

Semi-conducteurs

(protocole)

1. Objectif	2
2. Introduction générale	2
2.1. Classification des solides cristallins	2
2.2. Notion des bandes d'énergie dans les solides	2
2.3. Que sont les semi-conducteurs	3
3. Mesure du gap par la méthode optique	4
3.1. Introduction	4
3.2. Appareillage	5
3.3. Manipulations	7
4. Mesure du gap par la méthode thermique	8
4.1. Introduction	8
4.2. Appareillage	9
4.3. Manipulations	11
5. Références	12

Sept 2011, A. Kuzmenko
Fev 2013, A.-M- Novello
Oct 2013, A. Kuzmenko

1. Objectif

Étudier les propriétés fondamentales des semi-conducteurs intrinsèques par la mesure de quelques-unes de leurs propriétés électriques et optiques.

2. Introduction générale

2.1. Classification des solides cristallins

Une manière de classer les solides cristallins consiste à considérer leur conduction électrique. En pratique, on distingue 2 catégories : les métaux et les isolants. La circulation du courant électrique dans les métaux est assurée par des électrons libres, tandis que les isolants ne permettent pas le passage d'un courant électrique, car leur réseau est dépourvu d'électrons libres.

2.2. Notion des bandes d'énergie dans les solides

Il existe plusieurs façons d'approcher le problème. Une d'entre elles est de considérer le solide comme un réseau d'atomes. Lorsque les atomes sont très espacés, on peut considérer les niveaux d'énergie des électrons comme des niveaux atomiques, tels que les décrit la mécanique quantique, caractérisés par les nombres quantiques n, l, m, s . Arranger les atomes dans un réseau ne fait aucune différence tant que les atomes restent loin les uns des autres. «Loin» est généralement défini comme la distance, au cours de laquelle les chevauchements de fonctions des ondes électroniques des atomes voisins est négligeable, regarde aussi [2,5].

Maintenant, observons ce qui se passe quand on réduit la distance interatomique de notre réseau. Par application du principe de Pauli [5], les niveaux atomiques doivent se subdiviser selon le schéma de la figure 1, si l'on rapproche n ions entre eux, chaque niveau d'énergie atomique donne naissance à n niveaux distincts, regroupés de manière à former une bande d'énergie. Dans ce labo, nous allons expérimenter des échantillons solides contenant entre 10^{19} et 10^{23} atomes. En ces nombres, la séparation entre les niveaux diminue au point de former pratiquement un quasi continuum.

Illustré à la figure 1, la bande importante de cette structure est celle à l'équilibre interatomique à distance de R_0 . Cette distance est en générale dépendante de la température et un changement de température peut dans certains matériaux provoquer d'importants effets. L'effet thermique sur les matériaux utilisés dans notre expérience est mineur mais pas négligeable, une explication claire des effets est attendue dans le rapport.

Chaque bande accueille un certain nombre d'électrons, ou états d'électrons selon les nombres quantiques associés à la bande. On dit que le système est à l'état fondamental lorsque les électrons occupent l'état d'énergie le plus bas, consistant avec le principe d'exclusion de Pauli. La plus haute énergie occupée dans l'état fondamental est appelée l'énergie de Fermi, E_F . C'est une quantité très importante dans l'électronique du solide car la principale

conductivité électrique est directement proportionnelle au « nombre d'états des électrons » dans l'énergie de Fermi [2].

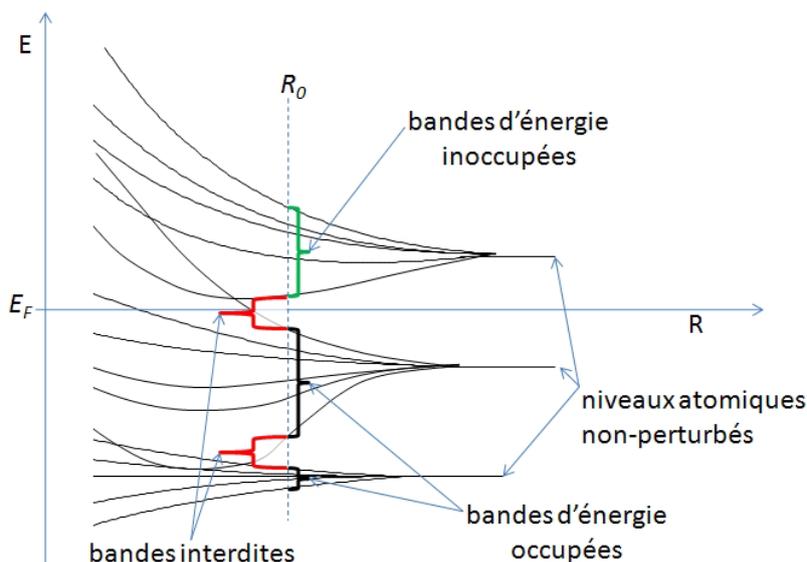


Fig. 1 Illustration d'un fractionnement de niveaux d'énergie atomiques et la formation de la structure à bandes de matière solide.

Une bande est dite vide ou pleine lorsque tous ses états sont respectivement inoccupés ou occupés par des électrons. Si, pour un solide, E_F se situe entre une bande pleine et une bande vide, on a affaire à un isolant (comme en Figure 1). Toutes les bandes étant vides ou pleines, zéro état d'électron dans l'énergie de Fermi veut dire pas d'électron libre et pas de conduction électrique dans l'état fondamental. Toutefois, il y a toujours quelques bandes interdites dans la structure d'un solide, mais seulement celle entre la dernière bande remplie (appelée bande de valence) et la bande vide (appelée bande de conduction) est importante pour déterminer les propriétés électroniques d'isolant. Il est courant lorsqu'on utilise l'expression « bande interdite » ou « gap » qu'on veuille parler de cette importante bande. La taille de cette bande est généralement dénotée E_g .

Dans le cas où le niveau d'énergie de Fermi est situé dans une bande d'énergie (bande permise), il y aura beaucoup d'états d'électrons d'énergie de Fermi (ces électrons seront appelés, électrons libres) et le matériau fera preuve d'une conductivité électrique appréciable. De tels matériaux sont appelés conducteurs ou métaux. Dans les métaux, les deux expressions « bande de valence » et « bande de conduction » veulent dire la même chose, soit, la bande partiellement remplie.

2.3. Que sont les semi-conducteurs

Nous avons déjà mentionnés que dans l'état fondamental d'un isolant, il y a zéro conductivité. En pratique, c'est exact à la température du zéro absolu, $T = 0K$. A une température qui n'est pas zéro, une partie des électrons sur le dessus de la bande de valence pourraient être thermiquement excités dans la bande de conduction. Cela arrive dans toutes les isolations (!) mais seulement lorsque l'énergie thermique $k_B T$ (k_B est la constante de Boltzmann) est dans un

ordre de grandeur similaire que le gap de l'isolateur E_g , l'excitation thermique peut influencer significativement la conductivité électrique du matériau. Les semi-conducteurs sont définis (pas rigoureusement) comme isolateur avec E_g dans l'ordre de grandeur de $k_B T_A$, ou T_A donné comme «température ambiante». Notez que la mention température ambiante dans la définition veut dire que la différenciation des semi-conducteurs la catégorie isolateurs n'est pas fondamentale, elle est artificielle. Cela a été modifié pour le besoin des applications: il n'y a rien de spécial à propos de la température ambiante sinon que c'est une échelle d'énergie basée sur le climat dans le monde.

De nombreuses propriétés des solides dépendent de la structure à bandes, telles que la dureté mécanique, le type de liaison interatomique, les températures des transitions de phase. Nous nous intéressons particulièrement aux propriétés optiques et électriques de quelques semi-conducteurs.

3. Mesure du gap par la méthode optique

3.1. Introduction

Nous avons pu observer l'excitation thermique (absorption de phonons par des électrons) amène à la conductivité électrique dans les semi-conducteurs. L'excitation par des photons a le même effet: des photons avec l'énergie $E = h\nu$ plus large que la bande interdite

$$h\nu \geq E_g \quad (1)$$

à une haute probabilité d'être absorbée par les électrons de la bande de valence, qui va les bouger sur la bande de conduction.

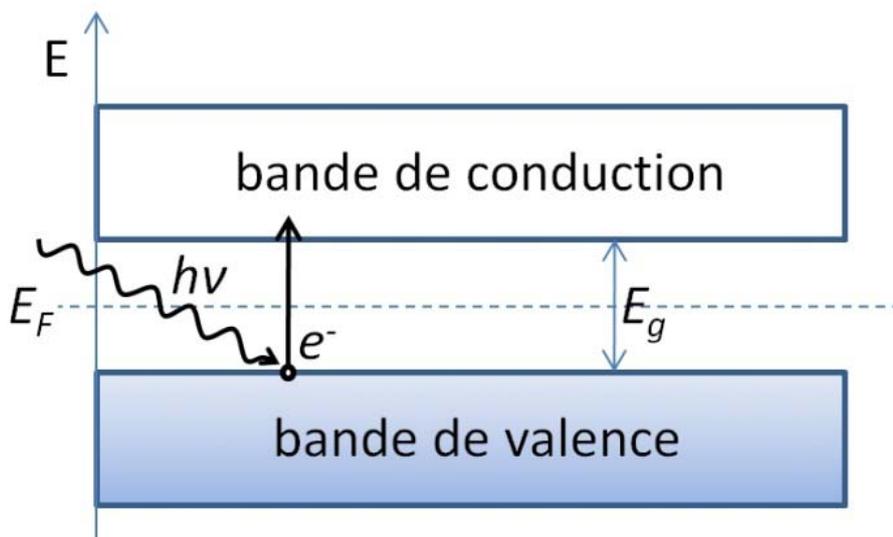


Fig. 2 Illustration de l'excitation optique d'électrons dans les semi-conducteurs.

Des photons d'énergie plus petit que E_g ne peuvent être absorbés car il n'y a pas d'états dans la bande de valence ni dans le gap, voir Figure 2. Cela veut dire que si l'on mesure la dépendance d'absorption lumineuse d'un semi-conducteur de l'énergie en photon (énergie du photon, longueur d'onde, nombre d'onde et fréquence sont des quantités équivalentes) on devrait pouvoir observer une transition à $E=E_g$ d'un état d'absorption basse à une absorption haute.

Le travail à accomplir dans la première partie de cette expérience est de déterminer la valeur E_g de la transmission lumineuse. L'incidence d'un faisceau lumineux sur une plaque se divise en trois parties, réflexion, absorption et transmission soit:

$$I_{\text{incidente}} = I_{\text{reflectee}} + I_{\text{absorbee}} + I_{\text{transmissible}} \quad (2)$$

Les trois quantités sur la droite d'Eq.1 affichent un soudain changement lorsqu'un photon traverse E_g . Nous allons mesurer la transmission T d'échantillons semi-conducteurs, qui est défini par:

$$T = \frac{I_{\text{transmissible}}}{I_{\text{incidente}}} \quad (3)$$

Dans notre expérience, on va utiliser une lumière monochromatique (tous les photons ont la même longueur d'onde) sur un échantillon de semi-conducteur fin. Nous allons mesurer les valeurs des échantillons intrinsèques de Germanium et Silicium. Ces échantillons vont permettre de laisser passer une partie d'intensité incidente i.e. transmission. L'intensité I_x de la lumière transmise va être mesurée par un détecteur photovoltaïque, lisez Ref. [6] pour les détails du détecteur. On ne va pas avoir besoin de connaître les valeurs absolues du faisceau lumineux pour déterminer E_g , on a seulement besoin d'un contraste suffisant entre la transmission des photons d'énergie en dessous et au-dessus de E_g . Cela pourra être assuré par une fine épaisseur de l'échantillon de semi-conducteur.

3.2. Appareillage

La lumière monochromatique est obtenue en faisant passer de la lumière blanche à travers un monochromateur à réseau à échelons du type Oriel 7240 (réseau = "grating" en anglais). De façon générale, le réseau est nettement supérieur au prisme sur le plan de la dispersion et du pouvoir résolvant; mais il répartit l'énergie incidente sur plusieurs ordres de diffraction. Cet inconvénient peut être en grande partie éliminé grâce au réseau à échelons. Ce dernier a la particularité de concentrer la majeure partie de l'énergie incidente dans un seul ordre. Il faut le choisir de façon à ce qu'il travaille dans un mode appelé "blaze". Dans ce mode, les minima de la fonction de diffraction d'un échelon et les maxima de la fonction d'interférence coïncident de manière à laisser un seul maximum à l'ordre 0, de sorte que le monochromateur est aussi lumineux qu'un prisme.

Le rayon monochromatique traverse l'échantillon semi-conducteur, pour aboutir à un détecteur, anciennement une thermopile de Moll remplacée par un photo-détecteur conducteur (photodiode) et un filtre. Le monochromateur est automatisé; un obturateur est périodiquement fermé et à cet instant un moteur pas à pas incrémente d'un certain nombre de pas en avant pour faire pivoter le réseau à échelons. Le moteur pas à pas est programmable en nombre de pas, 1 ou $\frac{1}{2}$. Le volet peut être réglé en temps d'ouverture ou fermeture, ce choix est limité par le programme. La Figure 3 présente le schéma de l'appareillage.

Lisez le supplément sur le monochromateur dans le classeur pour les détails. Comme la condition de diffraction sur un réseau dépend du ratio de la longueur d'onde et de l'espacement des lignes du réseau, les différents réseaux doivent être utilisés pour sélectionner des intervalles différentes en fonction des longueurs d'onde, regardez la Table 1.

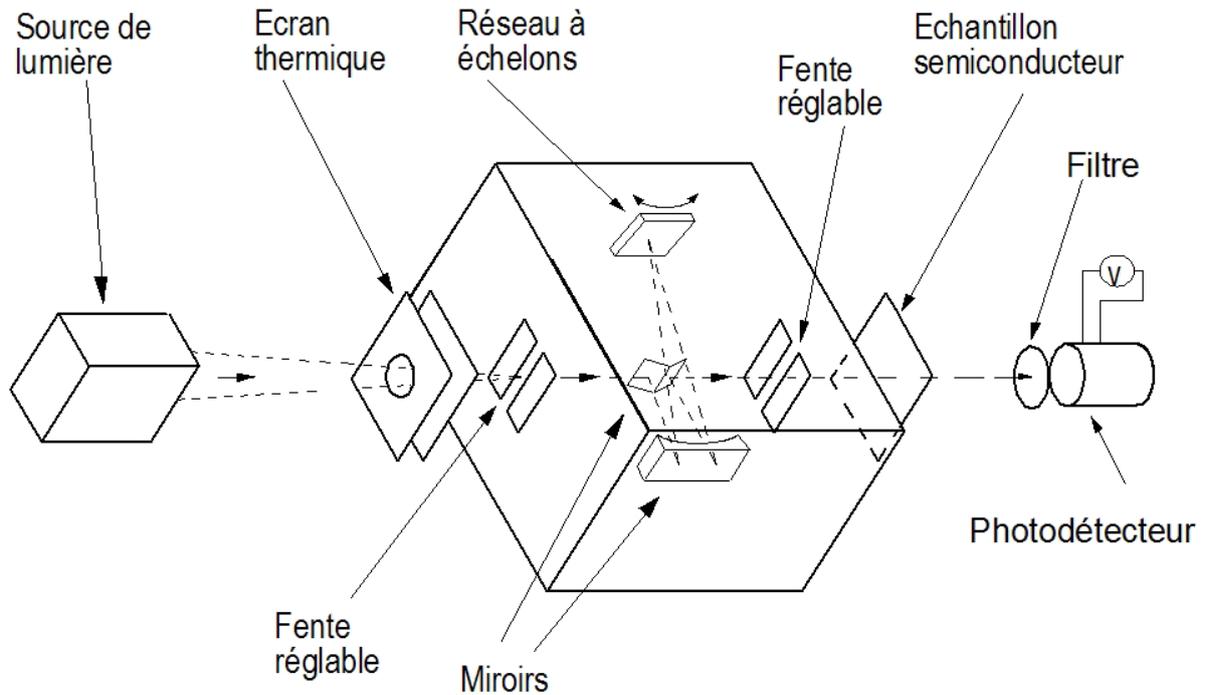


Fig. 3 Schéma de l'expérience optique et détails du monochromateur.

Lors de l'utilisation de réseaux différents, il faut aussi utiliser les coefficients correspondants de proportionnalité entre le compteur et la longueur d'onde. On peut retrouver les paramètres multiplicatifs dans la Table 1 et on ne doit pas oublier de changer ce paramètre dans le programme LabVIEW, paramètre qui influence l'expérience! Utilisez l'information de la Table 1 et les valeurs connues de E_g pour le Silicium et le Germanium (Réf. [1] ou Internet).

Tableau 1 Les réseaux disponibles et leurs paramètres

Longueur d'onde blaze angle (μm)	Densité des lignes (mm^{-1})	Longueurs d'ondes préférées (nm)	Coefficient
0.5	1200	300 – 1000 (330 – 750)	1
1.0	600	600 – 2000 (670 – 1500)	2
2.0	300	1200 – 4000 (1330 – 3000)	4

Le précédent photodétecteur, la thermopile de Moll, est constituée de rubans minces de constantan et de manganine formant des thermocouples. L'irradiation de la pile donne naissance à une tension thermoélectrique. Sa sensibilité est d'environ 0,16 mV/mW pour des longueurs d'ondes entre 150 nm et 1500 nm. Cette tension est mesurée par un micro voltmètre relié à un ordinateur ou un traceur x(t). Veuillez noter la différence fondamentale entre ce photodétecteur (thermopile) et la photodiode que nous utilisons actuellement: La photodiode convertit l'intensité de l'éclairage directement en tension, via l'effet photoélectrique. La thermopile travaille en convertissant l'énergie des photons incidents en énergie thermique interne, et aussi conversion du gradient de température (par rapport à un point de référence, qui est à une température ambiante bien définie) en tension par un effet thermoélectrique, l'effet de Seebeck.

Matériel à disposition

- Monochromateur Oriel modèle 7240
- Lampe halogène
- Filtre Melles Griot RG 850, 25mm
- Photo détecteur Hamamatsu PbS P9217 séries
- Multimètre précis HP34401
- Câble communication USB-GPIB
- Boitier commande d'incrémentement du monochromateur
- PC pour l'acquisition des données sur programme LabView
- Echantillons de Germanium et Silicium
- Appareil photo à demander au préparateur (sous votre responsabilité pendant le TP)

3.3. Manipulations

Travail à effectuer

- 1) Mesurer la transmission lumineuse dépendant de la longueur d'onde dans le Silicium.
- 2) Mesurer la transmission lumineuse dépendant de la longueur d'onde dans le Germanium.
- 3) Mesurer le bruit de fond (l'appareillage le mesure automatiquement) à soustraire du signal de transmission.
- 4) Mesurer la dépendance d'intensité de la lumière incidente (à faire sans échantillon, «vide») à l'égard de la longueur d'onde et utilisez cette courbe pour «dé filtrer» la non-uniformité de radiation de l'ampoule halogène avec la réaction de la photodiode. Question quiz: Comment sont filtrées les données? Consultez les références disponibles ainsi que sur internet et choisissez une méthode sensible et constante (publiez l'équation correspondante dans votre rapport!) pour déterminer E_g de Si et Ge des courbes de transmission enregistrées.
- 5) Créez deux graphiques présentant chacun les données enregistrées et illustrez la procédure que vous avez utilisé pour extraire l' E_g . Publiez les dans la section «résultats» de votre rapport.

6) Identifiez toutes les formes de sources d'erreur de mesure possible dans cette expérience, estimez/déterminez les erreurs expérimentales absolues des valeurs obtenues pour E_g et discutez toutes ces informations dans les sections correspondantes du rapport avec les valeurs connues ([1], internet) du gap du Silicium et du Germanium.

Important – attention

1) Ne pas déplacer la phot cellule en fonction du support de l'échantillon mais uniquement le cylindre de protection noir sinon les valeurs seront décalées entre un échantillon et l'autre. Il peut être nécessaire de réaménager les éléments sur le banc optique, ceci doit être fait sous la supervision directe de l'assistant ou du préparateur.

2) Encore une fois, en manipulant les réseaux, ne pas toucher la surface optique avec vos doigts, leur surface est extrêmement fragile, l'effet est optique, pas mécanique, on ne peut pas sentir les « lignes », sinon laissez faire l'assistant ou le préparateur. N'oubliez pas de changer le paramètre multiplicatif dans le programme de contrôle, lorsque le réseau a été changé.

4. Mesure du gap par la méthode thermique

4.1. Introduction

Dans la section 3.3 de ce protocole nous avons introduit le fait que le semi-conducteur à température pas trop basse, T , est conducteur. Regardons le processus d'excitation thermique avec plus de détails.

La Figure 4 montre la bande de valence et de conduction d'un semi-conducteur ; on peut considérer ce schéma comme une tranche R_0 de la Figure 1. L'échelle d'énergie se trouve sur l'axe horizontal pendant que l'axe vertical représente la densité d'états des électrons et la fonction de distribution des électrons décrite ci-dessous. Vu que les électrons sont des fermions, la distribution d'énergie des électrons dans un solide est donnée par la fonction de distribution d'énergie de Fermi centrée sur l'énergie de Fermi, E_F . Cette fonction de distribution est dépendante de la température, illustrée par la différence entre la ligne noir continue et la ligne grise pointillée dans la Figure 4.

La distribution d'états d'électrons occupés, dépendants de la température, devient un produit de la densité d'états de la structure à bandes (donné par des bandes et le gap) et la fonction de Fermi à la température adéquate T . Ce produit est illustré par des hachures dans la Figure 4.

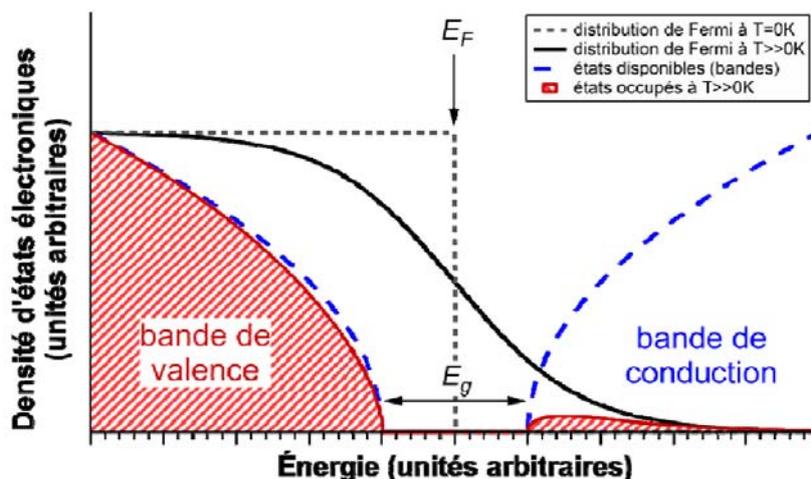


Fig. 4 Bandes dans un semi-conducteur et distribution de Fermi à deux températures distinctes.

La conduction électrique thermiquement induite peut être dérivée [1,2] de cette image et en cas de semi-conducteurs intrinsèques, c'est

$$\sigma = \sigma_0 \cdot e^{\frac{-E_g}{2k_B T}} \quad (4)$$

où k_B est la constante de Boltzmann et σ_0 est une constante du matériau (indépendant de la température). Cette expression suggère que si l'on mesure avec attention la dépendance de température de la conductivité électrique d'un semi-conducteur intrinsèque, on pourra fitter les données avec Eq. 4 et déterminer E_g en tant que paramètre de fit.

Question subsidiaire

Il n'est pas nécessaire de faire un fit avec une fonction comme $\exp(-\text{param}/T)$. Il y a un moyen de le faire plus facilement, pouvez-vous le trouver? Pourquoi on n'a pas besoin de connaître σ_0 quand on détermine E_g ici? Pourquoi on peut utiliser l'Eq.4 avec la résistance $R = U/I$ au lieu de la conductivité σ ?

4.2. Appareillage

L'échantillon est monté sur une canne, qui se glisse dans un tube de quartz hermétique dans lequel on fait le vide avec une pompe primaire à palettes, ensuite on introduit de l'argon jusqu'à une pression de - 0.4 bar, (par rapport à la pression atmosphérique = 0 sur le manomètre, soit + 0,6 bar absolu) ceci afin d'éviter l'oxydation des conducteurs et de l'échantillon. Ce tube de quartz est placé dans un four permettant à l'échantillon d'atteindre des températures allant jusqu'à 950° C (950°C pour le silicium, 800°C pour le Germanium!!!). La température se mesure à l'aide d'un thermocouple chromel-alumel situé à côté de l'échantillon, prévoir un temps de stabilisation à chaque mesure. La conductivité de l'échantillon se mesure par la méthode des quatre points. La fig. 5 présente le schéma du montage expérimental.

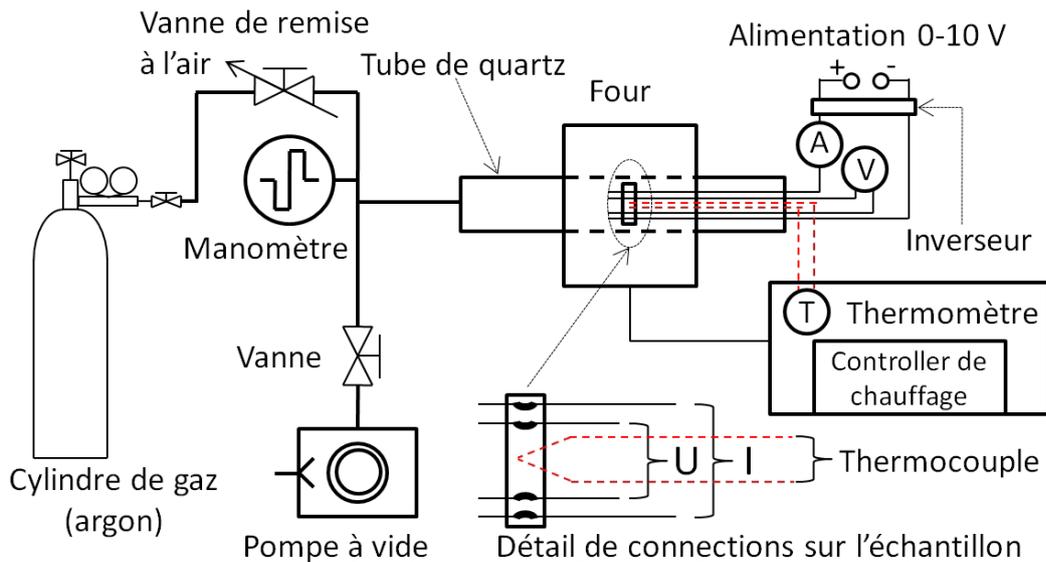


Fig. 5 Diagramme d'instrumentation pour la mesure de la dépendance de température de conductivité électrique.

Le nom et la dimension de l'échantillon est indiqué sur la canne au niveau du connecteur, le barreau de l'échantillon est extrêmement fragile, ainsi que le support et les contacts à la peinture d'argent, laisser le préparateur faire les manipulations.

Matériel à disposition

- Pompe à palettes
- Pompe à diffusion (pas forcément utilisée)
- Manomètres Balzers
- Vannes à vide
- Four allant jusqu'à 1100° C (utilisation jusqu'à 950° C pour le silicium)
- Eurotherm 2604, régulateur du four
- Thermocouples type K
- Alimentation 0-10V DC
- Echantillons de Germanium et Silicium, support en Stumatite, cannes en céramique
- Fils connecteurs en Tungstène, très cassants une fois chauffés
- Gaz - Argon
- Voltmètre et ampèremètre
- Ventilateur pour refroidissement accéléré
- Protections inox du tube (à manipuler délicatement pour ne pas endommager le tube !)

4.3. Manipulations

L'échantillon est monté sur une canne, qui se glisse dans un tube de quartz hermétique dans lequel on fait le vide avec

Travail à effectuer

- 1) A la deuxième séance, avec l'aide du préparateur, préparez un échantillon en réalisant les contacts en argent. Les 4 fils de mesure ne doivent pas être en contact entre eux, ni par un contact en argent qui déborde sinon tout est à recommencer. (Longuement mélanger la peinture argent avant emploi)
- 2) Mesurer la dépendance de température des échantillons de Si et Ge à conduction électrique intrinsèque.
- 3) Créez des graphiques qui permettent une détermination «simple» du «gap» des matériaux.
- 4) Faites les graphiques pour qu'ils puissent représenter vos données, erreurs de mesure pour tous les points, ainsi qu'illustrer votre méthode pour déterminer E_g .
- 5) Localisez dans vos données expérimentales les erreurs de mesure, estimez / déterminez l'erreur absolue de mesure de E_g pour chaque échantillon et exprimez à quel point elles diffèrent des données publiées.

Important – attention

- 1) Laissez le préparateur changer l'échantillon, ne le changez pas par vous-même ni par l'assistant(e) très délicat!!!.
- 2) Assurez-vous auprès du préparateur que le vide puis l'introduction du gaz ont bien été fait avant de mettre le four en marche.
- 3) Chauffez l'échantillon à la température admissible la plus élevée et prenez les mesures à la descente, sans attendre.
- 4) Ne dépassez pas les températures maximum de chaque échantillon, 800°C pour le Germanium, 950°C pour le Silicium. Ne pas maintenir l'échantillon à la température maximale plus de 5 minutes, ne pensez même pas prendre le gouter pendant que l'échantillon chauffe ou se trouve au dessus de 600°C! Veiller à ne pas s'attarder dans les hautes températures, l'évaporation des contacts entre les fils et l'échantillon peut perturber la mesure. (ce qui arrive déjà, mais va être amplifié!)
- 5) Aux paliers de températures choisis, laissez un temps de stabilisation de 5 - 10 minutes à l'échantillon avant de prendre la mesure. Des mesures au vol peuvent complètement ruiner les données recherchées.

Questions complémentaires

- 1) Quelle est l'utilité des mesures de conduction par 4 points? Pourquoi 2 points de mesures ne suffisent pas?
- 2) Pourquoi est-il nécessaire de mesurer la tension dans les deux sens du courant? A quoi vous attendez vous pour avoir sigma en dehors de $V+$, $V-$, $I+$ et $I-$?
- 3) Quel est le type de pompe à vide, comment fonctionne-t-elle et quel vide peut-elle atteindre?
- 4) Quels sont les types de sondes à vide sur l'expérience, décrivez leur fonctionnement.
- 5) Pourquoi met-on de l'argon dans le tube de verre ?

6) Quel est la matière des conducteurs du porte échantillon, pourquoi cette matière?

5. Références

[1] Peter, M., Cours de physique du solide : Physique des semi-conducteurs, Université de Genève, Genève 1982, bibliothèque des T.P.2 No.32

[2] Kittel, Charles, Physique de l'état solide, Dunod, Paris 1983, bibliothèque de la Section de physique, cote 602 KIT

[3] Bruhat, G., Cours de physique générale: optique, Masson, Paris 1965, bibliothèque des T.P.2 No.7 bis

[4] Weast, R.C., Ed., CRC Handbook of Chemistry and Physics, CRC Press, Palm Beach 1978, bibliothèque des T.P.2 No.2

[5] Cohen-Tannoudji, C. et al., Mécanique quantique, Hermann, Paris 1986, en particulier tome II, p.1437 et ss., bibliothèque de la Section de physique, cote 260 COH

[6] Documentation sur le détecteur photosensible et le filtre dans le classeur de l'expérience et sur le site des TP

Mise à jour complète, 24.04.2008 Daniel Mazur