Université Paris Sud

Master et magistère de physique fondamentale

# PROJETS EXPÉRIMENTAUX DE PHYSIQUE STATISTIQUE

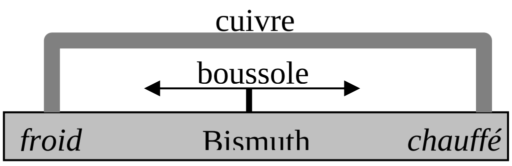
# Projet Effet Seebeck
# Projet Semiconducteur

http://hebergement.u-psud.fr/projetsdephysiquestatistique

Projets de Physique statistique

# Effet Seebeck

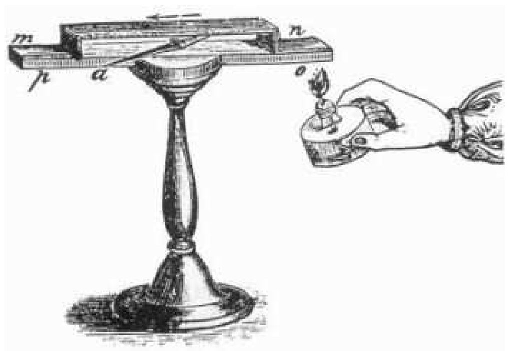
Ce TP vous propose d'étudier ***l'effet Seebeck*** et de mesurer le coefficient thermoélectrique (ou pouvoir thermoélectrique). Cet effet met en évidence un des effets thermoélectriques des matériaux conducteurs. Cet effet est à l'origine des thermocouples, outils utilisés pour mesurer la température dans de nombreuses applications.





Thomas Seebeck (1770-1831)


L'instrument original utilisé


Seebeck chauffe la partie droite d'un des deux métaux, il voit la boussole s'aligner.

*Un peu d'histoire*

Seebeck observe le phénomène suivant, décrit ci-dessus : en faisant un circuit électrique formé de deux conducteurs différents (cuivre et bismuth), et en maintenant un gradient de température entre les deux soudures, il observe l'apparition d'un champ magnétique. En fait, plus tard, il se rend compte qu'avec une expérience analogue en circuit ouvert cette fois, il voit apparaître une différence de potentiel électrique. Cette expérience complète celles de Thomson et de Peltier. Peltier observe qu'en faisant cette fois passer un courant électrique à travers la jonction de deux conducteurs différents maintenus à une température constante, il apparaît un transfert de chaleur entre les deux jonctions.

*Un peu de théorie*

Il s'agit dans ces expériences de comprendre comment se comporte un système conducteur en présence d'inhomogénéités de température et/ou de potentiel électrochimique, donc hors équilibre thermodynamique. Ces inhomogénéités vont donner naissance à un flux d'électrons. Ces électrons portent à la fois la chaleur et l'électricité. On leur associe un flux de chaleur $J_Q$ et d'électricité $J_E$. En utilisant l'énergie interne du système et des variables conjuguées, on peut étudier la variation de cette énergie en présence de gradients. On fait l'approximation que les perturbations et gradients sont suffisamment faible pour traiter les effets linéairement (théorie de la réponse linéaire). On peut alors montrer, à partir de cette énergie interne, que :

$$\vec{J}_Q = L_{QQ}\vec{F}_Q + L_{Qe}\vec{F}_e$$
$$\vec{J}_e = L_{eQ}\vec{F}_Q + L_{ee}\vec{F}_e$$

où $F_Q$ est la force thermodynamique associée au flux de chaleur $\vec{F}_Q=\vec{\nabla}(1/T)$

où $F_e$ est la force thermodynamique associée au flux d'électricité $\vec{F}_e = -\vec{\nabla}(\Phi)/T = \vec{E}/T$ ($E$ champ électrique et $\Phi$ potentiel électrique). On peut exprimer les coefficients $L_{ij}$ en fonction du coefficient (ou pouvoir) thermoélectrique $\varepsilon$, de la conductivité thermique $\kappa$, et de la conductivité électrique $\sigma$ selon :

$$\vec{J}_Q=-\kappa\vec{\nabla}T+T\varepsilon\vec{J}_e \qquad \text{(i)}$$
$$\vec{J}_e=-\sigma\varepsilon\vec{\nabla}T+\sigma\vec{E} \qquad \text{(ii)}$$

En l'absence de courant électrique, on retrouve la loi de Fourier qui caractérise la conduction thermique : $\vec{J}_Q=-\kappa\vec{\nabla}T$ .

En l'absence de gradient de température, on retrouve la loi d'Ohm : $\vec{J}_e=\sigma\vec{E}$ .
Par contre, si l'on impose un gradient de température à l'échantillon, dans un circuit ouvert où $\vec{J}_e=0$, d'après la formule (ii), il y aura apparition d'un champ électrique et d'une ddp entre les points chaud et froid du métal : c'est l'effet Seebeck.
Cette ddp sera proportionnelle à $\varepsilon$ :

$$\boxed{\varepsilon = \left\|\vec{E}\right\| / \left\|\vec{\nabla}T\right\| = \frac{\partial V}{\partial T}}$$

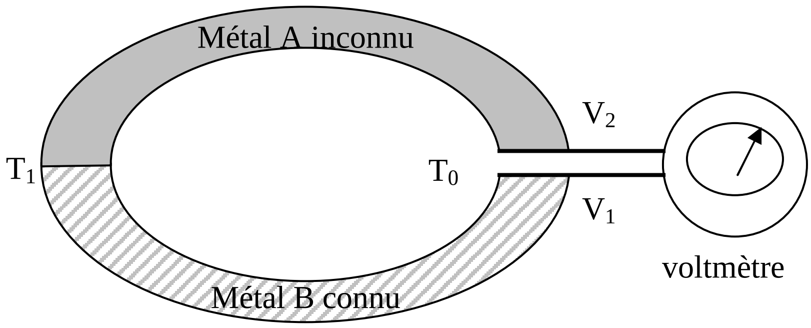
*Pourquoi un gradient de température induit un champ électrique ?*

Nous n'avons jusque là que constaté via les relations ci-dessus le lien entre $\vec{\nabla}T$ et $\vec{E}$ sans l'expliquer pour autant. Pour cela, étudions les différents temps de l'expérience :

- Au départ, on applique un gradient de température à un circuit ouvert. Dans la zone haute température, les électrons ont alors une énergie et une vitesse plus importante que dans la zone basse température (car les chocs qu'ils subissent les laissent avec une quantité de mouvement plus importante).
- Il y aura donc juste après application du gradient de température un mouvement moyen des électrons vers les basses températures, d'où un courant électrique vers la zone de basse température.
- Le circuit de mesure étant ouvert, il y aura au bout d'un certain temps accumulation des électrons du côté basse *T*, d'où apparition d'un champ électrique. Ce champ électrique lui-même va alors s'opposer au mouvement de ces électrons, d'où établissement d'un régime permanent où il n'y a plus de courant et présence d'un champ électrique opposé au gradient de température.

*Le principe de la mesure*

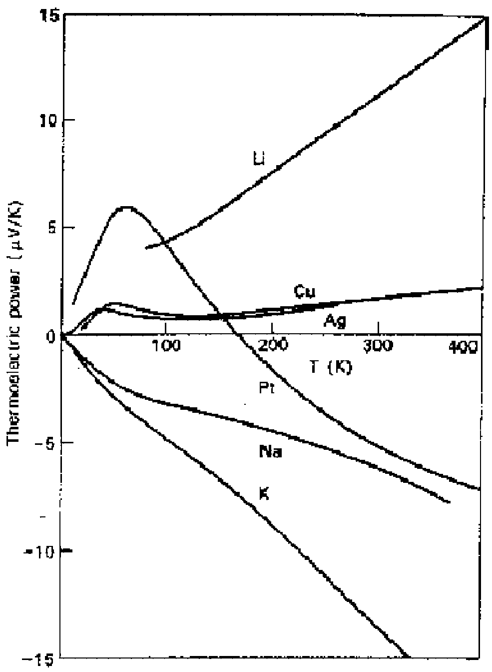
Pour mesurer la ddp due à un gradient de température, et donc $\varepsilon$, on ne peut pas juste connecter un voltmètre à un échantillon qui subirait un gradient. En effet, dans ce cas, les fils de mesure seraient aussi à des températures différentes, d'où un effet thermoélectrique additionnel dû au voltmètre lui-même. On utilise donc un deuxième métal soudé en un point au premier et le montage suivant :



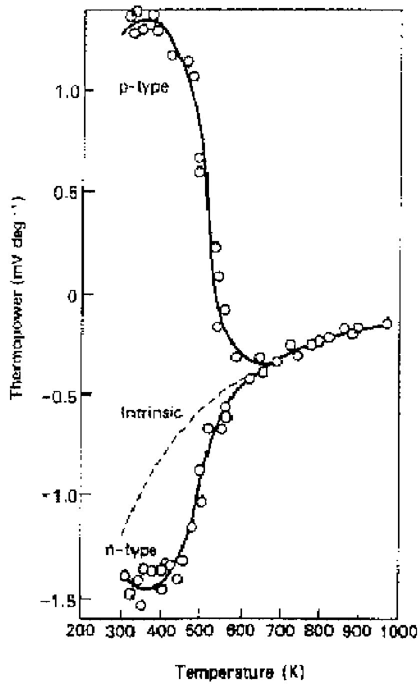

Dans cette configuration, les deux fils de mesure sont bien à la même température $T_0$, et il y aura apparition d'une ddp due au gradient imposé entre $T_0$ et $T_1$ dans chacun des métaux. Le voltmètre n'ajoutera pas de contribution et mesurera donc la différence entre ces deux ddp d'où :

$$\boxed{U = V_2 - V_1 = \int_{T_0}^{T_1} (\varepsilon_B - \varepsilon_A)\, dT}$$

Si l'on connaît $\varepsilon_B$ (matériau calibré), on en déduit $\varepsilon_A$. Ou encore, si on choisit pour B un supraconducteur dans lequel il n'y aura pas de ddp, on mesure directement ε(A). Pour remonter à la dépendance en température de $\varepsilon$, il faut utiliser les propriétés des solides, statistique de Fermi-Dirac, bandes, effet Kondo, etc… Cela dépasse le cadre de ce TP. Voici juste quelques exemples de comportements que l'on peut rencontrer :



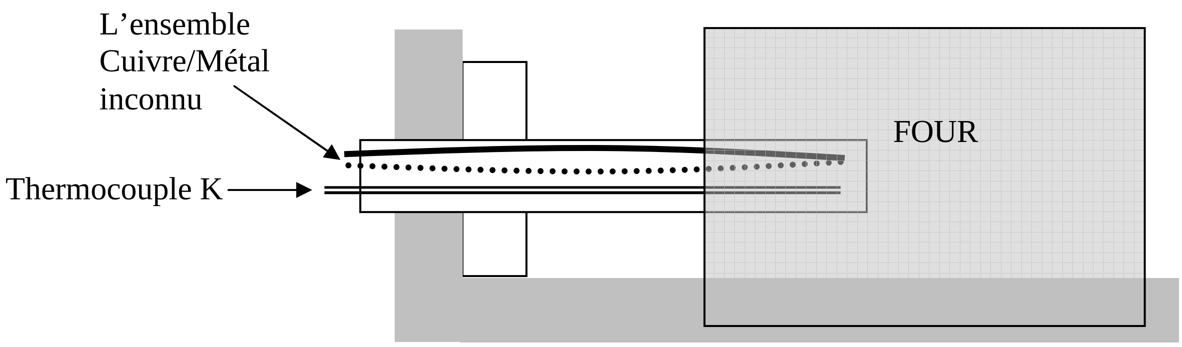

ε pour quelques métaux




ε pour un semi-conducteur Si dopé ou non

*L'expérience et l'analyse :*

Le montage expérimental permet de mesurer le pouvoir thermoélectrique $\varepsilon$ d'un matériau inconnu. Pour cela, le matériau est soudé à du cuivre, dont on connaît le pouvoir thermoélectrique $\varepsilon = 2.7\ \mu V.K^{-1}$. L'ensemble est placé de telle sorte qu'une des deux soudures est mise au bout d'un doigt de mesure, l'autre soudure étant à température ambiante.




On peut faire varier la température du point chaud grâce à un four coulissant (attention de ne pas se brûler). On mesure la température au point chaud via un thermocouple de type K dont la table de calibration est fournie.

- Vous devez donc écrire un programme Labview qui permette de mesurer simultanément les 2 tensions :

  $V_0$ aux bornes du thermocouple de type K qui vous permettra d'en déduire la température du four via la table de calibration,

  $V_1$ aux bornes du thermocouple inconnu de laquelle vous déduirez ε.

  Attention, ce programme servira de base pour les expériences de la deuxième partie de l'année, apportez donc beaucoup de soin à son écriture et insérez des commentaires !

- La table de calibration qui vous est donnée pour le thermocouple de type K est établie par convention pour l'une des extrémités du thermocouple plongée dans une ambiance à 0° Celsius. Vous devez donc faire en sorte que la tension introduite dans la formule de calibration et qui dépend de la tension lue sur le thermocouple de type K permette d'obtenir une température ambiante dans la salle aux alentours de 20° C ?

- Tracer la ddp $U=V_2-V_1$ aux bornes du thermocouple inconnu en fonction de la température. Calculer et tracer le pouvoir thermoélectrique $\varepsilon_{\text{metal inconnu}}$ en fonction de la température.

- Pourquoi peut-on se servir de ce dispositif comme d'un thermomètre ? Dans quelles gammes ce thermomètre pourrait-il être utilisé ?

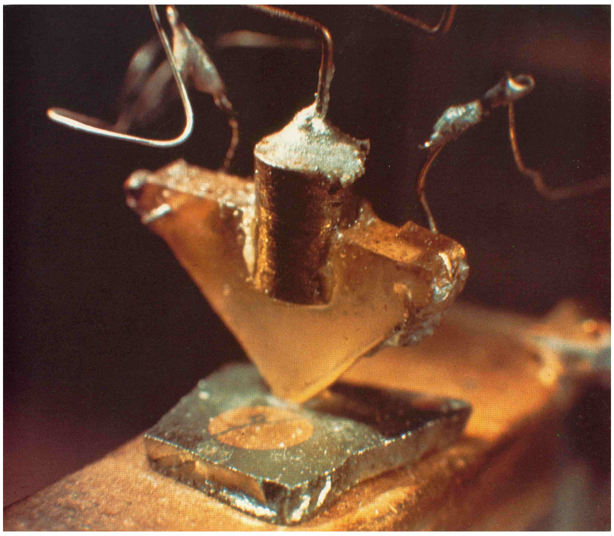
Pour en savoir plus :


- Polycopié et cours de Michel Héritier (2$^{\text{ème}}$ semestre, magistère)
- A Ashcroft, N. W. and Mermin, N. D., 1976, *Solid State Physic*s
- http://chem.ch.huji.ac.il/~eugeniik/history/seebeck.html
- http://www.engr.orst.edu/~aristopo/temper.html
- http://www.lpthe.jussieu.fr/DEA/pottier.html : chapitre 5

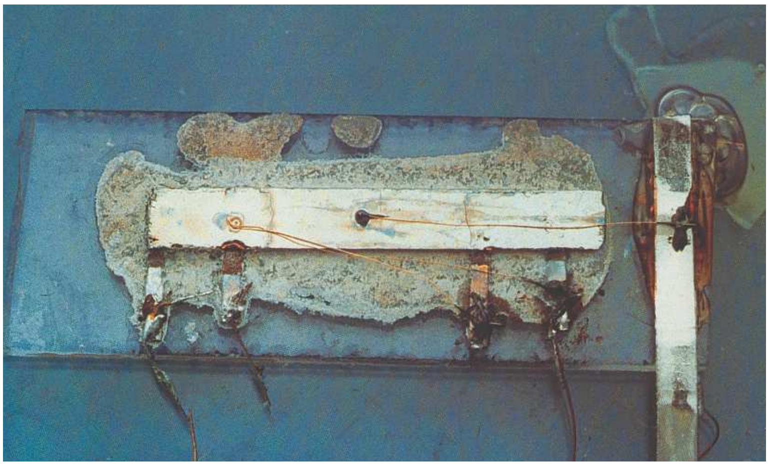
Projets de Physique statistique

# Conductivité de semi-conducteurs

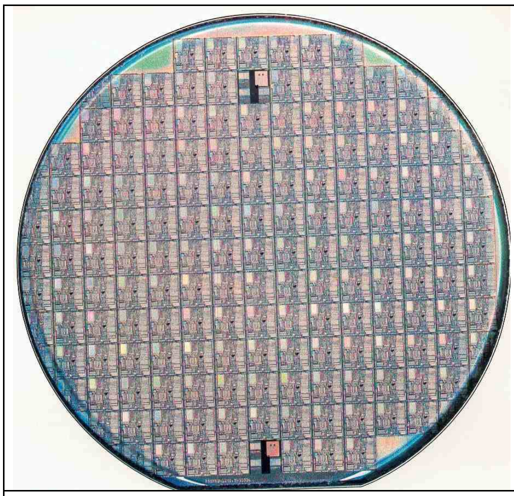
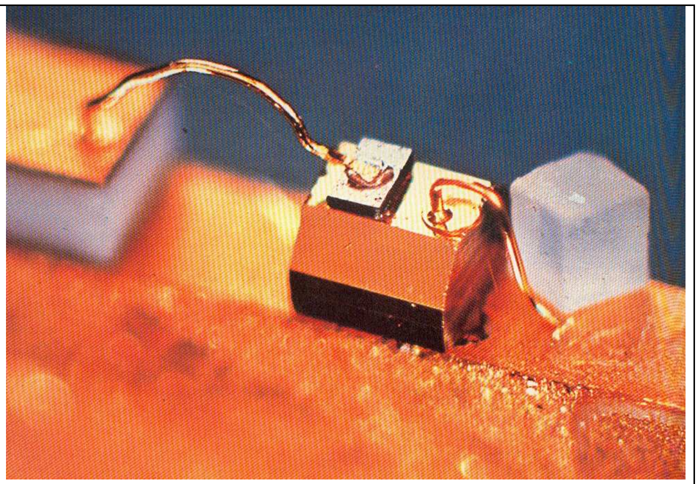
Ce TP vous propose de mesurer la conductivité de semi-conducteurs de différents types. C'est la compréhension de la conductivité de ces matériaux, grâce à la mécanique quantique, qui a permis ensuite l'invention du transistor, puis de toute l'électronique, la télécommunication, et l'informatique que nous connaissons aujourd'hui. C'est sûrement la plus importante des applications de la mécanique quantique, et un des plus beaux succès de la physique fondamentale, en amont d'une application industrielle.



*Le premier transistor (Bell Labs, 1947)*



*Le premier circuit intégré (Texas Instrument, 1958)*

| | |
|---|---|
|  |  |
| Production des puces : 20 milliards de transistors (20 cm) | Une autre application : le laser à semiconducteurs (à côté d'un grain de sel) |

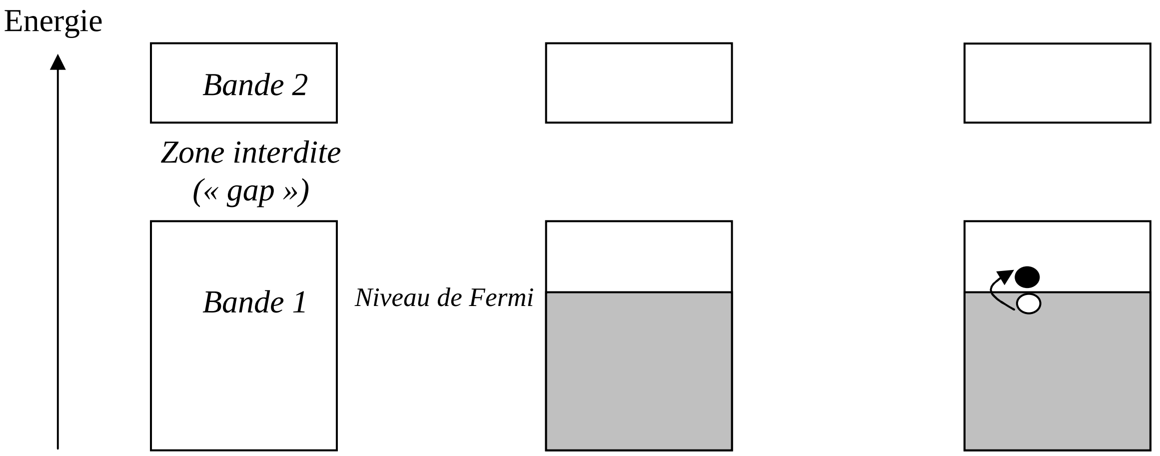
## *Quelques éléments théoriques succincts*

En général, la conductivité est liée au mouvement des électrons dans les solides. Elle est liée aux chocs élastiques et inélastiques entre ces électrons et les imperfections du cristal (vibrations de réseau, défauts, …). Cette conductivité suit la loi de Drude :

$$\sigma = ne\mu = \frac{ne^2\tau}{m}$$

où $n$ est le nombre d'électrons par unité de volume ($m^{-3}$), $e$ la charge de l'électron (C), $\mu$ la mobilité de l'électron ($cm^2/V.s$), $\tau$ le temps entre deux chocs (s) et $m$ la masse effective de l'électron (kg).
Dans un métal, $n$ est le nombre d'électrons de valence (ou de conduction) par unité de volume (1 par atome pour le cuivre par exemple). Le temps $\tau$ quant à lui est lié aux vibrations du réseau ainsi qu'aux défauts éventuels. La résistivité $\rho$, inverse de la conductivité $\sigma$, varie alors en puissance de la température $T$.

Dans une boite fermée, un électron a différents niveaux quantiques autorisés. De la même manière, du fait du principe de Pauli et de la taille finie d'un solide, il existe des bandes d'énergie autorisées pour les électrons. On remplit ces bandes avec tous les électrons du solide. La position en énergie du dernier électron, dite énergie de Fermi, va décider du caractère isolant ou conducteur du matériau.
En effet, comme on le voit dans la figure ci-après, si l'énergie de Fermi est dans une bande autorisée, comme c'est le cas dans un métal, une petite énergie permettra d'exciter un électron juste au dessus de ce niveau. L'énergie de Fermi étant de l'ordre d'1 eV c'est à dire 10000 kelvins, une température de 300 K jouera donc exactement le rôle de cette petite énergie, d'où la conduction électrique d'un métal à température ambiante.
Au contraire, dans un isolant, l'énergie de Fermi est dans la zone interdite. Le gap, c'est à dire la différence d'énergie entre niveaux vide et occupé, est de l'ordre de quelques eV. L'électron devra alors subir un apport d'énergie comparable au gap pour être excité, l'agitation thermique n'étant pas suffisante à température ambiante pour jouer ce rôle.




Un solide avec deux bandes d'énergie autorisées séparées par un gap

Un métal : le niveau du dernier électron se situe dans une bande autorisée

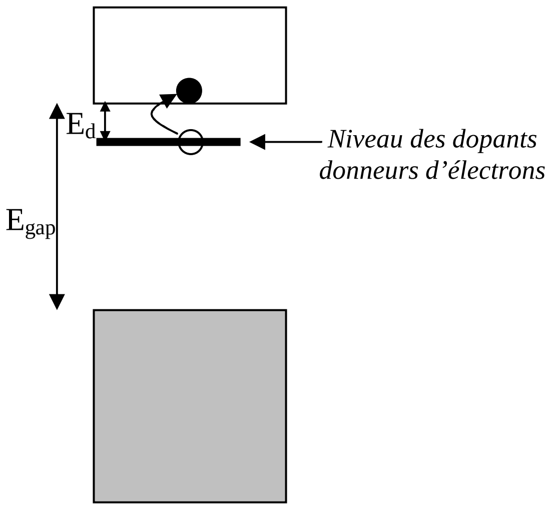
Un électron peut être excité pour un faible coût en énergie donc à une température ordinaire

**Un semi-conducteur dit intrinsèque** est un isolant dont la valeur du gap est faible. Celle-ci n'est que de quelques dixièmes d'eV dans un tel semi-conducteur. On attend donc un comportement proche de l'isolant, mais avec une meilleure conductivité. On peut montrer (voir cours) que le nombre d'électrons qui participent à la conduction varie comme :

$$n \sim T^{3/2} \exp\left(-\frac{E_{gap}}{2k_B T}\right)$$

où $E_{gap}$ est l'énergie du gap, et $k_B$ la constante de Boltzmann. On voit bien ici le fait que la taille du gap intervient de façon activée, comme on l'attendrait naïvement pour toute barrière en énergie à franchir (comme par exemple un effet tunnel).

Dans **un semi-conducteur dit extrinsèque**, on ajoute des atomes étrangers (dopage) dont le niveau atomique se situe dans la bande interdite mais proche de la bande vide (cas du dopage par électrons ; il existe également la possibilité d'un dopage en arrachant des électrons de la bande pleine, on appelle alors cela un dopage par trous).




Typiquement, $E_g$ ~eV et $E_d$~0.01 à 0.1 eV. Dans ce cas, comme on le voit ci-contre, les atomes ainsi dopés fournissent des électrons pour une valeur de gap réduite $E_d$.

Cette astuce permet de contrôler le nombre et les caractéristiques des électrons qui participent à la conduction dans le matériau, et de réduire la valeur de gap.

On obtient alors 3 régimes en température :

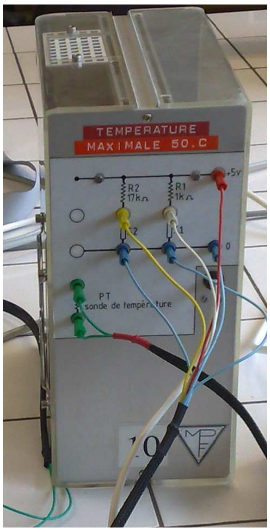
- Si $k_B T < E_d$, on est ramené au cas d'un semi-conducteur intrinsèque de gap $E_d$.
- Si $E_d < k_B T < E_g$, toutes les impuretés ont donné leur électron à la bande vide, donc $n$ est constant, et la dépendance en température ne vient que de $\tau$.
- Si $k_B T > E_g$, les électrons du vrai semi-conducteur peuvent être activés, et on retrouve cette fois le comportement du semi-conducteur pour le gap $E_g$..

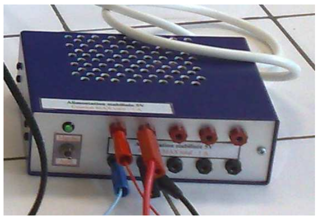
Pour en savoir plus :

- Polycopié et cours de Michel Héritier (2ème semestre, magistère)
- C. Kittel, Physique de l'état solide
- A Ashcroft, N. W. and Mermin, N. D., 1976, *Solid State Physics*
- http://www.unine.ch/phys/enseignement/PhysSemi/IntroSemi.html

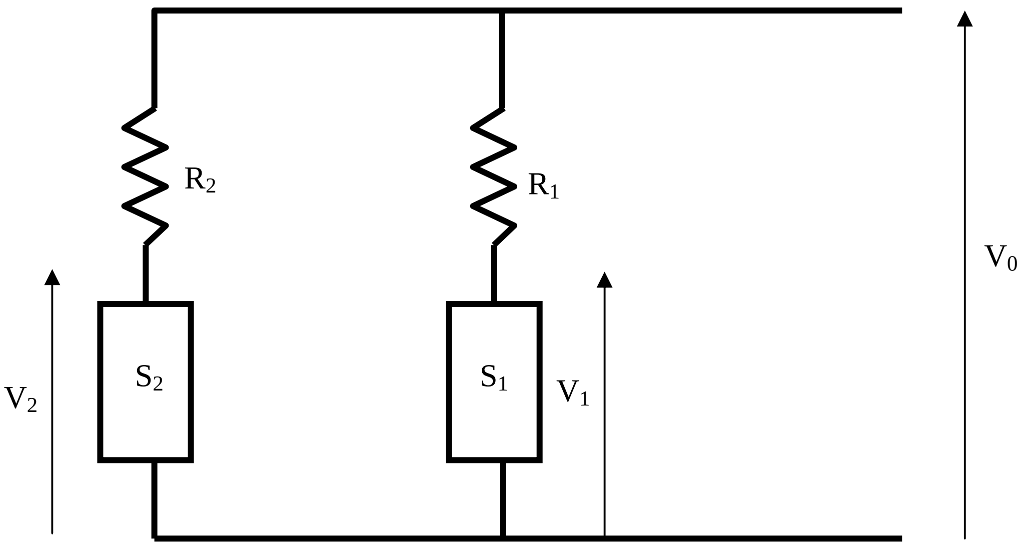
## Montage Experimental

L'expérience proposée permet de mesurer la résistance de deux semi-conducteurs $S_1$ et $S_2$, puis d'en déduire leurs caractéristiques respectives en fonction de la température. Vous pourrez observer le montage grâce à un boîtier de mesure témoin dont la boite a été faite en plexiglas transparent.



Le schéma électrique suivant indique ce que vous avez à mesurer : vous fournirez au montage une tension $V_0$=5 volts via un boîtier d'alimentation (par le fil blanc connecté au montage - masse sur la sortie bleue, +5 V sur la rouge).



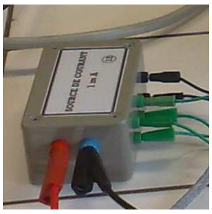

Vous allez mesurerez les différentes tensions $V_0$, $V_1$ et $V_2$ aux bornes des 2 semi-conducteurs $S_1$ puis $S_2$ à l'aide de la carte d'acquisition. La tension $V_0$ est en principe égale à la tension d'alimentation $V_0$ = 5V, vous pouvez soit confirmer cette observation à l'aide d'un multimètre, soit mesurer $V_0$ aussi à l'aide de la carte d'acquisition si le temps permet. Les mesures de $V_1$ et $V_2$ se font en utilisant le câble multi-couleurs en respectant le code couleur des branchements.

Les deux mesures de tension $V_1$ et $V_2$ permettent de déterminer les résistances $S_1$ et $S_2$ si les résistances $R_1$ et $R_2$ sont connues. Les valeurs de ces résistances sont marquées sur le boitier du montage, mais en effet ces valeurs ne sont plus actuelles, vous allez mesurer les valeurs actuelles de $R_1$ et $R_2$ à l'aide d'un multimètre.

*Contrôle et mesure de la température*

*Contrôle de la température* La température peut être modifiée grâce à un module à effet Peltier. Celui-ci utilise un procédé consiste à faire passer un courant dans une jonction, entre deux surfaces conductrices de nature différente (métaux ou semi-conducteurs). Il en résulte un refroidissement dans l'une des parties de la jonction. C'est un moyen très simple permettant de modifier une température par passage de courant au sein d'une jonction. Ce procédé est utilisé notamment à bord des véhicules spatiaux et dans certains petits réfrigérateurs de laboratoire. Pour refroidir ou réchauffer le dispositif, il suffit donc d'alimenter le bloc à effet Peltier avec une tension continue, positive ou négative. On utilisera pour cela, le bloc d'alimentation « jaune » branchée à l'arrière du boîtier de mesure. La vitesse de réchauffage/refroidissement est contrôlée par le réglage des tension/courant générés par le bloc d'alimentation « jaune ». Pour passer du mode réchauffage en mode refroidissement on utilise le switch derrière le boitier du montage semi-conducteurs (haut=réchauffage, bas=refroidissement). Attention à ne pas laisser indéfiniment le boîtier alimenté pour ne pas trop réchauffer le dispositif qui pourrait être détérioré au delà d'une température de 50°C !

*Mesure de la température* On mesurera la température par l'intermédiaire d'une résistance de platine collée au bloc de cuivre sur lequel sont également collés les semi-conducteurs. Le bloc de cuivre est lui-même placé sur le système à effet Peltier. La résistance de la sonde de platine est obtenue en mesurant la tension à ses bornes lorsque celle-ci est alimentée par une source de courant stabilisée *1 mA*. Cette source de courant est alimentée par une source de tension de 5V fournie (la même qu'on utilise pour alimenter le circuit des semi-conducteurs).



La valeur exacte de courant généré par les sources de courant peut en fait varier d'une source à l'autre. Pour déterminer précisément cette valeur vous pouvez simplement mesurer ce courant directement aux bornes de la source à l'aide d'un multimètre. A faire attention - en principe on mesure le courant entre les deux bornes noires, mais en pratique le courant qui va alimenter la résistance de platine (par les deux sorties vertes supérieures de la source de courant stabilisé) n'est pas le même que le courant obtenu en utilisant les deux bornes noires. C'est la valeur de courant qui va alimenter la résistance de platine (par les bornes vertes) qui nous intéresse.

Vous allez ensuite connecter la résistance de platine avec la source de courant stabilisé en utilisant les double connecteurs verts (encore une fois, on utilise les deux sorties vertes supérieures de la source de courant stabilisé) et on va mesurer la tension aux bornes de la résistance de platine $V_3$ à l'aide de la carte d'acquisition (on utilise pour cela les deux sorties vertes inférieures de la source de courant stabilisé). Vous pouvez en suite déduire la résistance

$R_{Pt}$ en utilisant la mesure de la tension $V_3$. Une table de calibration vous est fournie pour transformer la résistance mesurée $R_{Pt}$ en température $T$.

*Ce qu'il faut faire :*

Vous avez à concevoir un programme de mesure qui doit permettre de mesurer la résistance des 2 semi-conducteurs $S_1$ et $S_2$ et de la température $T$, puis de sauver ces valeurs de résistance en fonction de la température $T$ dans un fichier texte. Vous devrez ensuite pouvoir relire et analyser vos fichiers pour le traitement. Ce programme vous servira de base pour la deuxième partie de l'année, apportez-y beaucoup de soin.

Vous devez donc écrire un programme labview qui permet de mesurer simultanément 3 valeurs de tension :
$V_1$ aux bornes de $S_1$
$V_2$ aux bornes de $S_2$
$V_3$ aux bornes de la résistance de Pt pour en déduire la température.
Si le temps permet vous pouvez ajouter aussi la mesure de la tension d'alimentation $V_0$.

Déduire des tensions $V_1$ et $V_2$ les valeurs des résistances des 2 semi-conducteurs $S_1$ et $S_2$ en fonction de la température qui sera déduite de la tension $V_3$.

Vérifier la reproductibilité de vos mesures en vérifiant si le fait de refroidir ou réchauffer, ou de changer la vitesse de chauffage/refroidissement influent sur la mesure.

Sachant que le taux de diffusion $\tau$ dans les solides à température ordinaire est dominé par les phonons, et varie donc en $\tau \sim T^{-3/2}$, déduire la dépendance en température de la résistance :

- dans un semi-conducteur intrinsèque
- dans un semi-conducteur extrinsèque pour les trois régimes en température.

Etablir d'après vos mesures si $S_1$ et $S_2$ suivent l'une de ces dépendances et dire lequel de ces 2 semi-conducteurs est un extrinsèque ou un intrinsèque. Déduire, lorsque c'est possible, les valeurs de gap associées en eV.

Comparer les valeurs des résistances obtenues pour $S_1$ et $S_2$ à celles que vous obtiendriez pour un métal standard avec des tailles comparables (quelques mm de section).