n_i$ ) des atomes à 5 électrons (phosphore, arsenic, antimoine). Ces atomes sont appelés atomes donneurs. Les électrons ajoutés ont une énergie  $\epsilon_i$  très proche de la bande de conduction :  $\Delta\epsilon = \epsilon_c - \epsilon_i \approx 10^{-2}\text{eV}$ . Il faut donc très peu d'énergie pour les faire passer dans la bande de conduction : à température ambiante, le matériau peut être conducteur.
- Semi-conducteur dopé P : on augmente la densité de trous en introduisant en petite quantité des atomes à 3 électrons (aluminium, gallium, indium), appelés atomes accepteurs. Ces atomes captent un électron pour assurer la liaison covalente avec les atomes voisins. L'atome qui a donné son électron, sous l'action d'un champ électrique, peut en prendre un à l'un de ses proches voisins pour redevenir neutre. La charge positive se déplace donc de proche en proche sur le réseau. Le réseau conduit donc et les porteurs sont donc positifs : ce sont les trous. En terme d'énergie, on a de nouveau  $\Delta\epsilon = \epsilon_c - \epsilon_i \approx 10^{-2}\text{eV}$ . Les électrons peuvent facilement passer sur la couche supérieure, augmentant de ce fait le nombre de trous sur la bande de valence.

Nous allons étudier le cas d'un semi-conducteur extrinsèque de type n, du germanium<sup>3</sup> dopé par des porteurs de charge négatifs (des atomes de la  $V^{\text{ème}}$  colonne). Plus précisément, nous allons déterminer sa densité de porteur de charge ainsi que sa mobilité grâce à l'effet Hall.

### 2.1 Détermination de la conductivité (en l'absence de champ)

Notre échantillon est une sonde de Hall constituée par un parallélépipède de Germanium dopé de côté a et d'une hauteur b. L'effet Hall ne sera pas détaillé ici car il l'est déjà dans la leçon LP47 – Mécanismes de la conduction électrique dans les solides. Le résultat important était que la tension de Hall  $R_H$  est une constante, reliée à la densité de porteur  $n$  (de charge  $-e$ ) par :

$$R_H = -\frac{1}{ne} \quad (3)$$

D'autre part, la mobilité<sup>4</sup>  $\mu$  est relié à la conductivité  $\sigma$  selon la relation :

$$\sigma = ne\mu \quad (4)$$

Nous allons donc pouvons déterminer  $n$  et  $\mu$  par la mesure de  $R_H$  et de  $\sigma$ .

3. Le cristal a la structure du diamant et la première zone de Brillouin est l'octaèdre tronqué adapté au réseau de Bravais cubique à faces centrées

4. Pourquoi parlons-nous de mobilité lors de l'étude des semi-conducteurs? La conductivité n'est ici une grandeurs pertinente puisque plusieurs contributions dépendent de la température. En effet la conductivité n'est plus une mesure du taux de collision électron-photon puisque la densité de porteur dépend elle aussi de la température. La mobilité permet de décrire uniquement ce phénomène.

## Mesure de la conductivité d'une plaque de Germanium



Matériel :

- Plaquette pour effet Hall
- Deux multimètres
- Alimentation continue

ATTENTION : Ne pas utiliser la plaquette noire toute faite, on ne sait pas bien comment il gère le courant...

On alimente la plaquette, on mesure le courant avec un ampèremètre et la tension aux bornes du semi-conducteur avec un voltmètre. On relève U et I et on remonte à R. On peut mesurer R pour plusieurs valeurs de (U,I) pour avoir une meilleure précision.

On remonte alors à la conductivité via  $\sigma = \frac{L}{RS}$  et à la résistivité  $\eta = \frac{1}{\sigma}$ .

On devrait obtenir  $R = 42,10 \pm 0.09\Omega$ , soit  $\eta = (2,11 \pm 0,01)\Omega.cm$  (on considère l'incertitude sur les dimensions du semi-conducteur sont négligeables devant celles sur R), à comparer avec la valeur théorique (donnée dans les docs de la plaquette) :  $\eta \in [2,2.5]\Omega.cm$ .

Pour comparer à des valeurs théoriques, nous regardons dans le livre Dispositifs et circuits intégrés semiconducteurs, Vapaille, Castagné :

Matériau	Résistivité ( $\Omega.cm$ )
Métaux	$10^{-6}$
SC dopés	$10^{-3}$ à $10^3$
Isolants	$10^8$

On voit le grand intérêt des semi-conducteurs : on peut énormément adapter leur résistivité en fonction du dopage.

## 2.2 Détermination de la résistance de Hall

Pour mesurer la densité de porteurs de charge dans le SC, on va utiliser l'effet Hall. En plaçant un semi conducteur alimenté par un courant I dans un champ magnétique B, on observe une accumulation de charges sur les bords. En régime permanent, ces porteurs sont soumis à deux forces :

$$\text{une force magnétique : } F_M = \frac{IB}{nab} \quad (5)$$

$$\text{une force d'origine électrique, dû au champ de Hall : } F_E = -\frac{eV_H}{a} \quad (6)$$

Lorsque le régime permanent est établi, les 2 forces se compensent. D'où :

$$F_B = F_E \quad \rightarrow \quad V_H = -\frac{IB}{ne b} = R_H \frac{IB}{b} \quad \text{avec : } R_H = -\frac{1}{ne} \quad (7)$$



### Détermination de la résistance de Hall :



Matériel :

- Plaquette SC
- Electroaimant
- Teslamètre
- Deux alimentations

- Ampèremètre

On alimente un électroaimant muni des pièces plates. On alimente la plaquette par un courant  $I_0$  fixe à 10mA, mesuré par un ampèremètre, et on la place dans l'entrefer (bien faire attention au sens!!) Comme le champ est bien uniforme dans l'entrefer, on ne va pas étalonner l'électroaimant à l'avance mais mesurer directement lorsqu'il y a la plaquette.

On mesure B avec le Teslamètre (des deux côtés),  $I_0$  passant dans le SC et  $V_H$  la tension de Hall. On trace  $V_H = f(B)$ . La pente nous donne  $R_H$ , et par extension  $n$  la densité des porteurs et  $\mu$  la mobilité.

Pour les incertitudes, pour  $I_0$ , on prend les incertitudes de l'ampèremètre. Pour le champ B, l'incertitude de la sonde est extrêmement faible, ce qui influe est donc la légère variation lorsqu'on bouge la sonde à l'intérieur de l'entrefer. Pour la hauteur b de la plaquette, il n'y a pas d'incertitudes sur les données constructeur, j'ai donc supposé une incertitude au centième de millimètre (ça ne paraît pas trop aberrant pour une fabrication industrielle).

On s'attend à trouver  $R_H = (6,45 \pm 0,05)10^{-3}\text{V.m}^3.\text{J}^{-1}$ , soit  $n = (9,69 \pm 0,08).10^{20}\text{m}^{-3}$  et  $\mu = (3,06 \pm 0,03).10^{-1}\text{m}^2.\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ .

Ces valeurs peuvent être comparées à celle présente dans le Handbook à titre informatif (car il ne précise pas le dopage) :  $n = 10^{21}\text{m}^{-3}$ ,  $\mu = 3,8\text{m}^2.\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$  pour le germanium.

L'avantage des semiconducteurs est donc la possibilité de changer la densité de porteurs de charge.

### 3 Application : la photorésistance

Une photorésistance est un SC dont l'excitation permettant la conduction est lumineuse et non thermique. On envoie donc de la lumière pour créer un courant. Lorsque la lumière s'éteint, le courant ne cesse pas automatiquement : il y a un temps de recombinaison pendant lequel les électrons de la bande de conduction se recombinent avec les trous de la bande de valence. On va pouvoir mesurer le temps de recombinaison des porteurs avec un stroboscope.



#### Mesure du temps de recombinaison des porteurs



⊖ 5 minutes

Matériel :

- Photorésistance
- Stroboscope
- Alimentation continue
- Résistance
- Oscilloscope
- GBF

On effectue le montage de la figure 3. On mesure la tension aux bornes de la résistance pour avoir l'image du courant en sortie de la photorésistance. On l'éclaire avec un stroboscope avec des flashes de fréquence 100Hz (commandé avec un GBF en pulses de faible largeur). Sur oscillo, on voit une décroissance exponentielle du courant et l'on estime le temps de recombinaison.

On obtient un temps de l'ordre de 1ms. Pour du Silicium, on a un temps de recombinaison de l'ordre de  $10^{-3}\text{s}$  d'après le livre Dispositifs et circuits intégrés semiconducteurs. On a donc un bon ordre de grandeur!

Utilité des photorésistances : elles sont utilisées lorsqu'on doit détecter des variations de flux (elles ne sont pas assez précises pour mesurer la valeur d'un flux). On les utilise notamment pour déclencher l'allumage des éclairages publics.

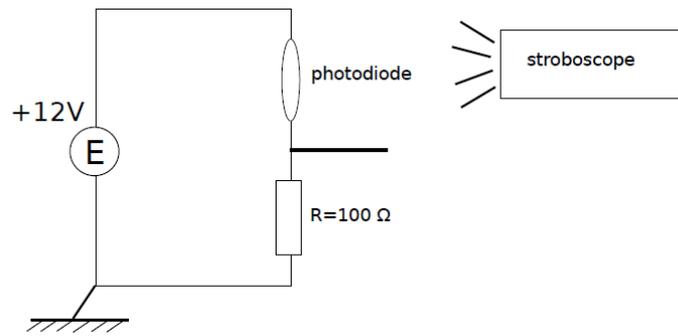


FIGURE 3 – Schéma permettant le temps de recombinaison des porteurs dans la photorésistance. Cette figure a été prise dans le poly de Solène Le Corre.

## Conclusion

On a vu que les semi-conducteur avait des propriétés qui les différencient des conducteurs. En effet leur conductivité croît rapidement avec la température car ils ont plus de chance d'avoir l'énergie nécessaire pour franchir le gap alors que nous observons la variation opposée pour les métaux car raison de la diffusion de la quantité de mouvement des électrons par des phonons<sup>5</sup>

Notons que les propriétés d'un semiconducteur peuvent dépendent fortement de la concentration d'impureté. Nous pouvons montrer à la flexcam, à titre illustratif, la résistivité du germanium dopé avec de l'antimoine en fonction de  $\frac{1}{T}$  pour différentes concentration (voir page 673 du Ashcroft et Mermin). Nous observons que pour un changement de concentration d'un facteur 1000, nous pouvons avoir un changement de résistivité d'un facteur  $10^{12}$  ! Ceci explique la difficulté à comparer nos résultat aux grandeurs tabulées.

On a vu que l'on distinguait les semi-conducteurs intrinsèques des semi-conducteurs extrinsèques. Les premiers ont des propriétés électroniques électroniques dominées par les électrons excités à partir de la bande de valence vers la bande de conduction. Les seconds ont des propriétés dominées par les électrons fournis à la bande de conduction par les impuretés. Notons qu'un semiconducteur est extrinsèque du moment où ses impuretés ne sont pas négligeables.

L'étude de leurs propriétés permis de voir l'étendu de leurs applications : détecteur et mesure de température pour les intrinsèques et base de l'électronique pour les dopé avec les diode et les transistors ou encore la photodiode.

## Annexe

### Structure de la maille d'un cristal de type diamant

Un cristal de type diamant ou blende est une forme dérivée du cristal cubique à faces centrées (cfc).

Il peut se décrire de différentes façons, notamment :

- Soit comme deux mailles d'un cristal de type cfc enchevêtrés, décalés d'un vecteur  $(\frac{1}{4}; \frac{1}{4}; \frac{1}{4})$ , ou en d'autres termes, un cristal dont le système cristallin est cfc, mais dont le motif n'est pas un atome seul, mais deux atomes séparés par un vecteur  $(\frac{1}{4}; \frac{1}{4}; \frac{1}{4})$ .
- Soit comme la maille d'un cristal cfc dont quatre des huit sites tétraédriques sont occupés, deux dans la moitié basse du cube, suivant une petite diagonale, et deux dans la moitié haute, suivant l'autre petite diagonale. Un site tétraédrique d'une maille cfc est le centre du tétraèdre formé par un atome au coin du cube, et les trois atomes au centre de chacune des faces se rejoignant dans ce même coin.

Pour résumer, un cristal de type diamant ou blende comporte un atome :

- aux 8 sommets d'un cube ;
- au centre de chacune des faces de ce cube ;
- dans quatre des huit sites tétraédriques du cube, c'est-à-dire au centre du tétraèdre formé par un coin du cube et les trois atomes au centre des trois faces adjacentes à ce coin.

5. Ce phénomène intervient aussi chez les semi-conducteur mais de manière négligeable devant l'augmentation de la densité de porteur.

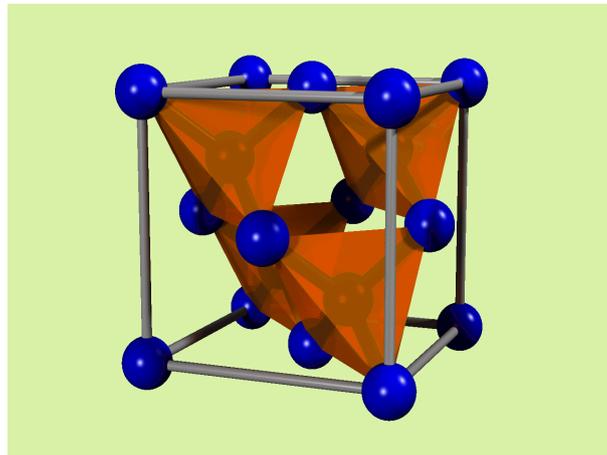


FIGURE 4 – Représentation de la maille du cristal de type diamant, mettant en évidence les sites tétraédriques (tétraèdres orange). Cette figure a été prise sur wikipédia.