Préparation d'échantillons de Cu_2O de forte résistivité et étude de leurs propriétés photogalvanomagnétiques aux basses températures. Description des méthodes et du montage utilisés

J.P. Zielinger, F.L. Weichman, M. Zouaghi, E. Fortin

► To cite this version:

J.P. Zielinger, F.L. Weichman, M. Zouaghi, E. Fortin. Préparation d'échantillons de Cu_2O de forte résistivité et étude de leurs propriétés photogalvanomagnétiques aux basses températures. Description des méthodes et du montage utilisés. *Revue de Physique Appliquée*, 1968, 3 (2), pp.143-151. 10.1051/rphysap:0196800302014300 . jpa-00242838

HAL Id: jpa-00242838

<https://hal.science/jpa-00242838>

Submitted on 1 Jan 1968

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

PRÉPARATION D'ÉCHANTILLONS DE Cu_2O DE FORTE RÉSISTIVITÉ ET ÉTUDE DE LEURS PROPRIÉTÉS PHOTOGALVANOMAGNÉTIQUES AUX BASSES TEMPÉRATURES

DESCRIPTION DES MÉTHODES ET DU MONTAGE UTILISÉS

Par J. P. ZIELINGER, F. L. WEICHMAN ⁽¹⁾, M. ZOUAGHI et E. FORTIN ⁽²⁾,

Laboratoire de Spectroscopie et d'Optique du Corps Solide (Laboratoire associé au C.N.R.S.),

Institut de Physique, Université de Strasbourg.

(Reçu le 14 février 1968.)

Résumé. — On décrit une méthode de préparation d'échantillons de Cu_2O de faible conductibilité par recuit sous vide à haute température.

Le montage a été conçu de façon à pouvoir être utilisé à la fois pour la préparation des échantillons et pour la mesure à basse température de la conductibilité, de l'effet Hall, de la photoconductibilité, de l'effet photo-Hall et de l'effet photomagnétoélectrique (PME) des mêmes échantillons.

Le circuit de mesure électrique est adapté à l'étude d'échantillons très résistants (jusqu'à 10^{12} ohms). Une description détaillée du montage et du circuit électrique et des méthodes de mesure est donnée.

Abstract. — We describe a method for the preparation of polycrystalline cuprous oxide of very low conductivity. Such samples are obtained by annealing in vacuum at high temperature.

The experimental device is built in such a way as to allow both the preparation of the samples and the subsequent measurements at low temperatures of the conductivity, Hall effect, photoconductivity, photo-Hall effect and photomagnetolectric (PME) effect without removing the samples from the vacuum.

The electrical circuit is adapted to make studies on high resistivity samples (up to 10^{12} ohms). A detailed description of the set-up is given.

A. Introduction. — De nombreux auteurs ont étudié la conductibilité et l'effet Hall de Cu_2O dans différentes conditions expérimentales. Les propriétés photogalvanomagnétiques (nous grouperons sous ce terme la photoconductibilité, l'effet PME et l'effet photo-Hall) ont été beaucoup moins étudiées.

Dans le but d'étudier ces propriétés aux basses températures, nous avons préparé des échantillons de forte résistivité (10^8 à 10^9 ohms.cm à 300 °K) en les recuisant sous vide (10^{-7} mm Hg) pendant quelques heures à haute température ($T \geq 400$ °C). On élimine ainsi les effets de surface et l'on obtient des résultats caractéristiques de Cu_2O .

Le montage qui sera décrit permet de contrôler électriquement le recuit sous vide de l'échantillon. On peut faire ensuite l'étude des effets photogalvano-

magnétiques du même échantillon aux basses températures, tout en maintenant l'échantillon en atmosphère inerte. Le principe de ces mesures sera exposé dans ce mémoire.

Afin de faire apparaître la nécessité de mettre au point une méthode de traitement thermique uniforme des échantillons, nous commencerons par donner un bref rappel des facteurs qui influencent la conductibilité de Cu_2O .

B. Facteurs influençant la conductibilité de Cu_2O .

— I. CONDUCTIBILITÉ A HAUTE TEMPÉRATURE ($800^\circ < T < 1\,000$ °C). — Les échantillons de Cu_2O sont préparés par oxydation de lames de cuivre à 1 050° environ. L'examen du diagramme de stabilité du système $\text{Cu}/\text{Cu}_2\text{O}/\text{CuO}$ [1] montre que Cu_2O est la phase stable à haute température et aux faibles pressions d'oxygène, CuO la phase stable à basse température ou aux fortes pressions d'oxygène.

A haute température, l'équilibre de la phase solide

⁽¹⁾ Adresse actuelle : Department of Physics, University of Alberta, Edmonton (Canada).

⁽²⁾ Adresse actuelle : Département de Physique, Université d'Ottawa, Ottawa 2 (Canada).

avec la phase gazeuse oxygène s'établit instantanément. La conductibilité est en général une fonction bien déterminée ($PO_{\frac{1}{2}}^7$) de la pression d'oxygène [2, 3].

II. CONDUCTIBILITÉ A BASSE TEMPÉRATURE. — La conductibilité de Cu_2O à basse température est attribuée à la non-stœchiométrie (excès d'oxygène) de l'oxyde. Aux températures voisines de la température ordinaire, la vitesse de réaction entre Cu et O_2 est extrêmement lente. En effet, pendant l'oxydation, les atomes de cuivre diffusent vers la surface de l'échantillon où ils captent des molécules d'oxygène. Cette diffusion est d'autant plus lente que la température est basse.

Il en résulte que la conductibilité de Cu_2O est fortement influencée par l'histoire de l'échantillon.

III. FACTEURS INFLUENÇANT LA CONDUCTIBILITÉ DE Cu_2O . — Les mesures de conductibilité et d'effet Hall en fonction de la température ($T < 800$ °C environ) effectuées sur des échantillons préparés et recuits dans les mêmes conditions de température et de pression peuvent conduire à des résultats différents [4]. Les trois facteurs principaux déterminant les propriétés électriques à basse température de Cu_2O [5, 6] sont : la vitesse de refroidissement après l'oxydation, le chemin parcouru dans le diagramme des phases pendant le refroidissement, l'adsorption superficielle d'oxygène.

La vitesse de refroidissement semble jouer un rôle primordial. Si cette vitesse est rapide (trempe), on gèle l'équilibre établi à haute température; si elle est lente, l'échantillon peut se mettre plus facilement en équilibre avec la phase gazeuse. Au cours du refroidissement, on quitte à un moment donné le domaine de stabilité de Cu_2O ; en fait, à température ordinaire, on se trouve toujours dans le domaine de CuO à moins d'opérer dans un vide extrêmement poussé ($\sim 10^{-12}$ mm Hg) qu'il est impossible de réaliser expérimentalement. Il est toutefois possible d'opérer dans des conditions telles qu'on entre dans le domaine de stabilité de CuO à une température où la vitesse de réaction est déjà lente. La réaction se fera alors surtout dans une couche superficielle plus ou moins épaisse qui sera du CuO dans le cas le plus défavorable, du Cu_2O avec un fort excès d'oxygène (phénomène d'adsorption intéressant quelques couches moléculaires seulement) dans le cas général.

Le cas idéal de Cu_2O stœchiométrique est pratiquement impossible à réaliser : on obtiendra toujours un composé intermédiaire entre Cu_2O et CuO . De plus, l'échantillon présentera en général une couche superficielle plus riche en oxygène que le volume.

L'expérience montre que l'état de la surface joue un très grand rôle dans tous les effets étudiés [7, 8, 9, 10].

Il est certain qu'une structure polycristalline a également une influence sur la conductibilité, l'oxygène pouvant se fixer plus facilement aux frontières des domaines.

L'excès d'oxygène aussi bien en volume qu'en surface

conditionne donc fortement les propriétés électriques de Cu_2O .

En fait, l'excès d'oxygène se traduit par des vacances d'atomes de cuivre dans le réseau de Cu_2O . A côté de ces vacances, on trouve également des vacances d'atomes d'oxygène en concentration beaucoup plus faible. Ces vacances peuvent donner lieu à différents types d'associations [11]. Les associations se produisent d'autant plus facilement que le refroidissement est lent. Elles peuvent être à l'origine d'une diminution du nombre des porteurs libres. Récemment, une étude au microscope de cristaux de Cu_2O a mis en évidence la présence d'inclusions (cavités) qui pourraient être des associations de vacances cuivre [12].

IV. OBTENTION D'ÉCHANTILLONS DE FORTE RÉSISTIVITÉ. — Pour obtenir des résultats reproductibles, il nous a paru nécessaire de mettre au point une méthode conduisant de façon aussi reproductible que possible à un type d'échantillon bien déterminé. Des études dans ce sens (conductibilité et effet Hall) ont été faites précédemment par McInnis [13] et Fortin et Weichman [1, 4]. Fortin et Weichman obtiennent une excellente reproductibilité des résultats aussi bien pour un échantillon donné que d'un échantillon à un autre [1]. Lorsque l'échantillon a été chauffé dans le vide à une température maximum T_m , les résultats seront reproductibles pour $T < T_m$ à condition de conserver l'échantillon dans le vide (10^{-7} mm Hg) pour éviter l'adsorption superficielle d'oxygène. La conductibilité à température ordinaire est en général d'autant plus faible que T_m est grand. La méthode de McInnis consiste à chauffer l'échantillon dans un mauvais vide (10^{-2} mm Hg) jusqu'à 1 000 °C pendant quelques minutes, puis de le refroidir dans un vide s'améliorant progressivement (10^{-8} mm Hg). La conductibilité de ces échantillons, pratiquement intrinsèques à température ordinaire, est extrêmement faible (10^{13} ohm $^{-1}$.cm $^{-1}$).

C. Préparation et recuit des échantillons. — I. PRÉPARATION DES ÉCHANTILLONS. — Dans une feuille de cuivre Johnson-Mathew de 300 microns d'épaisseur, on découpe des lames rectangulaires (fig. 1 a). Les échantillons destinés à des études d'effet Hall ou photo-Hall seront munis de quatre pattes latérales (fig. 1 b). Sur le premier type d'échantillon, on ne

FIG. 1. — Préparation des échantillons.

pourra effectuer que des mesures de photoconductivité et d'effet PME.

Aux deux extrémités de la lame et éventuellement aux pattes latérales, on attache des fils de platine qui joueront plus tard le rôle de fils de connexion entre les électrodes et le circuit de mesure (fig. 1 c). La fixation solide des fils est réalisée en pliant la lame (fig. 1 a et 1 b, pointillés) de façon à maintenir les spires en place et à les serrer sur l'échantillon. Après un nettoyage soigné (polissage, attaque à l'acide nitrique, lavage à l'eau bidistillée...), les lames de cuivre sont oxydées selon une méthode précédemment décrite [14], puis recuites pendant 100 heures à 1 100 °C sous une pression d'oxygène de 100 mm Hg. Pour avoir une surface de contact plus grande, les échantillons ainsi préparés sont munis de larges électrodes qui recouvrent les spires de fil de platine et qui sont obtenues par pulvérisation cathodique de platine en atmosphère d'argon.

Cette technique a permis de résoudre de façon satisfaisante le difficile problème des contacts électriques sur les lames relativement minces de Cu_2O . Elle présente en outre l'avantage d'éviter les inconvénients des contacts par pression aux basses températures tout en permettant des mesures à haute température.

II. PORTE-ÉCHANTILLON. — Après l'oxydation, l'échantillon est fixé sur un support réfractaire et isolant. La figure 2 représente la partie du montage désignée sous le nom de porte-échantillon et dont la partie inférieure est constituée par le support de la lame. Sur une sphère en pyrex sont greffés huit raccords Kovar-pyrex : un raccord central pour le passage d'une tige en acier inoxydable et sept autres pour le passage des fils électriques (un thermocouple

FIG. 2. — Schéma du porte-échantillon.

et cinq fils de platine de 0,2 mm de diamètre). Les disques en silice enfilés sur la tige centrale sont percés de trous pour le passage des fils. Ils ont été découpés par ultrasons dans une lame de silice fondue. La

FIG. 3. — Schéma du montage utilisé pour le recuit sous vide des échantillons.

sphère en pyrex est enrobée extérieurement d'un film de téflon déposé par pulvérisation d'un produit commercialisé sous le nom de *Sebcoat*. Le pyrex, bien que très bon isolant électrique, peut présenter une conductibilité de surface importante dans certaines conditions d'humidité de l'atmosphère. Le film de téflon remédie de façon efficace et durable à cet inconvénient. Après chauffage sous vide dans un four, l'isolement électrique du porte-échantillon est supérieur à 10^{14} ohms. Le support de l'échantillon a été usiné à partir d'un barreau de stéatite brute, puis recuit à haute température ($1\,300\text{ }^{\circ}\text{C}$). Il est percé de canaux pour le passage des fils électriques. La pointe du thermocouple est logée dans une cavité centrale située sous l'échantillon. Avec ce support réfractaire on peut effectuer sans difficulté des mesures jusqu'à $900\text{ }^{\circ}\text{C}$ - $1\,000\text{ }^{\circ}\text{C}$.

III. RECUIT SOUS VIDE DE L'ÉCHANTILLON. — Le porte-échantillon est introduit dans un tube vertical dont la partie inférieure en silice (*fig. 3 d*) se trouve dans l'entrefer d'un électroaimant. On obtient un raccordement étanche au vide entre ce tube et le porte-échantillon par deux brides (*fig. 3 a*) à joint en cuivre [15]. Le vide dans ce système est obtenu à l'aide d'un groupe de pompage comprenant une pompe à palettes, une pompe à diffusion à vapeur de mercure, deux pièges à azote liquide, une jauge à cathode froide permettant de mesurer des vides jusqu'à 10^{-8} mm Hg et un purificateur d'hélium. Avec ce dispositif, on obtient un vide meilleur que 10^{-7} mm Hg au niveau de l'échantillon.

Le dispositif de la figure 3 est monté sur un plateau mobile horizontal dont l'axe de rotation est confondu avec l'axe du tube de silice. Le plateau est installé sur un chariot qui peut être déplacé sur deux rails perpendiculairement à l'axe de l'électroaimant. On peut placer un four autour du tube de silice (*fig. 3 d*). Le recuit de l'échantillon est alors effectué selon la méthode décrite dans l'introduction. Après le recuit, on maintient un vide de 10^{-7} mm Hg dans le système.

D. Étude des propriétés photogalvanomagnétiques aux basses températures. — **I. CRYOSTAT.** — Pour les mesures à basse température, on installe un cryostat à la place du four (*fig. 4*). Ce cryostat est suspendu au plateau tournant. Il se compose de différents éléments qui peuvent être montés successivement.

Le tube de silice (*fig. 3 d*) est coiffé par un tube de diamètre légèrement plus grand dont la partie supérieure en acier inoxydable se termine par une bride à joint en caoutchouc. La partie inférieure en cuivre est à double paroi et présente une petite fenêtre rectangulaire au niveau de l'échantillon. Un vase en acier inoxydable se raccorde au tube précédent par une soudure au métal de Wood et se termine vers le haut par une bride à joint en caoutchouc. Le tout se trouve à l'intérieur d'un cryostat en verre étanche au

FIG. 4. — Schéma du cryostat.

vide; on évite ainsi les condensations de givre ou d'air liquide sur la fenêtre.

Le vase interne est rempli d'azote liquide. Le tube en silice est ainsi entouré par un manteau d'azote, sauf à l'emplacement de la fenêtre. Pour améliorer les échanges thermiques entre le réfrigérant et l'échantillon et assurer un refroidissement efficace de la fenêtre, on introduit de l'hélium gazeux dans le cryostat en verre ainsi que dans le tube contenant l'échantillon.

L'hélium est introduit dans ce tube à l'aide d'une fuite réglable (*fig. 3 e*). Le gaz diffuse à travers un système de tubes capillaires en silice chauffé au moyen d'un petit four, la diffusion étant d'autant plus importante que la température de chauffage est élevée. Par ce procédé, on obtient de l'hélium très pur, ce qui permet d'éviter la contamination superficielle de l'échantillon de Cu_2O . Pour obtenir une pression de gaz suffisante et pour éviter le fonctionnement continu de la fuite réglable, on scelle le système en L (*fig. 3*). Mais les pièges à azote liquide sont continuellement alimentés; ceci permet de maintenir la pression partielle d'oxygène à un taux très bas. L'échantillon se trouve donc pratiquement dans une enceinte scellée, dégazée au préalable, contenant de l'hélium très pur à une pression juste suffisante pour permettre un bon échange thermique avec le milieu extérieur (10^{-3} - 10^{-2} mm Hg).

Lorsque la résistance de l'échantillon est inférieure à 10^9 ohms, il suffit généralement de fermer les robinets i et K, les pièges étant maintenus en place. Dans ce cas, l'expérience montre en effet, qu'aux pressions partielles d'oxygène inférieures à 10^{-3} mm Hg environ, on n'observe pas d'effets décelables dus à une adsorption superficielle par l'échantillon, sa résistance restant inchangée pendant des mois.

Ce montage cryostatique est conçu de manière à éviter le contact direct entre l'azote liquide et le tube contenant l'échantillon. On réalise ainsi, le tube en inox (fig. 4) étant relié à la masse, un blindage électrostatique efficace du circuit électrique au niveau du porte-échantillon. D'autre part, grâce à la fenêtre pratiquée dans le manteau d'azote liquide, on évite les fluctuations d'intensité du faisceau lumineux tombant sur l'échantillon.

Le système présente une faible inertie thermique. Au moment du remplissage du cryostat, la température descend à 77 °K en quelques minutes. L'éclairement de l'échantillon par une forte lumière visible ou infrarouge ne provoque pas d'augmentation décelable de température.

La tête du cryostat peut être échangée contre une tête du même type munie d'un dispositif (fig. 4) permettant de liquéfier différents gaz. Par la suite, nous envisagerons de transformer ce cryostat en cryostat à hydrogène liquide.

II. MONTAGE OPTIQUE. — Il comporte essentiellement un monochromateur Baush et Lomb de dispersion $16 \text{ \AA/mm}$ ouvert à $F/4,5$ et deux sources lumineuses : une lampe à filament de tungstène et une lampe au xénon XBO 900 watts.

Pour obtenir un éclairage uniforme, on forme l'image du réseau sur l'échantillon. Pour les études d'effet PME, le faisceau lumineux issu du monochromateur est perpendiculaire à l'axe de l'électroaimant. Un miroir placé dans l'entrefer permet d'avoir une illumination dans la direction du champ magnétique.

III. CIRCUIT ÉLECTRIQUE. MÉTHODES DE MESURE. — Le circuit électrique est représenté schématiquement sur les figures 5 et 6.

La tension appliquée à l'échantillon est fournie par des piles ou une alimentation stabilisée. Un diviseur permet de n'appliquer à l'échantillon qu'une fraction de la tension d'alimentation.

1. *Effet photoélectrique* (fig. 6). — L'interrupteur I_5 est ouvert. Le champ magnétique étant coupé, une tension est appliquée à l'échantillon éclairé. Le photocourant est mesuré avec l'électromètre E_1 qui est un amplificateur de courant continu du type Keithley 600 A ou 601. A l'aide d'un enregistreur branché à la sortie de E_1 , on peut enregistrer le spectre de photoconductivité.

La mesure du photocourant peut se faire de deux manières. Dans la méthode dite normale, le courant

FIG. 5. — Schémas du circuit électrique illustrant le principe des différentes mesures :

- a) Mesure par lecture directe du potentiel d'une électrode de Hall.
- b) Mesure potentiométrique du même potentiel.
- c) Mesure de l'effet Hall (méthode à une électrode).
- d) Mesure de la différence de potentiel entre deux électrodes.
- e) Mesure de l'effet Hall (méthode à deux électrodes).

FIG. 6. — Schéma du circuit électrique.

est déterminé en mesurant la chute de potentiel à travers une résistance de charge R_c qui shunte l'entrée de l'amplificateur. Cette méthode est utilisée lorsqu'on

désire avoir le moins de bruit possible mais qu'on ne demande pas la plus grande vitesse de réponse. Un sélecteur permet de sélectionner la valeur appropriée de R_C . La valeur maximum de R_C est limitée par l'impédance d'entrée de l'appareil ($\sim 10^{14}$ ohms).

Dans la méthode dite rapide, on applique une contre-réaction négative à travers la résistance R_C qui est branchée entre la sortie de l'amplificateur et l'entrée du circuit de contre-réaction. Dans ces conditions, l'effet de la capacité d'entrée est largement neutralisé et la vitesse de réponse est fortement augmentée. En même temps la chute de potentiel à travers R_C devient négligeable.

2. *Mesure de l'effet PME (fig. 6).* — L'interrupteur I_5 est toujours ouvert mais la tension d'alimentation est coupée. On oriente l'échantillon de manière à ce que le champ magnétique soit parallèle au plan de la lame, le faisceau lumineux étant perpendiculaire à ce plan et à la direction du champ magnétique. Lorsque la lumière est fortement absorbée, un courant prend naissance dans l'échantillon : c'est le courant PME ou courant de court-circuit. Si l'on utilise la méthode rapide pour mesurer ce courant, le terme de court-circuit se justifie, quelle que soit la valeur de la résistance de charge R_C . En effet, dans ce cas, tout se passe comme si l'échantillon était court-circuité. Si au contraire la méthode normale est utilisée, le terme de court-circuit ne se justifie que si la résistance R_C est inférieure (d'un facteur 100 au moins) à la résistance $R(\lambda)$ de l'échantillon éclairé. Lorsque R_C devient grande par rapport à $R(\lambda)$ ($R_C \sim 10^{14}$ ohms, E_1 en circuit ouvert), E_1 mesure la tension qui apparaît aux bornes de l'échantillon au moment de l'établissement du champ magnétique (tension de Kikoïn). Cette méthode de mesure de l'effet PME en circuit ouvert n'est pas utilisable pratiquement. En effet, par suite de la forte impédance du circuit, le temps de réponse de l'électromètre est très long (des dizaines de minutes aux faibles éclairissements). Pour éviter cette difficulté et améliorer la précision des mesures, il est préférable d'utiliser une méthode d'opposition. L'échantillon étant court-circuité (méthode rapide), on lui applique une tension de valeur et de sens tels que le courant PME soit compensé par un photocourant de sens opposé. Cette différence de potentiel est égale en valeur absolue à la tension de Kikoïn. On la mesure avec le potentiomètre P_2 entre c_1 et d_1 (fig. 6).

Toutes les mesures d'effet PME sont faites pour les deux sens du champ magnétique afin d'éviter les erreurs dues à divers effets secondaires : effet photo-voltaïque, effets thermiques, etc.

3. *Mesures des effets Hall et photo-Hall.* — *Principe de la méthode :* L'étude de l'effet Hall conduit à deux paramètres importants : la mobilité de Hall μ_H et la constante de Hall R_H . Dans le cas le plus simple d'une conductibilité unipolaire, μ_H n'est autre que la mobilité du porteur de charge et R_H est une fonction

simple du nombre de porteurs par unité de volume [10]. Dans le cas d'une conductibilité mixte, l'interprétation des résultats est plus complexe [10].

Pour faire cette étude, on tourne le plateau qui supporte le montage de 90° , de manière à ce que le champ magnétique soit perpendiculaire au plan de la lame et l'on applique une différence de potentiel à l'échantillon.

Les paramètres μ_H et R_H sont déterminés à partir de deux mesures : la mesure de la conductibilité σ_0 de l'échantillon et la mesure de l'effet Hall. Lorsque σ_0 est très faible, comme c'est le cas pour Cu_2O à basse température, on éclaire l'échantillon parallèlement au champ magnétique. Dans ce cas, on utilisera les termes de photoconductibilité σ_{PC} et d'effet photo-Hall. Les paramètres μ_H et R_H sont alors relatifs aux photoporteurs. Nous avons pu montrer qu'ils sont fonction à la fois de la fréquence, du coefficient d'absorption et de l'intensité de la lumière [10].

La méthode la plus simple consiste à déduire la conductibilité des valeurs du courant et de la différence de potentiel appliquée à l'échantillon. Cette méthode n'est valable que si le champ électrique dans l'échantillon est uniforme.

Ceci n'est le cas que si l'échantillon est homogène, que si le traitement de surface, l'éclairement et la photosensibilité sont uniformes et que s'il n'existe pas de barrières de potentiel, notamment aux électrodes. Il est préférable de mesurer les différences de potentiel V_{23} et V_{45} entre les couples d'électrodes 2-3 et 4-5 respectivement (fig. 5) et, connaissant les espaces interélectrodes, d'en déduire la vraie valeur du champ électrique.

Pour mesurer l'effet Hall, on peut utiliser deux méthodes. La première consiste à mesurer la différence de potentiel V_H qui apparaît, au moment de l'établissement du champ magnétique, entre deux électrodes opposées (3 et 4 ou 2 et 5) situées initialement sur une même équipotentielle. La deuxième méthode consiste à mesurer la variation de potentiel d'une électrode de Hall résultant de l'application du champ magnétique. Cette variation sera $+V_H/2$ ou $-V_H/2$ suivant que l'électrode se trouve d'un côté ou de l'autre de l'échantillon. La dernière méthode présente par rapport à la première un certain nombre d'avantages. Tout d'abord, elle permet de mesurer le potentiel de Hall séparément sur chaque électrode. L'effet Hall étant proportionnel à la valeur du champ électrique au point où se trouve le contact, on a donc là un excellent moyen de contrôler l'uniformité de ce champ. Un autre avantage de la méthode est que les électrodes de Hall peuvent être placées au hasard sur l'échantillon.

Réalisation pratique du circuit de mesure. — Lorsque la résistance de l'échantillon n'est pas trop grande, l'étude de l'effet Hall ne présente pas de difficultés particulières : on peut utiliser une méthode classique [16]. Les échantillons de Cu_2O recuits sous vide ont des

résistances rarement inférieures à 10^7 ohms à température ordinaire. A 77°K , les résistances des mêmes échantillons éclairés se situent entre 10^8 et 10^{13} ohms selon la fréquence et l'intensité de la lumière utilisée. La mesure du courant ne présente pas de difficulté particulière. Elle se fait à l'aide de l'électromètre E_1 (fig. 5) selon la méthode indiquée plus haut (§ III.1).

On a deux types de mesures à faire :

a) Des mesures de différences de potentiel entre deux points de l'échantillon (2-3 ou 4-5) pour la détermination de la conductibilité;

b) Des mesures différentielles pour la détermination du potentiel de Hall. Dans la méthode dite à deux électrodes, il s'agit de mesurer la tension qui apparaît entre deux électrodes opposées (3-4 et 2-5).

Cela suppose que les deux électrodes sont au même potentiel initialement. En principe, d'après la géométrie de l'échantillon, il devrait en être ainsi, mais en pratique ce n'est jamais le cas. Il s'agit donc en fait de mesurer la variation de la différence de potentiel.

Dans la méthode dite à une électrode, la deuxième électrode est remplacée par la masse du circuit.

Pour faire ces mesures, il est nécessaire d'utiliser des voltmètres à forte impédance d'entrée. Les électromètres Keithley 601 ou 600 A présentent cette caractéristique. L'impédance d'entrée entre les bornes HI et LO (fig. 5) est en effet supérieure à 10^{14} ohms, mais celle entre l'entrée LO et la masse de l'appareil est de l'ordre de 10^9 ohms seulement. Il n'est donc pas possible de mesurer directement la différence de potentiel entre deux points de l'échantillon, lorsque la résistance de celui-ci dépasse 10^7 ohms. Par contre, on peut faire des mesures par rapport à la masse du circuit (fig. 5 a) ou par rapport à un potentiel de référence positif ou négatif (fig. 5 b) ($< 1\,500\text{ V}$) à condition que la résistance de la source de potentiel soit inférieure à 10^7 ohms environ.

Si la source de potentiel est constituée par un potentiomètre de précision branché entre la masse et l'entrée LO de l'électromètre, la borne HI étant connectée à l'électrode dont on veut mesurer le potentiel (fig. 5 b), on peut effectuer cette mesure par une méthode de zéro. A l'aide du potentiomètre, on ajuste le potentiel de référence de manière à ramener l'électromètre au zéro avec la meilleure précision possible. L'indication du potentiomètre donne la valeur du potentiel de l'électrode considérée. La mesure de la variation de potentiel résultant de l'effet Hall nécessitera un deuxième potentiomètre branché en série avec le premier (fig. 5 c) : avec le premier on mesurera le potentiel initial; avec le deuxième on mesurera l'effet Hall. Pour avoir la différence de potentiel entre deux électrodes, on peut soit mesurer séparément le potentiel de chacune des électrodes, soit opérer avec deux potentiomètres (fig. 5 d).

Le circuit électrique doit être complètement blindé

pour éviter les signaux parasites. Il est préférable de mettre à la masse l'une des électrodes primaires plutôt qu'une électrode de Hall (fig. 5). Ceci entraîne l'obligation d'utiliser deux électromètres et trois potentiomètres pour la mesure de l'effet Hall par la méthode dite à deux électrodes (fig. 5 d), mais facilite le blindage du circuit et évite les difficultés d'isolation de l'alimentation. L'alimentation et les circuits de mesure sont ainsi mis à la terre. Les électromètres étant alimentés par des piles, on s'affranchit de la masse du secteur. La figure 6 donne le schéma détaillé du circuit électrique.

Les potentiomètres P_1 et P_2 sont des sources de tension à alimentation autonome. Le potentiomètre $R_0 R$ est constitué simplement par une résistance fixe R_0 de valeur appropriée en série avec une résistance variable R , le tout étant branché en parallèle avec l'échantillon (I_5 fermé). Le potentiel en 1 est pris comme référence; on le fait varier en faisant varier R , donc le courant dans la dérivation.

Mesure de la résistivité de l'échantillon. — Après avoir mesuré le courant avec E_1 , on relie l'un des couples d'électrodes 2-3 et 4-5 aux indicateurs de zéro E_2 et E_3 et l'on ferme I_4 . Le potentiomètre P_2 est branché entre c_3 et d_3 . E_2 est donc branché entre 1 (entrée LO) et l'une des électrodes 2 et 5 (entrée HI). A l'aide de R , on effectue la mise à zéro de E_2 . L'entrée LO étant connectée à 1 à travers P_2 , l'électromètre E_3 indique alors la différence de potentiel V_{23} (ou V_{45}). E_3 est ensuite mis à zéro à l'aide de P_2 . P_2 mesure donc les tensions V_{23} et V_{45} .

Mesure de l'effet Hall. — a) *Méthode à deux électrodes :* On connecte l'un des couples d'électrodes 3-4 ou 2-5 (3-4 par exemple) aux indicateurs de zéro (fig. 6); on ferme I_4 , puis on établit le champ magnétique. P_1 est branché entre a_4 et b_4 et P_2 entre c_4 et d_4 .

Soient V_3 et V_4 les potentiels des électrodes et supposons que les variations de potentiel résultant de l'effet Hall soient respectivement $+V_H/2$ et $-V_H/2$. On ramène d'abord E_2 au zéro avec R . Le point 1, la borne A de P_1 et l'électrode 3 seront alors au même potentiel :

$$V_1 = V_A = V_3 + \frac{V_H}{2}. \quad (1)$$

Ensuite, on effectue la mise à zéro de E_3 avec P_1 . Le potentiel de la borne B de P_1 sera :

$$V_B = V_4 - \frac{V_H}{2}. \quad (2)$$

On inverse maintenant le champ magnétique. E_2 est ramené au zéro avec R , mais on ne touche pas à P_1 . Soit V'_1 la nouvelle valeur du potentiel en 1, les potentiels en A et B seront :

$$V'_A = V'_1 = V_3 - \frac{V_H}{2} \quad (3)$$

$$V'_B = V'_1 + (V_B - V_A). \quad (4)$$

Finalement, on branche P_1 entre a_5 et b_5 et P_2 entre c_5 et d_5 et l'on ramène E_3 au zéro avec P_2 . Dans ces conditions, on a :

$$V_C = V'_B \quad (5)$$

$$V_D = V_4 + \frac{V_H}{2}. \quad (6)$$

En combinant les relations (1) à (6), on trouve :

$$V_D - V_C = 2V_H. \quad (7)$$

La différence de potentiel $V_D - V_C$ lue sur P_2 représente donc le double de l'effet Hall.

Après avoir inversé le sens du courant dans l'échantillon, on refait une deuxième mesure.

b) *Méthode à une électrode* : L'interrupteur I_4 étant ouvert, l'une quelconque des électrodes 2, 3, 4, 5 est reliée à E_2 . Les potentiomètres P_1 et P_2 sont branchés entre a_2 et b_2 et c_2 et d_2 respectivement. A l'aide de R , on ramène E_2 au zéro avec la meilleure précision possible. On établit le champ magnétique et on refait une mise à zéro de E_2 mais cette fois-ci avec P_1 . P_1 indique alors un potentiel v_1 , positif par exemple. Après avoir inversé le champ magnétique, on recommence l'opération; on note une valeur v'_1 négative. La somme des valeurs absolues de v_1 et v'_1 n'est autre que le potentiel de Hall V_H . En principe $v'_1 = v_1$, en fait on constate que v_1 est souvent légèrement différent de v'_1 , la différence étant d'autant plus grande que le champ magnétique est élevé. Cette différence peut être imputée à un effet quadratique (donc indépendant du sens du champ) dû probablement à des variations locales dans l'effet de magnétorésistance.

c) *Enregistrement de l'effet Hall* : La mise à zéro des électromètres E_2 et E_3 est facilitée lorsqu'on branche un enregistreur à la sortie de ces appareils. Le perfectionnement de la méthode ne réside pas tellement

dans l'augmentation de la sensibilité (en général limitée par d'autres facteurs), mais dans le fait qu'on peut tenir compte plus facilement des dérives du zéro, le plus souvent linéaires, pendant le temps que dure la mesure. Il est même possible dans la plupart des cas, la précision étant suffisante, de se passer des potentiomètres P_1 et P_2 dans la méthode à une électrode. Ceci permet d'opérer plus rapidement et surtout de répéter les mesures un plus grand nombre de fois en inversant périodiquement le sens du champ magnétique. On obtient ainsi un enregistrement de l'effet Hall (fig. 7). Par suite de la forte constante de temps du circuit, l'équilibre n'est atteint qu'au bout d'un temps assez long (quelques minutes dans les cas les plus défavorables) après l'établissement du champ magnétique. L'enregistrement de la courbe de réponse permet d'apprécier avec plus de certitude à quel moment l'équilibre est réalisé.

d) *Remarques* : Avant de commencer des mesures sur un échantillon, il est nécessaire de procéder à un certain nombre de vérifications. Le premier contrôle concerne l'uniformité du champ électrique. La valeur du potentiel d'une électrode de Hall doit correspondre à la position géométrique du contact sur l'échantillon et elle doit être indépendante de l'intensité de l'éclairement. Ce dernier contrôle peut être fait de la façon suivante : après avoir ramené E_2 au zéro pour une certaine tension appliquée à l'échantillon, on vérifie qu'il reste sensiblement au zéro, quelle que soit cette tension et quelle que soit l'intensité de la lumière incidente.

Les potentiomètres P_1 et P_2 sont constitués par les deux voies d'un potentiomètre AOIP type P12R. Dans la mesure du courant d'alimentation de l'électroaimant (P_1 branché entre a_1 et b_1) ou de la tension appliquée à l'échantillon (P_2 branché entre c_1 et d_1), P_1 et P_2 fonctionnent effectivement en potentiomètre. Il est donc possible, en utilisant le réducteur, de mesurer des tensions jusqu'à 200 volts. Il n'en est plus de même dans les mesures de résistivité ou d'effet Hall. Dans ce cas, P_1 et P_2 sont simplement des sources de tension variable. Elles peuvent délivrer au maximum 2 volts. Lorsqu'il s'agit de compenser des tensions supérieures à 2 volts, P_1 et P_2 sont des alimentations constituées de piles au mercure. Les tensions V_{AB} et V_{CD} peuvent être mesurées avec précision au P12R ou avec un voltmètre digital.

IV. PERFORMANCES DU CIRCUIT ÉLECTRIQUE. — Le facteur déterminant la résistance maximum des échantillons (10^{12} ohms environ) sur lesquels on peut effectuer des mesures d'effet Hall n'est pas tellement la résistance de fuite (supérieure à 10^{14} ohms) des éléments du circuit, mais plutôt sa capacité, donc sa constante de temps (3 minutes environ pour 10^{12} ohms). D'autre part, le potentiel de Hall le plus petit $V_{H\min}$ que l'on puisse mesurer avec les électromètres avec une précision suffisante est de l'ordre du millivolt. La tension $V_{\max}$ appliquée aux échantillons ne doit

FIG. 7. — Enregistrement de l'effet Hall.

Les abscisses sont proportionnelles au temps, les ordonnées à la variation de potentiel d'une électrode de Hall.

pas être trop élevée à cause des effets d'électrodes (injection de porteurs par exemple) ou des effets thermiques (lorsque la résistance est faible).

La plus petite mobilité mesurable sera donnée par l'expression :

$$\mu_{H \min} = k \times \frac{V_{H \min}}{V_{\max}} \times \frac{1}{H} \times \frac{L}{a} \times 10^8 \text{ cm}^2/\text{V/s}$$

H étant le champ magnétique, L et a respectivement la longueur et la largeur de l'échantillon, k ($k \geq 1$) un paramètre qui dépend de la qualité des contacts, de la température, de la puissance maximale qu'on peut dissiper dans l'échantillon, du bruit de fond d'origine électrostatique, etc., $V_{\max}$ est de l'ordre de 50 volts dans le cas de Cu_2O . En supposant $H = 5\,000$ gauss et $\frac{L}{a} \simeq 3$, $\mu_{H \min} \simeq k \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Dans le cas le plus favorable, $k = 1$ et $\mu_{H \min} \simeq 1 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Si à

300 °K on peut mesurer une telle mobilité, par contre à 77 °K il devient difficile de mesurer avec une précision acceptable une mobilité inférieure à $50 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$.

La précision absolue des mesures oscille entre 5 % et 10 %. Dans la plupart des cas, la plus grande erreur provient de l'évaluation des dimensions de l'échantillon.

V. CONCLUSION. — Le montage électrique que nous venons de décrire est spécialement adapté à des mesures de résistivité ou d'effet Hall sur des échantillons très résistants. En fait, la méthode reste valable, quelle que soit la résistance de l'échantillon. Toutefois, lorsque la résistance est inférieure à 10^4 ohms, il est préférable d'utiliser une méthode plus simple.

Les auteurs remercient M. Nikitine de l'aide précieuse qu'il a apportée à ce travail et pour les discussions fructueuses qu'ils ont eues avec lui.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] PORTIN (E.) et WEICHMAN (F. L.), *Canad. J. Phys.*, 1966, **44**, 1551.
- [2] BÖTTGER (O.), *Ann. Physik*, 1952, **10**, 232.
- [3] O'KEEFE (M.) et MOORE (W. J.), *J. Chem. Phys.*, 1961, **35**, 1324.
- [4] FORTIN (E.), Thèse, University of Alberta (Canada), 1965, p. 20.
- [5] BLANKENBURG (G.), FRITZSCHE (C.) et SCHUBART (G.), *Ann. Physik*, 1952, **10**, 217.
- [6] BLANKENBURG (G.) et BÖTTGER (O.), *Ann. Physik*, 1952, **10**, 241.
- [7] CORET (A.) et ZIELINGER (J. P.), VII^e Congrès International sur la Physique des Semi-Conducteurs, Dunod, Paris, p. 1013.
- [8] NIKITINE (S.), CORET (A.), ZIELINGER (J. P.), JEAN-CLAUDE (C.), BOEHM (C.) et ZOUAGHI (M.), *J. Phys. Chem.*, 1965, **69**, 745.
- [9] NIKITINE (S.), CORET (A.), ZIELINGER (J. P.), JEAN-CLAUDE (C.) et BOEHM (C.), *J. Physique*, 1965, **26**, 132.
- [10] ZIELINGER (J. P.), ZOUAGHI (M.) et CORET (A.), *J. Physique*, 1966, **27**, 166.
- [11] BLOEM (J.), *Philips Res. Repts.*, 1958, **13**, 167.
- [12] GOLTZENE (A.), SCHWAB (C.) et NIKITINE (S.), *J. Physique* (à paraître).
- [13] MCINNIS (B. C.), Thèse, Université d'Alberta (Canada), 1963.
- [14] GROSMANN (M.), *J. Chim. Phys.*, 1965, **10**, 1129.
- [15] BRYMNER (R.) et STECKELMACHER (W.), *J. Sc. Inst.*, 1959, **36**, 278.
- [16] PUTLEY (E. H.), *The Hall Effect and Related Phenomena*, Butterworth and Co., Londres, 1960.