



HAL
open science

Propriétés semiconductrices du ditellure de molybdène

A. Lepetit

► **To cite this version:**

A. Lepetit. Propriétés semiconductrices du ditellure de molybdène. Journal de Physique, 1965, 26 (4), pp.175-179. 10.1051/jphys:01965002604017500 . jpa-00205948

HAL Id: jpa-00205948

<https://hal.science/jpa-00205948>

Submitted on 4 Feb 2008

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.

PROPRIÉTÉS SEMICONDUCTRICES DU DITELLURE DE MOLYBDÈNE

Par A. LEPETIT,

Laboratoire de Recherches Physico-Chimiques de la C. S. F., Puteaux (Seine), France.

Résumé. — Des monocristaux de MoTe_2 ont été préparés par une méthode de « transport en phase vapeur ». La résistivité ainsi que les coefficients de Hall et de Seebeck ont été mesurés, sur les monocristaux, en fonction de la température dans le domaine 64 °K — 1 000 °K. L'interprétation de ces résultats a conduit, dans un modèle simplifié à attribuer aux densités équivalentes N_c et N_v les valeurs respectives $1,4 \times 10^{16} \times T^{3/2} \text{ cm}^{-3}$ et $2,9 \times 10^{16} \times T^{3/2} \text{ cm}^{-3}$ et au rapport des mobilités de Hall une valeur très voisine de l'unité. Les mesures de coefficient d'absorption optique ont montré, en accord avec celles de résistivité en fonction de la température que la largeur de bande interdite (correspondant à des transitions indirectes) avait pour valeur $(1,020 \pm 0,015) \text{ eV}$ à 0 °K, avec le coefficient de température $5,4 \times 10^{-4} \text{ eV/}^\circ\text{C}$.

Abstract. — Single crystals of MoTe_2 have been prepared by vapour-phase transport. The electrical resistivity ρ , the Hall effect R , the Seebeck coefficient α have been measured for temperatures ranging from 64 °K to 1 000 °K. These results are discussed in terms of a simplified band model where the density of states for electrons and holes are respectively $1.4 \times 10^{16} T^{3/2} \text{ cm}^{-3}$ and $2.9 \times 10^{16} T^{3/2} \text{ cm}^{-3}$ and the Hall mobility ratios about unity.

The value of the energy gap deduced from optical absorption measurements, fits the one obtained from resistivity vs T plots quite well.

This value, attributed to indirect transitions, is $(1.020 \pm 0.015) \text{ eV}$ at 0 °K with a temperature coefficient of $5.4 \times 10^{-4} \text{ eV/}^\circ\text{C}$.

1. Introduction. — Le ditellure de molybdène et tous les composés isomorphes de cette famille de chalcogénures sont actuellement étudiés en vue d'applications thermoélectriques. Jusqu'à présent, seules des mesures de résistivité, de coefficient de Seebeck et de conductibilité thermique ont été publiées. Celles-ci ont été effectuées uniquement sur des matériaux frittés.

Devant le manque d'information sur les phénomènes de transport dans ces composés, nous avons eu l'intention de déterminer certaines constantes intrinsèques du ditellure de molybdène à partir de mesures électriques et optiques effectuées sur des monocristaux.

Pendant le cours de cette étude ont été publiés plusieurs articles [1, 2, 3, 4] rapportant notamment, les propriétés thermoélectriques de MoTe_2 .

2. Méthodes expérimentales ⁽¹⁾. — *a) PRÉPARATION.* — Les monocristaux ont été préparés selon la méthode dite du « transport en phase vapeur ». Les constituants, molybdène et tellure de pureté 99,999 %, sont portés à environ 840 °C en présence de brome, tenant lieu d'agent de transport. Les cristaux se forment généralement dans une zone dont la température est environ 720 °C. Les impuretés et le tellure en excès se condensent dans une zone plus froide.

Cette méthode a également été employée par Brixner [1] mais ce dernier partait du composé

⁽¹⁾ A. Lepetit, Thèse de 3^e Cycle de Physique des Solides, Université de Paris (1963) (non publiée).

préalablement préparé sous forme polycristalline à 1 000-1 200 °C.

Malgré de nombreuses tentatives de croissance des monocristaux, leurs dimensions sont restées assez faibles : quelques centaines de microns d'épaisseur et moins d'un cm^2 d'aire.

Tous les monocristaux obtenus par cette voie étaient de type n. Le niobium a été utilisé comme dopant pour préparer des monocristaux de type p.

b) APPAREILLAGE. — Pour éviter les effets thermoélectriques parasites, la résistivité électrique et le coefficient de Hall ont été mesurés en courant alternatif, à 120 Hz.

Lors de ces mesures, les échantillons étaient placés sous une pression de 2 kg/cm^2 d'argon ; cela afin d'éviter une oxydation des surfaces ou une évaporation de tellure. Pour vérifier la stabilité du composé, des spécimens ont été cyclés plusieurs fois de 300 °K à 800 °K. Aucune évolution notable de l'effet Hall n'a été observée. Enfin les contacts électriques ont été soudés au moyen d'un amalgame [5] composé de 60 % d'or et 40 % de gallium.

c) CARACTÉRISATION. — Plusieurs procédés d'identification ont été mis en œuvre.

La composition a été contrôlée par analyse à la microsonde électronique de Castaing et par analyse chimique selon une méthode proposée par Morette [6].

Les paramètres cristallins de tous les échantillons étudiés ont été mesurés avec précision. Ils ont été

déterminés par la méthode du cristal tournant, les taches de diffraction étant repérées par un compteur Geiger Müller orientable dans l'espace. Le réseau cristallin est hexagonal et a pour paramètres

$$a = (3,519 \pm 0,001) \text{ \AA},$$

$$c = (13,966 \pm 0,002) \text{ \AA}.$$

Ces valeurs sont en très bon accord avec celles publiées par Puotinen et Newnham [7].

Enfin les monocristaux ont été trouvés diamagnétiques avec des valeurs de susceptibilités massiques s'échelonnant entre $-0,290 \times 10^{-6}$ et $-0,350 \times 10^{-6}$. Les mesures sont également compatibles avec celles trouvées par Morette [6].

3. Résultats et interprétation. — Étant donné la faible dimension des échantillons suivant l'axe sénnaire, l'ensemble des mesures rapporté ici a été pratiqué dans le plan (00.1) et par suite le tenseur de magnétorésistance n'a pu en être déduit. Toutefois, un essai d'interprétation a été entrepris dans un modèle simplifié où la conductivité électrique et le coefficient de Hall sont exprimés par les relations :

$$\sigma = ne\mu,$$

$$R = 1/ne;$$

les symboles ayant leur signification habituelle.

a) RÉSISTIVITÉ ET EFFET HALL. — Les figures 1 et 2 représentent les variations avec la tempé-

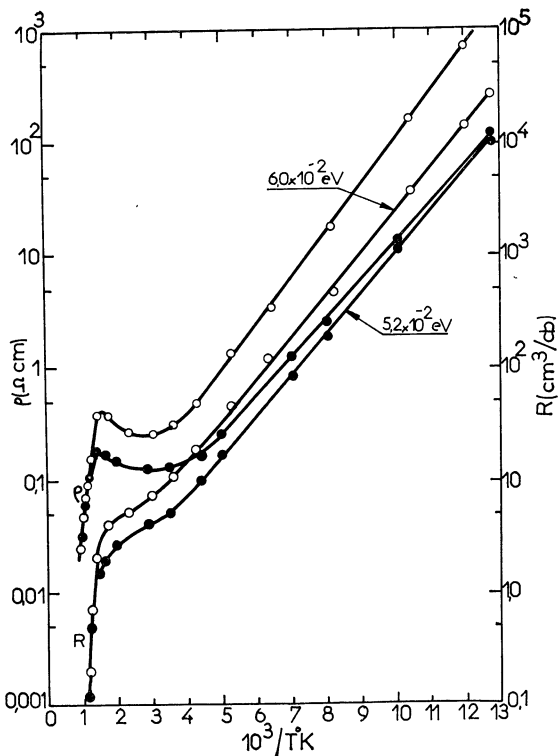


FIG. 1. — Résistivité électrique et coefficient de Hall. Échantillons de type *n*.

rature de la résistivité électrique et du coefficient de Hall dans le domaine 64°K - $1\,000^\circ\text{K}$. Les énergies d'activation thermique données sur ces figures ont été calculées d'après les pentes des courbes $\ln(R T^{3/2}) = f(1/T)$. Elles varient quelque peu suivant les échantillons.

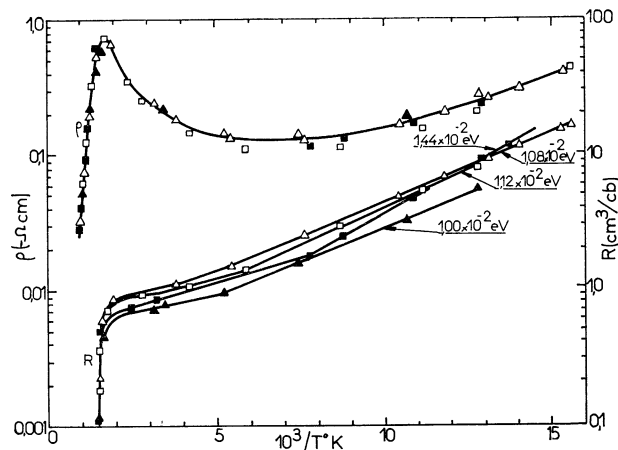


FIG. 2. — Résistivité électrique et coefficient de Hall. Échantillons de type *p*.

Aux hautes températures (fig. 3) les courbes $\ln \rho = f(1/T)$ présentent une partie rectiligne qui correspond à l'énergie d'activation $1,00 \text{ eV}$, pour tous les échantillons de type *n* et *p* étudiés. Par contre, en tenant compte de la variation en $T^{3/2}$ des densités équivalentes des bandes de valence et de conduction, les variations du coefficient de Hall avec la température indiquent une énergie

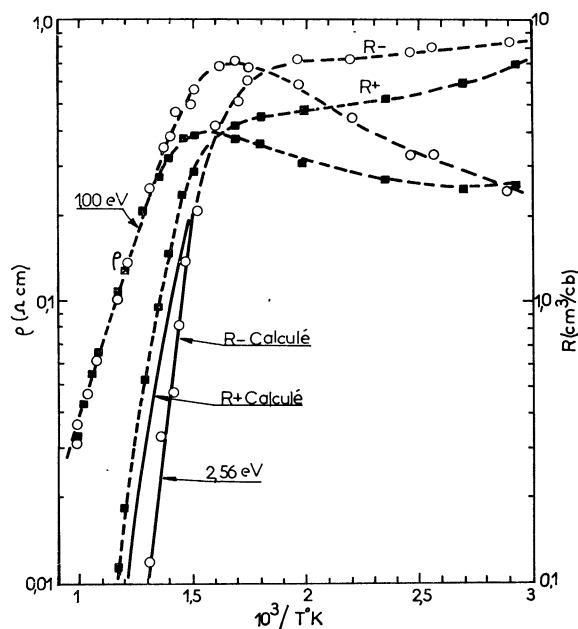


FIG. 3. — Résistivité électrique et coefficient de Hall. Échantillons de type *n* et *p*.

d'activation bien supérieure (2,47 eV à 0 °K). De plus aucune inversion de type n'a été mise en évidence par les mesures d'effet Hall sur les échantillons de type p, bien qu'une tension de Hall de 0,1µV fût décelable.

b) ABSORPTION OPTIQUE. — Les seuils d'absorption optique relevés à plusieurs températures entre 80 °K et 300 °K (fig. 4) sont de la forme :

$$\alpha \propto (h\nu - \Delta E)^2,$$

indiquant ainsi que les transitions mises en jeu étaient indirectes.

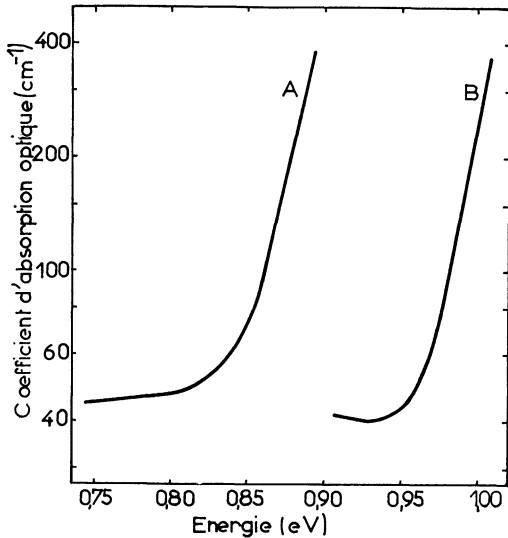


FIG. 4. — Absorption optique de Mo Te₂
A : 302 °K, B : 82 °K.

D'après la construction de McFarlane et Roberts [8] la largeur de bande interdite à 0 °K est :

$$\Delta E = (1,020 \pm 0,015) \text{ eV},$$

avec un coefficient de température de

$$5,4 \times 10^{-4} \text{ eV/}^\circ\text{C (fig. 5).}$$

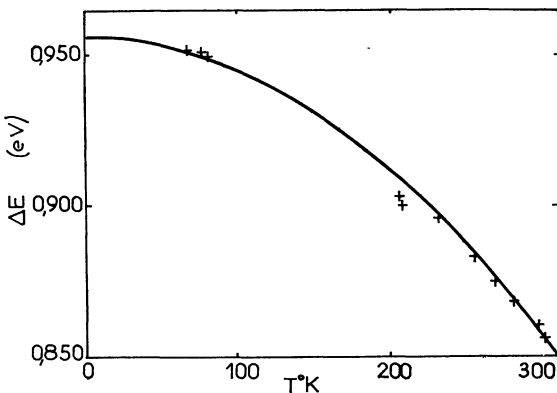


FIG. 5. — Largeur de bande interdite en fonction de la température absolue.

Les résultats de mesures optiques montrent que l'énergie d'activation déduite précédemment de la résistivité s'identifie bien à la largeur de bande interdite du semiconducteur.

c) MOBILITÉ DE HALL. — La figure 6 représente les variations de la mobilité de Hall avec la température. Seul le comportement des échantillons de type n, entre 64 °K et 300 °K, est classique. Il est en effet caractéristique d'une diffusion des porteurs par les phonons acoustiques. Cependant la loi en T^{-1,4}, observée sur les échantillons de type p entre 300 °K et 570 °K est suffisamment proche de la loi T^{-3/2} pour montrer la prépondérance d'un processus de diffusion également par phonons acoustiques dans ce domaine de températures.

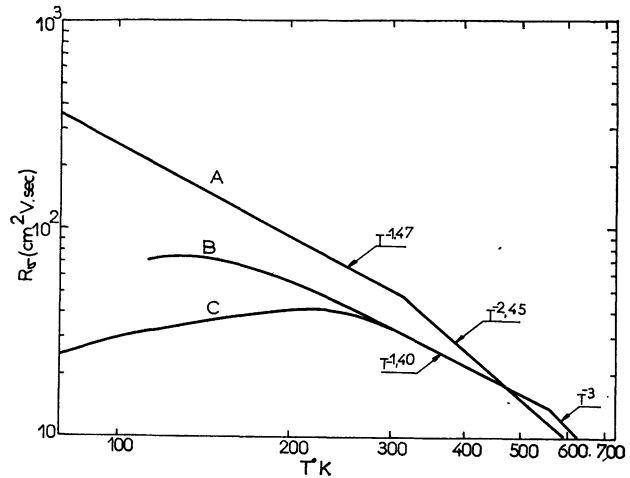


FIG. 6. — Variations de la mobilité de Hall avec la température. A : échantillons de type n ; B et C : échantillons de type p.

d) POUVOIR THERMOÉLECTRIQUE. — On peut se rendre compte sur les figures 7 et 8 de l'excellent accord entre les résultats de mesures du coefficient de Seebeck α et les valeurs de ce dernier calculées

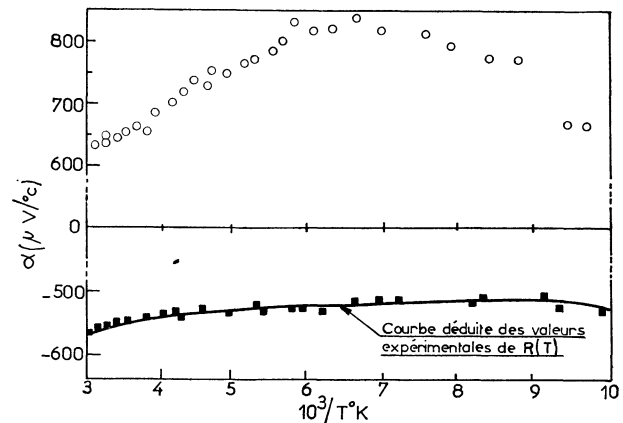


FIG. 7. — Coefficient de Seebeck en fonction de l'inverse de la température absolue.

TABLEAU I

CARACTÉRISTIQUES DES SPÉCIMENS DE Mo Te₂

Mo Te ₂	ΔE (eV)	μ (eV/°C)	N_C (cm ⁻³)	N_V (cm ⁻³)	N_d (cm ⁻³)	N_a (cm ⁻³)	$b = \frac{\mu H_n}{\mu H_p}$	ε_d (eV)	ε_a (eV)
Type <i>n</i>	1,020	$5,4 \times 10^{-4}$	$1,4 \times 10^{16} \times T^{3/2}$	$2,9 \times 10^{16} \times T^{3/2}$	6×10^{18}	5×10^{18}	1	$1,2 \times 10^{-2}$	
Type <i>p</i>	1,020	$5,4 \times 10^{-4}$	$1,4 \times 10^{16} \times T^{3/2}$	$2,9 \times 10^{16} \times T^{3/2}$	$1,4 \times 10^{19}$	$1,8 \times 10^{19}$	1		$5,5 \times 10^{-1}$

à partir de la courbe expérimentale $R = f(T)$. Les courbes correspondantes sont représentées sur ces figures à une translation près suivant l'axe α . De la grandeur de cette constante de translation ont été tirées les valeurs des densités équivalentes des bandes de valence et de conduction N_C et N_V consignées dans le tableau I. Ce calcul n'est possible que dans les gammes de températures mentionnées dans le paragraphe précédent (64 °K-300 °K, pour le type *n* et 300 °K-570 °K pour le type *p*) où les facteurs dépendant du temps de relaxation τ sont connus. En fait, l'expérience montre que, pour les échantillons de type *n*, le domaine 300 °K-600 °K serait également utilisable (fig. 8).

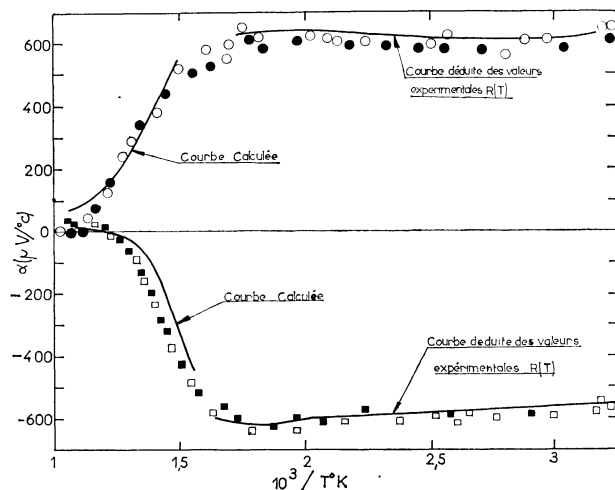


FIG. 8. — Coefficient de Seebeck en fonction de l'inverse de la température absolue.

Discussion. — Cette interprétation vient de permettre le calcul des quantités N_C et N_V ainsi que la détermination de la largeur de bande interdite à partir des mesures de résistivité et d'absorption optique.

Par contre, certaines hypothèses particulières ont dû être envisagées pour calculer les densités des centres d'impureté N_d et N_a ainsi que pour expliquer la valeur aberrante de l'énergie d'ionisation déduite de l'étude de l'effet Hall à haute température.

a) CALCUL DE N_d ET N_a . — Un calcul rapide montrerait que les échantillons étudiés n'étaient ni « compensés » ni « peu compensés ». En effet les courbes $\alpha(T)$ calculées à partir des relations :

$$\alpha_n = -\frac{k}{e} \left(\frac{\langle \tau E \rangle}{\langle \tau \rangle kT} - \frac{E_F}{kT} \right) \quad (1)$$

$$n = N_C \exp [E_F/kT] \quad (2)$$

$$n = \frac{N_C(N_d - N_a)}{2N_a} \exp \left[-\frac{d}{kT} \right] \quad (3)$$

dans le cas compensé, ne sont pas semblables aux courbes expérimentales. La même conclusion pourrait être obtenue dans le cas d'un spécimen peu compensé.

Le calcul de N_d et N_a n'est donc possible qu'en considérant la loi d'action de masse généralisée donnant la répartition des électrons entre les centres donneurs et la bande de conduction ;

$$\frac{2n(N_a + n)}{N_C(N_d - N_a - n)} = \exp \left[-\frac{e d}{kT} \right] \quad (3')$$

Les relations (1) (2) et (3') ont fourni les valeurs de N_d et N_a réunies dans le tableau I, pour des échantillons des deux types ; cela en se plaçant dans les domaines de températures suivantes :

150 °K à 300 °K pour le type *n*,

320 °K à 570 °K pour le type *p*.

Il est à noter, à la lumière de ces résultats, que les valeurs d'énergie d'ionisation des centres d'impuretés obtenues sur les échantillons de type *n* sont entachées d'une légère imprécision. En effet l'hypothèse utilisée dans cette détermination, à savoir : $n \ll N_d - N_a$ n'est rigoureusement valable qu'aux environs de 50 °K. Pour les échantillons de type *p* cette hypothèse est tout à fait correcte.

b) COMPORTEMENT DU COEFFICIENT DE HALL A HAUTE TEMPÉRATURE. — Les résultats expérimentaux ont montré que l'énergie d'activation déduite des variations du coefficient de Hall à haute température (650 °K-800 °K) ne correspondait pas à la largeur de bande interdite. En fait, ce calcul reposait sur l'approximation : $n = p = ni$. Or, d'après les valeurs de $(N_d - N_a)$

précédemment calculées, la conduction intrinsèque n'est pas encore prépondérante à ces températures. L'approximation précédente n'était donc pas valable. Elle doit être remplacée par l'hypothèse

$$\mu_{H_n} = \mu_{H_p},$$

qui seule permet d'expliquer la décroissance rapide de R_H dès 650 °K.

Dans un but de vérification, cette hypothèse a été utilisée pour calculer les densités n et p en fonction de la température à partir des valeurs expérimentales de $(N_a - N_b)$, N_c , N_v et $\Delta E(T)$ et prévoir ainsi le comportement des coefficients de Hall et de Seebeck au-dessus de 650 °K. Les courbes calculées sont comparées aux résultats expérimentaux sur les figures 3 et 8.

De légères imprécisions dans les déterminations de N_c , N_v ou du coefficient de température de la largeur de bande interdite peuvent entraîner les translations et déformations observées.

5. **Conclusion.** — En définitive une largeur de bande interdite de 1,020 eV à 0 °K a été trouvée

par des mesures d'absorption optique et de résistivité. Cette largeur de bande correspond à des transitions indirectes. Les mesures d'effet Hall sont cohérentes avec cette valeur à condition toutefois de supposer les mobilités de Hall presque égales.

Les valeurs des densités équivalentes N_c et N_v déduites de l'effet Hall et du pouvoir thermoélectrique sont relativement élevées.

Enfin le comportement du coefficient de Seebeck à haute température prouve avec une assez bonne précision que le rapport des mobilités est très voisin de l'unité.

Remerciements. — L'auteur tient à exprimer sa reconnaissance à Monsieur J. M. Thuillier, Maître de Recherches à l'École Normale Supérieure de Paris, pour l'aide précieuse et efficace qu'il lui a apportée dans l'interprétation de ce travail expérimental. Il remercie également Monsieur Malard de lui avoir obligeamment fourni les résultats de l'étude optique et Mademoiselle Angeli qui s'est chargée de la préparation des monocristaux.

BIBLIOGRAPHIE

- | | |
|---|---|
| [1] BRIXNER (L. H.), <i>J. Inorg. Nucl. Chem.</i> , 1962, 24 , 257. | [5] HARMAN (G. G.), <i>Rev. Sci. Inst.</i> , 1960, 31 , 717. |
| [2] BRIXNER (L. H.), <i>J. Electrochem. Soc.</i> , 1963, 110 , 289. | [6] MORETTE (M.), <i>Ann. Chimie</i> , 1944, 19 , 130. |
| [3] BRIXNER (L. H.) and TEUFER (G.), <i>Inorg. Chem.</i> , 1963, 2 , 992. | [7] PUOTINEN (D.) and NEWNHAM (R. E.), <i>Acta Cryst.</i> , 1961, 14 , 691. |
| [4] REVOLINSKY (E.) and BEERNTSEN (D.), <i>J. Appl. Phys.</i> , 1964, 35 , 2086. | [8] MCFARLANE (G. G.), McLEAN (T. P.), QUARRINGTON (J. E.) and ROBERTS (V.), <i>Phys. Rev.</i> , 1957, 108 , 1377. |