

Étude galvanomagnétique de l'alliage semi-métallique Bi-Sb (4 at.% Sb) entre 77 K et 300 K

Annabelle Demouge

▶ **To cite this version:**

Annabelle Demouge. Étude galvanomagnétique de l'alliage semi-métallique Bi-Sb (4 at.% Sb) entre 77 K et 300 K. Sciences de l'ingénieur [physics]. Institut National Polytechnique de Lorraine, 1996. Français. NNT : 1996INPL040N . tel-01776340

HAL Id: tel-01776340
https://hal.univ-lorraine.fr/tel-01776340

Submitted on 24 Apr 2018

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.

UNIVERSITÉ DE LORRAINE

AVERTISSEMENT

Ce document est le fruit d'un long travail approuvé par le jury de soutenance et mis à disposition de l'ensemble de la communauté universitaire élargie.

Il est soumis à la propriété intellectuelle de l'auteur. Ceci implique une obligation de citation et de référencement lors de l'utilisation de ce document.

D'autre part, toute contrefaçon, plagiat, reproduction illicite encourt une poursuite pénale.

Contact : ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr

LIENS

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4
Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 335.2- L 335.10
http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg_droi.php
http://www.culture.gouv.fr/culture/infos-pratiques/droits/protection.htm

13600 85397 96INPL040N
[M] 1996

THESE

présentée à

L'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE

pour obtenir le titre de

Docteur de l'INPL

Spécialité : Science et Génie des Matériaux

par

Annabelle DEMOUGE

Service Commun de la Documentation
INPL
Nancy-Brabois

*****

ETUDE GALVANOMAGNETIQUE DE L'ALLIAGE SEMI-METALLIQUE Bi-Sb (4 at.% Sb) ENTRE 77 K ET 300 K

*****

Soutenue le 02 Mai 1996 devant la commission d'examen

Membres du Jury :

M. :	J.-P. ISSI	Président
MM. :	J.-P. MICHENAUD	Rapporteur
	M. ROWE	Rapporteur
	M. GERL	Examinateur
	S. SCHERRER	Examinateur
	H. SCHERRER	Examinateur

Ce travail a été effectué au Laboratoire de Métallurgie Physique et Science des Matériaux (LMPSM, URA 155) à l'Ecole des Mines de Nancy, sous la direction de Monsieur le Professeur Hubert SCHERRER.

Je le remercie chaleureusement pour l'intérêt qu'il a porté à cette étude ainsi que pour la confiance et le soutien qu'il m'a accordés.

Je tiens à remercier particulièrement Monsieur le Professeur Jean-Paul ISSI et Monsieur le Professeur Jean-Pierre MICHENAUD, responsables de l'Unité de Physico-Chimie et Physique des Matériaux de Louvain-la-Neuve (Belgique). Ma thèse doit beaucoup à leur prêt de matériel, leur accueil dans leur laboratoire ainsi que leurs compétences.

Je remercie Monsieur le Professeur D.Mike ROWE, de l'Université de Galles, de l'honneur qu'il me fait de s'intéresser à ce travail et d'avoir accepté d'en être rapporteur.

J'adresse mes vifs remerciements à Monsieur le Professeur Maurice GERL, de l'Université Henri Poincaré, pour accepter de participer au jury et pour l'intérêt qu'il a accordé à ce mémoire.

J'exprime également tous mes remerciements à Monsieur le Professeur Stanislas SCHERRER, responsable de l'équipe Thermoélectricité du laboratoire, pour son accueil, nos discussions et ses conseils au sujet de ce travail.

Je remercie Monsieur le Professeur Yuri RAVICH de l'Université de Saint-Petersbourg, pour les précieuses explications concernant les bases théoriques et les calculs mis en jeu dans cette étude.

Je tiens aussi à remercier les Docteurs Michel Cassart et Christophe Gillot pour leur sympathie et leur précieuse aide technique.

J'adresse enfin un grand merci aux membres de l'équipe Thermoélectricité qui m'ont apporté leur soutien, ainsi qu'aux autres membres du laboratoire ou d'autres services de l'Ecole, pour leur disponibilité et leur collaboration.

A mes parents, à mes soeurs,

qui ont découvert ces noms barbares de thermoélectricité, bismuth et antimoine, et ont compris émerveillés qu'on peut faire fonctionner un transistor avec une bouteille de camping-gaz.

SOMMAIRE

Symboles et abréviations 3

Introduction 6

Chapitre 1 - Généralités 9

A. Effets thermoélectriques et applications 10
B. Facteur de mérite 12
C. Les alliages BiSb 15
1. Intérêt des alliages BiSb 15
2. Propriétés thermoélectriques des alliages BiSb 15
3. Nature de l'étude 18

Chapitre 2 - Etude bibliographique 20

A. Structure cristalline 21
B. Zone de Brillouin et surfaces de Fermi 25
1. Zone de Brillouin 25
2. Surfaces de Fermi 25
C. Structure de bandes 27
1. Structure de bandes du bismuth 27
2. Structure de bandes des alliages BiSb 31
3. Influence de la température 33
D. Tenseur galvanomagnétique 37

Chapitre 3 - Etude expérimentale 39

A. Détermination des configurations des échantillons 40
B. Préparation des échantillons 48
1. Elaboration des lingots par THM 48
2. Analyse cristalline des lingots 50
3. Découpe des échantillons 52

C. Mesures galvanomagnétiques 54
1. Dispositif expérimental 54
2. Contraintes expérimentales 54
3. Protocole expérimental 57
D. Résultats expérimentaux 61
1. Résultats 61
2. Discussion 69

Chapitre 4 - Analyse des résultats 73
A. Tenseur de magnétoconductivité et mobilités 74
1. Tenseur de magnétoconductivité 74
2. Mobilités 78
B. Résolution du système d'équations galvanomagnétiques 83
1. Méthode de résolution 83
2. Résultats 84
C. Discussion 87
1. concentrations de porteurs 87
2. mobilités des porteurs 89
3. angle d'inclinaison des ellipsoïdes d'électrons 93
4. facteurs de Hall et de magnétorésistance 94
5. paramètres de bandes 95

Conclusion 97

Annexes 100
1. Expériences magnéto-optiques 101
2. Résolution de l'équation de Boltzmann 104
3. Réduction du nombre de coefficients du tenseur de magnétorésistivité 108
4. Etalonnage des sources de champ magnétique 116
5. Courbes de magnétorésistivité 120
6. Expression des coefficients du tenseur de magnétoconductivité en fonction des coefficients du tenseur de magnétorésistivité 142
7. Programme de calcul des paramètres de transport 145

Références bibliographiques 158

Symboles et abréviations

(1)	axe binaire du réseau réciproque
(2)	axe bissecteur du réseau réciproque
(3)	axe trigonal du réseau réciproque
(1′), (2′), (3′)	axes des ellipsoïdes d'électrons
$\overline{\overline{\alpha}}$	tenseur inverse des masses effectives des électrons en extrémité de bande
α	angle dans le réseau rhomboédrique
α_{ii}	pouvoirs thermoélectriques
$\overline{\overline{\beta}}$	tenseur inverse des masses effectives des trous au sommet de la bande T
φ	angle d'inclinaison des ellipsoïdes d'électrons
$\overline{\overline{\mu}}$	tenseur de mobilité des électrons
$\overline{\overline{\pi}}$	tenseur de coefficients de Peltier
θ	angle d'orientation du champ magnétique
$\overline{\overline{\rho}}$	tenseur de résistivité électrique
ρ_{ii}^0	résistivités sous champ nul
$\overline{\overline{\sigma}}$	tenseur de conductivité électrique
σ_{ii}^0	coefficients de conductivité sous champ nul
τ	temps de relaxation
τ_n	temps de relaxation des électrons
τ_p	temps de relaxation des trous
$\overline{\overline{\upsilon}}$	tenseur de mobilité des trous
$\vec{\nabla}T$	gradient thermique
a	paramètre cristallin du réseau rhomboédrique
A	facteur de Hall des électrons
a, b	largeurs des échantillons
A_{ij}	coefficients de magnétorésistivité
at.%Sb	pourcentage atomique d'antimoine
B, $\vec{B}$	champ magnétique
c	cosφ

$\vec{c}$	axe du réseau hexagonal
CFC	cubique faces centrées
C_n	facteur de diffusion des électrons par les phonons accoustiques
C_p	facteur de diffusion des trous par les phonons accoustiques
C_r	facteur de diffusion par recombinaison électrons-trous
D	coefficient de diffusion du soluté liquide
e	charge de l'électron
E	énergie des porteurs
$\vec{E}$	champ électrique
E_0	énergie du recouvrement entre L_c et T
E_F^e	énergie de Fermi des électrons repérée par rapport au bas de la bande de conduction
E_F^h	énergie de Fermi des trous repérée par rapport au sommet de la bande de valence T
E_g	énergie de la bande interdite en L
ENP	modèle Ellipsoïdal Non Parabolique
EP	modèle Ellipsoïdal Parabolique
f	fonction de distribution des porteurs de charges
G	gradient de température appliqué à l'interface de croissance
g_L	densité d'états de la bande L
g_T	densité d'états de la bande T
h	constante de Planck
$\vec{h}$	vecteur unitaire indiquant la direction du champ magnétique
I	courant électrique parcourant l'échantillon
$\vec{j}$, $\vec{J}$	densité de courant électrique
$\vec{k}$	vecteur d'onde
$\overline{\overline{K}}$	tenseur de conductivité thermique
k_b	constante de Boltzmann
ℓ	longueur entre les contacts électriques longitudinaux
L	longueur des échantillons
L_c	bande de conduction (électrons)
L_v	bande de valence (trous légers)
M	facteur de magnétorésistance des électrons
$\overline{\overline{m}}$	tenseur des masses effectives des électrons en extrémité de bande
$\overline{\overline{M}}$	tenseur des masses effectives des trous au sommet de la bande T
m_0	masse de l'électron libre
m_c^*	masses effectives cyclotroniques
m_{dL}	masse effective de densité d'états de la bande L
M_{dT}	masse effective de densité d'états de la bande T
N	concentration d'électrons
NENP	modèle Non Ellipsoïdal Non Parabolique

P	concentration de trous
$\vec{p}$	nombre d'onde
P_{ijk}	coefficients de Hall
R	vitesse de croissance
R_{ijk}	coefficients de Hall
s	$\sin\varphi$
SC	semi-conducteur
SM	semi-métal
S_{ij}	coefficients de magnétoconductivité
T	bande de valence (trous lourds)
u	paramètre atomique
V	différence de potentiel longitudinale
V^0	différence de potentiel en l'absence de champ magnétique
V^H	tension de Hall
$\vec{W}$	flux thermique
w(i)	coefficients de pondération
x	concentration d'antimoine
x_0	concentration d'antimoine pour laquelle la bande interdite disparaît
x_1	concentration d'antimoine à la transition semi-métal / semi-conducteur
x_2	concentration d'antimoine à la transition semi-conducteur / semi-métal
(x)	axe binaire du réseau direct
(y)	axe bissecteur du réseau direct
(z)	axe trigonal du réseau direct
Z	facteur de mérite

Introduction

Le laboratoire s'intéresse depuis plusieurs années à la réfrigération thermoélectrique à température ambiante, avec en particulier des matériaux à base de tellurure de bismuth. Les études consistent à déterminer les mobilités et concentrations de porteurs pour caractériser ces matériaux d'un point de vue fondamental. Ces paramètres permettent en outre d'optimiser des semi-conducteurs de type p ou n, pouvant constituer les deux branches de modules thermoélectriques.

Pour les basses températures (80 K - 200 K), seuls des matériaux de type n, les alliages BiSb, présentent de bonnes propriétés thermoélectriques. Le développement récent des supraconducteurs à haute température critique les désignent comme constituants possibles de branches passives de modules thermoélectriques en remplacement des branches de type p. Ceci suscite alors un regain d'intérêt pour les alliages BiSb.

Les premières études effectuées au laboratoire ont consisté en l'élaboration et la mesure des propriétés thermoélectriques d'alliages BiSb de diverses compositions, mais la présence de deux types de porteurs a rendu impossible la détermination directe des mobilités et concentrations de porteurs. La compréhension des mécanismes de transport nécessite une étude galvanomagnétique, qui consiste en des mesures d'effet Hall et de magnétorésistivité sous faible champ magnétique.

Une étude semblable ayant déjà été réalisée pour le bismuth pur, nous avons choisi de nous intéresser dans un premier temps à un alliage BiSb contenant une petite quantité d'antimoine (4 at.%). Cette étude originale permettra alors d'observer l'influence de l'addition d'antimoine sur les propriétés de transport du semi-métal, avant d'envisager dans l'avenir le cas des alliages semi-conducteurs contenant plus de 8 at.% d'antimoine.

Après de brefs rappels des effets thermoélectriques, nous préciserons l'intérêt des alliages BiSb et la nature de l'étude présente. Ensuite, une étude bibliographique incluant les propriétés du bismuth permettra de faire le point sur les quelques connaissances déjà acquises au sujet des alliages BiSb, dont en particulier leur structure de bandes. Le développement du tenseur galvanomagnétique mettra en évidence la méthode de caractérisation nécessaire pour obtenir les mobilités et concentrations des porteurs. Nous aborderons alors l'exposé de l'étude expérimentale, qui consiste à préparer les échantillons dans des configurations soigneusement choisies, à mettre en place le dispositif de mesure de magnétorésistivité, puis à effectuer les mesures entre 77 K et 300 K et commenter les résultats. Ensuite sera développé un modèle permettant de calculer les mobilités et concentrations de porteurs, l'angle d'inclinaison des surface de Fermi des électrons, ainsi

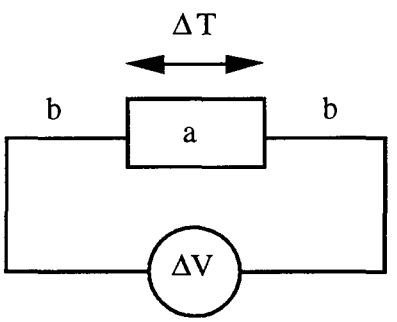
que les facteurs de Hall et de magnétorésistance. Une discussion permettra enfin de déduire des résultats des propriétés de la structure de bandes de l'alliage entre 77 K et 300 K.

Chapitre 1

Généralités

A. Effets thermoélectriques et applications

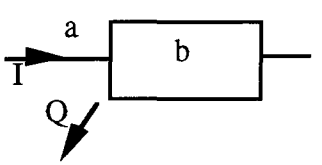
Les effets thermoélectriques furent découverts durant la première moitié du siècle dernier. Seebeck a observé le premier l'apparition d'une différence de potentiel entre les jonctions b - a et a - b d'un circuit b - a - b lorsque celles-ci sont maintenues à des températures différentes. Le coefficient de Seebeck α, appelé aussi pouvoir thermoélectrique, mesure alors le rapport de la différence de potentiel ΔV au gradient de température ΔT :



$$\alpha = \frac{\Delta V}{\Delta T}$$

Figure I.1 : effet Seebeck

Peltier a observé l'effet inverse : de la chaleur est absorbée ou dégagée à la jonction de deux conducteurs a et b parcourus par un courant. Le coefficient de Peltier π est alors défini comme étant le rapport de la chaleur Q dégagée ou absorbée au courant I :



$$\pi = \frac{Q}{I}$$

Figure I.2: effet Peltier

Notons que les deux coefficients Seebeck et Peltier sont liés par la relation de Kelvin $\pi = \alpha T$.

Le troisième effet thermoélectrique est dû à Thomson, qui observa une absorption ou un dégagement de chaleur par un conducteur traversé par un courant et soumis à un gradient de température ; le coefficient Thomson est alors $\beta = \frac{Q}{I \Delta T}$.

Ces effets n'ont longtemps eu d'autre application pratique que des mesures de température, à cause des faibles rendements obtenus avec les matériaux utilisés. C'est Ioffe [1957] qui, en s'intéressant aux propriétés thermoélectriques des semi-conducteurs, fut à

l'origine du développement de la thermoélectricité. Aujourd'hui, les modules thermoélectriques (ou thermoéléments) constitués d'assemblages de semi-conducteurs de types n et p, sont utilisés dans des systèmes réfrigérants (effet Peltier) pour le refroidissement d'appareils industriels ou de laboratoire, dans des chambres froides fixes ou mobiles à usage médical, des minibars, glacières, etc... Les thermoéléments sont aussi utilisés en générateurs d'électricité (effet Seebeck) dans des pompes à chaleur et dans des installations aéronautiques. Un exemple particulièrement intéressant d'utilisation des thermoéléments a été présenté par Rowe [1989] : de nombreuses sondes spatiales fabriquées par la NASA dans les années 70 (dont Apollo 12 à 17, Pioneer 11, Voyager 1 et 2) utilisaient des générateurs thermoélectriques à isotopes radioactifs (RTG) pour transmettre les informations de la sonde à la Terre. Ce type de générateurs a été développé lorsque l'exploration des planètes lointaines (après Jupiter) a suscité l'intérêt des chercheurs. En effet, le diagramme ci-dessous (figure I.3) montre les performances comparées des cellules photovoltaïques (utilisées jusqu'alors) et des générateurs thermoélectriques, en fonction de la distance au Soleil.

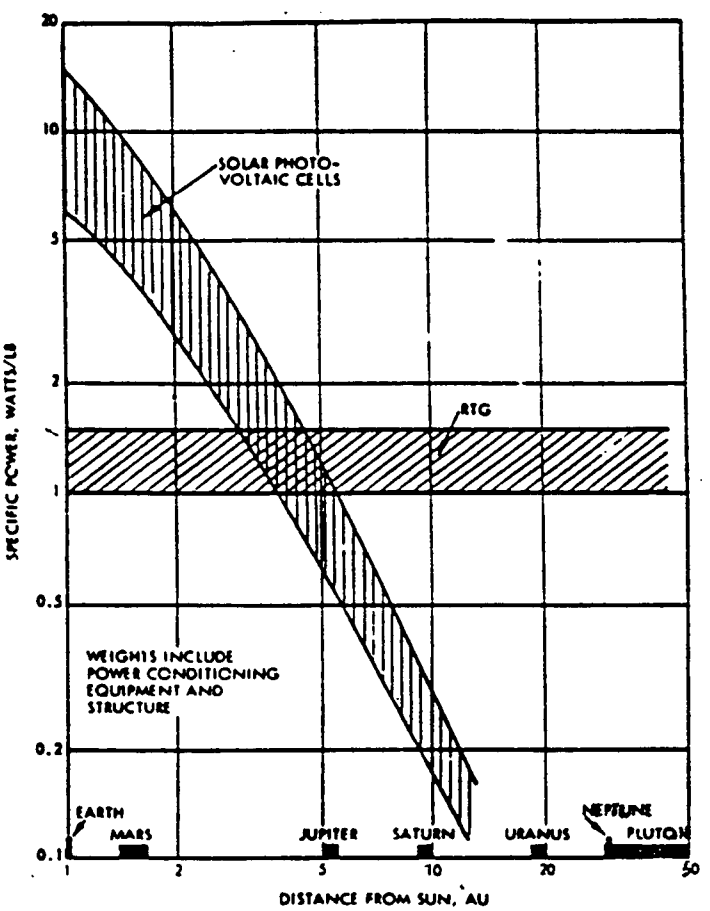


Figure I.3 Puissances fournies par une cellule photovoltaïque et un générateur thermoélectrique, en fonction de la distance au soleil [Mc Garrigle 1968]

Tandis que les générateurs thermoélectriques fournissent une puissance thermoélectrique constante, le rendement des cellules photovoltaïques décroît rapidement lorsqu'on s'éloigne du Soleil. Cependant, même pour des missions plus proches, les RTG se sont révélés plus intéressants : les isotopes radioactifs (utilisés comme sources de chaleur) ont une longue durée de vie et une densité d'énergie élevée, les générateurs thermoélectriques n'ont pas de pièces mobiles, sont fiables et résistent aux radiations.

Plus généralement, les avantages des thermoéléments justifiant leur utilisation pour les applications citées ci-dessus sont nombreux : ils évitent l'utilisation de fluide réfrigérant et de compresseur, ils assurent des températures précises, sont peu encombrants, silencieux, économiques, ne nécessitent pas de maintenance et ont une longue durée de vie. Cependant, les rendements restent encore faibles et leur amélioration passe par l'étude et le développement de matériaux plus performants.

B. Facteur de mérite

Le rendement d'un générateur et le coefficient de performance d'une pompe à chaleur constitués de thermoéléments dépendent des propriétés des matériaux thermoélectriques utilisés. Un bilan des échanges thermiques [Heikes et Ure 1961] aux jonctions d'un couple de semi-conducteurs n et p permet d'établir une expression du rendement ou du coefficient de performance faisant apparaître un coefficient Z_{np}, appelé facteur de mérite, caractérisant le couple n - p :

$$Z_{np} = \frac{\left(\alpha_n - \alpha_p\right)^2}{\left(\sqrt{\rho_n \lambda_n} + \sqrt{\rho_p \lambda_p}\right)^2} \qquad (I.1)$$

où α_i, ρ_i, λ_i désignent respectivement le pouvoir thermoélectrique, la résistivité électrique et la conductivité thermique du semi-conducteur (i) (i désignant n ou p). Les performances du thermoélément sont alors maximales lorsque le facteur sans dimension $Z_{np}T$ (T température) est maximal. En vue de caractériser les matériaux thermoélectriques individuellement, on a défini le facteur de mérite Z d'un matériau par :

$$Z = \frac{\alpha^2}{\rho\lambda} \qquad (I.2)$$

Le facteur de mérite Z_{np} d'un couple de semi-conducteurs de performances voisines est alors voisin de la somme arithmétique de Z_n et Z_p.

L'optimisation d'un matériau thermoélectrique consiste alors à améliorer son facteur de mérite Z, ou plus exactement le facteur sans dimension ZT. Celui-ci dépend des propriétés physiques fondamentales du matériau, qui sont :

- la structure de bandes électroniques du solide, en particulier la masse effective m* des porteurs de charges,
- les interactions des porteurs de charges avec les imperfections du réseau, qui déterminent la mobilité μ des porteurs,
- la conductivité thermique de réseau λ_R.

Pour avoir une idée des relations existant entre ces paramètres et le facteur ZT, considérons le cas simple d'un matériau de type n dans lequel les électrons sont situés dans une bande de conduction isotrope, obéissant à la statistique de Boltzmann et n'interagissant qu'avec les vibrations acoustiques du réseau. ZT peut alors s'exprimer par la relation [voir par exemple Heikes et Ure 1961] :

$$ZT = \frac{A(2-\xi)^2 e^{\xi}}{1+2Ae^{\xi}}$$

avec $$A = \frac{k^2}{e} 2T \left(\frac{2\pi kT}{h^2}\right)^{3/2} \frac{\mu}{\lambda_R} m^{*3/2}$$

et $$\xi = \frac{E_F}{kT}$$ le niveau de Fermi réduit

où e la charge de l'électron, k la constante de Boltzmann, h la constante de Planck et E_F l'énergie de Fermi.

Ainsi, l'optimisation d'un matériau thermoélectrique à une température donnée nécessite la connaissance de certaines propriétés microscopiques et l'amélioration en particulier du facteur :

$$A' = \frac{\mu m^{*3/2}}{\lambda_R}$$

Une forte mobilité des porteurs de charges, une masse effective élevée et une conductivité thermique faible sont donc garants de bonnes propriétés thermoélectriques.

Notons que ces formules ne seront en aucun cas applicables aux alliages BiSb car ceux-ci possèdent une structure de bandes complexe incompatible avec les hypothèses simples invoquées ici ; les conclusions ci-dessus restent néanmoins valables.

Plusieurs matériaux semi-conducteurs sont déjà connus pour leurs bonnes performances dans certains domaines de température. La figure I.4 montre l'évolution avec la température du facteur sans dimension ZT pour quelques matériaux usuels.

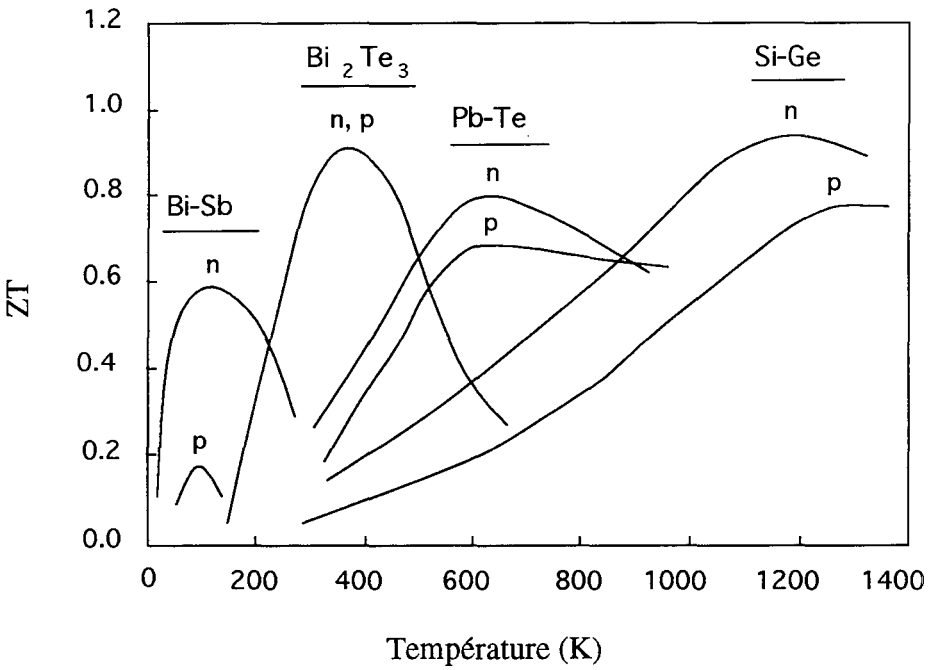


Figure I.4 : évolution avec la température des facteurs de mérite de quelques alliages thermoélectriques

Cependant, la connaissance de ces matériaux est souvent empirique et limitée. Une meilleure connaissance des phénomènes de transport liés à ces variations de ZT permettrait d'envisager une optimisation plus ciblée des matériaux thermoélectriques.

C. Les alliages BiSb

1. Intérêt des alliages BiSb

La figure I.4 montre que les alliages BiSb (de type n) ont leur domaine de performance entre 50 K et 250 K. Cependant aucun matériau de type p ne possède de propriétés thermoélectriques comparables dans ce domaine de température. Donc étant donné la difficulté de réaliser des couples thermoélectriques fonctionnant dans ce domaine de températures, l'étude des alliages BiSb n'a pas été développée.

Les récents travaux de Goldsmid [Gopinathan et al 1988] proposent de remplacer la branche p du couple par un élément passif (c'est-à-dire n'ayant pas de propriétés thermoélectriques, soit un coefficient de Seebeck faible) pour lequel le produit de la conductivité thermique par la résistivité électrique ($\lambda\rho$) serait faible. Ainsi, le facteur de mérite Z_{np} (formule I.1) du couple aurait une valeur voisine du facteur de mérite de la branche n. Les supraconducteurs, avec une résistivité nulle, sont de parfaits éléments passifs, mais leur utilisation n'a longtemps pu être envisagée à cause de leurs trop faibles températures critiques. Le développement récent de supraconducteurs à haute température donne enfin la possibilité de réaliser des couples thermoélectriques ayant un bon rendement entre 50 K et 200 K ([Vedernikov et al 1991], [Dashevskii et al 1991], [Sidorenko et Mosolov 1992], [Fee 1993]) et relance l'intérêt de l'étude des alliages BiSb.

2. Propriétés thermoélectriques des alliages BiSb

L'étude des propriétés thermoélectriques des alliages BiSb (contenant moins de 20 at.% d'antimoine) a été réalisée au laboratoire par Lenoir [1994]. Le matériau étant anisotrope, toutes ses propriétés s'expriment sous forme de tenseurs de rang deux, possédant deux composantes distinctes (suivant les axes binaire 1 et trigonal 3). Le facteur de mérite du bismuth et des alliages BiSb est plus élevé dans la direction trigonale. La figure I.5 donne son évolution avec la proportion d'antimoine, à 70 K, et montre alors que le meilleur facteur de mérite est obtenu pour l'alliage contenant 16,5 at.% d'antimoine : $Z = 6{,}8.10^{-3}\ K^{-1}$ à 70 K.

Les figure I.6 représentent les évolutions avec la température du pouvoir thermoélectrique α, de la résistivité électrique ρ, de la conductivité thermique λ et du facteur de mérite Z de l'alliage contenant 4 at.% d'antimoine (objet de notre étude), selon les deux directions principales.

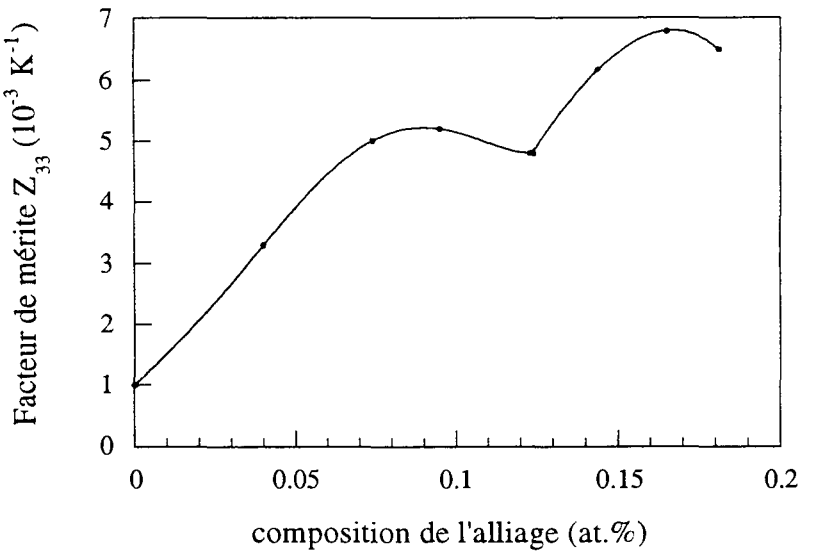


Figure I.5 : évolution avec la composition de l'alliage du facteur de mérite dans la direction trigonale, à 70 K.

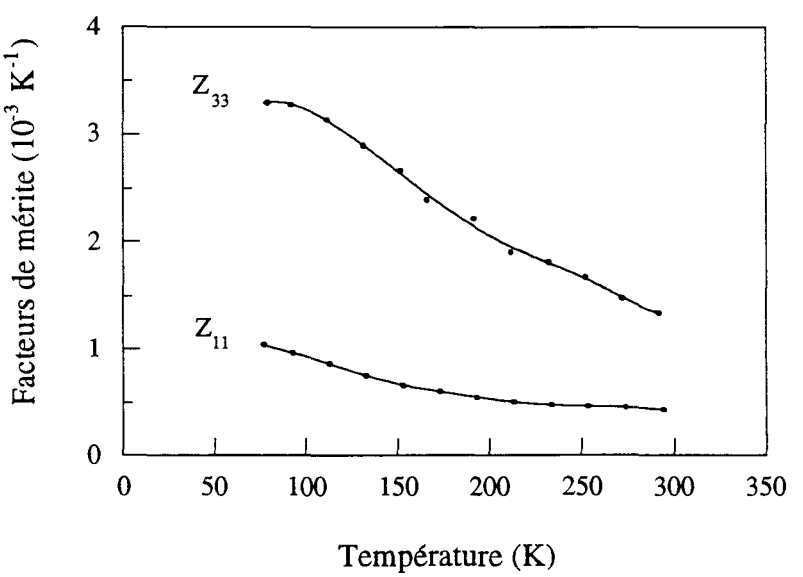


Figure I.6a : évolution avec la température du facteur de mérite de l'alliage $Bi_{0,96}Sb_{0,04}$, suivant les deux directions principales.

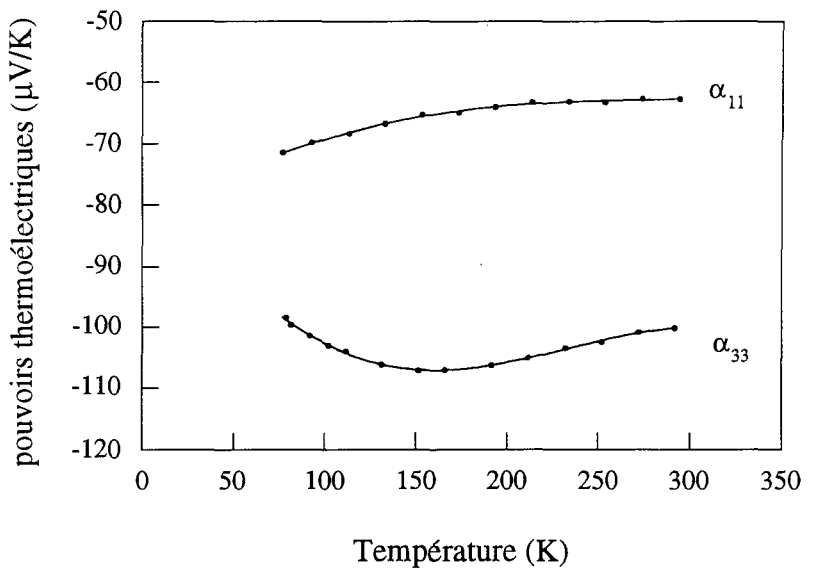


Figure I.6b : évolution avec la température du pouvoir thermoélectrique de l'alliage $Bi_{0,96}Sb_{0,04}$, suivant les deux directions principales.

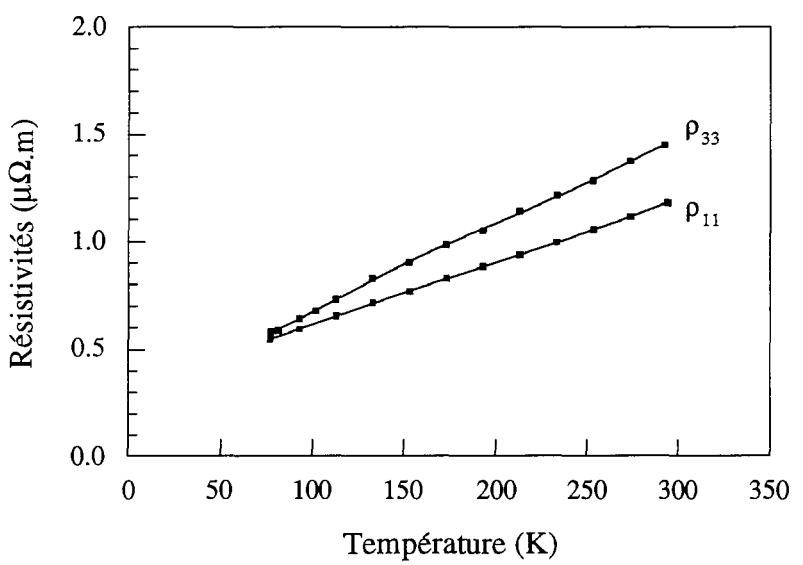


Figure I.6c : évolution avec la température de la résistivité électrique de l'alliage $Bi_{0,96}Sb_{0,04}$, suivant les deux directions principales.

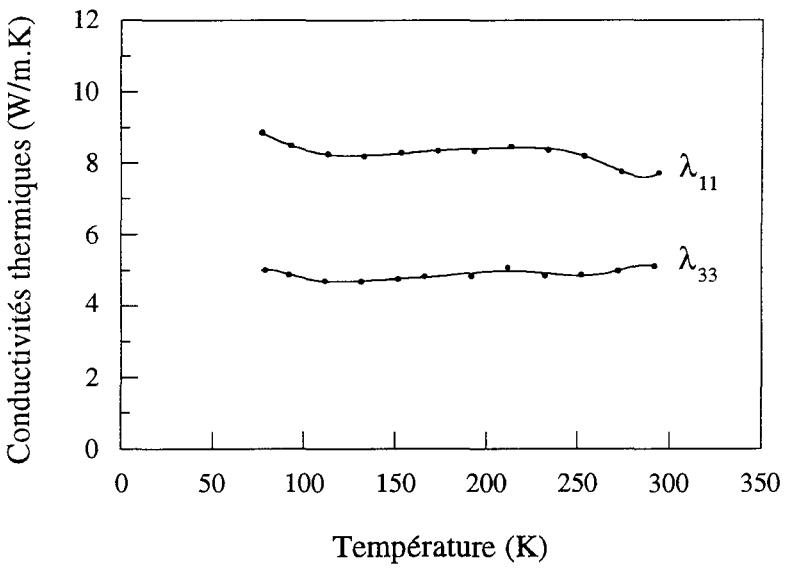


Figure I.6d : évolution avec la température de la conductivité thermique de l'alliage $Bi_{0,96}Sb_{0,04}$, suivant les deux directions principales.

3. Nature de l'étude

Comme nous l'avons vu précédemment, l'amélioration des performances thermoélectriques des alliages BiSb nécessite la connaissance des propriétés de transport dans le matériau, en particulier la mobilité et la concentration des porteurs de charges, dans le but d'optimiser les valeurs du coefficient de Seebeck, de la résistivité électrique et de la conductivité thermique.

Dans les alliages semi-conducteurs, la mobilité μ et la concentration n des porteurs s'obtiennent par des mesures de résistivité ρ et de facteur de Hall R_H :

$$\rho = \sigma^{-1} = (ne\mu)^{-1}$$

$$R_H = (ne)^{-1}$$

e désignant la charge des porteurs.

Les alliages BiSb possèdent une structure de bandes complexe avec en particulier deux types de porteurs (électrons et trous). La résistivité et le facteur de Hall sont alors fonctions des mobilités et concentrations des deux types de porteurs ([Kireev 1975], [Lovett 1977]). Par exemple, dans le cas simple d'un gaz de porteurs fortement dégénéré :

$$\sigma = e(n\mu_n - p\mu_p)$$

$$R_H = \frac{n\mu_n^2 - p\mu_p^2}{e(n\mu_n - p\mu_p)^2}$$

où μ_n et μ_p désignent les mobilités des électrons et des trous respectivement, n et p leurs concentrations.

Ces alliages sont en outre anisotropes et les paramètres physiques apparaissent sous forme de tenseurs d'ordre 2. Des mesures de résistivité et d'effet Hall ne permettent donc pas de déterminer les mobilités et concentrations des porteurs. Celles-ci s'obtiennent en réalisant une étude galvanomagnétique, qui consiste en des mesures de magnétorésistivité suivant différentes directions cristallographiques. Cette étude s'effectue dans l'approximation des champs faibles, c'est-à-dire $\mu B << 1$. Les mobilités élevées des porteurs dans ces alliages (jusqu'à environ 200 $m^2/V.s$) imposent l'utilisation d'un champ magnétique d'intensité très faible. Le calcul des concentrations et mobilités de porteurs suppose ensuite une certaine connaissance de la structure de bandes du matériau, dont en particulier les niveaux d'énergie et les masses effectives des porteurs. Celle-ci est mal connue pour les alliages BiSb, en particulier au-dessus de 77 K.

Cependant, le bismuth pur a fait l'objet de nombreuses études et ses propriétés sont aujourd'hui relativement bien connues. De plus, Michenaud [1970] a effectué une étude galvanomagnétique sur le bismuth pur et Nemchinskii, Ravich et Rapoport en ont affiné le modèle récemment [Nemchinskii et Ravich 1991, Ravich et Rapoport 1992]. Pour ces raisons, nous avons commencé l'étude des alliages BiSb par un alliage contenant 4 at.% d'antimoine. En effet, $Bi_{0,96}$ $Sb_{0,04}$ est un semi-métal dont on peut attendre des propriétés proches de celles du bismuth pur. Les résultats obtenus permettront alors d'envisager l'étude d'autres alliages BiSb, en particulier le semi-conducteur $Bi_{0,84}$ $Sb_{0,16}$ qui possède le meilleur facteur de mérite.

Chapitre 2

Etude bibliographique

Le bismuth pur a fait l'objet de nombreuses études et ses propriétés de transport sont aujourd'hui relativement bien connues. Puisque nous nous intéressons à un alliage contenant une faible quantité d'antimoine, nous présenterons d'abord les propriétés du bismuth pur pour ensuite considérer l'influence de l'addition d'antimoine.

A. Structure cristalline

Les semi-métaux du groupe V (Bi, Sb, As) cristallisent dans la structure rhomboédrique A7 (dite du type arsenic) du groupe d'espace $R\bar{3}m$, définie par les éléments de symétrie suivants :

- un axe ternaire,
- 3 axes binaires,
- 3 plans de réflexion perpendiculaires aux axes binaires et contenant l'axe ternaire,
- un centre d'inversion.

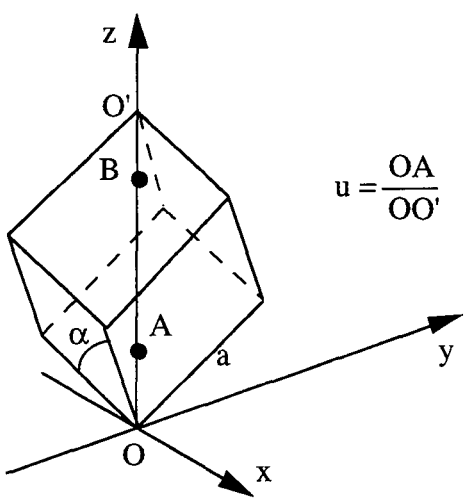


Figure II.1 : maille rhomboédrique du bismuth

La maille élémentaire des semi-métaux (figure II.1), qui contient 2 atomes, est peu différente de la maille rhomboédrique du réseau cubique simple (figure II.2) et se déduit de celle-ci comme suit :

- considérant le réseau cubique simple comme une superposition de deux réseaux cubiques à faces centrées, on réduit le paramètre u de 0,25 à u^{SM} (SM désignant le semi-métal) en déplaçant l'un des réseaux CFC par rapport à l'autre suivant la diagonale z.
- l'angle α est diminué de 60° à α^{SM} par étirement le long de la diagonale.

Il résulte de ces transformations une structure quasi-cubique (figure II.3) à l'origine du recouvrement de bandes (décrit plus loin) caractéristique des propriétés semi-métalliques de ces éléments.

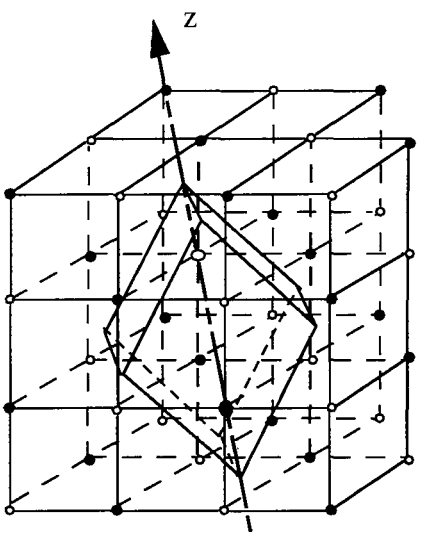


Figure II.2 : maille rhomboédrique dans la structure cubique simple

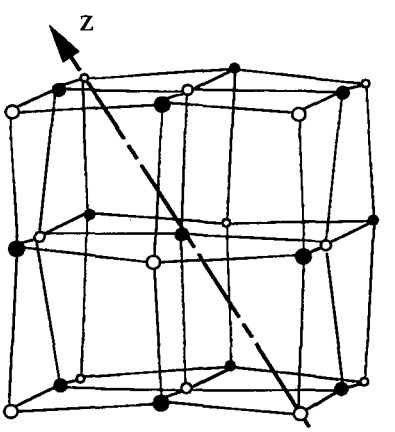


Figure II.3 : structure quasi-cubique du bismuth

Les valeurs approximatives des paramètres rhomboédriques du bismuth et de l'antimoine sont :

$a\ (Bi) \cong 4{,}7$ Å $\qquad a\ (Sb) \cong 4{,}5$ Å

$\alpha^{SM}\ (Bi) \cong \alpha^{SM}\ (Sb) \cong 57°$

$u^{SM}\ (Bi) \cong u^{SM}\ (Sb) \cong 0{,}23$

Des valeurs plus précises sont données à différentes températures par Schiferl et Barrett [1969].

Il est aussi intéressant de représenter cette structure sous forme hexagonale (figure II.4). On fait ainsi apparaître un empilement de doublets de plans, donc un aspect lamellaire caractérisant l'anisotropie de la structure. Dans chaque doublet, les atomes sont liés à leurs proches voisins par des liaisons covalentes tandis que les liaisons entre doublets sont plus faibles. C'est ainsi que ces éléments clivent facilement selon les plans perpendiculaires à l'axe $\vec{c}$. Nous verrons par la suite que cette anisotropie cristalline se transmettra à la plupart des propriétés physiques du bismuth et des alliages BiSb, alors représentées par des tenseurs.

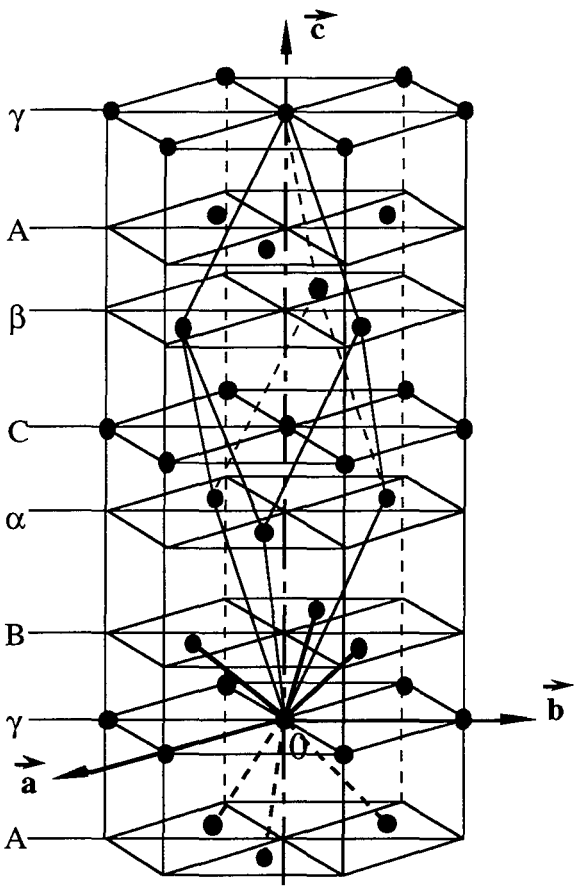


Figure II.4 : maille hexagonale du bismuth

Comme nous l'avons vu ci-dessus, le bismuth et l'antimoine ont des structures et des paramètres cristallins très voisins et l'addition d'antimoine au bismuth, formant pour toute composition une solution solide, n'introduit alors que de faibles variations des paramètres cristallins. Bowen et Morris Jones [1932] ainsi que Ehret et Abramson [1934] furent les premiers à montrer une variation linéaire (loi de Végard) de la longueur de l'arête de la maille rhomboédrique avec la proportion d'antimoine (figure II.5). L'écart à cette loi observé par Jain [1959] en ce qui concerne le paramètre c de la maille hexagonale (figure II.6) provient

probablement d'inhomogénéités dans les échantillons étudiés car il n'a pas été confirmé par les études ultérieures. En effet, les mesures plus récentes de Cucka et Barrett [1962] entre 0 et 30 at.% d'antimoine confirment la variation linéaire des paramètres hexagonaux. De plus, les mesures de Dugué [1965] sur des échantillons dont il avait soigneusement contrôlé l'homogénéité confirment les résultats de Cucka et Barrett.

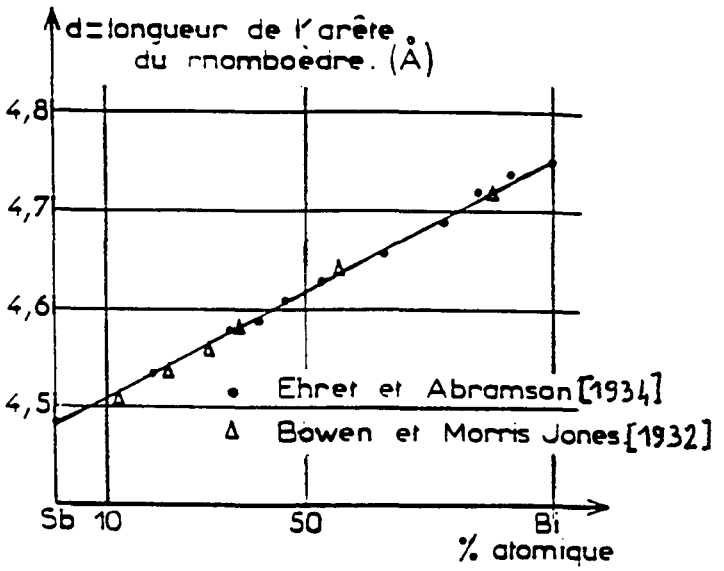


Figure II.5 : variation de la longueur de l'arête de la maille rhomboédrique avec la proportion d'antimoine

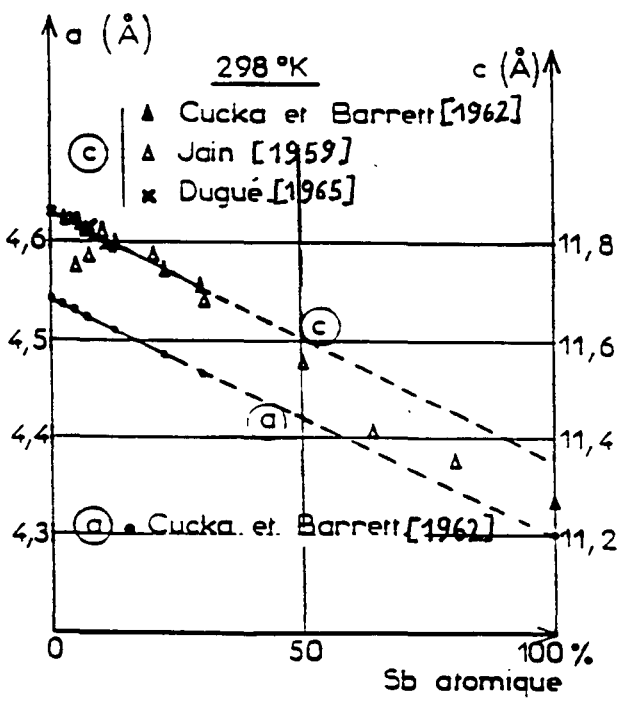


Figure II.6 : variation des paramètres hexagonaux avec la proportion d'antimoine

B. Zone de Brillouin et surfaces de Fermi

1. Zone de Brillouin

La structure cristalline quasi-cubique des semi-métaux leur confère une zone de Brillouin très proche de celle de la structure CFC. Ainsi, l'octaèdre tronqué ne possède plus que deux faces hexagonales dont les centres T sont les points de plus haute symétrie. Les six autres faces, centrées sur les points L, ne sont plus que des hexagones déformés. On choisit habituellement comme axes de références dans l'espace réciproque (espace des $\vec{k}$), les axes (1), (2) et (3) parallèles aux axes binaire (x), bissecteur (y) et trigonal (z) du réseau direct.

2. Surfaces de Fermi

Dans le bismuth, la surface de Fermi des électrons est constituée de six demi-ellipsoïdes (en réalité quasi-ellipsoïdes [Cohen 1961]) situés aux points L de la zone de Brillouin [Mase 1958 et 1959]. Les axes (1', 2', 3') de ces demi-ellipsoïdes sont représentés sur la figure II.7 : 1' est parallèle à l'axe binaire, mais les axes 2' et 3' sont inclinés dans le plan (2, 3) par rapport aux axes bissecteur et trigonal d'un angle φ_e^{Bi} = (2,2') valant environ 6° [Kao 1963]. La surface de Fermi des trous est formée de deux demi-ellipsoïdes [Jain et Koenig 1962] localisés aux points T et orientés parallèlement à l'axe trigonal.

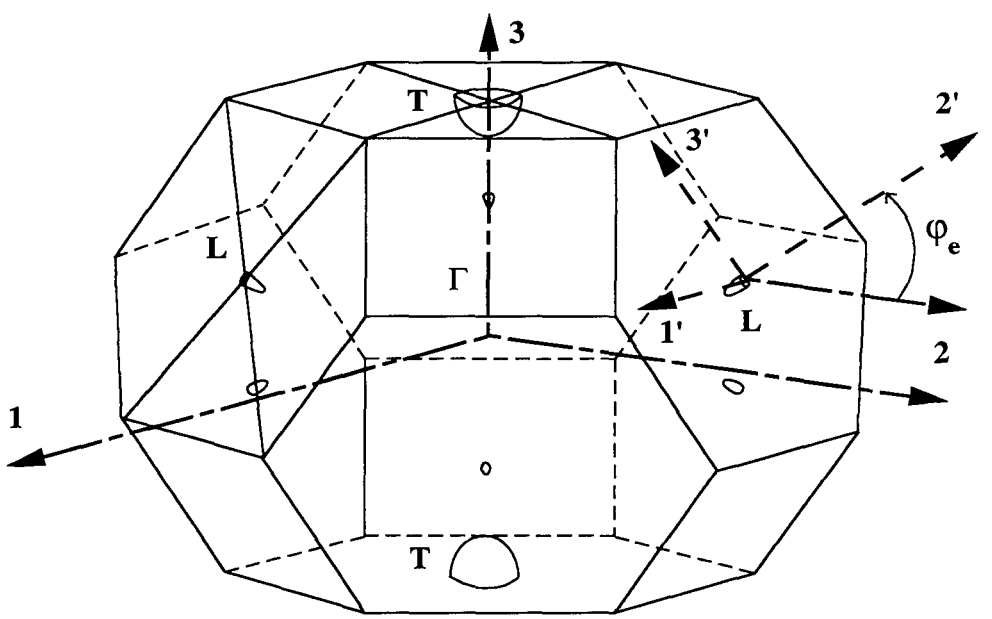


Figure II.7 : zone de Brillouin et surfaces de Fermi dans le bismuth

Dans l'antimoine (figure II.8), la surface de Fermi des électrons est, comme pour le bismuth, formée de six demi-ellipsoïdes placés aux points L, mais inclinés d'un angle φe^{sb} de - 4° [Dresselhaus 1971]. La surface de Fermi des trous est par contre très différente de celle du bismuth : elle est formée de six ellipsoïdes situés aux points H de la zone de Brillouin, pointant vers les points T avec un angle φ_t de 60° par rapport à l'axe trigonal.

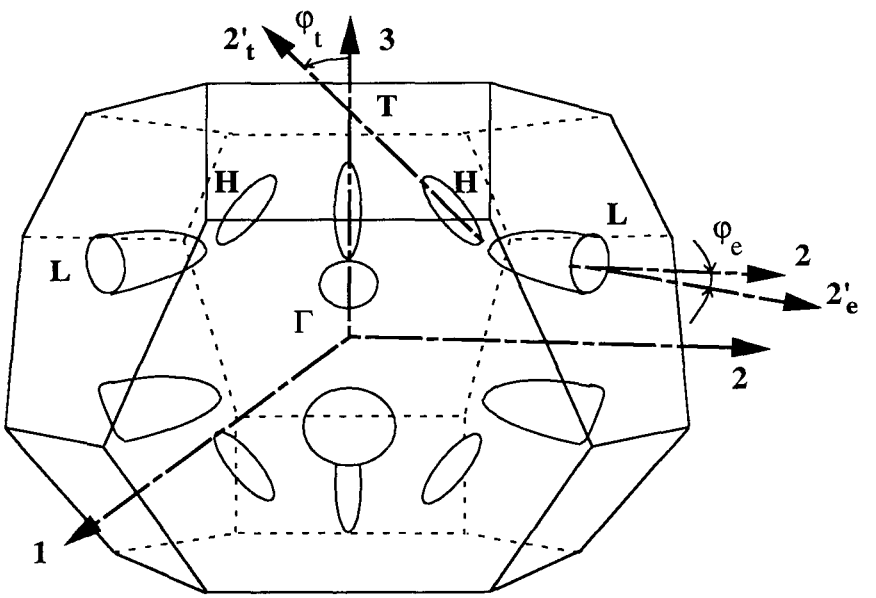


Figure II.8: zone de Brillouin et surfaces de Fermi dans l'antimoine

L'addition d'antimoine au bismuth (en faible quantité) rétrécit de façon isotrope (c'est-à-dire sans changement de forme) la surface de Fermi des électrons observée dans le bismuth. La surface de Fermi des trous n'est en revanche pas modifiée.

C. Structure de bandes

La structure de bandes des semi-métaux au voisinage du niveau de Fermi est schématisée sur la figure II.9. L_c et L_v représentent respectivement les bandes de conduction (électrons) et de valence (trous légers) au point L, et T la bande de valence (trous lourds) au point T. E_g est l'énergie de la bande interdite thermique en L et E_0 est l'énergie du recouvrement entre L_c et T, caractéristique du caractère semi-métallique. E_F^e est l'énergie de Fermi des électrons repérée par rapport au bas de la bande de conduction et E_F^h est l'énergie de Fermi des trous repérée par rapport au sommet de la bande de valence T.

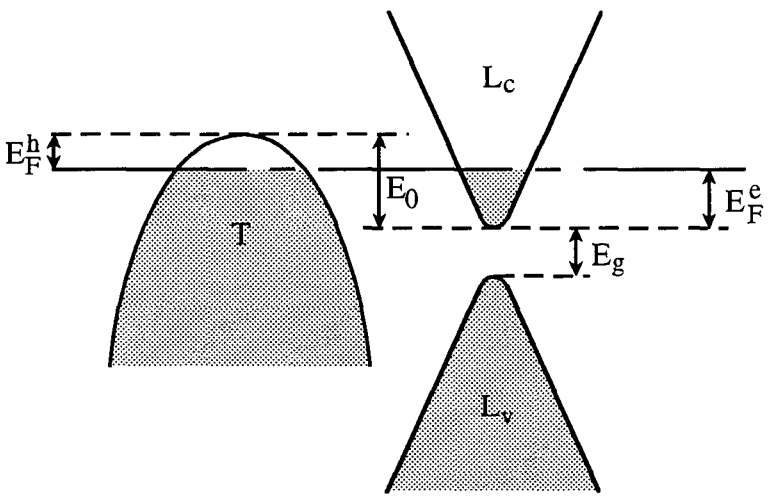


Figure II.9 : schéma de bandes au voisinage du niveau de Fermi

1. Structure de bandes du bismuth

La structure de bandes du bismuth a fait l'objet de nombreuses études, en particulier à basse température (1,3 K ou 4,2 K). Shoenberg [1939 et 1957] a proposé un premier modèle caractérisé par une relation de dispersion $E(\vec{k})$ parabolique et des surfaces d'énergie constante de forme ellipsoïdale (c'est le modèle dit Ellipsoïdal Parabolique ou EP). La relation de dispersion pour ce modèle est donnée par l'équation (II.1) :

$$E = \frac{\hbar^2}{2m_0} \vec{k}.\overline{\overline{\alpha}}.\vec{k} \qquad \text{(II.1)}$$

où E désigne l'énergie des porteurs, h est la constante de Planck, m_0 la masse de l'électron libre, $\vec{k}$ le vecteur d'onde et $\overline{\overline{\alpha}}$ le tenseur inverse des masses effectives en extrémité de bande.

a) structure des bandes L_C et L_V

Les bandes L_C et L_V situées aux points L de la zone de Brillouin sont considérées semblables. Le modèle de Shoenberg s'est très tôt révélé inapproprié à décrire la bande de conduction L_C du bismuth, en particulier la dépendance énergétique des masses effectives ([Lax 1958 et 1960], [Lax et al 1960], [Weiner 1962], [Brown et al 1963], [Engeler 1963], [Kao 1963]). En effet, l'étroitesse de la bande interdite E_g (typiquement 15 meV) entre les bandes L_C et L_V est à l'origine d'une déformation de ces bandes. Dans l'équation de Schrödinger doivent donc apparaître des termes traduisant la perturbation sous forme d'interaction $\vec{k} \cdot \vec{p}$ (couplage des bandes) et d'interaction spin-orbite. La résolution de l'équation de Schrödinger donne alors une relation de dispersion caractérisant la non-parabolicité des bandes en L. Lax [1960] a alors proposé un modèle Ellipsoïdal Non Parabolique (ENP) inspiré du modèle de Kane [1957] développé pour InSb, avec une relation de dispersion de la forme :

$$E\left(1+\frac{E}{E_g}\right)=\frac{\hbar^2}{2m_0}\vec{k}.\overline{\overline{\alpha}}.\vec{k} \qquad \text{(II.2)}$$

où $\overline{\overline{\alpha}}$ est le tenseur inverse des masses effectives des électrons en bas de la bande de conduction.

Dans le système d'axes binaire, bissecteur, trigonal (1, 2, 3) :

$$\overline{\overline{\alpha}}=\overline{\overline{m}}^{-1}=\begin{pmatrix} m_1 & 0 & 0 \\ 0 & m_2 & m_4 \\ 0 & m_4 & m_3 \end{pmatrix}^{-1}$$

Dans le système d'axes (1', 2', 3') lié aux axes d'un ellipsoïde :

$$\overline{\overline{\alpha}}=\overline{\overline{m'}}^{-1}=\begin{pmatrix} m_1' & 0 & 0 \\ 0 & m_2' & 0 \\ 0 & 0 & m_3' \end{pmatrix}^{-1}$$

Nous n'utiliserons par la suite que les masses effectives définies dans le système d'axes liés aux ellipsoïdes ; nous abandonnerons alors les notations $\overline{\overline{m'}}$, m_1', m_2', m_3' pour $\overline{\overline{m}}$, m_1, m_2, m_3 respectivement.

Lax a montré que ce modèle décrit de façon satisfaisante la variation observée de la masse effective en fonction de l'énergie.

Cependant, ce modèle suppose des masses effectives faibles à cause de l'étroitesse de la bande interdite, alors que les mesures (par les méthodes de de Haas-van Alphen [Shoenberg 1939 et 1957] ou de résonance cyclotron [Aubrey et Chambers 1957]) révèlent une masse effective élevée suivant la direction bissectrice (m_2) et donc une forme non ellipsoïdale des surfaces de Fermi. Cohen [1961] propose alors un modèle général traduisant l'influence de bandes voisines des bandes L_c et L_v, avec la relation de dispersion :

$$\frac{1}{E_g}\left(E-\frac{p_2^2}{2m_2}\right)\left(E+E_g+\frac{p_2^2}{2m_2''}\right)=\frac{p_1^2}{2m_1}+\frac{p_3^2}{2m_3} \qquad \text{(II.3)}$$

où p_i représente la quantité de mouvement suivant la direction i (1, 2, 3)

Le modèle de Cohen simplifié utilisé plus couramment et connu sous l'appellation "Non Ellipsoïdal Non Parabolique" (NENP) rend compte d'une variation parabolique de l'énergie dans la direction bissectrice (2) :

$$E\left(1+\frac{E}{E_g}\right)-\frac{1}{E_g}\left(\frac{p_2^2}{2m_2}\right)^2=\frac{p_1^2}{2m_1}+\frac{p_2^2}{2m_2}+\frac{p_3^2}{2m_3} \qquad \text{(II.4)}$$

Cette équation est dérivée de l'équation (II.3) en considérant $m_2 = m_2''$.

En fait, les opinions divergent quant au choix du modèle le plus approprié (ENP ou NENP) : nombre d'auteurs expliquent leurs résultats expérimentaux de façon tout-à-fait satisfaisante par le modèle ENP ([Bhargava 1967], [Golin 1968], [Lerner et al 1968], [Chu et Kao 1970], [Maltz et Dresselhaus 1970]) ; d'autres au contraire confirment la forme non ellipsoïdale des surfaces de Fermi ([Kao et al 1964], [Brandt et al 1968], [Dinger et Lawson 1970]). Les calculs de Lerner [1962] ne suffisent pas à justifier un choix entre les deux modèles, mais Dinger et Lawson [1970] proposent une explication à ces divergences : dans la mesure où la différence entre les deux modèles est faible (5% sur les dimensions de la surface de Fermi et 10% sur le niveau de Fermi, selon Cohen [1961]) et où les déterminations expérimentales d'une masse effective élevée (m_2) sont peu précises, beaucoup de travaux expérimentaux ont une marge d'erreur trop importante pour pouvoir mettre en évidence une forme ellipsoïdale. Dinger et Lawson [1970] ont alors repris les résultats suffisamment précis de Kao [1963] et Edel'man et Khaikin [1966] et montrent qu'ils sont en bon accord avec le modèle NENP. Cependant, des études de résonance cyclotron sous fort champ magnétique montrent que ce modèle n'est en réalité pas satisfaisant [Dinger et Lawson 1971] et laissent supposer que d'autres bandes interagissent avec les bandes en L ([Brown et al 1963], [Smith et al 1964], [Ancliffe et Bate 1966 et 1967], [Maltz et Dresselhaus 1970], [Vecchi et Dresselhaus 1974]). Maltz et Dresselhaus proposent de coupler le modèle ENP à deux bandes avec le modèle de Baraff [Smith et al

1964], puis Mc Clure [1976] développe une relation de dispersion mêlant les termes linéaires de Lax et les termes quadratiques de Cohen (pour une variation quadratique seulement suivant la direction bissectrice).

Nombre d'études ont permis de déterminer des valeurs de masses effectives des électrons. La plupart de ces études concernent des travaux à basse température, par résonance cyclotron, ou méthode de de Haas van Alphen, qui permettent d'obtenir les masses effectives des électrons au niveau de Fermi. Les résultats ne montrent en général pas de grandes divergences. Par exemple Dinger et Lawson [1973] donnent les valeurs :

$$m_1 = 0{,}00597 \; ; \; m_2 = 1{,}33 \; ; \; m_3 = 0{,}0114.$$

b) structure de la bande au point T

L'étude de la bande T a par contre été moins controversée. Même si certains auteurs évoquent une non-parabolicité [Esaki et Stiles 1966], celle-ci reste probablement faible et le modèle EP est généralement admis :

$$E = \frac{\hbar^2}{2m_0} \vec{k}.\bar{\bar{\beta}}.\vec{k}$$

où $\bar{\bar{\beta}}$ est le tenseur inverse des masses effectives des trous au sommet de la bande T.

$$\bar{\bar{\beta}} = \bar{\bar{M}}^{-1} = \begin{pmatrix} M_1 & 0 & 0 \\ 0 & M_1 & 0 \\ 0 & 0 & M_3 \end{pmatrix}^{-1}$$

Des valeurs des masses effectives sont données par Heremans et Hansen [1979] :
$M_1 = 0{,}063$; $M_3 = 0{,}667$ ou Smith et al [1963] : $M_1 = 0{,}057$; $M_3 = 0{,}77$.

Notons que la bande de conduction au point T est très éloignée du niveau de Fermi (l'énergie de la bande interdite est d'environ 180 meV [Hiruma et al 1981]) et n'ayant alors pas d'influence sur les propriétés de transport, n'est jamais prise en compte.

c) valeurs des énergies de gap, de recouvrement et de niveau de Fermi

Les valeurs d'énergie de bande interdite et de niveaux de Fermi publiées par différents auteurs montrent certaines divergences, probablement dues à des erreurs pouvant provenir de différents paramètres :

- confusions entre les énergies de la bande interdite thermique E_g et du recouvrement E_0,

- confusions entre les mesures aux niveaux de Fermi et aux extrema de bandes (seules les mesures magnéto-optiques permettent de déterminer directement les paramètres aux extrema de bandes),
- description parabolique des bandes en L.

Mis à part ces quelques erreurs, la plupart des études permettent aujourd'hui de conclure à des valeurs voisines de celles données ci-dessous :

$E_g = 15$ meV, $E_F^e = 25$ meV, $E_F^h = 11$ meV selon Bhargava [1967]

$E_0 = 37{,}5$ meV selon Hiruma et al [1981]

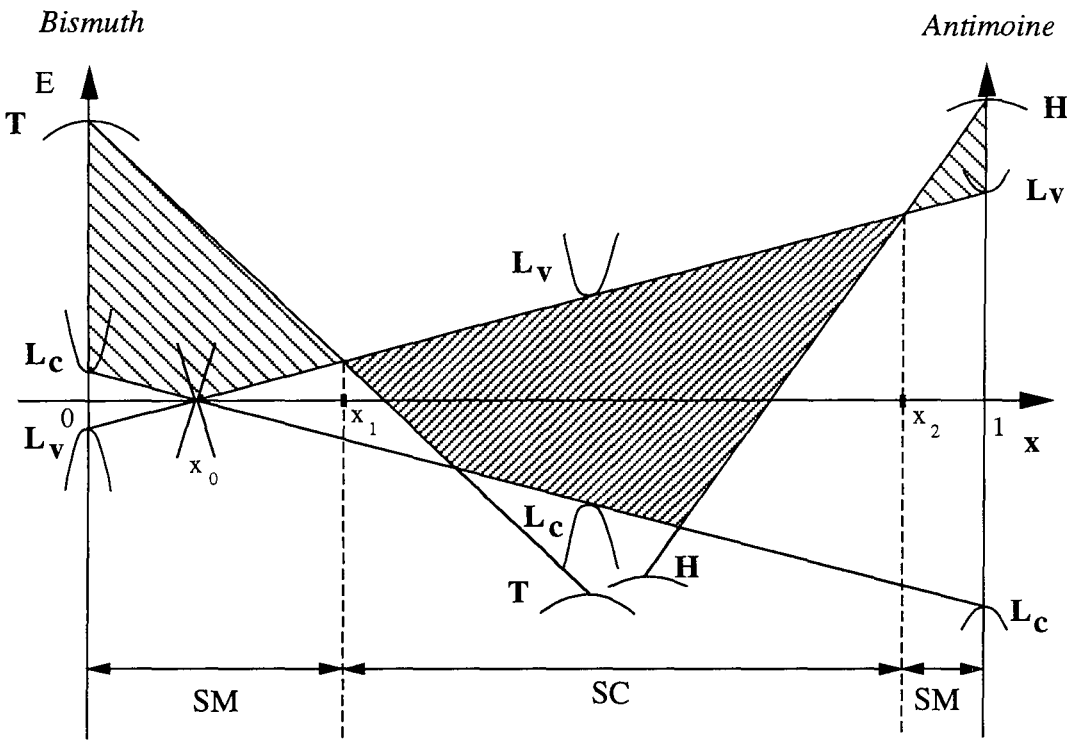
2. Structure de bandes des alliages BiSb

La première étude concernant les alliages BiSb a été réalisée par Jain [1959] au moyen de mesures de résistivités et d'effet Hall à 40 K. Il a ainsi mis en évidence un domaine de concentration ($0{,}05 < x < 0{,}40$) où les alliages sont semi-conducteurs, ce qui correspond à la disparition du recouvrement entre les bandes L et T observé dans le bismuth pur. De nombreuses études ultérieures ont permis de confirmer cette observation et de préciser l'évolution de la structure de bande lorsque x augmente. Ainsi, les valeurs des énergies du recouvrement E_0 et de la bande interdite E_g varient de façon linéaire ([Golin 1968], [Lerner et al 1968]) en faisant apparaître trois domaines de concentration (figure II.10) :

- pour $0 < x < x_1$, les alliages sont semi-métalliques. L'addition d'antimoine a pour effet de réduire le recouvrement entre les bandes L_c et T, par le biais d'une diminution de l'énergie du sommet de la bande T par rapport à la bande L_c.

- pour $x_1 < x < x_2$, le recouvrement a disparu et les alliages sont semi-conducteurs ; l'énergie du sommet de la bande T continue de décroître.

- pour $x > x_2$, le caractère semi-métallique réapparaît, grâce à un recouvrement entre L_c et une bande située au point H de la zone de Brillouin, parabolique et de masse effective de densité d'état $m_d^* = 0{,}9$ [Rodionov et al 1981].



SM : semi-metal SC : semi-conducteur

Figure II.10 : évolution de la structure de bandes des alliages $Bi_{1-x}Sb_x$ avec la proportion d'antimoine, à basse température.

Les valeurs de x_1 et x_2 ne sont pas connues avec précision ; on trouve ainsi pour x_1 :

0,05	[Jain 1959], [Brandt et Ponomarev 1966], [Brandt et al 1968]
0,057	[Golin 1968], [Kuhl et al 1976]
0,065	[Brandt et al 1970, 1971, 1972]
0,07	[Ellet et al 1966], [Chao et al 1974]
0,086	[Lerner et al 1968]

Ces disparités sur la valeur de x_1 peuvent provenir de l'influence de plusieurs facteurs sur leur détermination : qualité cristalline des échantillons, méthode de mesure, modèle de bandes considéré.

Les études concernant la transition semi-conducteur / semi-métal sont moins nombreuses et donnent une valeur de x_2 comprise entre 0,22 et 0,23 [Brandt et al 1970], [Oelgart et Herrmann 1976], [Kraak et al 1978].

Golin [1968] montre que l'addition d'antimoine a également un effet sur la bande interdite au point L, d'énergie $E_g = E(L_c) - E(L_v)$, qui diminue linéairement avec la

concentration en antimoine x : E_g est positive dans le bismuth, diminue lorsque x augmente et s'annule pour une concentration x_0 ($x_0 < x_1$) où les bandes L_c et L_v s'inversent. E_g devient alors négative et sa valeur absolue $|E_g|$ augmente. Comme pour x_1, la valeur de x_0 n'est pas connue avec précision. Les différentes études proposent les valeurs de x_0 suivantes :

0,02 - 0,03	[Herrmann et al 1975], [Braune et al 1977], [Braune et al 1978]
0,04	[Tichovolski et Mavroides 1969], [Oelgart et al 1976]
0,05	[Golin 1968]
0,085	[Lerner et al 1968]

Les mesures magnéto-optiques plus récentes de Mendez [1979] confirment la valeur $x_0 = 0,04$ la plus souvent observée.

D'autres auteurs se sont intéressés à l'évolution de la surface de Fermi des électrons lors de l'addition d'antimoine. Celle-ci se rétrécit sans changer de forme, c'est-à-dire que les masses effectives des électrons diminuent, et ce dans les mêmes proportions [Brandt et Shchekochikhina 1962], [Brandt et al 1968]. En ce qui concerne le niveau de Fermi, si certains auteurs ([Brandt et Shchekochikhina 1962], [Chao et al 1974]) observent que l'énergie de Fermi des électrons E_F^e augmente avec x pour de faibles concentrations ($x < 0,02$), elle diminue de façon certaine pour les concentrations supérieures ([Kao et al 1964], [Brandt et al 1968], [Mironova et al 1980]). Ainsi pour $x = 0,04$, E_F^e est compris entre 15 meV et 19 meV ([Lerner et al 1968], [Mironova et al 1980]). En ce qui concerne les trous de la bande T, il semble que les masses effectives soient à peu près constantes (du moins pour les faibles concentrations). Les calculs de Mironova et al [1980] permettent de déterminer pour $Bi_{0,96}Sb_{0,04}$ une énergie de Fermi des trous de 5 meV.

3. Influence de la température

L'influence de la température sur la structure de bandes du bismuth et des alliages BiSb est importante à cause des faibles valeurs des énergies de la bande interdite E_g et du recouvrement E_0 (pour les alliages semi-métalliques). Elle a cependant été peu étudiée.

Vecchi et Dresselhaus [1974] traduisent l'augmentation de l'énergie de la bande interdite en L avec la température, pour le bismuth, par l'équation :

$$E_g(T) = 13,6 + 2,1.10^{-3}T + 2,5.10^{-4}\,T^2$$

Leurs mesures magnéto-optiques permettent en outre d'étudier l'évolution des masses effectives cyclotroniques des électrons en bas de bande, qui décroissent linéairement lorsque la température augmente. L'équation liant les masses effectives cyclotroniques m_c^* aux masses effectives des porteurs est :

$$\frac{m_c^*}{m_0} = \left(\frac{\det \overline{\overline{m}}}{\vec{h}.\overline{\overline{m}}.\vec{h}} \right)^{1/2}$$

où m_0 est la masse de l'électron, $\overline{\overline{m}}$ le tenseur des masses effectives en bas de bande et $\vec{h}$ un vecteur unitaire indiquant la direction du champ magnétique.

Cependant Heremans [1975] a montré (annexe 1) que cette équation ne permet pas de déterminer les masses effectives m_1, m_2, m_3 et m_4.

Gallo et al [1963] ont étudié l'influence de la température sur les propriétés de transport dans le bismuth, et donnent en particulier les évolutions de l'énergie de recouvrement E_0 et des énergies de Fermi des électrons E_F^e et des trous E_F^h (figure II.11).

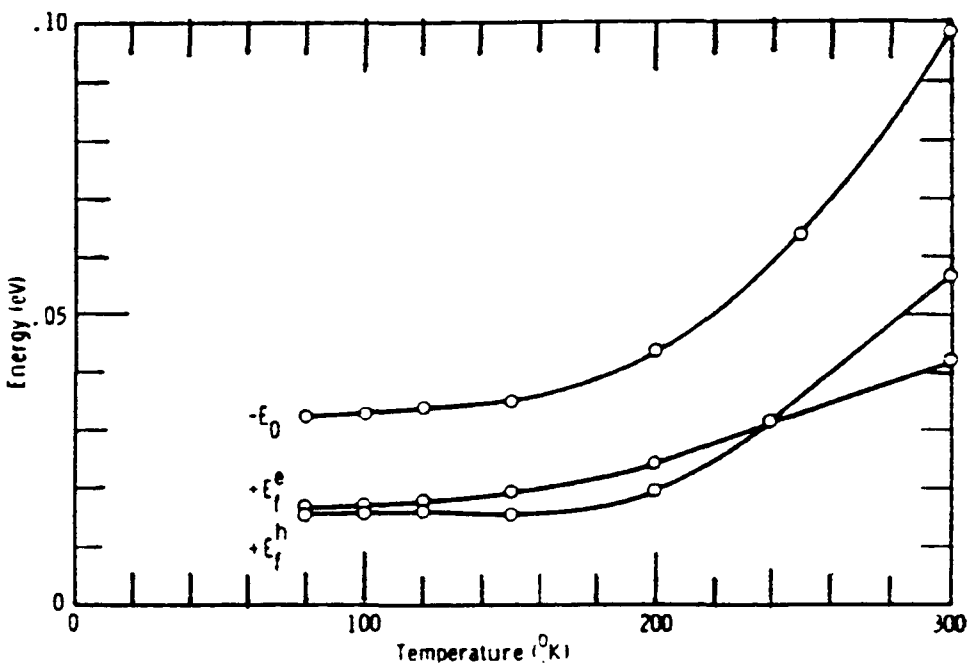


Figure II.11 : Evolutions avec la température de l'énergie de recouvrement E_0 et des énergies de Fermi des électrons et des trous, pour le bismuth, en supposant les bandes paraboliques [Gallo et al 1963]

Ces résultats sont à considérer avec prudence car ils s'appuient sur un modèle de bandes paraboliques, aujourd'hui reconnu inexact, en particulier pour des températures supérieures à 80 K [Ravich et Rapoport 1992]. Ils donnent néanmoins une idée des évolutions générales.

Dans les alliages, l'énergie de la bande interdite $E_g = E(L_c) - E(L_v)$ augmente quelle que soit la proportion d'antimoine, comme le montrent les figures II.12 et II.13 données par Mendez [1979]. Considérant le schéma de bandes de la figure II.10, on en déduit que la concentration x_0 pour laquelle E_g est nulle augmente avec la température. Il en résulte que si l'alliage $Bi_{0,96}Sb_{0,04}$ a une énergie de bande interdite nulle à 4,2 K, celle-ci est positive à toute température supérieure et vaut d'après la figure II.13 environ 2 meV à 84 K et 10 meV à 195 K.

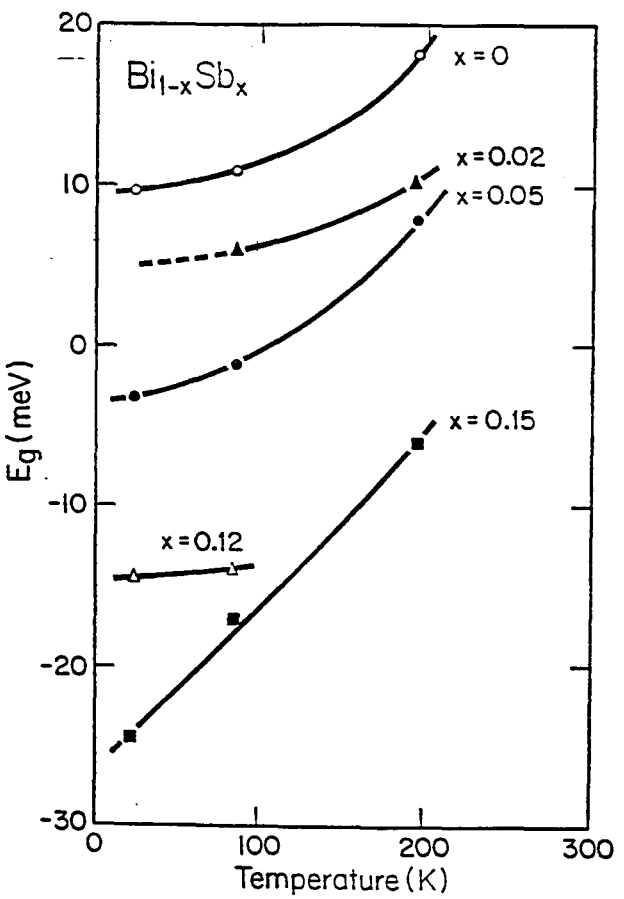


Figure II.12 : Evolution avec la température de l'énergie de la bande interdite en L pour différents alliages [Mendez 1979]

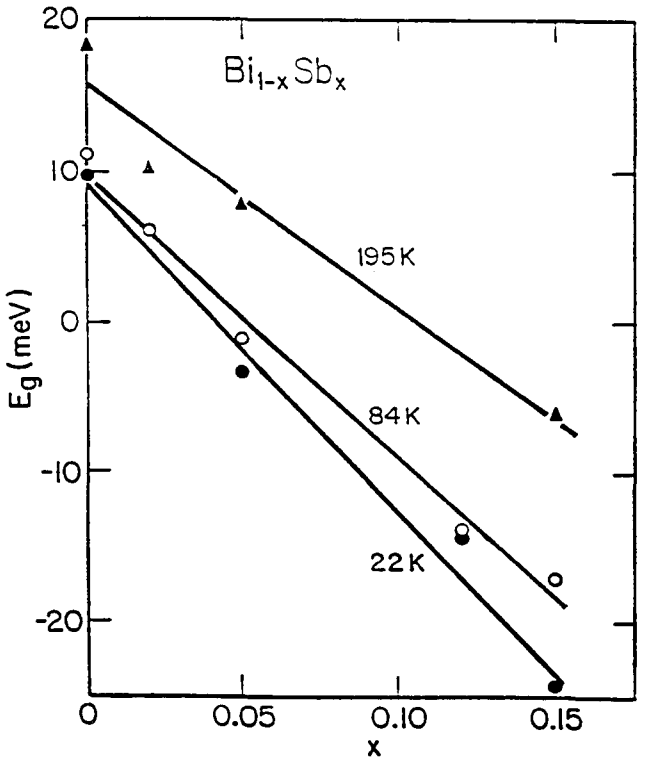


Figure II.13 : Evolution avec la concentration en antimoine de l'énergie de la bande interdite en L pour différentes températures [Mendez 1979]

En ce qui concerne les masses effectives, comme pour le bismuth pur, seules les masses cyclotroniques sont connues. Mendez donne l'évolution de l'une d'elles avec la concentration, pour plusieurs températures (figure II.14) :

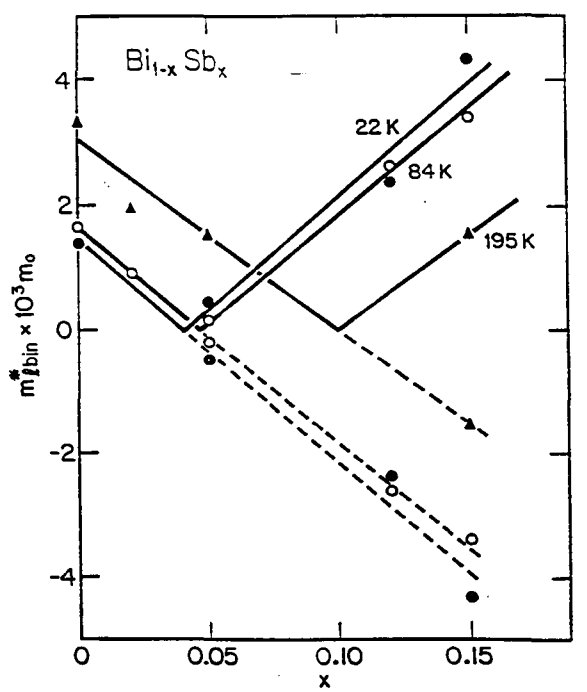


Figure II.14 : Evolution avec la concentration en antimoine d'une masse cyclotron électronique pour différentes températures [Mendez 1979]

D. Tenseur galvanomagnétique

Le tenseur galvanomagnétique s'obtient en résolvant l'équation de transport de Bolztmann :

$$\frac{\partial f}{\partial t} = \frac{\partial f}{\partial t}\Big)_{\text{champs extérieurs}} + \frac{\partial f}{\partial t}\Big)_{\text{collisions}} \qquad \text{(II.5)}$$

où $\frac{\partial f}{\partial t}\Big)_{\text{champs extérieurs}}$ et $\frac{\partial f}{\partial t}\Big)_{\text{collisions}}$

sont les variations de la fonction de distribution f des porteurs de charges dues à la circulation des porteurs et à l'action des forces extérieures, et aux collisions.

La résolution de cette équation est longue et compliquée et a été développée par différents auteurs [Ziman 1962, Kireev 1975]. On trouvera en annexe 2 un aperçu permettant de comprendre l'origine des expressions utilisées dans ce travail.

Cette équation permet d'établir les relations décrivant les effets galvanomagnétiques et thermomagnétiques : en présence d'un champ magnétique $\vec{B}$, d'un courant électrique de densité $\vec{j}$ et d'un gradient thermique $\vec{\nabla}T$, le champ électrique $\vec{E}$ et le flux thermique $\vec{W}$ s'écrivent :

$$\vec{E} = \overline{\overline{\rho}}(\vec{B})\,\vec{j} - \overline{\overline{\alpha}}(\vec{B})\,\vec{\nabla}T \qquad \text{(II.6a)}$$

$$\vec{W} = -\overline{\overline{\pi}}(\vec{B})\,\vec{j} - \overline{\overline{K}}(\vec{B})\,\vec{\nabla}T \qquad \text{(II.6b)}$$

$\overline{\overline{\rho}}$, $\overline{\overline{\alpha}}$, $\overline{\overline{\pi}}$, $\overline{\overline{K}}$ étant les tenseurs de résistivité, de pouvoir thermoélectrique, de coefficients de Peltier et de conductivité thermique.

Les coefficients de ces tenseurs peuvent être développés en séries de puissances de B (B faible) et font apparaître les différents effets galvanomagnétiques et thermomagnétiques (équations II.7) :

$$\rho_{ij}(\vec{B}) = \rho_{ij}^{0} + R_{ijk}B_k + A_{ijkl}\,B_kB_l \qquad \text{(II.7a)}$$

résistivité électrique — effet Hall — magnétorésistivité

$$\alpha_{ij}(\vec{B}) = \alpha_{ij}^{0} + \alpha_{ijk}B_k + \alpha_{ijkl}\,B_kB_l \qquad \text{(II.7b)}$$

pouvoir thermoélectrique — effet Nernst — effet Nernst-Ettingshausen longitudinal

$$\pi_{ij}(\vec{B}) = \pi_{ij}^{0} + \pi_{ijk}B_k + \pi_{ijkl}\,B_kB_l \qquad \text{(II.7c)}$$

coefficient de Peltier — effet Ettingshausen

$$K_{ij}(\vec{B}) = K_{ij}^{0} + K_{ijk}B_k + K_{ijkl}\,B_kB_l \qquad \text{(II.7d)}$$

conductivité thermique — effet Righi-Leduc — effet Maggi-Righi-Leduc

i, j, k, l désignant des directions cristallographiques 1, 2, 3.

Dans des conditions isothermes, des mesures électriques (équation II.6a) permettent de déterminer les coefficients du tenseur de résistivité $\rho_{ij}(\vec{B})$ développé dans l'équation II.7a. Les relations de réciprocité d'Onsager [1931] et les propriétés de symétrie de la structure cristalline réduisent le nombre de coefficients ρ_{ij}^{0}, R_{ijk} et A_{ijkl} à 12 coefficients indépendants (annexe 3) : deux résistivités sous champ nul ρ_{11}^{0} et ρ_{33}^{0}, deux coefficients de Hall R_{123} et R_{231}, et huit coefficients de magnétorésistivité : A_{1111}, A_{1122}, A_{1133}, A_{1123}, A_{3311}, A_{3333}, A_{2311} et A_{2323}, désignés plus simplement par A_{11}, A_{12}, A_{13}, A_{14}, A_{31}, A_{33}, A_{41} et A_{44}.

Pour le bismuth, ces coefficients ont été déterminés par différents auteurs, à basse température [Hartman 1969] ou entre 77 K et 300 K [Abeles et Meiboom 1956], [Michenaud et Issi 1972]. Lors de ces études, les calculs des mobilités et concentrations de porteurs ont été effectués sur la base d'hypothèses simples concernant la structure de bandes. Nemchinskii et Ravich [1991] et Ravich et Rapoport [1992] ont repris les valeurs expérimentales de Michenaud et Issi et ont développé un calcul tenant compte de la non-parabolicité des bandes au point L.

Quelques études ont été réalisées sur les alliages BiSb [Rönnlund et al 1965], [Yazaki et Abe 1968], [Brandt et al 1972] mais les auteurs ne précisent pas la qualité cristalline du matériau utilisé et les conditions expérimentales. De plus, les interprétations des résultats reposent sur des modèles de structure de bandes trop simplifiés.

Chapitre 3

Etude expérimentale

Après le choix des échantillons nécessaires à notre étude, nous présenterons leur élaboration, puis le dispositif de mesure des effets galvanomagnétiques et les résultats obtenus pour l'alliage $Bi_{0,96}Sb_{0,04}$.

A. Détermination des configurations des échantillons

L'étude expérimentale a pour but de déterminer les douze coefficients galvanomagnétiques définis précédemment, pour l'alliage $Bi_{0,96}Sb_{0,04}$, et pour des températures comprises entre 80 K et 300 K. Rappelons le développement du tenseur de résistivité $\rho_{ij}(\vec{B})$ en séries de B à l'ordre 2 :

$$\rho_{ij}(\vec{B}) = \rho_{ij}^{0} + R_{ijk}B_k + A_{ijkl}\,B_kB_l$$

Les coefficients galvanomagnétiques apparaissent en explicitant cette équation :

$$\rho_{11}(\vec{B}) = \rho_{11}^{0} + A_{11}B_1^2 + A_{12}B_2^2 + A_{13}B_3^2 + 2A_{14}B_2B_3 \qquad \text{(III.2a)}$$

$$\rho_{12}(\vec{B}) = R_{123}B_3 + 2A_{14}B_3B_1 + (A_{11} - A_{12})B_1B_2 \qquad \text{(III.2b)}$$

$$\rho_{13}(\vec{B}) = -R_{231}B_2 + 2A_{44}B_3B_1 + 2A_{41}B_1B_2 \qquad \text{(III.2c)}$$

$$\rho_{21}(\vec{B}) = -R_{123}B_3 + 2A_{14}B_3B_1 + (A_{11} - A_{12})B_1B_2 \qquad \text{(III.2d)}$$

$$\rho_{22}(\vec{B}) = \rho_{11}^{0} + A_{12}B_1^2 + A_{11}B_2^2 + A_{13}B_3^2 - 2A_{14}B_2B_3 \qquad \text{(III.2e)}$$

$$\rho_{23}(\vec{B}) = R_{231}B_1 + A_{41}B_1^2 - A_{41}B_2^2 + 2A_{44}B_2B_3 \qquad \text{(III.2f)}$$

$$\rho_{31}(\vec{B}) = R_{231}B_2 + 2A_{44}B_3B_1 + 2A_{41}B_1B_2 \qquad \text{(III.2g)}$$

$$\rho_{32}(\vec{B}) = -R_{231}B_1 + A_{41}B_1^2 - A_{41}B_2^2 + 2A_{44}B_2B_3 \qquad \text{(III.2h)}$$

$$\rho_{33}(\vec{B}) = \rho_{33}^{0} + A_{31}B_1^2 + A_{31}B_2^2 + A_{33}B_3^2 \qquad \text{(III.2i)}$$

Les mesures expérimentales, réalisées dans des conditions isothermes, s'appuient sur la loi d'Ohm :

$$\vec{E} = \overline{\overline{\rho}}\,\vec{j} \qquad \text{(III.3)}$$

où $\vec{E}$ désigne le champ électrique créé dans un échantillon parcouru par un courant de densité $\vec{j}$. Les mesures consistent alors à mesurer des différences de potentiel apparaissant sur des échantillons traversés par un courant.

Les échantillons ne peuvent avoir une forme quelconque : ils doivent permettre de mesurer des différences de potentiel dans des directions bien précises et pour des champs magnétiques convenablement orientés. Ils doivent aussi permettre de calculer les coefficients galvanomagnétiques à partir d'équations simples. Nous présentons dans cette introduction les quatre configurations d'échantillons choisies, pour lesquelles les développements d'équations III.2 font apparaître de façon simple les coefficients galvanomagnétiques.

échantillon de type 1

Les coefficients ρ_{11}^{0}, A_{11}, A_{12}, A_{13} et A_{14} peuvent être déterminés à l'aide d'un échantillon schématisé sur la figure ci-dessous :

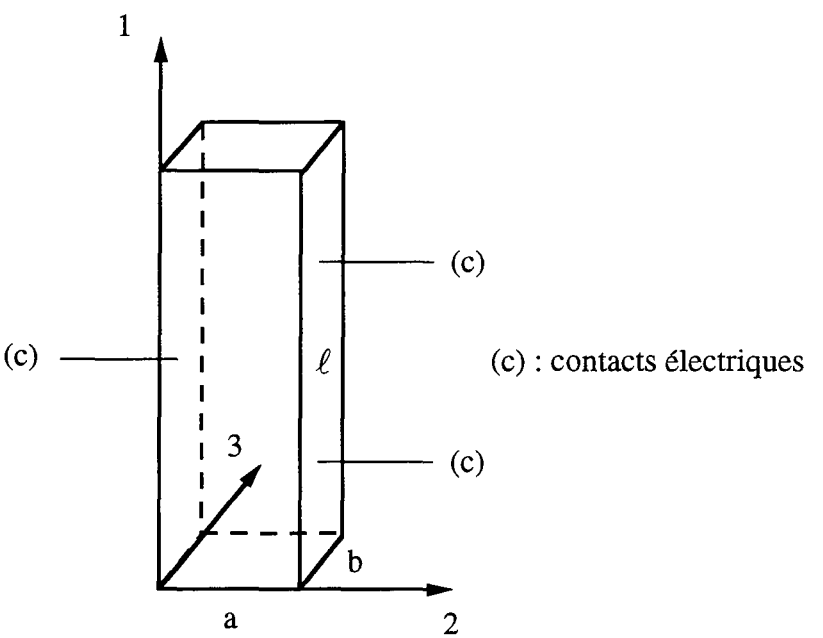


Figure III.1 : échantillon de type 1

Cet échantillon est placé verticalement dans le cryostat et parcouru par un courant I dans la direction (1). Le champ magnétique peut être orienté dans le plan (2, 3) ou fixé parallèlement à (1).

Si $\vec{E} = \begin{pmatrix} V/\ell \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}$ et $\vec{J} = \begin{pmatrix} I/ab \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}$, l'équation (III.3) devient, en utilisant l'équation (III.2a) :

$$\frac{V}{\ell} = \rho_{11}\frac{I}{ab} = \frac{I}{ab}(\rho_{11}^0 + A_{11}B_1^2 + A_{12}B_2^2 + A_{13}B_3^2 + 2A_{14}B_2B_3) \qquad \text{(III.4)}$$

Si $B = 0$, alors $V = V^0 = I\frac{\ell}{ab}\rho_{11}^0$ (III.5)

et la mesure de V^0 permet de calculer ρ_{11}^0.

Si $B \neq 0$, l'équation (III.4) s'écrit :

$$V - V^0 = I\frac{\ell}{ab}(A_{11}B_1^2 + A_{12}B_2^2 + A_{13}B_3^2 + 2A_{14}B_2B_3)$$

ou $$\frac{V - V^0}{V^0} = \frac{A_{11}}{\rho_{11}^0}B_1^2 + \frac{A_{12}}{\rho_{11}^0}B_2^2 + \frac{A_{13}}{\rho_{11}^0}B_3^2 + 2\frac{A_{14}}{\rho_{11}^0}B_2B_3 \qquad \text{(III.6)}$$

En orientant successivement le champ magnétique suivant les directions 1, 2, 3, et suivant un angle θ dans le plan (2, 3) (par exemple $\theta = \pm 45°$), le tracé de courbes représentant la magnétorésistivité ($\frac{\Delta V}{V^0} = \frac{\Delta\rho}{\rho^0}$) en fonction de l'intensité du champ magnétique permet de déterminer les coefficients A_{11}, A_{12}, A_{13} et A_{14}. La courbe ci-dessous est un exemple type, montrant l'évolution de la magnétorésistivité avec l'intensité du champ magnétique. La pente de la partie linéaire de la courbe (à faible champ) permet de déterminer un coefficient de magnétorésistivité.

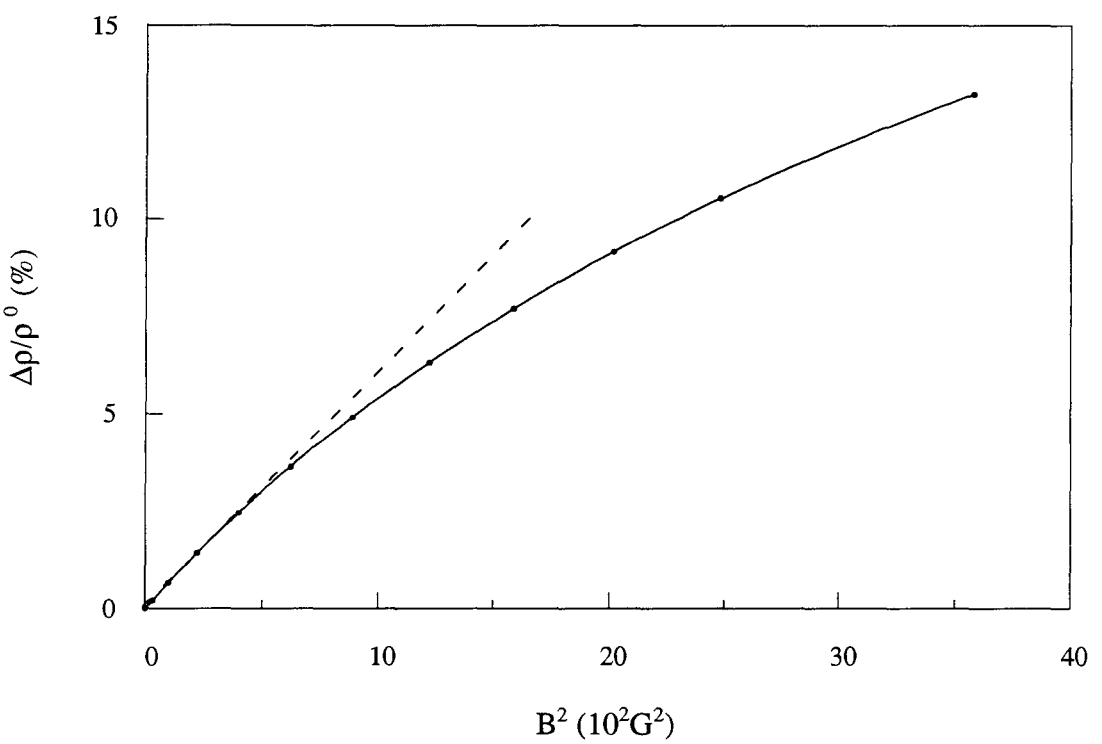


Figure III.2 : courbe type représentant la variation de la magnétorésistivité en fonction de l'intensité du champ magnétique.

échantillon de type 2

Les coefficients ρ_{33}^0, A_{31} et A_{33} s'obtiennent en utilisant un échantillon de "type 2", parcouru par un courant I dans la direction 3. Le champ magnétique peut être orienté dans le plan (1, 2) ou fixé parallèlement à (3).

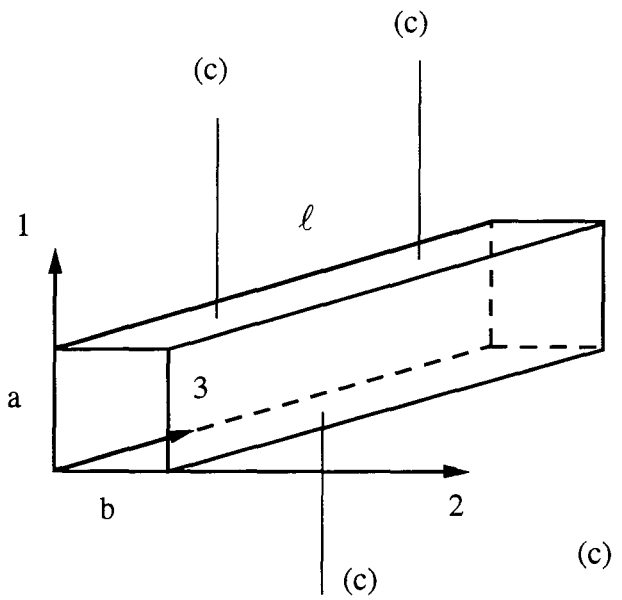


Figure III.3 : échantillon de type 2

Si $\vec{E} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ V/\ell \end{pmatrix}$ et $\vec{J} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ I/ab \end{pmatrix}$, les équations (III.3) et (III.2i) permettent d'écrire :

$$\frac{V}{\ell} = \rho_{33}\frac{I}{ab} = \frac{I}{ab}(\rho_{33}^0 + A_{31}B_1^2 + A_{31}B_2^2 + A_{33}B_3^2)$$

ainsi $$\rho_{33}^0 = \frac{V^0}{I}\frac{ab}{\ell} \qquad \text{(III.7)}$$

et $$\frac{V - V^0}{V^0} = \frac{A_{31}}{\rho_{33}^0}B_1^2 + \frac{A_{31}}{\rho_{33}^0}B_2^2 + \frac{A_{33}}{\rho_{33}^0}B_3^2 \qquad \text{(III.8)}$$

Les coefficients A_{31} et A_{33} sont déterminés par des mesures de tensions longitudinales en faisant varier l'intensité du champ magnétique, orienté successivement suivant les

directions (1) et (3). Les courbes obtenues sont du même type que celle représentée sur la figure (III.2).

Cet échantillon permet aussi de déterminer R_{231}, en mesurant une différence de potentiel transversale (effet Hall) :

Si $\vec{E} = \begin{pmatrix} V_H/a \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}$, les équations (III.3) et (III.2c) permettent d'écrire :

$$V_H = \rho_{13}\frac{I}{b} = \frac{I}{b}(-R_{231}B_2 + 2A_{44}B_1B_3 + 2A_{41}B_1B_2) \qquad \text{(III.9)}$$

Ainsi, si $B = B_2$, on détermine R_{231} à partir de la pente de la droite $V_H(B)$, dont un exemple est représenté sur la figure III.4 ci-dessous :

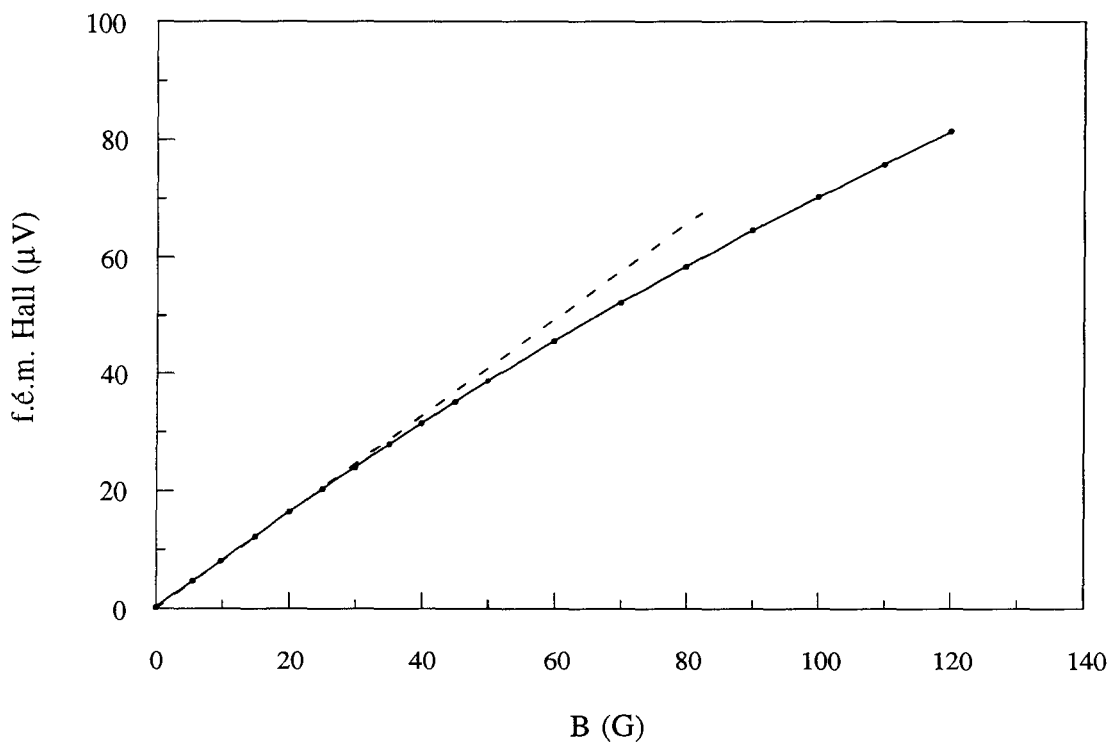


Figure III.4 : courbe type représentant la variation de la tension de Hall en fonction de l'intensité du champ magnétique

échantillon de type 3

Les coefficients A_{41} et A_{44} sont obtenus en utilisant un échantillon allongé dans le plan (1, 2), en mesurant une tension de Hall.

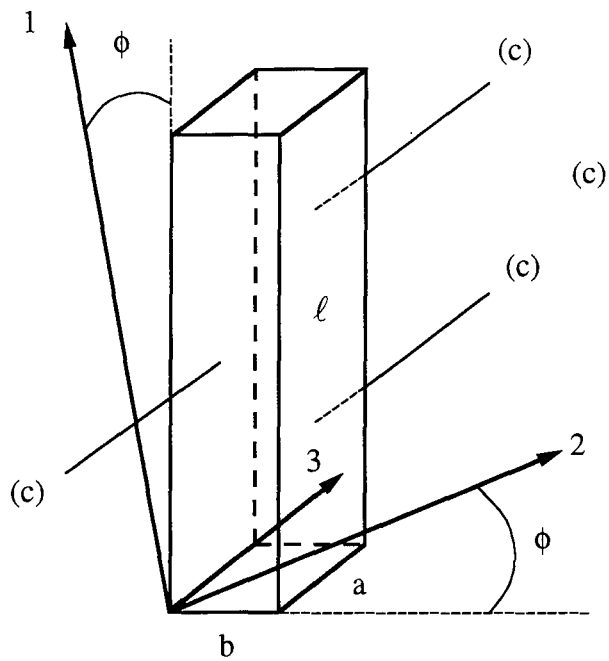


Figure III.5 : échantillon de type 3

Si $\vec{E} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ E_3 \end{pmatrix}$ et $\vec{J} = J \begin{pmatrix} \cos\phi \\ \sin\phi \\ 0 \end{pmatrix}$, les équations (III.3), (III.2g) et (III.2h) permettent d'écrire :

$$E_3 = J\cos\phi(R_{231}B_2 + 2A_{44}B_1B_3 + 2A_{41}B_1B_2) + J\sin\phi(-R_{231}B_1 + A_{41}B_1^2 - A_{41}B_2^2 + 2A_{44}B_2B_3)$$

Si $\vec{B} = B \begin{pmatrix} \sin\theta\cos\phi \\ \sin\theta\sin\phi \\ \cos\theta \end{pmatrix}$ et en choisissant $\theta = \pm 45°$, on obtient les équations :

$$E_3 = JB^2(\frac{1}{2}\sin 3\phi A_{41} + A_{44}) \qquad \text{si } \theta = +45° \qquad \text{(III.10a)}$$

$$E_3 = JB^2(\frac{1}{2}\sin 3\phi A_{41} - A_{44}) \qquad \text{si } \theta = -45° \qquad \text{(III.10b)}$$

Nous choisissons alors de découper l'échantillon tel que $\phi = 15°$.

Les équations (III.10) deviennent alors :

$$V_3 = \frac{I}{b}\left(\frac{1}{2\sqrt{2}}A_{41} + A_{44}\right)B^2 \qquad \text{si } \theta = +45° \qquad \text{(III.11a)}$$

$$V_3 = \frac{I}{b}\left(\frac{1}{2\sqrt{2}}A_{41} - A_{44}\right)B^2 \qquad \text{si } \theta = -45° \qquad \text{(III.11b)}$$

échantillon de type 4

Le coefficient de Hall R_{123} aurait théoriquement pu être déterminé à l'aide de l'échantillon 1, en mesurant la tension de Hall :

Si $\vec{E} = \begin{pmatrix} 0 \\ E_2 \\ 0 \end{pmatrix}$, $\vec{J} = \begin{pmatrix} J \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}$ et $\vec{B} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ B_3 \end{pmatrix}$, les équations (III.3) et (III.2d) donnent :

$$E_2 = -R_{123}B_3J$$

ou $$V_H = -R_{123}\frac{I}{b}B_3 \qquad \text{(III.12)}$$

Cependant, si les trois contacts électriques sur l'échantillon ne sont pas parfaitement alignés, il apparaît une contribution de Hall perpendiculaire, fonction de R_{231}, qui masque le terme en R_{123} ($R_{231} \gg R_{123}$).

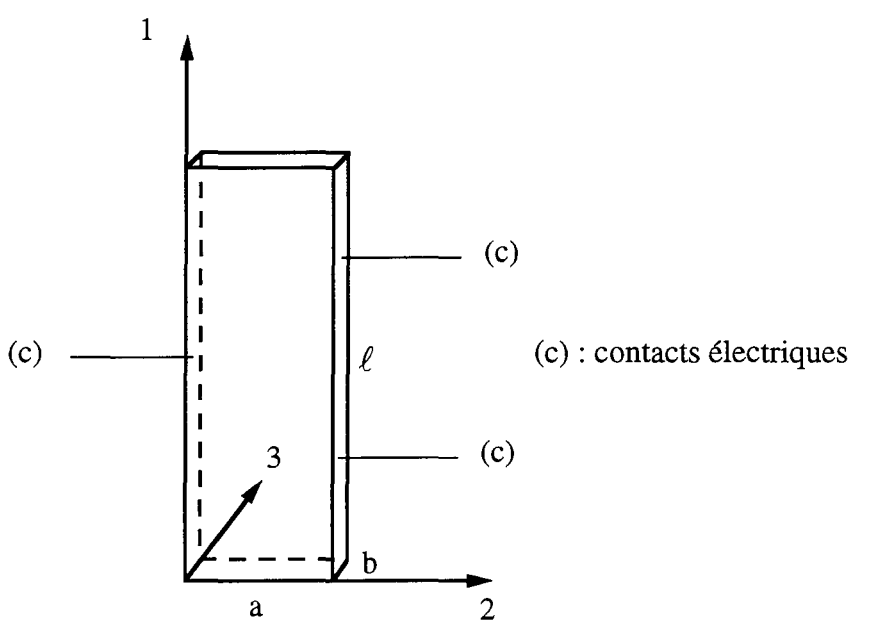


Figure III.6 : échantillon de type 4

L'échantillon de type 4 utilisé pour déterminer R_{123} a alors une géométrie semblable à l'échantillon de type 1, mais la largeur b a été réduite de manière à limiter les erreurs d'alignement des contacts électriques.

En résumé, les types d'échantillons, les directions des courants, champs magnétiques et tensions mesurées, ainsi que les coefficients correspondant sont regroupés dans le tableau III.1.

type	direction du courant	direction du champ magnétique	direction de la tension mesurée	coefficient
1	1	B = 0	1	ρ_{11}^0
		1		A_{11}
		2		A_{12}
		3		A_{13}
		plan (2, 3), $\theta = \pm 45°$		A_{14}
2	3	B = 0	3	ρ_{33}^0
		1		A_{31}
		3		A_{33}
		2	1	R_{231}
3	plan (1, 2) $\phi = 15°$	plan (J, 3), $\theta = \pm 45°$	3	A_{41}
				A_{44}
4	1	3	1	R_{123}

<u>tableau III.1</u> : types d'échantillons et coefficients déterminés

B. Préparation des échantillons

1. Elaboration des lingots par THM

Les échantillons utilisés pour effectuer les mesures galvanomagnétiques sont découpés dans un lingot élaboré par la méthode THM (Traveling Heater Method). Cette méthode a été adaptée aux matériaux thermoélectriques ([Fleurial et al 1988], [Gailliard 1989], [Caillat 1992]) et en particulier aux alliages BiSb [Lenoir 1994]. Nous n'en rappellerons donc ici que les points principaux.

Les alliages BiSb forment une solution solide à toute composition. Leur diagramme de phase a été tracé de façon précise au laboratoire [Lenoir et al 1995] pour des proportions d'antimoine comprises entre 0 et 16 %. La figure III.7 représente le diagramme de phase pour les faibles proportions (jusqu'à 10%).

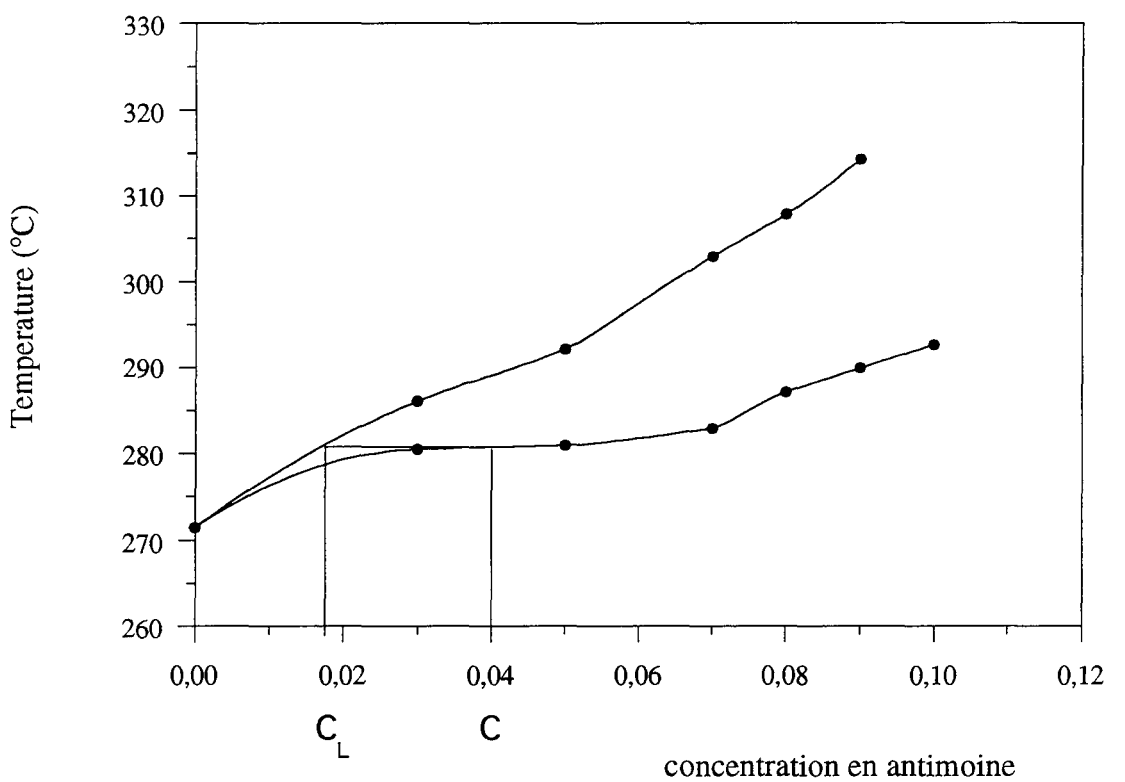


Figure III.7 : diagramme de phase des alliages BiSb contenant moins de 10 at.% d'antimoine

La méthode THM est une méthode de dissolution par passage vertical d'une zone de solvant (bismuth pur) à travers un barreau polycristallin (figure III.8) ayant la composition C de l'alliage désiré.

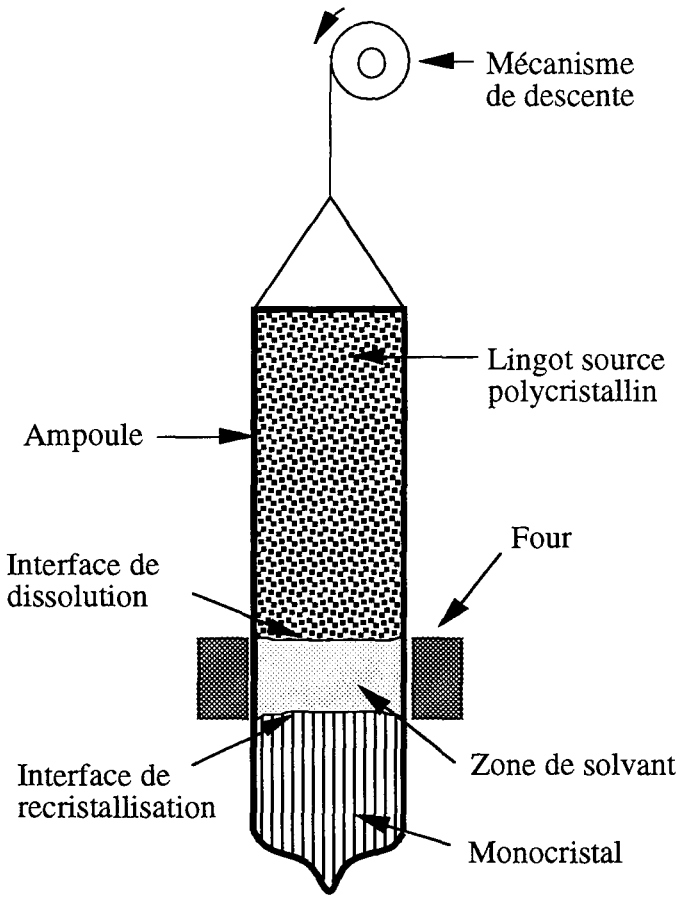


Figure III.8 : schéma décrivant la mise en oeuvre de la méthode THM

La quantité de bismuth constituant la zone de solvant est déterminée de manière à obtenir un liquide de composition C_L en équilibre avec le solide. Le barreau source (polycristallin) est préparé à partir de bismuth et d'antimoine de pureté 5N préalablement repurifiés par fusion sous un mélange d'hélium et d'hydrogène. Les deux constituants sont placés dans une ampoule de quartz scellée sous vide et le mélange liquéfié est homogénéisé pendant quelques heures puis trempé rapidement. La zone de solvant et ce barreau source sont ensuite placés dans une ampoule de quartz ayant un fond en pointe (pour limiter le nombre de grains se développant en début de croissance). L'ampoule est alors scellée sous vide et placée dans le four de croissance.

Pour éviter toute surfusion de constitution, la vitesse de croissance R (c'est-à-dire la vitesse de déplacement de la zone de solvant) doit satisfaire à la relation :

$$GD > R\,\Delta T \qquad \text{[Tiller et al 1953]}$$

où G désigne le gradient de température appliqué à l'interface de croissance (estimé à environ 35°C/cm), D le coefficient de diffusion du soluté liquide valant environ $10^{-5}cm^2/s$ [Brown et Heumann 1964] et ΔT la différence de température entre liquidus et solidus (environ 10°C pour $Bi_{0,96}Sb_{0,04}$ d'après Lenoir et al [1995]). Cette relation impose alors pour $Bi_{0,96}Sb_{0,04}$ une vitesse de croissance maximale de 3 cm/jour. En réalité, la mise en oeuvre expérimentale révélant que cette vitesse est trop élevée (D est probablement inférieur à 10^{-5}), nous avons choisi une vitesse de 8 mm/jour pour élaborer un lingot contenant 4 % d'antimoine.

Cette méthode permet d'élaborer des lingots en limitant la présence de défauts ponctuels et linéaires. De plus, une température suffisamment élevée de la zone de solvant permet de minimiser la surfusion de constitution [Wolff et Mlavski 1972] et donc d'éventuelles inhomogénéités. Cette méthode permet alors d'élaborer des lingots de 15 cm de longueur et 15 mm de diamètre, possédant une large zone (10 cm environ) monocristalline et une très bonne homogénéité.

2. Analyse cristalline des lingots

La cristallinité du lingot est vérifiée par attaques chimiques sur différentes sections. Les concentrations de bismuth et d'antimoine sont mesurées par diffraction électronique (microsonde de Castaing) sur toute la longueur du lingot coupé longitudinalement (figure III.9), ou, pour le lingot dans lequel on prélève les échantillons, sur quelques rondelles transversales.

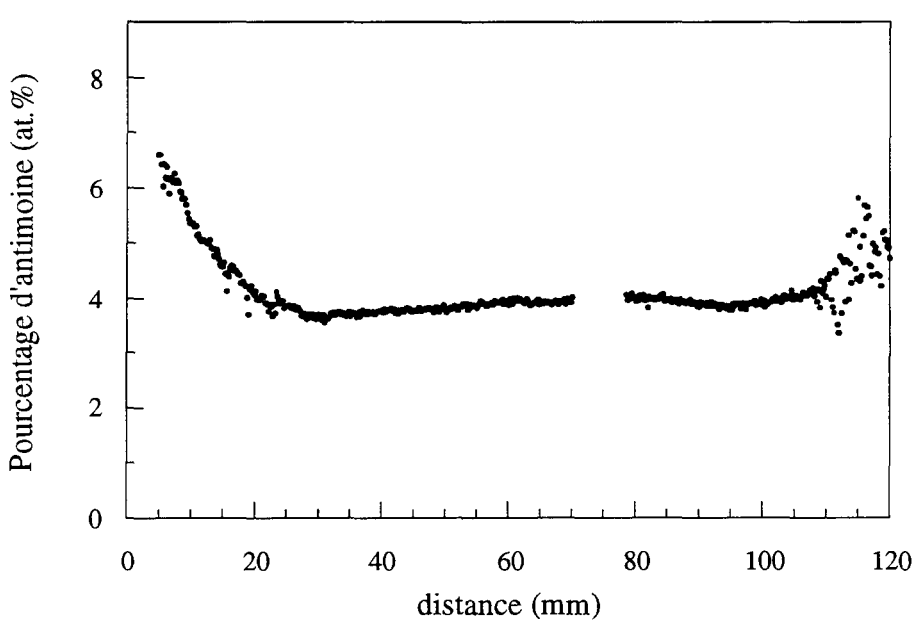


Figure III.9 : profil type de concentration le long d'un lingot

En vue d'obtenir des échantillons pour les mesures galvanomagnétiques, nous avons découpé et analysé plusieurs portions du lingot. Les profils de concentrations mesurées sur des sections transversales sont typiquement semblables à ceux représentés sur les figures III.10 et III.11.

La figure III.10 donne deux profils typiques de concentrations mesurées le long de diamètres de 13 mm d'une section du lingot. Ces mesures montrent une concentration de 4,1 ± 0,2 at.%.

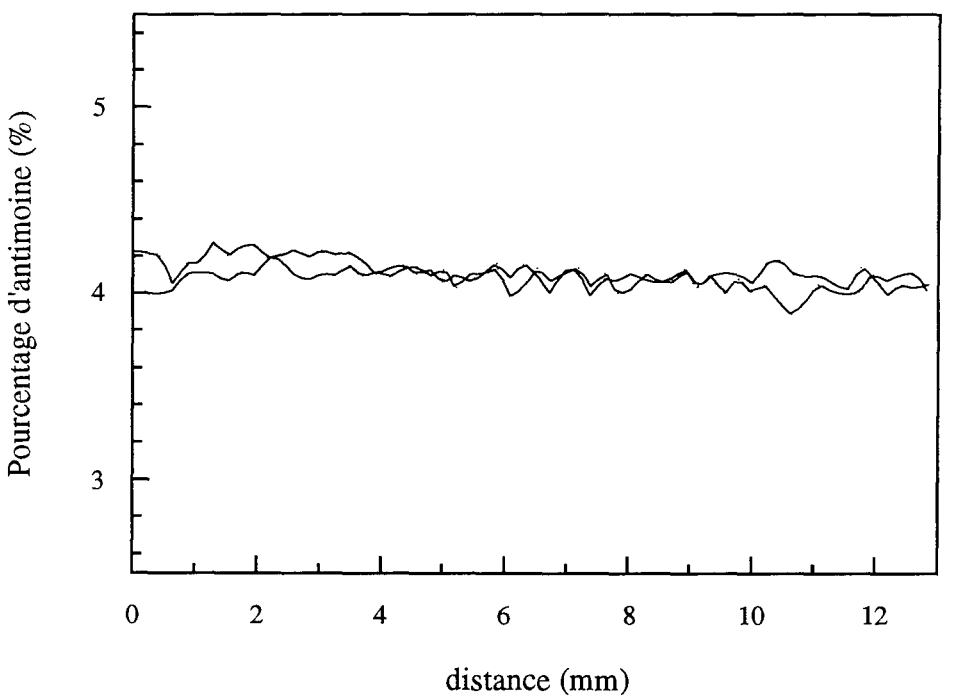


Figure III.10 : deux profils types de concentrations mesurées le long d'un diamètre d'une section du lingot élaboré par THM. L'espacement entre chaque point de mesure est de 200 µm.

La figure III.11 donne un profil typique de concentrations mesurées sur une longueur de 200 µm d'une section au centre du lingot. Ces mesures montrent des variations de concentration d'antimoine sur quelques microns inférieures à 0,2 at.%.

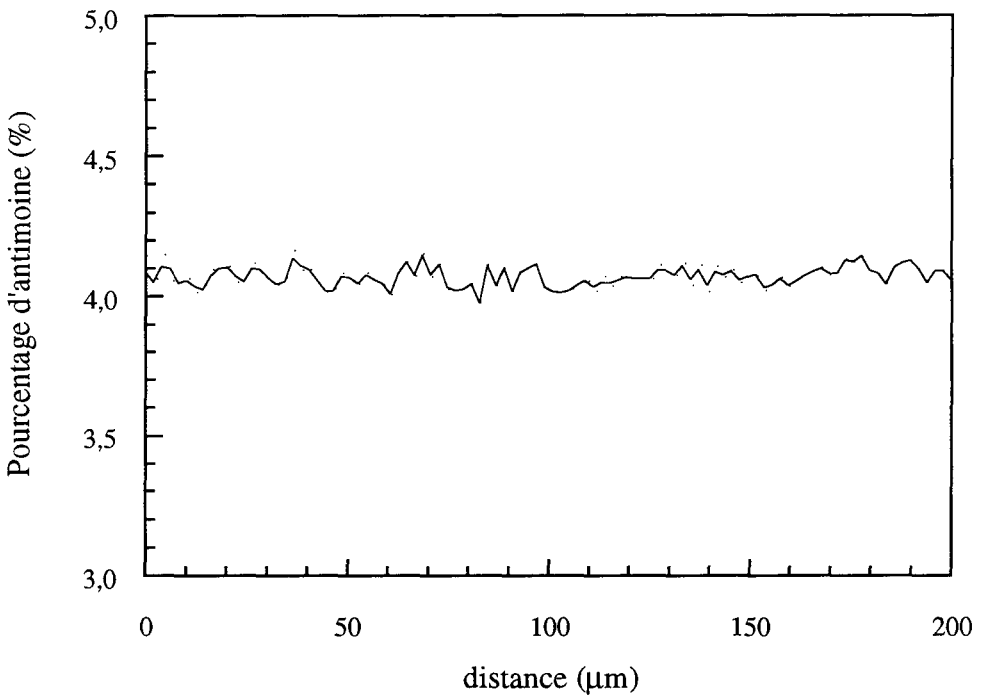


Figure III.11 : profil type de concentrations mesurées sur une longueur de 200 µm sur une section du lingot élaboré par THM. L'espacement entre chaque point de mesure est de 2µm.

3. Découpe des échantillons

Après avoir obtenu la direction trigonale par clivage sur une portion de lingot, les directions cristallines principales ont ensuite été repérées en effectuant des clichés de diffraction des rayons X par réflexion (clichés de Laue). Les monocristaux étant fixés sur une tête goniométrique, il est alors aisé de les orienter de manière à découper des échantillons suivant les directions indiquées dans le tableau III.1. Toutes les découpes sont effectuées avec une scie à fil et un abrasif fluide constitué de poudre de carborandum additionnée de glycérine. Ce mode de découpe "en douceur" est particulièrement bien adapté à nos matériaux monocristallins.

Les dimensions des échantillons ont été choisies selon plusieurs critères :

- en premier lieu, la section du lingot (15 mm) ainsi que la hauteur que l'on peut cliver (15 mm maximum) limitent les longueurs L des parallélépipèdes.
- ensuite, la section du parallélépipède est ajustée de manière à obtenir des différences de potentiel élevées lors des mesures galvanomagnétiques.

Le tableau III.2 donne les dimensions des quatre échantillons utilisés pour les mesures galvanomagnétiques.

échantillon	a (mm)	b (mm)	L (mm)	ℓ (mm)
type 1	1,91	1,41	14	8,26
type 2	2,35	2,44	12,5	7,55
type 3	2,34	1,52	14,43	9,03
type 4	3,28	0,42	14,70	9,34

Tableau III.2 : dimensions des échantillons utilisés. a et b désignent les longueurs des côtés d'une section du parallélépipède, L est la longueur du parallélépipède et ℓ la distance entre les contacts électriques longitudinaux.

C. Mesures galvanomagnétiques

1. Dispositif expérimental

Les mesures galvanomagnétiques sont effectuées à l'aide d'un appareillage particulièrement adapté à l'étude de matériaux thermoélectriques anisotropes. Le cryostat utilisé a été conçu et élaboré par Issi et al [1971] pour réaliser une étude semblable sur des échantillons de bismuth pur.

Ce cryostat a été spécialement développé pour satisfaire aux différentes exigences présentées ci-dessous.

2. Contraintes expérimentales

a) compensation de l'effet Peltier

Par effet Seebeck, tout gradient de température ΔT introduit une différence de potentiel $\alpha\Delta T$, où α est de l'ordre de 100 μV/K [Lenoir et al 1995], s'ajoutant à la contribution ohmique RI. La tension ohmique attendue étant inférieure à 1mV ($\rho_{33}^0 \cong 0{,}6$ $\mu\Omega$.m à 77 K), il est important que l'échantillon ne porte pas de gradient de température longitudinal supérieur à 0,1 K. Or de tels gradients apparaissent lorsque l'échantillon est parcouru par un courant (effet Peltier). Deux thermocouples fixés sur l'échantillon permettent de mesurer ces gradients, qui sont alors annulés grâce à une résistance chauffante tenant lieu de four de compensation, placée à l'extrémité libre de l'échantillon (l'autre extrémité étant fixée sur le support, faisant office de puits thermique).

b) température comprise entre 77 K et 300 K

Les propriétés thermoélectriques des alliages BiSb étant particulièrement intéressantes entre 77 K et 300 K, l'appareillage doit permettre une utilisation d'azote liquide et un chauffage stable et homogène. Celui-ci est effectué à l'aide d'une résistance (fil de cuivre enroulé de manière non inductive) fixée sur une enceinte cylindrique enfermant l'échantillon. Une sonde platine permet le contrôle de température à l'aide d'un régulateur LakeShore, et une autre sonde plus proche de l'échantillon permet une mesure plus précise de sa température. Une enceinte plus grande placée autour de celle qui porte la résistance constitue l'enveloppe extérieure du cryostat qui sera ainsi plongé directement dans un bain d'azote liquide. Tout au long des mesures, un vide secondaire sera maintenu entre ces deux enceintes, sauf à 77 K où la stabilité thermique semble meilleure sans faire le vide.

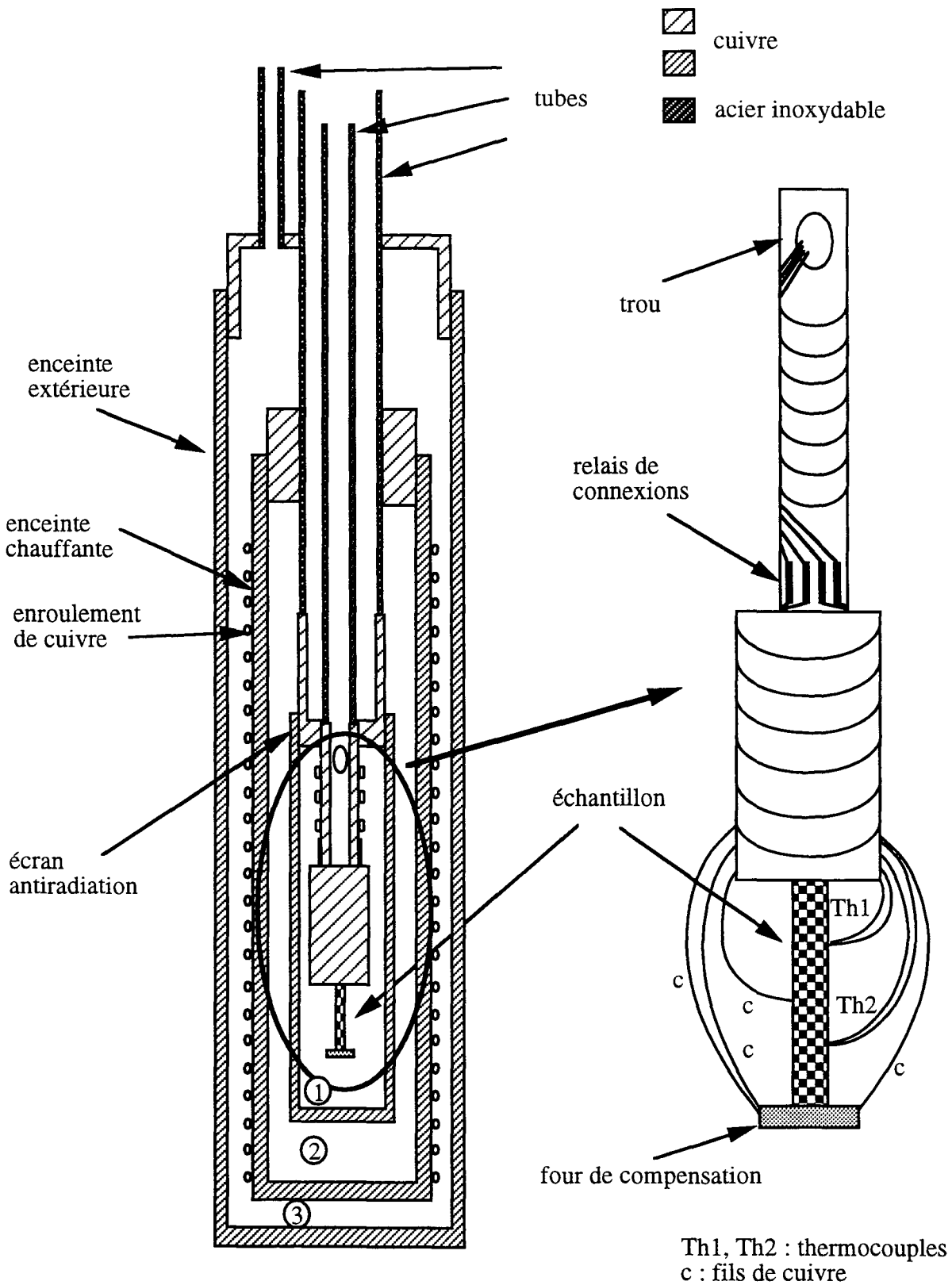


Figure III.12 : cryostat

c) température stable et homogène

La magnétorésistivité de $Bi_{0,96}Sb_{0,04}$ reste faible. Ainsi, certains des coefficients A_{ij} sont de l'ordre de seulement 10^{-6} $\Omega.m.T^{-2}$. Les mesures s'effectuant sous champ magnétique faible (quelques dizaines de Gauss), ces coefficients s'obtiennent alors en mesurant des variations de tension de quelques dizaines de microvolts. Il importe donc que la température dans la chambre contenant l'échantillon soit particulièrement homogène et stable durant les mesures. Un écran anti-radiation est alors intercalé entre l'échantillon et l'enceinte chauffante. Une atmosphère d'hélium-hydrogène régnant dans les deux chambres ① et ② assure un équilibre thermique homogène et stable. De plus, tous les fils de connexion ou thermocouples arrivant sur l'échantillon sont thermiquement ancrés sur le support.

d) matériaux non magnétiques

Les mesures étant effectuées sous champ magnétique faible, il faut bien sûr éviter toute induction parasite, pouvant provenir de courants ou de matériaux. Les enceintes et les fils de connexions sont en cuivre et les tubes en acier inoxydable. Les thermocouples en chromel-constantan ont été testés et ne possèdent pas de propriétés magnétiques.

e) champ magnétique

Le champ magnétique horizontal est créé par un électro-aimant pivotant que l'on peut orienter suivant des directions choisies. La mesure du champ est effectuée à l'aide d'une sonde à effet Hall placée sur un des pôles. Le profil spatial du champ entre les deux pôles ayant été établi (annexe 4), le champ au centre (c'est-à-dire sur l'échantillon) est alors parfaitement connu. Le champ magnétique vertical est obtenu à l'aide d'une bobine de Helmholtz dont la caractéristique B(I) a été également établie (annexe 4).

f) mesures longitudinales et transversales

Sur l'échantillon sont soudés (à l'aide d'alliages à bas points de fusion : Wood (70°C) et Cerrolow (40°C)) deux thermocouples chromel/constantan. La différence de potentiel entre les deux fils de chromel permet les mesures de résistivité longitudinales. Un troisième fil, de cuivre, permet des mesures transversales.

3. Protocole expérimental

• Les échantillons de type 1 et 2 sont placés verticalement dans le cryostat. L'échantillon de type 3 est placé horizontalement de manière à pouvoir orienter le champ magnétique dans le plan ($\vec{J}$, 3). L'échantillon de type 4 est placé horizontalement en raison de sa très faible épaisseur (0,42 mm).

• Un vide poussé (10^{-5} torr) est effectué dans le cryostat avant de le plonger dans un bain d'azote. Les deux chambres intérieures ① et ② sont remplies d'un mélange d'hélium et d'hydrogène à la pression atmosphérique de manière à favoriser les échanges thermiques et homogénéiser la température. Pour obtenir des températures supérieures à 77 K on utilise l'enceinte chauffante régulée en température.

• Les tensions résiduelles (de l'ordre de quelques microvolts au plus) apparaissant en l'absence de toute intensité dans l'échantillon sont mesurées et prises en compte dans les calculs.

• Les tensions longitudinales et transversales sous champ magnétique nul sont mesurées de façon instantanée, c'est-à-dire à l'instauration du courant I avant que la contribution due à l'effet Peltier ne s'installe. Plusieurs mesures sont effectuées et la valeur moyenne est retenue.

• Ensuite, un courant I de 300 ou 400 mA environ et surtout de stabilité optimale (variation inférieure à 0,01 % au cours d'une série de mesures) parcourt l'échantillon. Puis le four de compensation est alimenté de manière à annuler le gradient de température mesuré entre les deux thermocouples.

• Les directions principales (binaire, bissectrice, trigonale) de l'échantillon sont repérées en traçant la courbe polaire représentant la magnétorésistivité sous champ magnétique d'intensité constante mais de direction variable. Les courbes polaires sous champ fort pour les échantillons de type 1 et 2 sont données par Michenaud [1970] et sont représentées sur les figures III.13 et III.14.

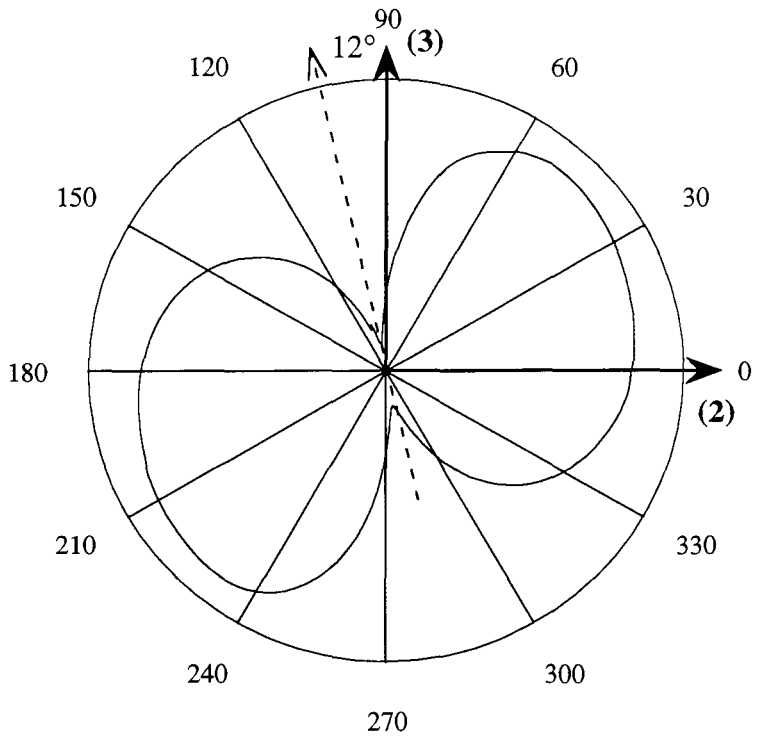


Figure III.13 : courbe polaire pour l'échantillon de type 1 (B = 600 G)

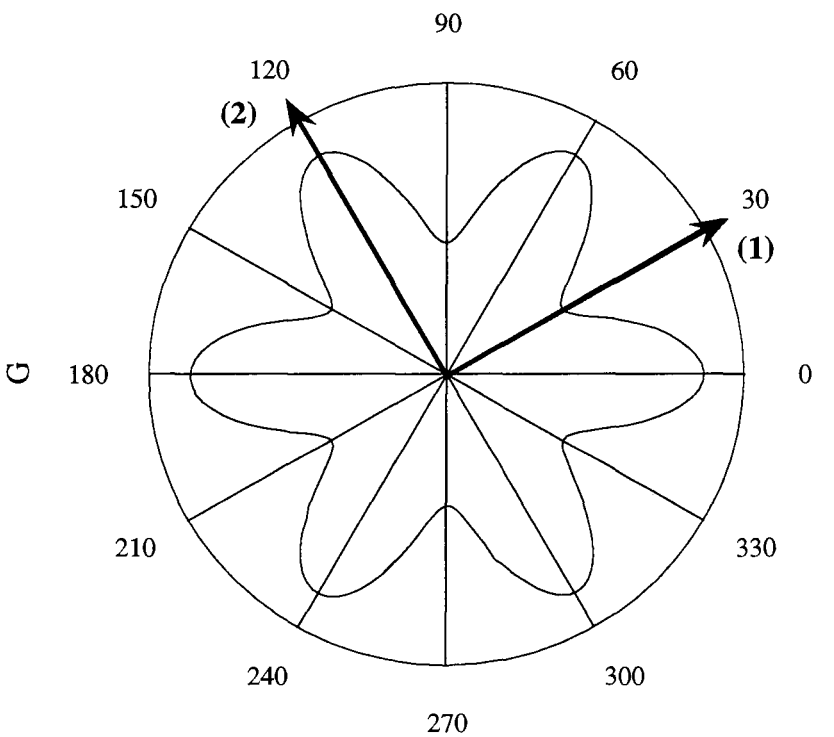


Figure III.14 : Courbe polaire pour l'échantillon de type 2 (B = 4 kG)

La courbe polaire pour l'échantillon de type 3 peut être effectuée sous champ faible (100 G).

Ainsi, si $\vec{E} = \begin{pmatrix} E_1 \\ E_2 \\ 0 \end{pmatrix}$ et $\vec{J} = J \begin{pmatrix} \cos 15 \\ \sin 15 \\ 0 \end{pmatrix}$, la tension longitudinale mesurée est $V = \ell E_J$

où d'après la loi d'Ohm

$$E_J = (\rho_{11}J_1 + \rho_{12}J_2 + \rho_{13}J_3)\cos 15° + (\rho_{21}J_1 + \rho_{22}J_2 + \rho_{23}J_3)\sin 15°$$

En utilisant les équations (III.2), on obtient alors

$$\frac{E_J}{J} = \rho_{11}^0 + A_{11}B^2 \sin^2\theta + A_{13}B^2 \cos^2\theta + \sqrt{2}A_{14}B^2 \sin\theta\cos\theta \qquad \text{(III.13)}$$

si θ est l'angle que fait $\vec{B}$ avec $\vec{J}$.

La courbe polaire obtenue est représentée sur la figure III.15 ci-dessous :

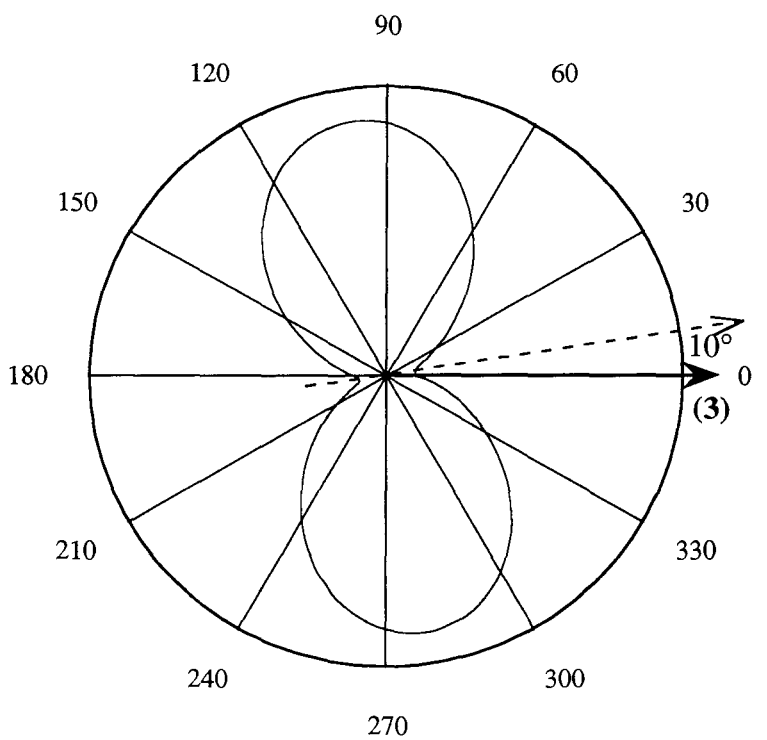


Figure III.15 : courbe polaire pour l'échantillon de type 3 (B = 100 G)

Il n'est pas utile de repérer la position des axes pour l'échantillon de type 4 car étant placé horizontalement dans le cryostat, le champ magnétique est dirigé suivant la direction 3, verticale.

• Le champ est ensuite dirigé selon la direction choisie (voir tableau III.1) et l'on mesure la (ou les) tension(s) désirée(s) en augmentant progressivement l'intensité magnétique de 5, 10 ou 20 G, jusqu'à 100 - 150 G, selon les échantillons et les températures.

• Les mesures de tensions de Hall ne sont pas directes à cause de la difficulté d'aligner les connexions sur l'échantillon. La tension de Hall V^H est obtenue en moyennant les deux tensions V_1^H et V_2^H obtenues à partir des équations :

$$\begin{cases} V_1^H + \alpha_1 V = V_1 \\ V_2^H + \alpha_2 V = V_2 \end{cases}$$

V_1, V_2 et V, définies sur le schéma ci-dessous (figure III.16), sont les tensions mesurées sur l'échantillon.

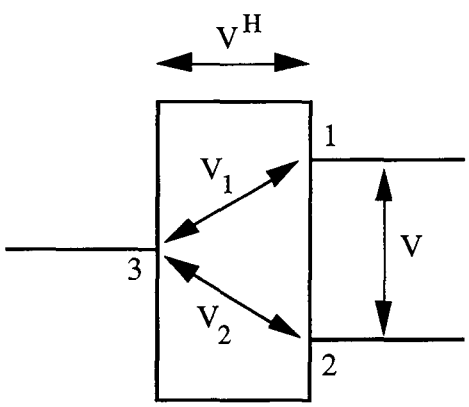


Figure III.16 : schéma montrant la tension de Hall et les tensions mesurées

Les paramètres α_1 et α_2 sont liés à la géométrie du système de connexion ; ils valent 1/2 si le contact 3 est parfaitement centré par rapport à (1, 2). En règle générale, ce n'est pas le cas et α_1 et α_2 sont déterminés par des mesures sous champ magnétique nul :

$$\begin{cases} \alpha_1 = \dfrac{V_1^0}{V^0} \\ \alpha_2 = \dfrac{V_2^0}{V^0} \end{cases}$$

- Les courbes $\frac{\Delta V}{V_0}(B)$ ou $\frac{\Delta V}{V_0}(B^2)$ (selon les coefficients que l'on veut déterminer) sont ensuite tracées pour déterminer les coefficients R_{ijk} et A_{ij}.

D. Résultats expérimentaux

1. Résultats

Les courbes expérimentales de magnétorésistivité et de tension de Hall en fonction de l'intensité du champ magnétique sont données dans l'annexe 5. Les coefficients galvanomagnétiques calculés à partir de ces courbes sont donnés dans le tableau III.3.

Les figures III.17 représentent les évolutions de ces coefficients avec la température.

T (K)	ρ_{11} ($\mu\Omega$.m)	ρ_{33} ($\mu\Omega$.m)	$-R_{123}$ ($10^{-10}\Omega$.m.G^{-1})	R_{231} ($10^{-10}\Omega$.m.G^{-1})
77	0,62	0,57	14,6	53,1
100	0,68	0,65	10,9	35,7
120	0,73	0,72	8,44	27,5
140	0,78	0,80	6,58	21,1
180	0,90	0,96	4,15	12,6
220	1,02	1,13	2,70	8,71
300	1,27	1,45	1,46	4,66

T (K)	A_{11} ($10^{-12}\Omega$.m.G^{-2})	A_{12} ($10^{-12}\Omega$.m.G^{-2})	A_{13} ($10^{-12}\Omega$.m.G^{-2})	A_{14} ($10^{-12}\Omega$.m.G^{-2})
77	92,7	98,9	11,7	15,4
100	42,1	52,3	5,23	8,15
120	21,8	30,0	2,69	4,37
140	11,0	15,7	1,49	2,47
180	3,68	5,38	0,511	0,852
220	1,22	1,83	0,224	0,274
300	0,229	0,343	0,0509	0,0445

T (K)	A_{31} ($10^{-12}\Omega$.m.G^{-2})	A_{33} ($10^{-12}\Omega$.m.G^{-2})	A_{41} ($10^{-12}\Omega$.m.G^{-2})	$-A_{44}$ ($10^{-12}\Omega$.m.G^{-2})
77	44,3	5,68	23,2	1,24
100	28,0	2,53	10,8	0,606
120	15,1	1,37	5,28	0,303
140	9,6	0,800	2,96	0,150
180	3,83	0,268	1,18	0,0502
220	1,58	0,113	0,392	0,0176
300	0,318	0,0217	0,0276	0,00275

Tableau III.3 : coefficients galvanomagnétiques entre 77 K et 300 K.

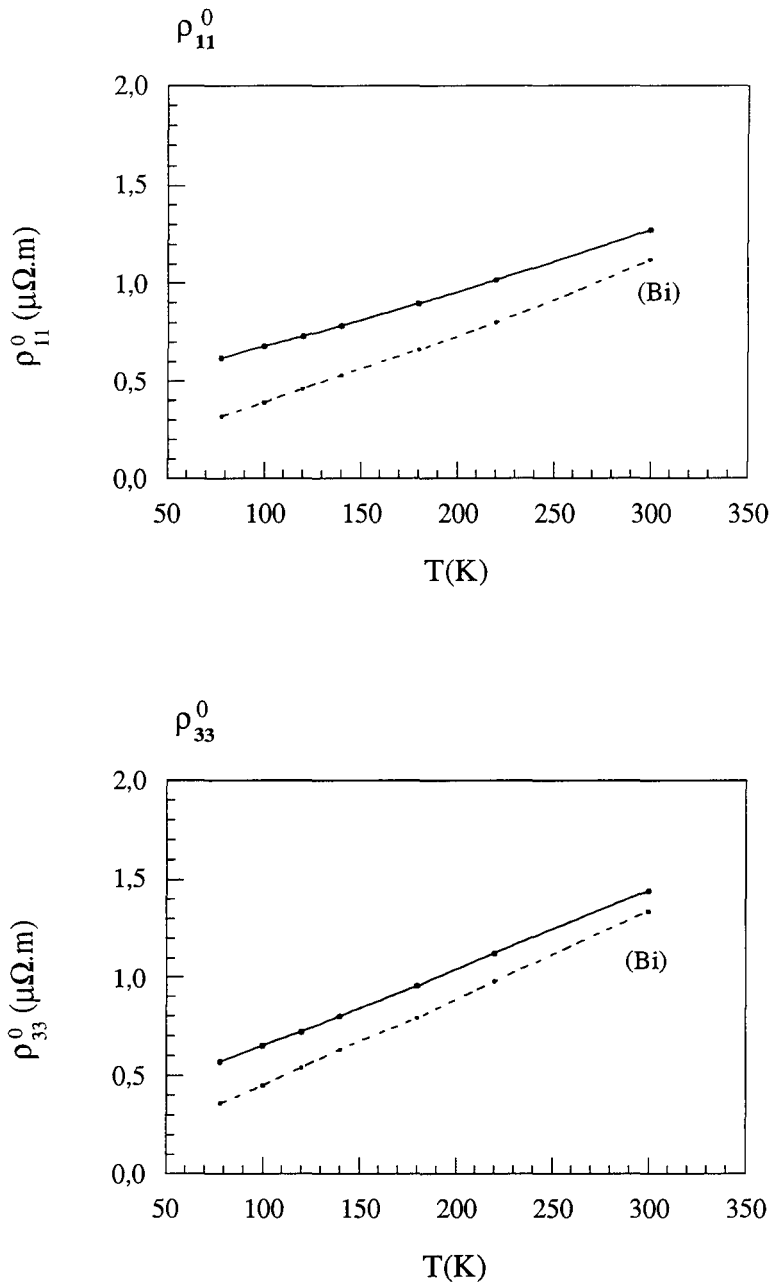


Figure III.17a : évolution avec la température des résistivités sous champ nul.

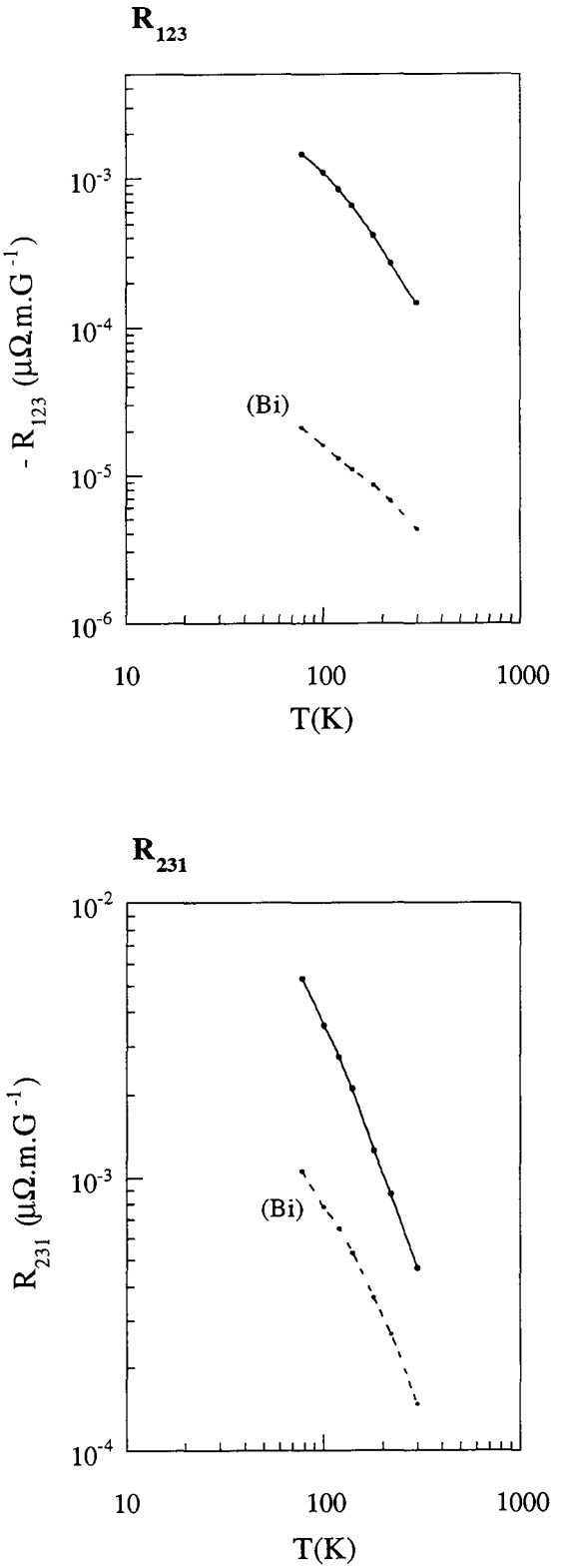
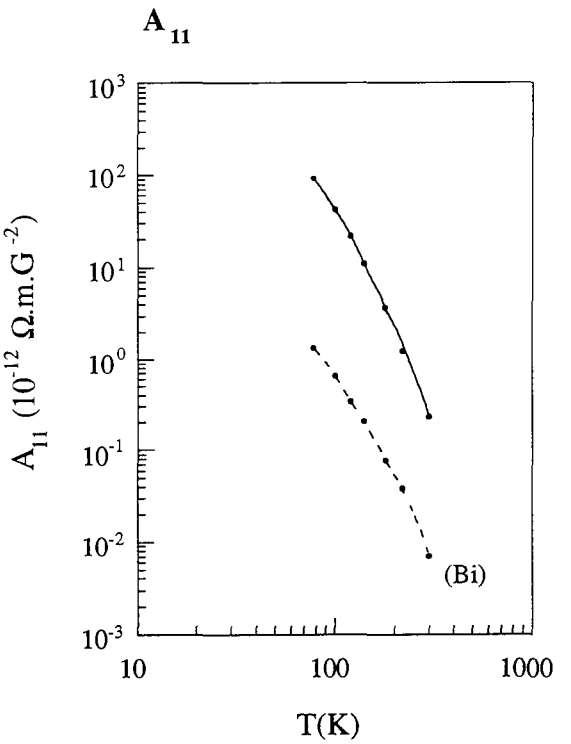


Figure III.17b : évolution avec la température des coefficients de Hall



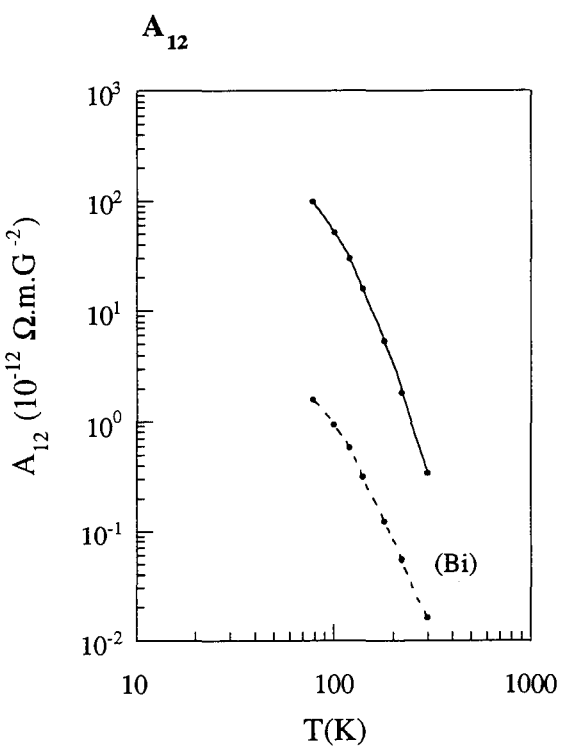


Figure III.17c : évolution avec la température des coefficients de magnétorésistivité A_{11} et A_{12}

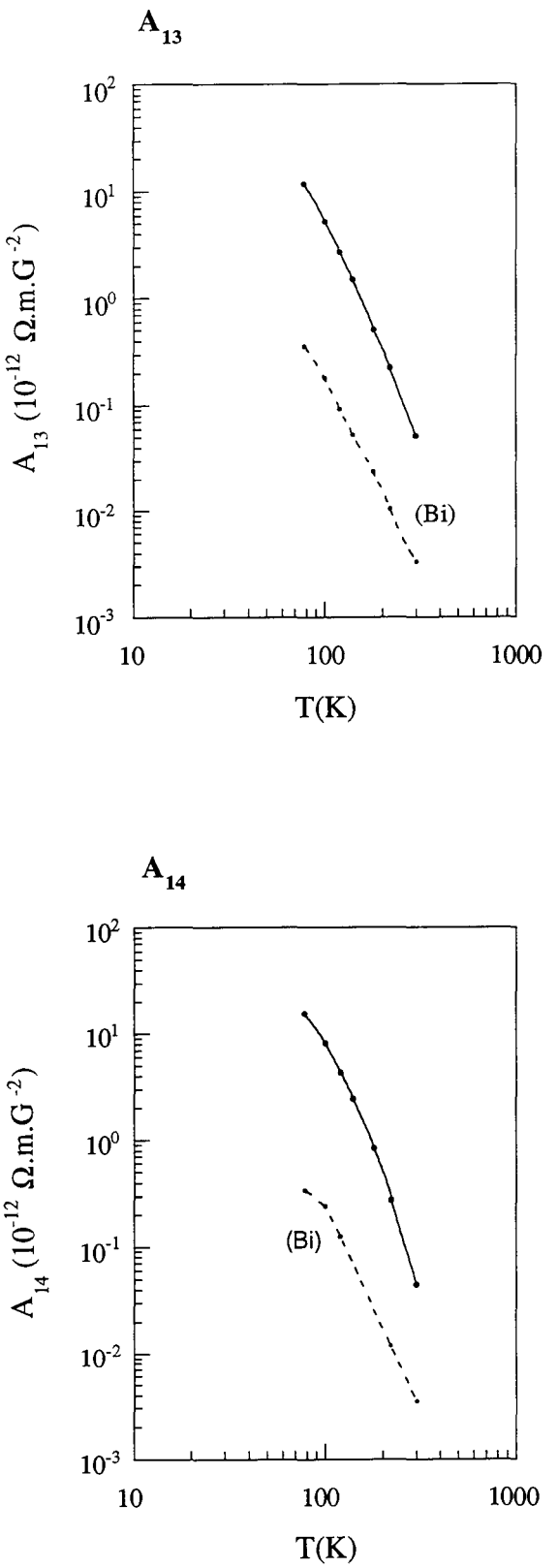


Figure III.17d : évolution avec la température des coefficients de magnétorésistivité A_{13} et A_{14}

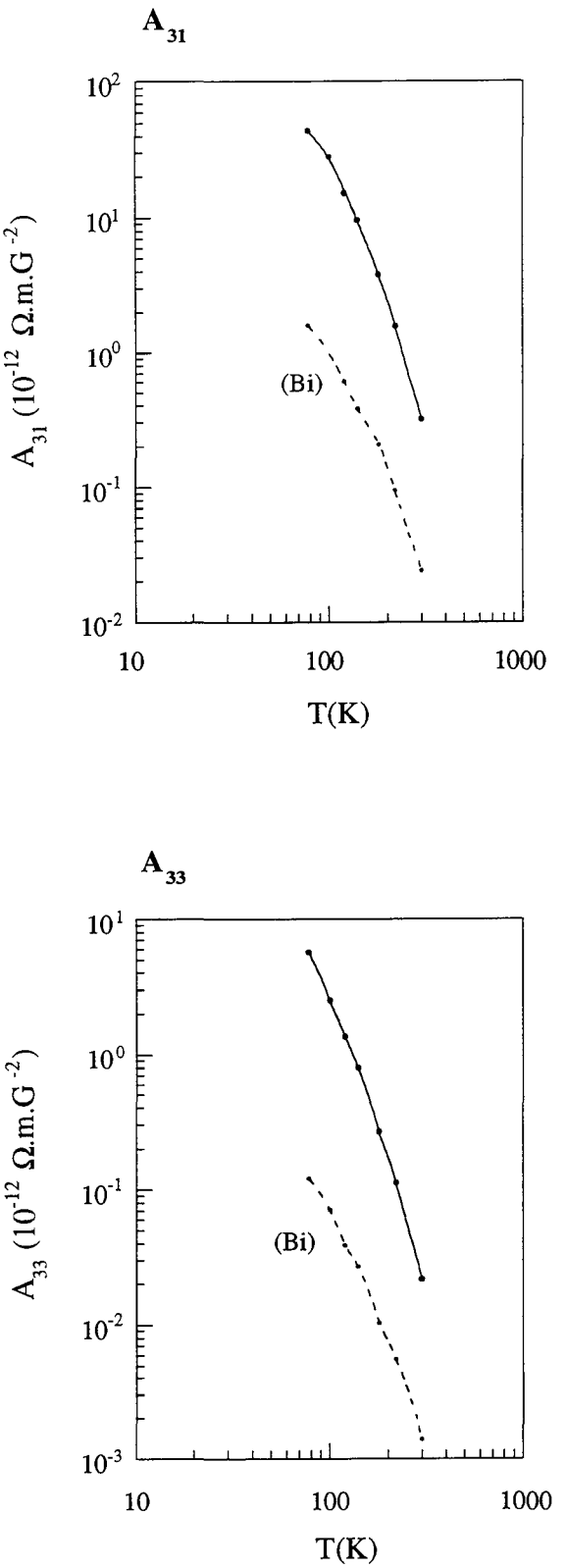


Figure III.17e : évolution avec la température des coefficients de magnétorésistivité A_{31} et A_{33}

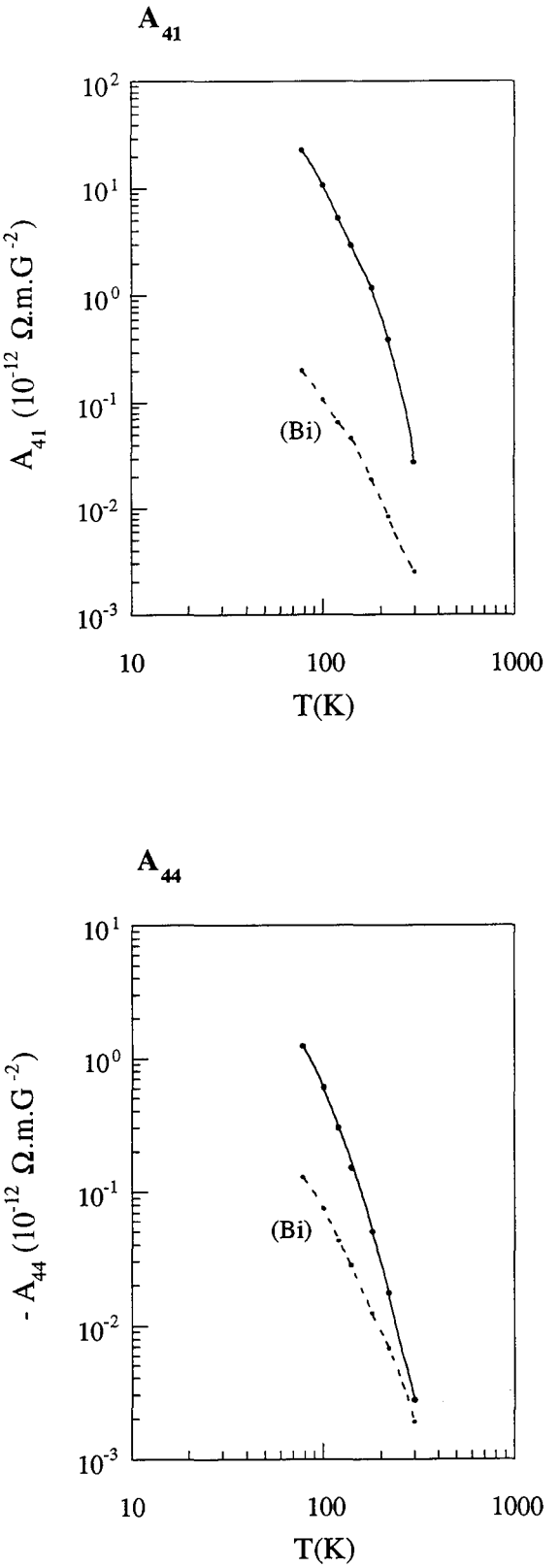


Figure III.17f : évolution avec la température des coefficients de magnétorésistivité A_{41} et A_{44}

2. Discussion

Après avoir estimé la précision des résultats expérimentaux, nous étudierons les évolutions avec la température des différents coefficients et établirons des comparaisons avec le bismuth pur.

a) précision des résultats

Les sources d'erreurs au cours de la mise en oeuvre expérimentale sont multiples :

- les découpes des échantillons suivant des directions déterminées à partir de clichés de diffraction des rayons X peuvent introduire de légères désorientations, de l'ordre de un degré. Elles se répercutent sur la direction du courant et des tensions mesurées, mais pas sur l'orientation du champ magnétique pour laquelle les directions sont déterminées in situ. Il est difficile d'estimer l'erreur introduite sur les résultats par ces désorientations, mais devant rester faible, nous la négligerons.

- les mesures des côtés des échantillons (a ou b) et de la distance entre les contacts électriques (ℓ) sont entachées d'erreurs relatives légèrement supérieures à 1% (1,2 %).

- le courant I (400 mA) parcourant l'échantillon est contrôlé par une alimentation assurant une stabilité à 0,1 mA près au cours des mesures. Ceci assure une incertitude bien inférieure à 0,1 %, alors négligeable.

- les mesures de différences de potentiel sont précises (10 - 100 nV). Pour déterminer les résistivités sous champ nul, nous avons réalisé une série de mesures de la tension à l'établissement d'un courant, puis nous en avons retenu la moyenne. L'incertitude sur la différence de potentiel peut être estimée à 0,1 %.

- les mesures de champ magnétique à l'aide d'une sonde à effet Hall sont précises (erreurs inférieures à 0,5 G). En outre, les mesures de différences de potentiel sous champ magnétique n'ont pas de valeur individuellement, puisqu'on ne considère que les pentes de parties linéaires, qui moyennent les mesures. Les erreurs proviennent alors de la détermination de ces pentes.

La précision des valeurs des coefficients galvanomagnétiques peut être estimée grâce à des calculs d'erreurs :

** résistivité sous champ nul :*

Dans la direction choisie la résistivité sous champ nul se calcule à partir des valeurs expérimentales par la formule :

$$\rho^0 = \frac{V^0}{I}\frac{ab}{\ell}$$

donc l'erreur relative est donnée par l'équation :

$$\frac{\Delta\rho^0}{\rho^0} = \frac{\Delta V^0}{V^0} + \frac{\Delta I}{I} + \frac{\Delta a}{a} + \frac{\Delta b}{b} + \frac{\Delta \ell}{\ell}$$

soit une erreur relative totale de l'ordre de 4 %.

** coefficients de Hall :*

Le coefficient de Hall R_{ijk} (R_{123} ou R_{231} selon l'échantillon) se calcule par la formule :

$$R_{ijk} = -\frac{b}{I} \times \text{pente}$$

la pente étant prise sur la partie linéaire de la courbe $R_{ijk}(B)$. Les erreurs relatives sur les coefficients de Hall sont alors données par :

$$\frac{\Delta R_{ijk}}{R_{ijk}} = \frac{\Delta b}{b} + \frac{\Delta I}{I} + \frac{\Delta \text{pente}}{\text{pente}}$$

Les erreurs estimées pour les deux coefficients aux différentes températures sont données dans le tableau récapitulatif III.4.

** coefficients de magnétorésistivité :*

Ils sont déterminés à partir de relations de la forme :

$$A_{ij} = \rho^0 \times \text{pente}$$

où pente désigne la pente à champ faible de la courbe $\frac{\Delta V}{V_0}(B^2)$ tracée dans la configuration choisie.

Nous avons vu que l'erreur relative sur ρ^0 est de l'ordre de 4 %. L'erreur relative sur la pente est très variable suivant les coefficients et les températures. Le tableau III.4 donne les erreurs relatives calculées (en pourcentage) pour les coefficients du tenseur de magnétorésistivité, dont en particulier pour les coefficients A_{ij}.

T(K)	77	100	120	140	180	220	300
$e(\rho_{11})$	4	4	4	4	4	4	4
$e(\rho_{33})$	4	4	4	4	4	4	4
$e(R_{123})$	6	6	6	6	2	2	2
$e(R_{231})$	5	5	5	5	2	2	2
$e(A_{11})$	11	14	11	11	11	5	5
$e(A_{12})$	14	9	9	9	9	9	5
$e(A_{13})$	5	5	5	5	5	9	9
$e(A_{14})$	14	14	14	14	6	6	6
$e(A_{31})$	14	14	14	14	14	6	6
$e(A_{33})$	5	5	5	11	11	6	19
$e(A_{41})$	19	19	19	19	19	19	19
$e(A_{44})$	19	19	19	19	19	19	19

Tableau III.4 : erreurs relatives (en %) estimées sur les coefficients du tenseur de magnétorésistivité, pour les différentes températures d'étude.

b) comparaison avec le bismuth pur et évolutions avec la température

Tous les coefficients du tenseur de résistivité sont plus élevés dans l'alliage que dans le bismuth, quelle que soit la température.

* Les résistivités sous champ nul augmentent de façon linéaire avec la température, ce qui traduit le comportement métallique du semi-métal.

* Les coefficients de Hall décroissent avec la température en $T^{-1,8}$.

* Les courbes logarithmiques d'évolutions avec la température des coefficients de magnétorésistivité sont constituées de deux parties quasiment linéaires, qui traduisent des lois de comportement en $T^{-\alpha}$:

- pour des températures comprises entre 77 K et 120 - 140 K, la valeur de α est d'environ 3,1 - 3,5
- pour des températures supérieures, α est voisin de 4,5 ou 5.

Ces évolutions avec la température sont assez différentes de celles observées per Michenaud [1970] dans le bismuth pur, où les coefficients de magnétorésistivité suivent une loi en T^{-2} des basses températures (4,2 K) jusqu'à 110 K, puis en $T^{-3,9}$ au-delà. Dans l'alliage, nous ne connaissons pas les comportements à basses températures et une évolution semblable à celle du bismuth est possible.

Chapitre 4

Analyse des résultats

A. Tenseur de magnétoconductivité et mobilités

La résolution de l'équation de Boltzmann fait apparaître des équations simples liant les composantes du tenseur de magnétoconductivité $\overline{\overline{\sigma}}(\vec{B})$ aux mobilités et concentrations de porteurs.

1. Tenseur de magnétoconductivité

Comme pour le tenseur de magnétorésistivité, les composantes du tenseur de magnétoconductivité peuvent s'écrire :

$$\sigma_{ij}(\vec{B}) = \sigma_{ij}^{0} - P_{ijk}\, B_k - S_{ijkl}\, B_k\, B_l \qquad \text{(IV.1)}$$

faisant intervenir douze coefficients indépendants : deux coefficients de conductivité sous champ nul σ_{11}^{0} et σ_{33}^{0}, deux coefficients de Hall P_{123} et P_{231}, et huit coefficients de magnétoconductivité : S_{1111}, S_{1122}, S_{1133}, S_{1123}, S_{3311}, S_{3333}, S_{2311} et S_{2323}, désignés plus simplement par S_{11}, S_{12}, S_{13}, S_{14}, S_{31}, S_{33}, S_{41} et S_{44} respectivement. Ces coefficients sont obtenus exactement de la même manière que les coefficients du tenseur de magnétorésistivité (annexe 3).

Ces coefficients sont liés aux coefficients de magnétorésistivité par les équations :

$$\overline{\overline{\sigma}} * \overline{\overline{\rho}} = \overline{\overline{I}}$$

Le développement de cette expression (annexe 6) donne les équations (IV.2) :

$$\sigma_{11}^{0} = \frac{1}{\rho_{11}^{0}} \qquad \text{(IV.2a)} \qquad \sigma_{33}^{0} = \frac{1}{\rho_{33}^{0}} \qquad \text{(IV.2b)}$$

$$P_{123} = \frac{R_{123}}{\rho_{11}^{0\,2}} \qquad \text{(IV.2c)} \qquad P_{231} = \frac{R_{231}}{\rho_{11}^{0}\,\rho_{33}^{0}} \qquad \text{(IV.2d)}$$

$$S_{11} = \frac{A_{11}}{\rho_{11}^{0\,2}} \qquad \text{(IV.2e)} \qquad S_{12} = \frac{A_{12} + R_{123}^{\,2} / \rho_{33}^{0}}{\rho_{11}^{0\,2}} \qquad \text{(IV.2f)}$$

$$S_{13} = \frac{A_{13} + R_{123}^{\,2} / \rho_{11}^{0}}{\rho_{11}^{0\,2}} \qquad \text{(IV.2g)} \qquad S_{14} = \frac{A_{14}}{\rho_{11}^{0\,2}} \qquad \text{(IV.2h)}$$

$$S_{31} = \frac{A_{31} + R_{231}^{\,2} / \rho_{11}^{0}}{\rho_{33}^{0\,2}} \qquad \text{(IV.2i)} \qquad S_{33} = \frac{A_{33}}{\rho_{33}^{0\,2}} \qquad \text{(IV.2j)}$$

$$S_{41} = \frac{A_{41}}{\rho_{11}^{0}\,\rho_{33}^{0}} \qquad \text{(IV.2k)} \qquad S_{44} = \frac{A_{44} - R_{123}\,R_{231} / 2\rho_{11}^{0}}{\rho_{11}^{0}\,\rho_{33}^{0}} \qquad \text{(IV.2l)}$$

Le tableau (IV.1) et les courbes des figures IV.1 donnent, en fonction de la température, les coefficients de magnétoconductivité calculés à partir des valeurs expérimentales des coefficients de magnétorésistivité.

T (K)	σ_{11} ($10^6\Omega^{-1}.m^{-1}$)	σ_{33} ($10^6\Omega^{-1}.m^{-1}$)	$-P_{123}$ ($10^2\Omega^{-1}.m^{-1}.G^{-1}$)	P_{231} ($10^2\Omega^{-1}.m^{-1}.G^{-1}$)
77	1,62	1,76	38	150
100	1,47	1,54	24	82
120	1,37	1,39	16	52
140	1,28	1,25	11	33
180	1,11	1,04	5,2	15
220	0,980	0,885	2,6	7,6
300	0,786	0,692	0,90	2,5

T (K)	S_{11} ($\Omega^{-1}.m^{-1}.G^{-2}$)	S_{12} ($\Omega^{-1}.m^{-1}.G^{-2}$)	S_{13} ($\Omega^{-1}.m^{-1}.G^{-2}$)	S_{14} ($\Omega^{-1}.m^{-1}.G^{-2}$)
77	243	389	39,7	40,3
100	91,3	157	15,1	17,7
120	41,1	76,4	6,92	8,25
140	17,9	34,4	3,32	4,02
180	4,57	8,75	0,874	1,06
220	1,17	2,40	0,284	0,263
300	0,142	0,305	0,0418	0,0275

T (K)	S_{31} ($\Omega^{-1}.m^{-1}.G^{-2}$)	S_{33} ($\Omega^{-1}.m^{-1}.G^{-2}$)	S_{41} ($\Omega^{-1}.m^{-1}.G^{-2}$)	S_{44} ($\Omega^{-1}.m^{-1}.G^{-2}$)
77	279	17,6	66,1	14,3
100	110	5,99	24,5	5,17
120	50,9	2,64	10,1	2,46
140	23,7	1,25	4,72	1,16
180	6,10	0,292	1,31	0,281
220	1,82	0,0885	0,340	0,0847
300	0,234	0,0104	0,0150	0,0131

Tableau IV.1 : coefficients de magnétoconductivité en fonction de la température

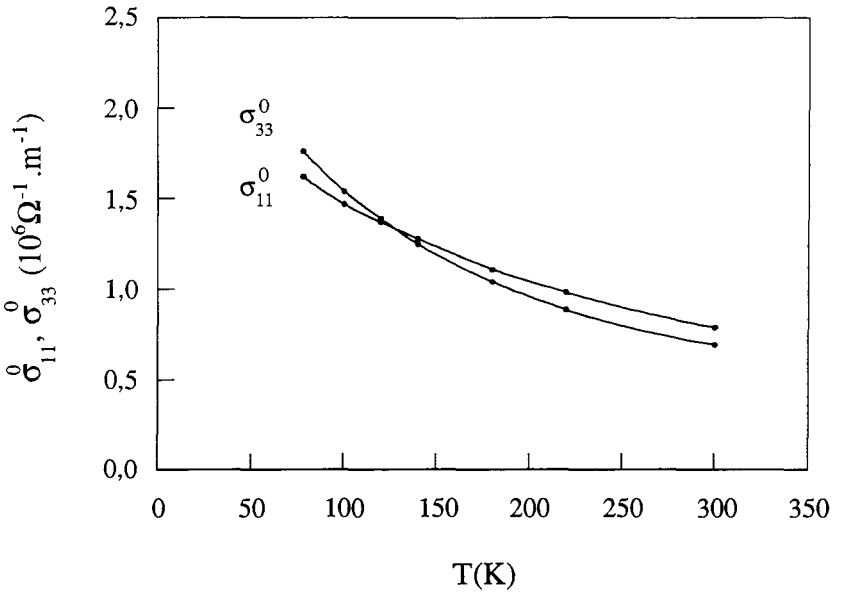


Figure IV.1a : magnétoconductivités sous champ nul

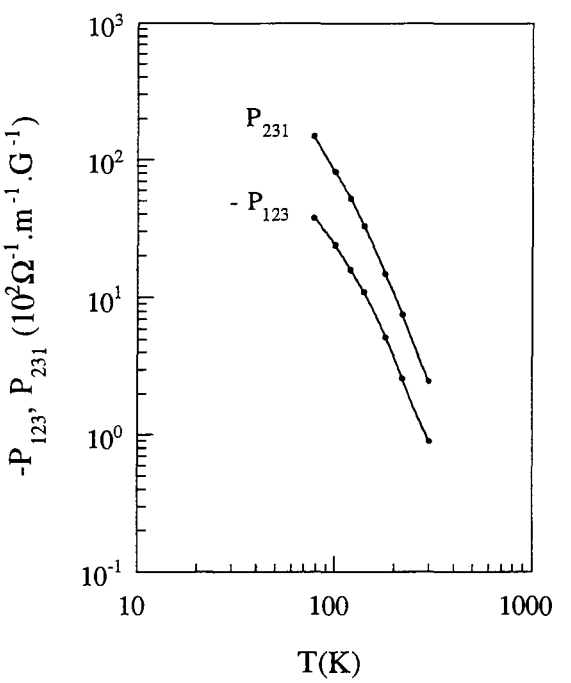


Figure IV.1b : Coefficients de Hall

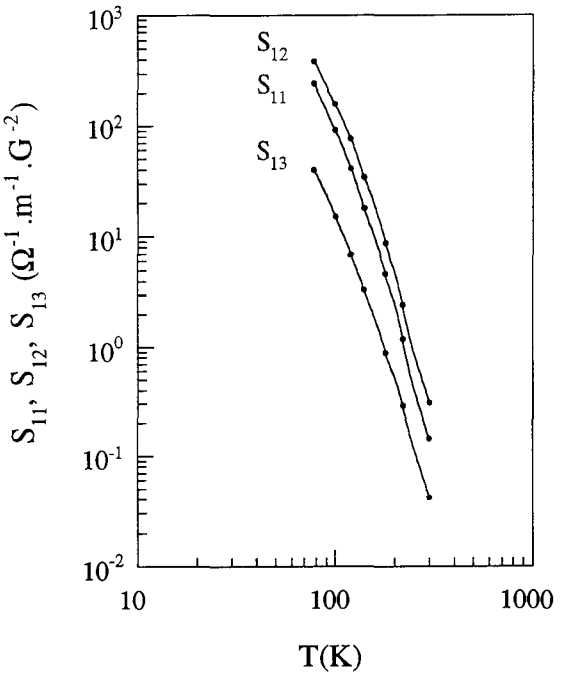


Figure IV.1c : coefficients de magnétoconductivité S_{11}, S_{12}, S_{13}

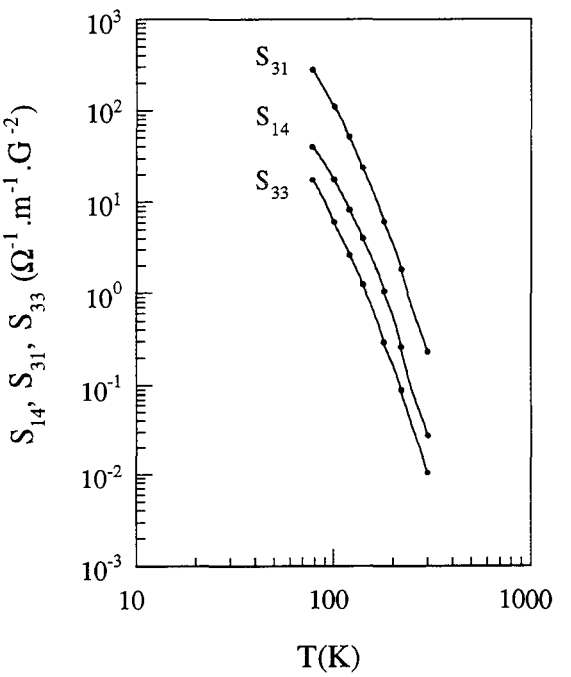


Figure IV.1d : coefficients de magnétoconductivité S_{14}, S_{31}, S_{33}

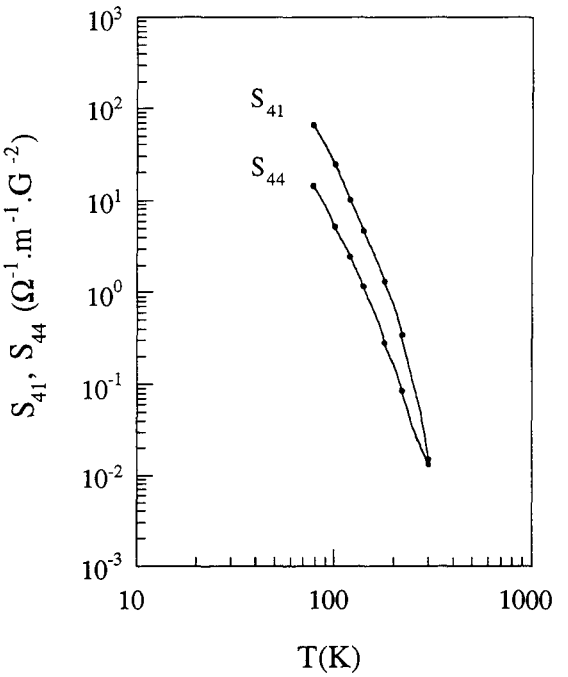


Figure IV.1e : coefficients de magnétoconductivité S_{41}, S_{44}

2. Mobilités

Les mobilités des électrons s'écrivent sous forme d'un tenseur

soit dans le système d'axes (1, 2, 3) :

$$\begin{pmatrix} \mu_1 & & \\ & \mu_2 & \mu_4 \\ & \mu_4 & \mu_3 \end{pmatrix}$$

soit dans le système d'axes (1', 2', 3') liés aux ellipsoïdes :

$$\begin{pmatrix} \mu'_1 & & \\ & \mu'_2 & \\ & & \mu'_3 \end{pmatrix}$$

avec $\mu_1 = \mu'_1$ (IV.3a)

$\mu_2 = \mu'_2 \cos^2 \varphi + \mu'_3 \sin^2 \varphi$ (IV.3b)

$$\mu_3 = \mu'_2 \sin^2\varphi + \mu'_3 \cos^2\varphi \qquad \text{(IV.3c)}$$

$$\mu_4 = (\mu'_2 - \mu'_3)\sin\varphi\cos\varphi \qquad \text{(IV.3d)}$$

φ étant l'angle d'inclinaison des ellipsoïdes d'électrons.

Dans la suite des calculs nous nous intéresserons toujours aux mobilités dans le système d'axes liés aux ellipsoïdes μ'_1, μ'_2, μ'_3, mais par souci d'alléger l'écriture des formules, nous les noterons simplement μ_1, μ_2, μ_3.

Le tenseur de mobilité des trous s'écrit, dans le système d'axes (1, 2, 3) :

$$\begin{pmatrix} \upsilon_1 & & \\ & \upsilon_2 & \\ & & \upsilon_3 \end{pmatrix} \quad \text{avec} \quad \upsilon_1 = \upsilon_2$$

Les coefficients de magnétoconductivité peuvent être écrits comme sommes des contributions partielles des électrons et des trous. Soient N la concentration d'électrons, c = cosφ, s = sinφ, et A et M les facteurs de Hall et de magnétorésistance, traduisant la dépendance énergétique du temps de relaxation des électrons (et la non-parabolicité de la bande L_c). Les équations liant les coefficients de magnétoconductivité aux mobilités des électrons sont alors :

$$\sigma_{11}^{0,e} = \frac{1}{2}\mathrm{Ne}\left(\mu_1 + c^2\mu_2 + s^2\mu_3\right) \qquad \text{(IV.4a)}$$

$$\sigma_{33}^{0,e} = \mathrm{Ne}\left(s^2\mu_2 + c^2\mu_3\right) \qquad \text{(IV.4b)}$$

$$P_{123}^{e} = \mathrm{Ne}\,\mu_1\left(c^2\mu_2 + s^2\mu_3\right)\mathrm{A} \qquad \text{(IV.4c)}$$

$$P_{231}^{e} = \frac{1}{2}\mathrm{Ne}\left[\mu_2\,\mu_3 + \mu_1\left(s^2\mu_2 + c^2\mu_3\right)\right]\mathrm{A} \qquad \text{(IV.4d)}$$

$$S_{11}^{e} = \frac{1}{8}\mathrm{Ne}\left[s^2\mu_2(\mu_1-\mu_3)^2 + c^2\mu_3(\mu_1-\mu_2)^2 + 3\,c^2s^2\mu_1(\mu_2-\mu_3)^2\right]\mathrm{M} \qquad \text{(IV.4e)}$$

$$S_{12}^{e} = \frac{1}{8}\mathrm{Ne}\left[3\,s^2\mu_2\left(\mu_1^2-\mu_3^2\right) + 3\,c^2\mu_3\left(\mu_1^2-\mu_2^2\right) + c^2s^2\mu_1(\mu_2-\mu_3)^2 + 2\,\mu_1\,\mu_2\,\mu_3\right]\mathrm{M} \qquad \text{(IV.4f)}$$

$$S_{13}^{e} = \frac{1}{2}\mathrm{Ne}\,\mu_1\left(\mu_1 + c^2\mu_2 + s^2\mu_3\right)\left(c^2\mu_2 + s^2\mu_3\right)\mathrm{M} \qquad \text{(IV.4g)}$$

$$S_{31}^{e} = \frac{1}{2} Ne \left(s^2\mu_2 + c^2\mu_3\right)\left[\mu_2\,\mu_3 + \mu_1\left(s^2\mu_2 + c^2\mu_3\right)\right] M \qquad \text{(IV.4h)}$$

$$S_{33}^{e} = Ne\, c^2\, s^2\, \mu_1 \left(\mu_2 - \mu_3\right)^2 M \qquad \text{(IV.4i)}$$

$$S_{41}^{e} = \frac{1}{4} Ne\, c\, s \left(\mu_2 - \mu_3\right)\left[\mu_2\,\mu_3 - \mu_1\left(s^2\mu_2 + c^2\mu_3\right)\right] M \qquad \text{(IV.4j)}$$

$$S_{44}^{e} = -\frac{1}{2} Ne\, \mu_1 \left(s^2\mu_2 + c^2\mu_3\right)\left(c^2\mu_2 + s^2\mu_3\right) M \qquad \text{(IV.4k)}$$

Les équations faisant intervenir la contribution des trous de la bande T se déduisent des équations ci-dessus en effectuant les modifications suivantes :

- les mobilités sont appelées υ_1, υ_2, υ_3 et $\upsilon_1 = \upsilon_2$;
- c = 1 et s = 0 car les ellipsoïdes ne sont pas inclinés ;
- P est la concentration de trous ;
- A = M = 1 car la bande T est parabolique.

$$\sigma_{11}^{0,t} = Pe\, \upsilon_1 \qquad \text{(IV.5a)}$$

$$\sigma_{33}^{0,t} = Pe\upsilon_3 \qquad \text{(IV.5b)}$$

$$P_{123}^{t} = -\,Pe\, \upsilon_1^2 \qquad \text{(IV.5c)}$$

$$P_{231}^{t} = -\,Pe\, \upsilon_1\, \upsilon_3 \qquad \text{(IV.5d)}$$

$$S_{11}^{t} = 0 \qquad \text{(IV.5e)}$$

$$S_{12}^{t} = \frac{1}{4} Pe\, \upsilon_1^2\, \upsilon_3 \qquad \text{(IV.5f)}$$

$$S_{13}^{t} = Pe\, \upsilon_1^3 \qquad \text{(IV.5g)}$$

$$S_{31}^{t} = Pe\, \upsilon_1\, \upsilon_3^2 \qquad \text{(IV.5h)}$$

$$S_{33}^{t} = 0 \qquad \text{(IV.5i)}$$

$$S_{41}^{t} = 0 \qquad \text{(IV.5j)}$$

$$S_{44}^{t} = -\frac{1}{2} Pe\, \upsilon_1^2\, \upsilon_3 \qquad \text{(IV.5k)}$$

Dans le cas d'un semi-métal intrinsèque dans lequel on néglige l'influence des trous légers de la bande L_v, N = P et les coefficients de magnétoconductivité sont alors liés aux mobilités et concentrations de porteurs par les équations (IV.6) :

$$\sigma_{11}^{0} = \frac{1}{2} Ne \left(\mu_1 + c^2 \mu_2 + s^2 \mu_3 + 2\upsilon_1\right) \tag{IV.6a}$$

$$\sigma_{33}^{0} = Ne \left(s^2 \mu_2 + c^2 \mu_3 + \upsilon_3\right) \tag{IV.6b}$$

$$P_{123} = Ne \left[A\, \mu_1 \left(c^2 \mu_2 + s^2 \mu_3\right) - \upsilon_1^2\right] \tag{IV.6c}$$

$$P_{231}^{e} = \frac{1}{2} Ne \left\{A \left[\mu_2\, \mu_3 + \mu_1 \left(s^2 \mu_2 + c^2 \mu_3\right)\right] - 2\, \upsilon_1\, \upsilon_3\right\} \tag{IV.6d}$$

$$S_{11} = \frac{1}{8} Ne\, M \left[s^2 \mu_2 (\mu_1 - \mu_3)^2 + c^2 \mu_3 (\mu_1 - \mu_2)^2 + 3\, c^2 s^2 \mu_1 (\mu_2 - \mu_3)^2\right] \tag{IV.6e}$$

$$S_{12} = \frac{1}{8} Ne \left\{M \left[3\, s^2 \mu_2 \left(\mu_1^2 - \mu_3^2\right) + 3\, c^2 \mu_3 \left(\mu_1^2 - \mu_2^2\right) + c^2 s^2 \mu_1 (\mu_2 - \mu_3)^2 + 2\, \mu_1\, \mu_2\, \mu_3\right] + 2\, \upsilon_1^2\, \upsilon_3\right\} \tag{IV.6f}$$

$$S_{13} = \frac{1}{2} Ne \left[M\, \mu_1 (\mu_1 + c^2 \mu_2 + s^2 \mu_3) \left(c^2 \mu_2 + s^2 \mu_3\right) + 2\, \upsilon_1^3\right] \tag{IV.6g}$$

$$S_{31} = \frac{1}{2} Ne \left\{M \left(s^2 \mu_2 + c^2 \mu_3\right) \left[\mu_2\, \mu_3 + \mu_1 \left(s^2 \mu_2 + c^2 \mu_3\right)\right] + 2\, \upsilon_1\, \upsilon_3^2\right\} \tag{IV.6h}$$

$$S_{33} = Ne\, M\, c^2\, s^2\, \mu_1 (\mu_2 - \mu_3)^2 \tag{IV.6i}$$

$$S_{41} = \frac{1}{4} Ne\, M\, c\, s\, (\mu_2 - \mu_3) \left[\mu_2\, \mu_3 - \mu_1 \left(s^2 \mu_2 + c^2 \mu_3\right)\right] \tag{IV.6j}$$

$$S_{44}^{e} = -\frac{1}{2} Ne \left[M\, \mu_1 \left(s^2 \mu_2 + c^2 \mu_3\right) \left(c^2 \mu_2 + s^2 \mu_3\right) + \upsilon_1^2\, \upsilon_3\right] \tag{IV.6k}$$

Les facteurs A et M sont donnés par les équations :

$$A = \frac{\langle \tau^2 \rangle}{\langle \tau \rangle^2} \tag{IV.7a}$$

$$M = \frac{\langle \tau^3 \rangle}{\langle \tau \rangle^3} \tag{IV.7b}$$

où on définit la moyenne d'une grandeur par l'expression :

$$\langle X \rangle = \frac{\int_0^\infty -\frac{\partial f_0}{\partial E} X(E)\, \gamma^{3/2}(E) \left(\frac{d\gamma(E)}{dE}\right)^{-1} dE}{\int_0^\infty -\frac{\partial f_0}{\partial E} \gamma^{3/2}(E)\, dE}$$

γ (E) étant la fonction de dispersion des électrons de la bande L_c, soit :

$$\gamma(E) = E\left(1 + \frac{E}{E_g}\right)$$

Ces équations montrent qu'il est possible de calculer A et M à condition de connaître les masses effectives des électrons. Nous avons vu précédemment que ce n'est pas le cas pour l'alliage $Bi_{0,96}Sb_{0,04}$, donc A et M seront considérées comme deux inconnues supplémentaires. La résolution du système d'équations (IV.6) permettra alors de déterminer μ_1, μ_2, μ_3, υ_1, υ_3, N = P, φ, A et M.

B. Résolution du système d'équations galvanomagnétiques

1. Méthode de résolution

La résolution de ce système d'équations est effectuée par une méthode de minimisation des moindres carrés pondérés.

Pour simplifier les notations, nous nommerons les inconnues inc(i) et les coefficients du tenseur de magnétoconductivité s(i) :

inc(i) = μ_i pour i=1, 2, 3	inc(7) = φ
inc(4) = υ_1	inc(8) = A
inc(5) = υ_3	inc(9) = M
inc(6) = N	

s(1) = σ_{11}^0	s(5) = S_{11}	s(9) = S_{31}
s(2) = σ_{33}^0	s(6) = S_{12}	s(10) = S_{33}
s(3) = P_{123}	s(7) = S_{13}	s(11) = S_{41}
s(4) = P_{231}	s(8) = S_{14}	s(12) = S_{44}

La méthode de résolution des équations (V.6) repose sur le calcul des inc(i) en plusieurs étapes :

- estimation a priori des valeurs des inc(i)

- calcul des coefficients du tenseur de magnétoconductivité s(i) par les équations (IV.2)

- calcul de la fonction

$$f = \sum_{i=1}^{12} \left(\frac{s^{calc}(i) - s^{exp}(i)}{s^{exp}(i)} w(i) \right)^2 \qquad \text{(IV.8)}$$

- où w(i) sont des coefficients de pondération tenant compte des erreurs expérimentales. Leurs valeurs sont déduites des erreurs estimées sur les coefficients de magnétorésistivité et données en annexe 7.

- minimisation de cette fonction par modification des valeurs des inconnues.

Le détail du programme de calcul est donné en annexe 7.

2. Résultats

a) valeurs calculées, en fonction de la température

Il apparaît au cours de la résolution du système d'équation (IV.6) que μ_2 et υ_3 sont très faibles par rapport aux autres mobilités et ne peuvent alors être déterminées par cette méthode. Les autres solutions sont données dans le tableau (IV.2) aux différentes températures.

T (K)	μ_1 ($m^2/V.s$)	μ_3 ($m^2/V.s$)	υ_1 ($m^2/V.s$)	N ($10^{23}m^{-3}$)	φ (°)	A	M
77	224	133	64,3	0,656	7,18	1,00	1,69
100	140	80,3	41,6	0,947	6,95	1,00	2,01
120	98,0	53,9	28,9	1,28	6,95	1,00	2,17
140	69,1	37,0	20,9	1,65	6,95	1,01	2,33
180	37,3	19,8	11,5	2,63	6,89	1,00	2,37
220	21,7	12,1	6,97	3,76	7,01	1,00	2,21
300	9,35	5,34	3,12	6,68	6,78	1,00	1,83

Tableau IV.2 : mobilités, concentration de porteurs, angle, facteurs de Hall et de magnétorésistance, en fonction de la température.

b) précision des résultats

Pour évaluer la précision des résultats, nous avons recalculé les coefficients du tenseur de magnétoconductivité ($s^{calc}(i)$) à partir des mobilités et concentration de porteurs, de l'angle et des facteurs A et M, puis nous les avons comparés aux valeurs

($s^{exp}(i)$) obtenues à partir du tenseur de magnétorésistivité expérimental. Les rapports $\frac{s^{calc}(i)}{s^{exp}(i)}$ sont donnés dans le tableau IV.3.

T (K)	77	100	120	140	180	220	300
$\frac{\sigma_{11}^{0\,calc}}{\sigma_{11}^{0\,exp}}$	1,15	1,15	1,17	1,15	1,14	1,10	1,07
$\frac{\sigma_{33}^{0\,calc}}{\sigma_{33}^{0\,exp}}$	0,78	0,78	0,78	0,77	0,79	0,81	0,81
$\frac{P_{123}^{calc}}{P_{123}^{exp}}$	1,00	0,99	0,97	0,98	0,99	1,03	1,06
$\frac{P_{231}^{calc}}{P_{231}^{exp}}$	1,02	1,03	1,02	1,01	1,04	1,03	1,04
$\frac{S_{11}^{calc}}{S_{11}^{exp}}$	0,62	0,66	0,71	0,77	0,76	0,82	0,81
$\frac{S_{12}^{calc}}{S_{12}^{exp}}$	1,13	1,13	1,12	1,17	1,16	1,17	1,11
$\frac{S_{13}^{calc}}{S_{13}^{exp}}$	0,95	0,97	0,96	0,97	0,97	0,93	0,95
$\frac{S_{14}^{calc}}{S_{14}^{exp}}$	0,90	0,81	0,83	0,81	0,77	0,86	0,96
$\frac{S_{31}^{calc}}{S_{31}^{exp}}$	1,22	1,21	1,21	1,19	1,16	1,13	1,08
$\frac{S_{33}^{calc}}{S_{33}^{exp}}$	0,61	0,66	0,69	0,67	0,71	0,70	0,69
$\frac{S_{41}^{calc}}{S_{41}^{exp}}$	0,32	0,33	0,37	0,36	0,33	0,37	1,00
$\frac{S_{44}^{calc}}{S_{44}^{exp}}$	-0,40	-0,42	-0,38	-0,37	-0,38	-0,39	-0,31

Tableau IV.3 : rapports des coefficients du tenseur de magnétoconductivité calculés aux valeurs expérimentales.

On remarque de bonnes concordances pour la plupart des coefficients, aux différentes températures, qui justifient la validité des résultats. Cependant, les deux coefficients S_{41} et S_{44} font exception avec des valeurs recalculées très éloignées des

valeurs expérimentales. Ceci confirme les fortes incertitudes évaluées pour ces coefficients (37%) et suggère même qu'elles ont probablement été sous-estimées. Ces deux coefficients provenant du même échantillon (de type 3), ces erreurs peuvent provenir d'une désorientation lors de la découpe de l'échantillon.

C. Discussion

1. concentrations de porteurs

Rappelons que dans notre modèle à deux bandes, les concentrations d'électrons et de trous sont égales. La figure IV.2 donne l'évolution de la concentration de porteurs avec la température.

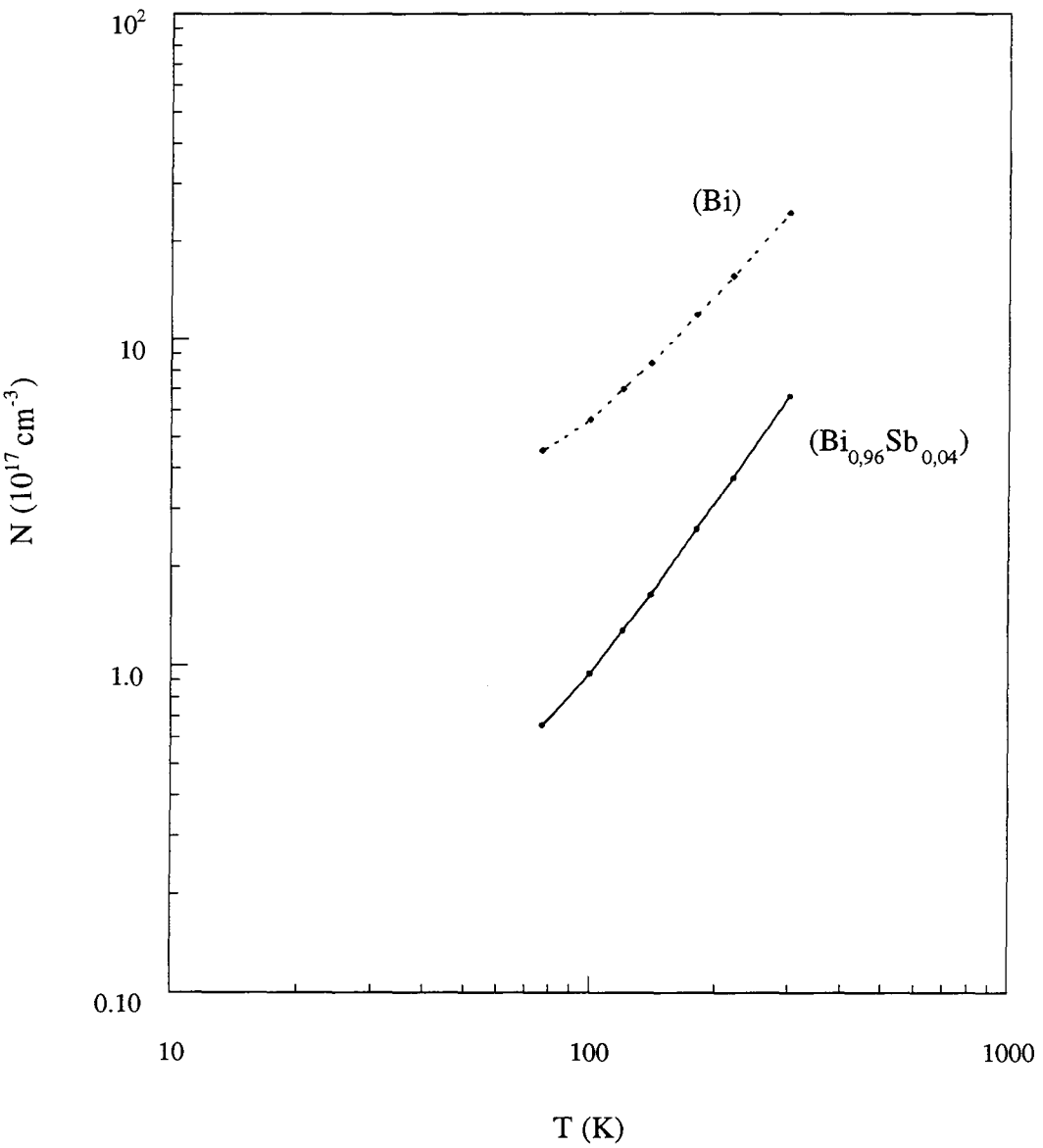


Figure IV.2 : évolution avec la température de la concentration de porteurs dans l'alliage et dans le bismuth pur.

La figure (IV.2) montre une évolution de la concentration de porteurs en $T^{1,8}$ au-delà de 100 K. Sachant que la bande interdite d'énergie E_g s'accroît avec la température, cette

augmentation de la concentration de porteurs traduit une augmentation de l'énergie de recouvrement E_0.

La concentration de porteurs de l'alliage $Bi_{0,96}Sb_{0,04}$ est inférieure à celle du bismuth pur, à toute température. Ceci est en bon accord avec les coefficients de Hall plus élevés dans l'alliage que dans le bismuth. On peut en déduire que l'addition de 4 at.% d'antimoine réduit les surfaces de Fermi des porteurs, donc aussi le niveau de Fermi, ce qui est compatible avec les observations d'autres auteurs rapportées précédemment ([Kao et al 1964], [Brandt et al 1968], [Mironova et al 1980]).

Les équations donnant les concentrations de porteurs sont :

$$N = \int_0^{E_F} f(E)\, g_L(E)\, dE$$

$$P = \int_0^{E_0 - E_F} f(E)\, g_T(E)\, dE$$

où g_L et g_T sont les densités d'états des bandes L et T respectivement, obtenues à partir des relations de dispersion, avec un modèle Ellipsoïdal Non Parabolique pour les électrons et Ellipsoïdal Parabolique pour les trous :

$$g_L(E) = \frac{(2m_{dL})^{3/2}}{2\pi^2\hbar^3} E^{1/2} \left(1 + \frac{E}{E_g}\right)^{1/2} \left(1 + \frac{2E}{E_g}\right)$$

$$g_T(E) = \frac{(2M_{dT})^{3/2}}{4\pi^2\hbar^3} E^{1/2}$$

Dans ces expressions, m_{dL} et M_{dT} sont les masses effectives de densité d'états des bandes L et T respectivement :

$$m_{dL} = (m_1\, m_2\, m_3)^{1/3}$$

$$M_{dT} = (M_1^2 M_3)^{1/3}$$

Comme nous l'avons vu précédemment, seule l'évolution de l'énergie de la bande interdite E_g avec la température est connue [Mendez 1979].

L'équation de neutralité s'écrit N = P mais ne permet pas de calculer la valeur de l'énergie de Fermi E_F car les valeurs de m_{dL}, M_{dT} et E_0 sont inconnues entre 77 K et 300 K. Les valeurs des énergies de la bande interdite, du recouvrement ou du niveau de Fermi restant faibles (< 20 meV), toute approximation représente une erreur relative

importante. Ainsi, des hypothèses simples consistant à déduire des valeurs de m_{dL}, M_{dT} ou E_0 de celles du bismuth pur ou à extrapoler des valeurs connues à basse température ne peuvent permettre un calcul correct de l'énergie de Fermi .

2. mobilités des porteurs

La figure IV.3 ci-dessous représente l'évolution des mobilités μ_1, μ_3 et υ_1 en fonction de la température, comparées au bismuth pur.

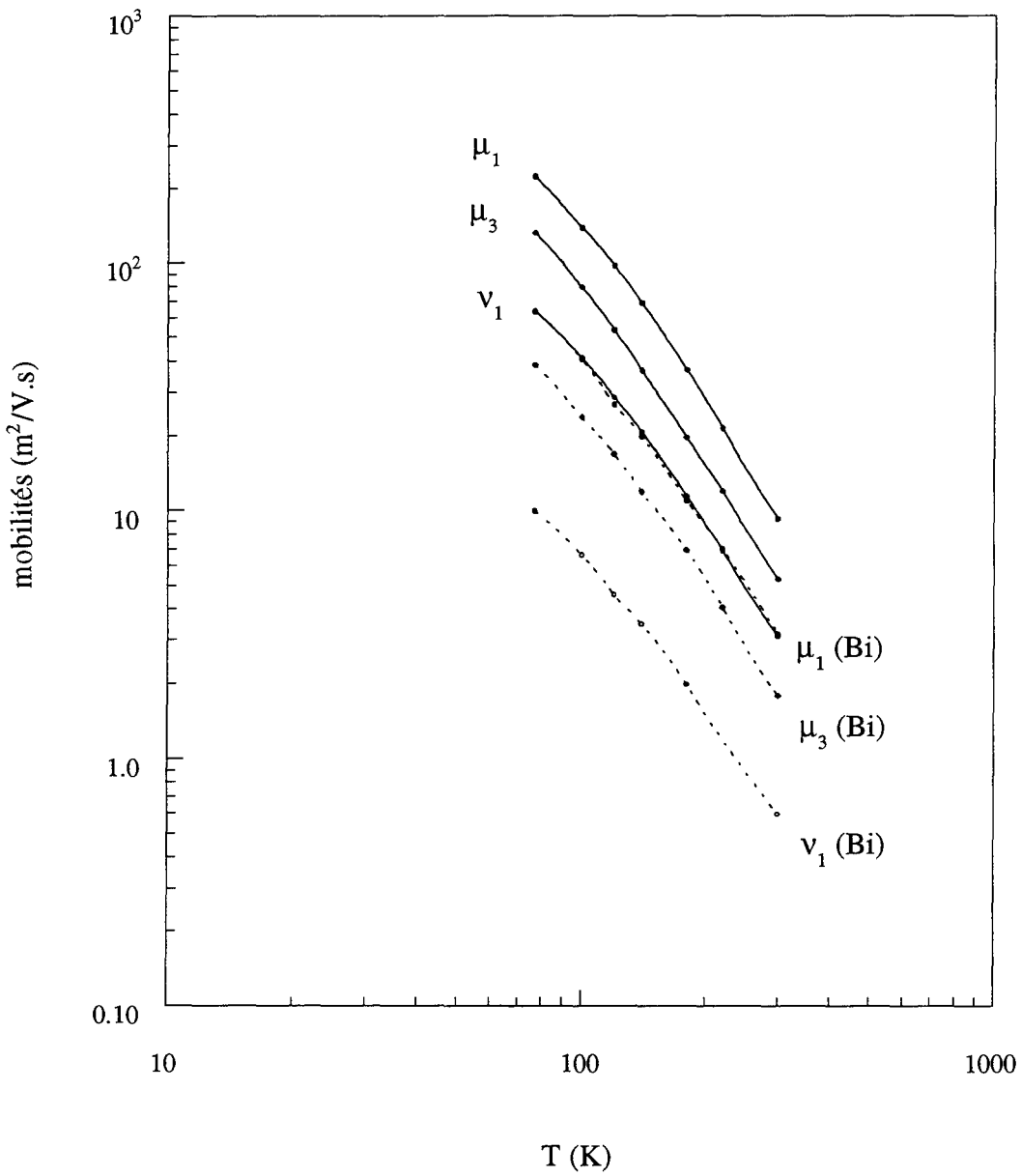


Figure IV.3 : évolution avec la température des mobilités des électrons μ_1 et μ_3, et des trous υ_1, dans l'alliage et dans le bismuth pur.

Les courbes de la figure IV.3 montrent que les mobilités suivent une évolution avec la température en T^{-2} jusqu'à 120 K et en $T^{-2,5}$ au-delà. Ce comportement n'est caractéristique d'aucun mécanisme de diffusion simple et indique alors une superposition de plusieurs mécanismes. On peut considérer dans ce domaine de température la présence de diffusion élastique par les phonons acoustiques et de recombinaison électrons-trous [Nemchinskii et Ravich 1991]. Le changement au voisinage de 120 K (aussi observé pour les coefficients de magnétorésistivité) peut traduire l'intervention d'un mécanisme de diffusion inter-bandes car la température de Debye de l'alliage est probablement proche de celle du bismuth, qui vaut 120 K.

Une première comparaison entre les mobilités des porteurs dans l'alliage et dans le bismuth pur montre qu'elles ont fortement augmenté lors de l'addition d'antimoine. Or, si la présence d'atomes d'antimoine (plus lourds que les atomes de bismuth) modifiait la diffusion par les phonons, les mobilités des porteurs seraient réduites. On en déduit que l'addition d'antimoine en substitution ne modifie pas de façon significative l'influence des phonons sur les porteurs.

Si l'on considère la loi simplifiée :

$$\mu_i = \frac{e\tau}{m_i}$$

et en supposant le temps de relaxation isotrope, on peut écrire les inégalités :

$$\frac{\tau_n}{m_1}(BiSb) > \frac{\tau_n}{m_1}(Bi)$$

$$\frac{\tau_n}{m_3}(BiSb) > \frac{\tau_n}{m_3}(Bi)$$

$$\frac{\tau_p}{M_1}(BiSb) > \frac{\tau_p}{M_1}(Bi)$$

où τ_n et τ_p sont les temps de relaxation des électrons et des trous respectivement.

Si les temps de relaxation sont voisins dans l'alliage et le bismuth, on a alors :

$$m_1(BiSb) < m_1(Bi)$$

$$m_3(BiSb) < m_3(Bi)$$

$$M_1(BiSb) < M_1(Bi)$$

Les masses effectives m_1, m_3 et M_1 diminuent donc lors de l'addition d'antimoine, ce qui est compatible avec la réduction des surfaces de Fermi déjà évoquée.

Dans l'alliage, la mobilité μ_2 des électrons dans la direction (2) n'a pu être déterminée car elle est trop faible par rapport à μ_1 et μ_3, avec un rapport $\frac{\mu_2}{\mu_1}$ inférieur à 10^{-3}. Dans le bismuth pur, μ_2 a été calculé et le rapport $\frac{\mu_2}{\mu_1}$ reste supérieur à 3.10^{-3}. Ces remarques permettent d'écrire l'inégalité :

$$\frac{m_2}{m_1}(BiSb) > \frac{m_2}{m_1}(Bi)$$

Le rétrécissement de la surface de Fermi des électrons semble donc ne pas être isotrope, ce qui confirmerait la forme non ellipsoïdale des surfaces de Fermi des électrons décrite par Cohen (modèle NENP).

Considérons les rapports des mobilités $\frac{\mu_3}{\mu_1}$ et $\frac{\upsilon_1}{\mu_1}$, donnés dans le tableau IV.4 et dont les évolutions avec la température sont représentées sur la figure IV.4.

T (K)	77	100	120	140	180	220	300
$\frac{\mu_3}{\mu_1}$	0,5938	0,5736	0,5500	0,5355	0,5308	0,5576	0,5711
$\frac{\upsilon_1}{\mu_1}$	0,2871	0,2971	0,2949	0,3025	0,3083	0,3212	0,3337

Tableau IV.4 : rapports de mobilités entre 77 K et 300 K

$\frac{\mu_3}{\mu_1}$ est quasiment constant quand la température varie et vaut environ 0,6, tout comme dans le bismuth pur. Ceci suggère que les mécanismes de diffusion des électrons, au moins pour les directions (1) et (3) des ellipsoïdes, restent les mêmes lorsque la température ou la proportion d'antimoine varie, ce qui justifie le fait d'avoir considéré les temps de relaxation dans le bismuth et l'alliage voisins. On en déduit aussi que le rapport des masses effectives $\frac{m_1}{m_3}$ ne varie pas avec la température et probablement peu lors de l'addition d'antimoine.

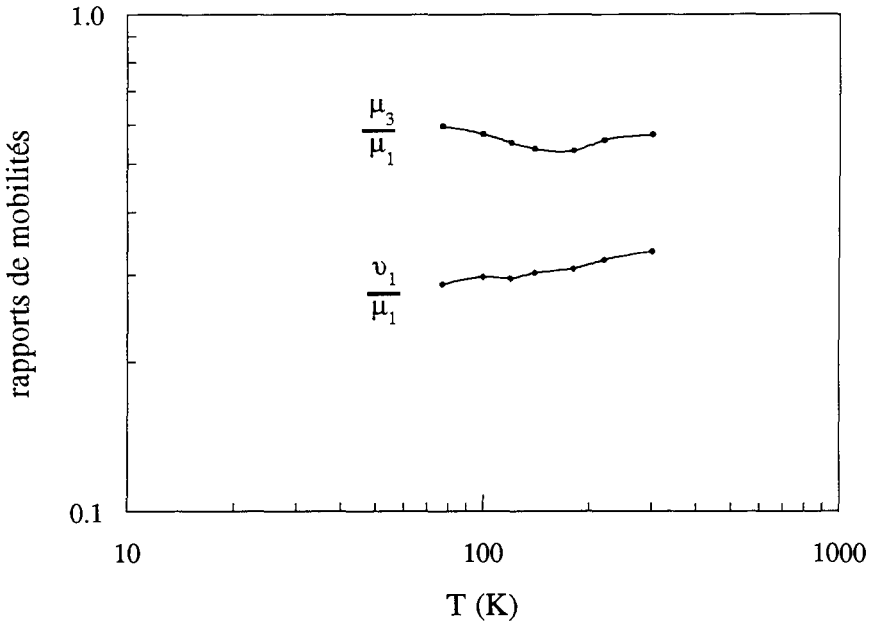


Figure IV.4 : évolution des rapports de mobilités avec la température

En ce qui concerne les trous, on observe une légère augmentation du rapport $\frac{\upsilon_1}{\mu_1}$ avec la température, qui reste voisin de 0,3. Le même comportement avait été observé dans le bismuth pur, mais avec un rapport moyen de 0,2. Ceci traduit une mobilité relative des trous (par rapport à celle des électrons) plus grande dans l'alliage que dans le bismuth pur.

On peut aussi écrire l'équation approchée :

$$\frac{M_1}{m_1}\frac{\tau_n}{\tau_p}(BiSb) \cong \frac{0,2}{0,3}\frac{M_1}{m_1}\frac{\tau_n}{\tau_p}(Bi)$$

et si les temps de relaxation dans l'alliage et le bismuth sont voisins :

$$\frac{M_1}{m_1}(BiSb) \cong \frac{2}{3}\frac{M_1}{m_1}(Bi)$$

Sachant que $M_1 > m_1$, on en déduit que la variation de la masse effective des trous selon les directions (1) et (2) lors de l'addition d'antimoine est plus forte que celle des électrons dans la direction (1).

On ne peut par contre rien conclure quant à la masse effective des trous selon la direction trigonale (M_3), car la mobilité υ_3 étant trop faible, nous n'avons pu la déterminer. Ceci confirme que M_3 est élevée, mais comme elle n'a pas été déterminée dans le bismuth, aucune comparaison n'est possible.

3. angle d'inclinaison des ellipsoïdes d'électrons

La figure IV.5 représente l'évolution avec la température de l'angle d'inclinaison des ellipsoïdes d'électrons.

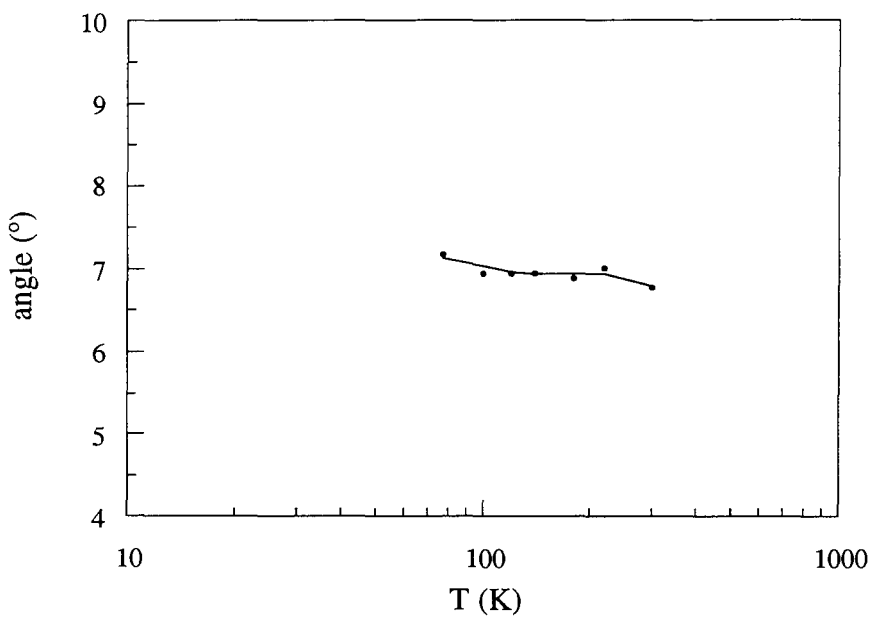


Figure IV.5 : évolution avec la température de l'angle d'inclinaison des ellipsoïdes d'électrons.

L'angle d'inclinaison des ellipsoïdes d'électrons ne varie pas de façon significative entre 77 K et 300 K, où il vaut environ 7°. Ceci semble confirmer la valeur de 8° trouvée dans le bismuth pur par Michenaud et Issi [1972] lors d'une étude semblable. Sachant que cet angle vaut -2° dans l'antimoine pur, une diminution de l'angle lors de l'addition d'antimoine peut être liée à une évolution progressive du bismuth vers l'antimoine. Cependant, certains auteurs donnant un angle de 6° dans le bismuth, l'hypothèse ci-dessus doit être confirmée par l'étude d'autres alliages.

4. facteurs de Hall et de magnétorésistance

Rappelons que les facteurs de Hall A et de magnétorésistance M traduisent la dépendance énergétique du temps de relaxation des électrons :

$$A = \frac{\langle \tau^2 \rangle}{\langle \tau \rangle^2}$$

$$M = \frac{\langle \tau^3 \rangle}{\langle \tau \rangle^3}$$

Leur évolution avec la température est représentée sur la figure IV.6 ci-dessous.

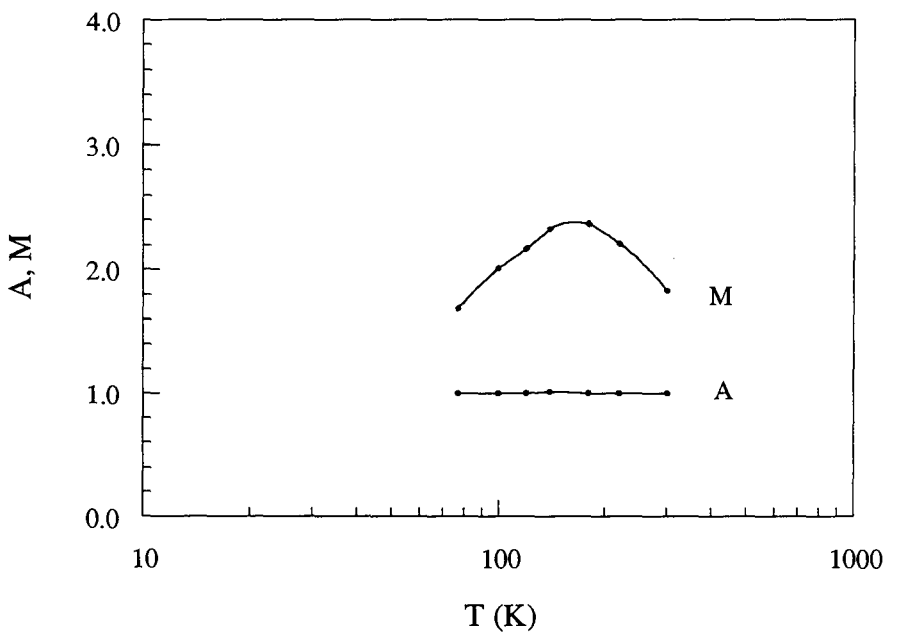


Figure IV.6 : évolution avec la température des facteurs de Hall A et de magnétorésistance M.

Le facteur de Hall est constant et égal à 1 dans le domaine de température étudié. En revanche, M varie entre 1,7 et 2,4 mais de façon non monotone. On observe en effet un accroissement de M jusqu'à 160 K puis une décroissance au-delà de 160 K (figure IV.2d).

Quelle que soit la température, A et M restent proches de 1 ce qui indique que le temps de relaxation des électrons dépend de l'énergie de façon modérée. Le comportement particulier de M avec la température peut traduire une évolution des mécanismes de diffusion des porteurs avec une température critique de 160 K.

5. paramètres de bandes

Cette étude pourrait être poursuivie par le calcul des paramètres de bandes. Connaissant les mobilités et les concentrations des porteurs entre 77 K et 300 K, ainsi que les pouvoirs thermoélectriques suivant les directions (1) et (3), il est possible de calculer les masses effectives des porteurs, les valeurs des énergies de recouvrement et de Fermi ainsi que les paramètres de diffusion, en résolvant le système d'équations ci-dessous :

$$N = \frac{(2m_{dL})^{3/2}}{\pi^2\hbar^3}\int_0^{E_F} -\frac{\partial f_0}{\partial E}\,E^{1/2}\left(1+\frac{E}{E_g}\right)^{1/2}\left(1+\frac{2E}{E_g}\right)dE \qquad \text{(IV.9a)}$$

$$P = \frac{(2M_{dT})^{3/2}}{6\pi^2\hbar^3}\int_0^{E_0-E_F} -\frac{\partial f_0}{\partial E}\,E^{1/2}\,dE \qquad \text{(IV.9b)}$$

$$\mu_1 = \frac{e\langle\tau_n\rangle}{m_1} \qquad \text{(IV.10a)}$$

$$\mu_3 = \frac{e\langle\tau_n\rangle}{m_3} \qquad \text{(IV.10b)}$$

$$\upsilon_1 = \frac{e\langle\tau_p\rangle}{M_1} \qquad \text{(IV.10c)}$$

avec

$$\tau_n^{-1} = C_n\,m_{dL}^{3/2}\,E^{1/2}\left(1+\frac{E}{E_g}\right)^{1/2}\left(1+2\frac{E}{E_g}\right)+C_r\,M_{dT}^{3/2}\,(E_0-E)^{1/2}$$

$$\tau_p^{-1} = C_p\,M_{dT}^{3/2}\,(E_0-E)^{1/2}+3\,C_r\,m_{dL}^{3/2}\,E^{1/2}\left(1+\frac{E}{E_g}\right)^{1/2}\left(1+2\frac{E}{E_g}\right)$$

où k_b est la constante de Boltzmann et C_n, C_p sont des facteurs de diffusion par les phonons acoustiques des électrons et des trous respectivement et C_r est un facteur de diffusion par recombinaison électrons-trous.

$$A = \frac{\langle\tau^2\rangle}{\langle\tau\rangle^2} \qquad \text{(IV.11a)}$$

$$M = \frac{\langle\tau^3\rangle}{\langle\tau\rangle^3} \qquad \text{(IV.11b)}$$

avec $\tau^{-1} = \tau_n^{-1} + \tau_p^{-1}$

Nous pouvons aussi utiliser les valeurs des pouvoirs thermoélectriques mesurées au laboratoire précédemment.

$$\alpha_{11} = \frac{\alpha_n \sigma_{11}^{0,n} + \alpha_p \sigma_{11}^{0,p}}{\sigma_{11}^0} \qquad \text{(IV.12a)}$$

$$\alpha_{33} = \frac{\alpha_n \sigma_{33}^{0,n} + \alpha_p \sigma_{33}^{0,p}}{\sigma_{33}^0} \qquad \text{(IV.12b)}$$

où l'on sait calculer :

$$\sigma_{11}^{0,n} = \frac{1}{2} Ne\,(\mu_1 + \mu_2 \cos^2\varphi + \mu_3 \sin^2\varphi) \cong \frac{1}{2} Ne\,(\mu_1 + \mu_3 \sin^2\varphi)$$

$$\sigma_{11}^{0,p} = Pe\upsilon_1$$

$$\sigma_{33}^{0,n} = Ne\,(\mu_2 \sin^2\varphi + \mu_3 \cos^2\varphi) \cong Ne\,\mu_3 \cos^2\varphi$$

$$\sigma_{33}^{0,p} = Pe\upsilon_3 \cong 0$$

et $$\alpha_n = -\frac{k}{e}\frac{\langle E\tau_n \rangle}{\langle \tau_n \rangle}$$

$$\alpha_p = \frac{k}{e}\frac{\langle E\tau_p \rangle}{\langle \tau_p \rangle}$$

On peut utiliser pour dernière équation l'une des équations approchées établies lors de la discussion concernant l'évolution des mobilités :

par exemple : $$\frac{m_1}{m_3} \cong \frac{m_1}{m_3}(Bi) \qquad \text{(IV.13)}$$

La résolution du système d'équations (IV.9) à (IV.13) permet alors de calculer les paramètres de bandes m_1, m_2, m_3, M_1, M_3, E_0, E_F, C_n, C_p, C_r.

Conclusion

Pour réaliser cette étude, nous avons élaboré des lingots de BiSb (4 at.% Sb) par la méthode THM. Dans les lingots obtenus ont été découpés des échantillons monocristallins et homogènes pour les différentes orientations nécessaires aux mesures des douze coefficients du tenseur galvanomagnétique. Nous avons ensuite réalisé le montage permettant les mesures de magnétorésistivité sous faible champ magnétique entre 77 K et 300 K. Les résultats des mesures montrent que les coefficients du tenseur de résistivité sont plus élevés (d'environ deux ordres de grandeur) que ceux du bismuth pur. Un modèle Ellipsoïdal Non Parabolique à deux bandes a été développé pour permettre d'atteindre les concentrations et les mobilités des électrons et des trous.

Les résultats obtenus montrent des concentrations de porteurs dans l'alliage croissant entre 77 K et 300 K de 0,6 $10^{23}m^{-3}$ à 6,7 $10^{23}m^{-3}$, ce qui traduit une augmentation de l'énergie de recouvrement dans le semi-métal. Une comparaison avec les concentrations de porteurs dans le bismuth pur, plus élevées, permet de conclure que l'addition de 4 at.% d'antimoine au bismuth réduit les surfaces de Fermi des électrons, ainsi que le niveau de Fermi. Les valeurs des mobilités des électrons à 77 K sont : $\mu_1 \cong 220$ $m^2/V.s$, $\mu_2 < 1$ $m^2/V.s$, $\mu_3 \cong 130$ $m^2/V.s$, et pour les trous $\upsilon_1 \cong 60$ $m^2/V.s$ et $\upsilon_3 < 1$ $m^2/V.s$. L'observation de leurs évolutions avec la température ou la concentration d'antimoine semble confirmer le modèle de bandes non ellipsoïdal non parabolique de Cohen. L'angle d'inclinaison des ellipsoïdes d'électrons est voisin de 7° quelle que soit la température. Les facteurs de Hall et de magnétorésistance A et M des électrons restent proches de l'unité et montrent une dépendance énergétique modérée du temps de relaxation. Il n'apparaît pas d'évolution notable des mécanismes de diffusion. Cependant, le comportement du facteur de magnétorésistance lorsque la température augmente reste à expliquer, et pourrait être lié à une évolution des mécanismes de diffusion vers 160 K.

Les paramètres de transport déterminés dans cette étude peuvent permettre de déduire des informations importantes concernant la structure de bandes de l'alliage entre 77 K et 300 K, jusqu'alors mal connue. Nous donnons ici les équations permettant de calculer les énergies de Fermi et de recouvrement, ainsi que les masses effectives des porteurs. Il serait alors intéressant de développer un programme de calcul pour résoudre ces dix équations et en déduire la structure de bandes de l'alliage semi-métallique $Bi_{0,96}Sb_{0,04}$ entre 77 K et 300 K.

Cette étude a permis d'étudier l'influence d'une petite quantité d'antimoine en substitution dans le bismuth. Cependant, les propriétés thermoélectriques de l'alliage semi-métallique BiSb contenant 4 at.% d'antimoine ne sont que légèrement meilleures que celles

du bismuth pur, contrairement à l'alliage semi-conducteurs contenant 16 at.% d'antimoine, qui présente le meilleur facteur de mérite ($Z = 6{,}8.10^{-3}\ K^{-1}$ à 70 K). Il serait donc intéressant d'adapter l'étude présente à cet alliage pour expliquer ses bonnes propriétés thermoélectriques.

Annexes

ANNEXE 1

Expériences magnéto-optiques

Les expériences magnéto-optiques consistent à mesurer des absorptions ou réflexions de lumière sous l'effet d'un champ magnétique assez intense. En effet, en présence d'un tel champ, les bandes d'énergie permises d'un solide se séparent en une série de niveaux discrets et dégénérés, les niveaux de Landau. La figure A1.1 représente ces niveaux pour des bandes non paraboliques.

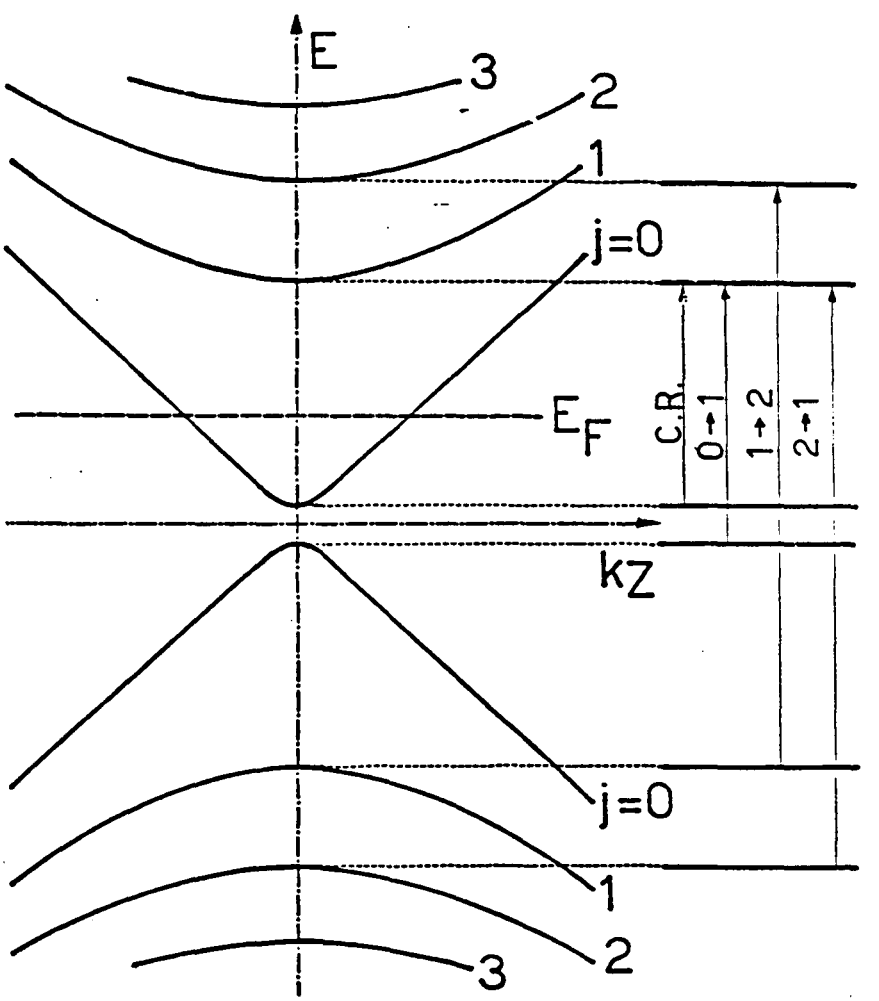


Figure A1.1 : niveaux de Landau pour des bandes non paraboliques

Les effets magnéto-optiques consistent alors en des transitions entre les niveaux de Landau et donnent des renseignement sur l'énergie de la bande interdite E_g et les masses effectives. Seules certaines transitions sont permises :

- les transitions intra-bandes, qui constituent les phénomènes de résonance cyclotron

- les transitions inter-bandes, dont $0 \rightarrow 1$, $1 \rightarrow 2$, $2 \rightarrow 1$.

Les courbes de magnétoréflexion permettent de déterminer un paramètre β^* relié aux masses effectives par la relation :

$$\beta^* = \beta_0 \left(\frac{\det \overline{\overline{m}}}{\vec{h}\,\overline{\overline{m}}\,\vec{h}} \right)^{-\frac{1}{2}} \qquad \text{(A1.1)}$$

où $\overline{\overline{m}}$ désigne le tenseur des masses effectives dans le système d'axes (1, 2, 3) et $\vec{h}$ est un vecteur unitaire parallèle au champ magnétique $\vec{B}$.

La figure (A1.2) représente le système d'ellipsoïdes d'électrons aux trois points L de la zone de Brillouin, et définit certaines directions particulières.

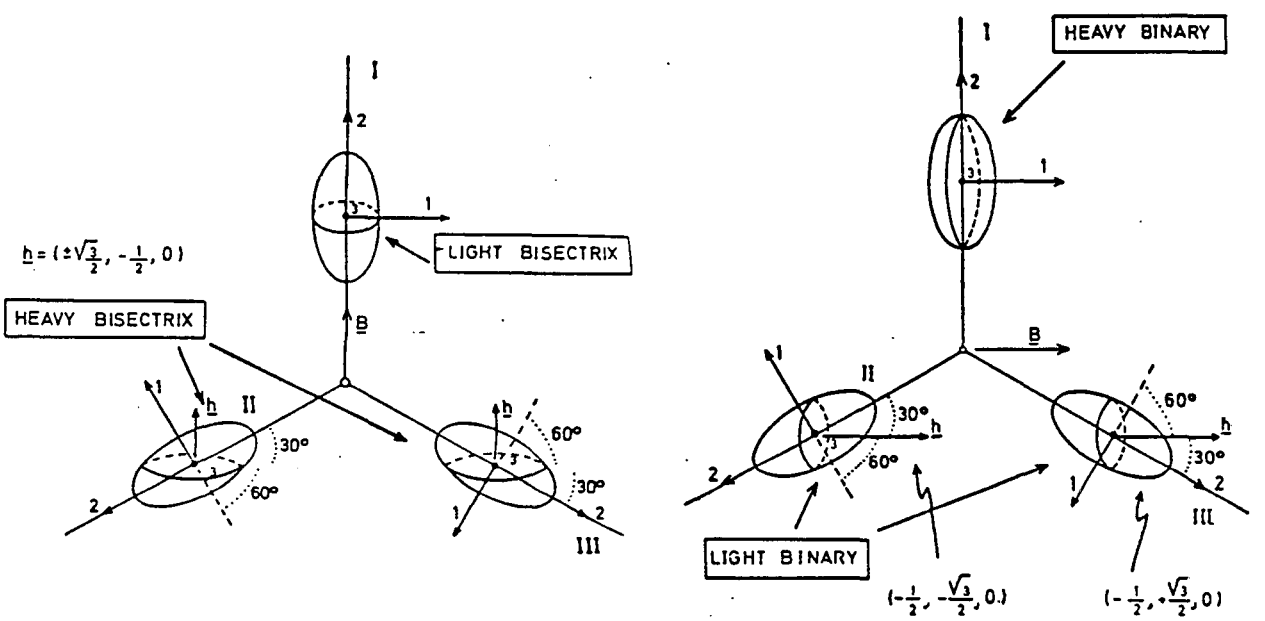


Figure A1.2 : Ellipsoïdes d'électrons et directions particulières

Vecchi et Dresselhaus [1974] ont déterminé le paramètre β^* pour deux de ces directions :

- si le champ magnétique est parallèle à l'axe bissecteur (2) d'un ellipsoïde d'électrons, on obtient le coefficient β^*_{hbx} pour cet ellipsoïde et le coefficient β^*_{lbx} pour les deux autres ellipsoïdes.

- si le champ magnétique est perpendiculaire à l'axe bissecteur d'un ellipsoïde, on obtient le coefficient β^*_{lbn} pour cet ellipsoïde et β^*_{hbn} pour les deux autres, mais les mesures expérimentales ne permettent pas de déterminer β^*_{hbn}.

Ces paramètres s'écrivent, d'après l'équation (A1.1), en fonction des masses effectives :

$$\beta^*_{lbn} = \frac{1}{2}\beta_0 \left(\frac{m_1 + 3m_2}{\text{dét } \overline{\overline{m}}} \right)^{\frac{1}{2}} \qquad \text{(A1.2a)}$$

$$\beta^*_{lbx} = \beta_0 \left(\frac{m_2}{\text{dét } \overline{\overline{m}}} \right)^{\frac{1}{2}} \qquad \text{(A1.2b)}$$

$$\beta^*_{hbx} = \frac{1}{2}\beta_0 \left(\frac{3m_1 + m_2}{\text{dét } \overline{\overline{m}}} \right)^{\frac{1}{2}} \qquad \text{(A1.2c)}$$

Ce système de trois équations ne permet pas de déduire les quatre masses effectives m_1, m_2, m_3, m_4.

ANNEXE 2

Résolution de l'équation de Boltzmann

L'étude des propriétés de transport des porteurs de charge dans les solides se fait de manière classique, en considérant le porteur comme une particule à laquelle peut être associée une vitesse, la vitesse de groupe du paquet d'onde correspondant. Ainsi, le porteur a une quantité de mouvement $\hbar\vec{k}$, une énergie ε_k et une vitesse $\vec{v} = \frac{1}{\hbar}\vec{\nabla}_k\varepsilon_k$ et lorsqu'une force $\vec{F}$ lui est appliquée, on a $\vec{F} = \hbar\dot{\vec{k}}$.

Dans l'étude présente, la force extérieure $\vec{F}$ est la force de Lorentz :

$$\vec{F} = q(\vec{E} + \vec{v} \wedge \vec{B})$$

Son influence sur la densité de courant $\vec{J}$ se traduit par le tenseur de conductivité, qui apparaît lors du développement du calcul de $\vec{J}$ à partir de l'expression de définition :

$$\vec{J} = \int q\, \vec{v}\, f\, d\tau_k$$

où f_k est la fonction de distribution des porteurs. Celle-ci s'obtient en résolvant l'équation de Boltzmann :

$$\frac{\partial f}{\partial t} = \frac{\partial f}{\partial t}\Big)_{\text{champs extérieurs}} + \frac{\partial f}{\partial t}\Big)_{\text{collisions}} \qquad \text{(A2.1)}$$

Le terme caractérisant les champs extérieurs prend en compte une contribution cinétique et les forces appliquées $\vec{F}$:

$$\frac{\partial f}{\partial t}\Big)_{\text{champs extérieurs}} = -\vec{v} \bullet \vec{\nabla}_r f - \frac{1}{\hbar}\vec{F} \bullet \vec{\nabla}_k f$$

En présence d'un courant et d'un champ magnétique, la force appliquée est la force de Lorentz : $\vec{F} = q\left(\vec{E} + \vec{v} \wedge \vec{B}\right)$

Le terme de collision caractérise l'effet des champs intenses.

En régime permanent, $\frac{\partial f}{\partial t} = 0$ donc l'équation (A2.1) devient :

$$\left.\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{collisions} = \vec{v} \bullet \vec{\nabla}_r f + \frac{1}{\hbar}\vec{F} \bullet \vec{\nabla}_k f \qquad (A2.2)$$

En l'absence de champs extérieurs, la fonction f est égale à la fonction de distribution de Fermi f_0.

$$f_0 = \frac{1}{1+\exp\frac{\varepsilon - \varepsilon_F}{k_b T}} \qquad (A2.3)$$

Sous l'effet de champs homogènes et constants, nous déterminerons f en tant que fonction de $\vec{k}$ en supposant qu'en chaque point $\vec{r}$ elle ne s'écarte que peu de l'équilibre local $f_0(\vec{r})$ déterminé par la température en ce point. De plus, dans la mesure où les champs appliqués restent de faible intensité, leurs effets peuvent être assimilés à une perturbation g et on peut alors écrire :

$$f = f_0(\vec{r}) + f_1 \qquad \text{avec} \qquad \vec{\nabla}_r f_1 = \vec{0}$$

Pour évaluer le terme $\left.\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{collisions}$, nous introduisons un temps de relaxation τ en supposant que la vitesse de retour à l'équilibre lorsqu'on coupe les champs extérieurs est proportionnelle à $(f-f_0)$ à l'équilibre :

$$\frac{\partial f}{\partial t} = \left.\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{collisions} = -\frac{f(t) - f_0}{\tau} = -\frac{f_1}{\tau} \qquad \tau \text{ étant fonction de } \vec{k}$$

L'équation de Boltzmann devient alors :

$$\vec{v}_k \bullet \vec{\nabla}_r f_0 + \frac{1}{\hbar}(q\vec{E} + q\vec{v} \wedge \vec{B}) \bullet \vec{\nabla}_k f_0 + \frac{1}{\hbar}(q\vec{E} + q\vec{v} \wedge \vec{B})\vec{\nabla}_k f_1 = -\frac{f_1}{\tau}$$

avec, en utilisant l'équation (A2.3)

$$\vec{\nabla}_r f_0 = -\left(\vec{\nabla}_r \varepsilon_F + \frac{\vec{\nabla}_r T}{T}(\varepsilon - \varepsilon_F)\right)\frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon}$$

et $$\vec{\nabla}_k f_0 = \frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon}\vec{\nabla}_k \varepsilon = \frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon}\hbar\vec{v}$$

Il vient alors, en négligeant le terme $\vec{E} \bullet \vec{\nabla}_k f_1$ qui est du second ordre en $\vec{E}$ (ceci sera confirmé par l'expression ultérieure de f_1) :

$$-\left(\vec{\nabla}_r\varepsilon_F+\frac{\vec{\nabla}_r T}{T}(\varepsilon-\varepsilon_F)\right)\bullet\vec{v}\frac{\partial f_0}{\partial\varepsilon}+q\vec{E}\bullet\vec{v}\frac{\partial f_0}{\partial\varepsilon}+\frac{q}{\hbar}(\vec{v}\wedge\vec{B})\bullet\vec{\nabla}_k f_1=-\frac{f_1}{\tau}$$

Si l'on se place dans des conditions isothermes, $\vec{\nabla}_r T=\vec{0}$ et $\vec{\nabla}_r\varepsilon_F$ peut être négligé.

L'équation à résoudre est alors :

$$f_1+\frac{\tau}{\hbar}(\vec{v}\wedge\vec{B})\bullet\vec{\nabla}_k f_1=-q\vec{E}\bullet\vec{v}\frac{\partial f_0}{\partial\varepsilon}\tau \qquad \text{(A2.4)}$$

Cherchons une fonction f_1 de la forme $\qquad f_1=-\frac{\partial f_0}{\partial\varepsilon}(\vec{\Omega}\bullet\vec{v})$

En négligeant les dérivées secondes de f_0, l'équation (II.4) devient :

$$\vec{\Omega}=q\tau\vec{E}+q\tau\overline{\overline{m}}^{-1}\vec{\Omega}\wedge\vec{B}$$

dont la résolution donne $\vec{\Omega}$:

$$\vec{\Omega}=\frac{q\tau\vec{E}+q^2\tau^2(\overline{\overline{m}}^{-1}\vec{E})\wedge\vec{B}+q^3\tau^3/\det(\overline{\overline{m}})\,(\vec{E}\bullet\vec{B})\,\overline{\overline{m}}\,\vec{B}}{1+q^2\tau^2/\det(\overline{\overline{m}})\,\vec{B}\wedge(\overline{\overline{m}}\,\vec{B})}$$

Sous faible champ magnétique, le dénominateur est voisin de 1.

La densité de courant s'écrit alors :

$$\vec{J}=\int q\,(f_0+f_1)\,\vec{v}\,d\tau_k=\int q\,f_0\,\vec{v}\,d\tau_k+\int q\,f_1\,\vec{v}\,d\tau_k=\int q\,f_1\,\vec{v}\,d\tau_k$$

soit :

$$\vec{J}=\int -q^2\frac{\partial f_0}{\partial\varepsilon}\tau\,(\vec{E}\bullet\vec{v})\,\vec{v}\,d\tau_k+\int -q^3\frac{\partial f_0}{\partial\varepsilon}\tau^2\left(\left[(\overline{\overline{m}}^{-1}\vec{E})\wedge\vec{B}\right]\bullet\vec{v}\right)\vec{v}\,d\tau_k$$
$$+\int -q^4\frac{\partial f_0}{\partial\varepsilon}\tau^3/\det(\overline{\overline{m}})\,(\vec{E}\bullet\vec{B})\,(\overline{\overline{m}}\,\vec{B}\bullet\vec{v})\,\vec{v}\,d\tau_k$$

Ces intégrales s'expriment comme intégrales de l'énergie en utilisant les équations ci-dessous :

$d\tau_k=g(\varepsilon)\,d\varepsilon$ où g est la densité d'états de la bande considérée

$\gamma(\varepsilon)=\frac{\hbar^2}{2m_0}\vec{k}\,\overline{\overline{m}}^{-1}\,\vec{k}$ est la relation de dispersion

$$\vec{v}=\hbar\,\overline{\overline{m(\varepsilon)}}^{-1}\,\vec{k}=\hbar\,\overline{\overline{m_0}}^{-1}\left(\frac{d\gamma(\varepsilon)}{d\varepsilon}\right)^{-1}\vec{k}$$

Ainsi, les composantes de la densité de courant $\bar{J}$ apparaissent sous la forme :

$$J_i = s_{ij} E_j + s_{ijl} E_j E_l + s_{ijlm} E_j B_l B_m$$

et on retrouve la loi d'Ohm : $\vec{J} = \bar{\bar{\sigma}} \vec{E}$

Les coefficients sont donnés par les relations :

$$s_{ij} = q^2 n \frac{\langle \tau \rangle}{m_i} \delta_{ij} \qquad \text{(A2.5a)}$$

où δ_{ij} est le symbole de Kronecker : $\delta_{ij} = 0$ si $i \neq j$ et $\delta_{ij} = 1$ si $i = j$

$$s_{ijl} = q^3 n \frac{\langle \tau^2 \rangle}{m_i m_j} \varepsilon_{ijl} \qquad \text{(A2.5b)}$$

où $\varepsilon_{123} = \varepsilon_{231} = \varepsilon_{312} = 1$ $\varepsilon_{132} = \varepsilon_{321} = \varepsilon_{213} = -1$ et tous les autres sont nuls.

$$s_{ijlm} = q^4 n \langle \tau^3 \rangle F_{ijlm} \qquad \text{(A2.5c)}$$

où F_{ijlm} est une fonction des masses effectives.

Dans ces relations, la moyenne d'une grandeur X fonction de l'énergie est donnée par l'expression :

$$\langle X \rangle = \frac{\int_0^\infty -\frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon} X(\varepsilon) \gamma^{3/2}(\varepsilon) \frac{d\gamma(\varepsilon)}{d\varepsilon} d\varepsilon}{\int_0^\infty -\frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon} \gamma^{3/2}(\varepsilon) d\varepsilon}$$

n est la densité de porteurs pour un ellipsoïde en L :

$$n = \frac{(2m_{dL})^{3/2}}{3\pi^2 \hbar^3} \int -\frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon} \gamma_L(\varepsilon)^{3/2} d\varepsilon$$

avec $\gamma_L(\varepsilon) = \varepsilon \left(1 + \frac{\varepsilon}{\varepsilon_g}\right)$

Le tenseur de mobilité est donné par :

$$\bar{\bar{\mu}} = e \langle \tau \rangle \bar{\bar{m}}^{-1}$$

Les équations (A2.5) permettent alors d'établir les expressions reliant les coefficients du tenseur de conductivité aux mobilités. Par exemple, si le tenseur de mobilité est diagonal :

$$s_{ij} = ne\mu_i\delta_{ij}$$

$$s_{ijk} = ne\frac{\langle\tau^2\rangle}{\langle\tau\rangle^2}\mu_i\mu_j\,\varepsilon_{ijk}$$

où on voit apparaître le facteur de Hall $A = \frac{\langle\tau^2\rangle}{\langle\tau\rangle^2}$ et des produits d'ordre 2 des mobilités.

$$s_{ijlm} = ne\frac{\langle\tau^3\rangle}{\langle\tau\rangle^3}(e\langle\tau\rangle)^3 F_{ijlm}$$

Cette expression fait apparaître le facteur de magnétorésistance $M = \frac{\langle\tau^3\rangle}{\langle\tau\rangle^3}$ et des produits d'ordre 3 des mobilités.

Pour la bande T, tout le raisonnement ci-dessus reste valable, en notant les masses effectives M_1, M_2, M_3, les mobilités υ_1, υ_2, υ_3 et la densité de porteurs p :

$$p = \frac{(2M_{dT})^{3/2}}{6\pi^2\hbar^3}\int -\frac{\partial f_0}{\partial\varepsilon}\gamma_T(\varepsilon)^{3/2}d\varepsilon$$

avec $\gamma_T(\varepsilon) = \varepsilon$

Notons qu'ici, $\frac{d\gamma_T(\varepsilon)}{d\varepsilon} = 1$ ce qui simplifie les équations et donne en particulier des facteurs de Hall et de magnétorésistivité pour la bande T égaux à 1.

Les équations finales liant les coefficients du tenseur de conductivité aux mobilités des électrons de la bande L_c et des trous de la bande T (nous négligeons dans cette étude l'influence des trous de la bande L_v) sont données dans le chapitre IV.

ANNEXE 3

Réduction du nombre de coefficients du tenseur de magnétorésistivité

L'équation $$\rho_{ij}(\vec{B}) = \rho_{ij}^0 + R_{ijk}B_k + A_{ijkl}\,B_kB_l \qquad \text{(A3.1)}$$

définit 117 coefficients :

- 9 résistivités sous champ nul ρ_{ij}^0
- 27 coefficients de Hall R_{ijk}
- 81 coefficients de magnétorésistivité A_{ijkl}

Les relations de réciprocité d'Onsager, qui permettent de réduire le nombre de ces coefficients à 57, sont données par la relation :

$$\rho_{ij}(H) = \rho_{ji}(-H) \qquad \text{avec} \qquad i, j \in \{1, 2, 3\} \qquad \text{(A3.2)}$$

Si H = 0, on obtient : $$\boxed{\rho_{ij}^0 = \rho_{ji}^0} \qquad \text{(A3.3)}$$

L'équation (A3.2) devient alors :

$$(R_{ijk} + R_{jik})\,B_k + (A_{ijkl} - A_{jikl})\,B_k\,B_l = 0 \qquad \text{(A3.4)}$$

soit $$\boxed{R_{ijk} = -\,R_{jik}} \qquad \text{(A3.5)}$$

et $$\boxed{A_{ijkl} = A_{jikl}} \qquad \text{(A3.6a)}$$

De plus, les rôles symétriques de B_k et B_l entraînent la relation

$$\boxed{A_{ijkl} = A_{ijlk}} \qquad \text{(A3.6b)}$$

L'équation (A3.5) permet d'écrire que $R_{iik} = -\,R_{iik}$

donc $\boxed{R_{iik} = 0}$ quel que soit $i \in \{1, 2, 3\}$

En outre, les relations de symétrie du groupe $R\bar{3}m$ permettent de réduire le nombre de coefficients à 12 coefficients indépendants. Ce groupe contient en particulier la symétrie s par rapport au plan (1, 2) et la rotation r autour de l'axe 3. Les composantes du tenseur de résistivité, ainsi que les coefficients définis lors du développement en séries de B, sont donc invariants par ces transformations.

Si $T = [t_{ij}]$ est la matrice d'une transformation du groupe $R\bar{3}m$, les coefficients du tenseur de magnétorésistivité sont donnés par les relations :

$$\rho'^{0}_{ij} = \rho^{0}_{ij} = \sum_{m,n} t_{im}\, t_{jn}\, \rho^{0}_{mn} \tag{A3.7}$$

$$R'_{ijk} = R_{ijk} = \frac{1}{|T|} \sum_{m,n,p} t_{im}\, t_{jn}\, t_{kp}\, R_{mnp} \tag{A3.8}$$

$$A'_{ijkl} = A_{ijkl} = \frac{1}{|T|^2} \sum_{m,n,p,q} t_{im}\, t_{jn}\, t_{kp}\, t_{lq}\, A_{mnpq} \tag{A3.9}$$

où $|T|$ désigne le déterminant de la matrice T.

Les matrices de la symétrie s et de la rotation r sont respectivement :

$$S = \begin{bmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \qquad \text{et} \qquad R = \begin{bmatrix} -1/2 & -\sqrt{3}/2 & 0 \\ \sqrt{3}/2 & -1/2 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}$$

Leurs déterminants sont : $|S| = -1$ et $|R| = 1$

* Résistivités sous champ nul

L'application de la symétrie s permet d'écrire, à partir de l'équation (A3.7) (en prenant T = S) :

$$\rho^{0}_{12} = \rho^{0}_{21} = \rho^{0}_{13} = \rho^{0}_{31} = \rho^{0}_{23} = \rho^{0}_{32} = 0$$

Si T = R, on montre que $\rho^{0}_{11} = \rho^{0}_{22}$

Il reste donc 2 résistivités sous champ nul indépendantes : ρ^{0}_{11} et ρ^{0}_{33}.

* Coefficients de Hall

Présentons les coefficients de Hall sous forme d'un tableau :

	B_1	B_2	B_3
ρ_{23}	R_{231}	R_{232}	R_{233}
ρ_{31}	R_{311}	R_{312}	R_{313}
ρ_{12}	R_{121}	R_{122}	R_{123}

Les composantes du tenseur de résistivité ρ_{11}, ρ_{22} et ρ_{33} ne sont pas représentées car les coefficients de Hall correspondant R_{iik} sont nuls. De même, les lignes ρ_{32}, ρ_{13}, ρ_{21} n'apparaissent pas car $R_{ijk} = -R_{jik}$.

Si T = S, la relation (A3.8) permet de déduire :

$$R'_{232} = R_{232} = -R_{232} \quad \text{donc} \quad R_{232} = 0$$

$$R'_{233} = R_{233} = -R_{233} \quad \text{donc} \quad R_{233} = 0$$

$$R'_{311} = R_{311} = -R_{311} \quad \text{donc} \quad R_{311} = 0$$

$$R'_{121} = R_{121} = -R_{121} \quad \text{donc} \quad R_{121} = 0$$

Si T = R, on a :

$$R'_{312} = R_{312} = \frac{1}{4}R_{312} + \frac{3}{4}R_{231} \quad \text{donc} \quad R_{312} = R_{231}$$

$$R'_{313} = R_{313} = -\frac{1}{2}R_{313} \quad \text{donc} \quad R_{313} = 0$$

$$R'_{122} = R_{122} = -\frac{1}{2}R_{122} \quad \text{donc} \quad R_{122} = 0$$

	B_1	B_2	B_3
ρ_{23}	R_{231}	0	0
ρ_{31}	0	R_{231}	0
ρ_{12}	0	0	R_{123}

On en déduit les contribution des coefficients de Hall aux composantes du tenseur de résistivité :

$$\rho_{11}^H = \rho_{22}^H = \rho_{33}^H = 0$$

$$\rho_{23}^H = R_{231}\, B_1 \qquad \rho_{32}^H = -R_{231}\, B_1$$

$$\rho_{31}^H = R_{231} B_2 \qquad \rho_{13}^H = -R_{231} B_2$$

$$\rho_{12}^H = R_{123}\, B_3 \qquad \rho_{21}^H = -R_{123}\, B_3$$

* Coefficients de magnétorésistivité

Le tenseur d'ordre 4 des coefficients de magnétorésistivité A_{ijkl} peut être représenté sous forme d'un tableau de 9 lignes et 9 colonnes :

	$B_k B_l$
ρ_{ij}	A_{ijkl}

Cependant, puisque $\rho_{ij} = \rho_{ji}$ et $B_kB_l = B_lB_k$, ce tableau se réduit à 6 colonnes et 6 lignes différentes :

	B_1^2	B_2^2	B_3^2	B_2B_3	B_3B_1	B_1B_2
ρ_{11}	$\underline{A_{11}}$	$\underline{A_{12}}$	$\underline{A_{13}}$	$\underline{A_{14}}$	A_{1131}	A_{1112}
ρ_{22}	A_{2211}	A_{2222}	A_{2233}	A_{2223}	A_{2231}	A_{2212}
ρ_{33}	$\underline{A_{31}}$	A_{3322}	$\underline{A_{33}}$	A_{3323}	A_{3331}	A_{3312}
ρ_{23}	$\underline{A_{41}}$	A_{2322}	A_{2333}	$\underline{A_{44}}$	A_{2331}	A_{2312}
ρ_{31}	A_{3111}	A_{3122}	A_{3133}	A_{3123}	A_{3131}	A_{3112}
ρ_{12}	A_{1211}	A_{1222}	A_{1233}	A_{1223}	A_{1231}	A_{1212}

Montrons qu'il n'existe que 8 coefficients indépendants, soulignés dans le tableau : A_{1111}, A_{1122}, A_{1133}, A_{1123}, A_{3311}, A_{3333}, A_{2311} et A_{2323}, désignés plus simplement par A_{11}, A_{12}, A_{13}, A_{14}, A_{31}, A_{33}, A_{41} et A_{44}.

• En appliquant l'opérateur de symétrie s, on montre que :

$\boxed{A_{1jk\ell} = A_{111\ell} = 0}$ quels que soient j, k, $\ell \in \{2, 3\}$.

De même tous les coefficients obtenus par permutation de ces indices sont nuls.

• En appliquant à A_{1133} l'opérateur de rotation, l'équation (A3.9) donne :

$$A'_{1133} = A_{1133} = \frac{1}{4}A_{1133} + \frac{3}{4}A_{2233} \qquad \text{soit} \qquad \boxed{A_{2233} = A_{1133} = A_{13}}$$

De même $\boxed{A_{3311} = A_{31} = A_{3322}}$ et $\boxed{A_{3131} = A_{1313} = A_{2323} = A_{44}}$.

• $A'_{2333} = A_{2333} = \frac{1}{2}A_{2333}$ implique que $\boxed{A_{2333} = 0}$

De même $\boxed{A_{3323} = 0}$

• $A'_{2223} = A_{2223} = -\frac{1}{8}A_{2223} - \frac{3}{4}A_{1231} + A_{1123}$

d'où l''équation : $3\,A_{2223} + 2\,A_{1231} + A_{1123} = 0$ (A3.10)

• $A'_{1123} = A_{1123} = -\frac{1}{8}A_{1123} + \frac{3}{4}A_{1231} - \frac{3}{8}A_{2223}$

donne l'équation : $3\,A_{1123} - 2\,A_{1231} + A_{2223} = 0$ (A3.11)

La combinaison (A3.10) + (A3.11) nous donne $\boxed{A_{2223} = -A_{1123} = -A_{14}}$

Il vient alors aussi : $\boxed{A_{1231} = A_{1123} = A_{14}}$

• $A'_{2322} = A_{2322} = -\frac{1}{8}A_{2322} - \frac{3}{8}A_{2311} - \frac{3}{4}A_{3112}$

soit $3A_{2322} + A_{2311} + 2A_{3112} = 0$ (A3.12)

• $A'_{3112} = A_{3112} = \frac{1}{4}A_{3112} + \frac{3}{8}A_{2311} - \frac{3}{8}A_{2322}$

soit $2A_{3112} - A_{2311} + A_{2322} = 0$ (A3.13)

La combinaison (A3.12) - (A3.13) donne $\boxed{A_{2322} = -A_{2311} = -A_{41}}$

et $\boxed{A_{3112} = -A_{2322} = A_{41}}$

• $A'_{1111} = A_{1111} = -\frac{1}{16}A_{1111} + \frac{3}{16}A_{1122} + \frac{3}{4}A_{1212} + \frac{3}{16}A_{2211} + \frac{9}{16}A_{2222}$

soit l'équation $-5A_{1111} + A_{1122} + 4A_{1212} + A_{2211} + 3A_{2222} = 0$ (A3.14)

• $A'_{2222} = A_{2222} = -\frac{1}{16}A_{2222} + \frac{3}{16}A_{2211} + \frac{3}{4}A_{1212} + \frac{3}{16}A_{1122} + \frac{9}{16}A_{1111}$

soit l'équation $-5A_{2222} + A_{2211} + 4A_{1212} + A_{1122} + 3A_{1111} = 0$ (A3.15)

La combinaison (A3.14) - (A3.15) donne $\boxed{A_{2222} = A_{1111} = A_{11}}$

et l'équation devient $4A_{1212} + A_{1122} + A_{2211} - 2A_{1111} = 0$ (A3.16)

• $A'_{1122} = A_{1122} = \frac{3}{16}A_{1111} + \frac{3}{16}A_{2222} + \frac{1}{16}A_{1122} + \frac{9}{16}A_{2211} - \frac{3}{4}A_{1212}$

soit $-5A_{1122} + 2A_{1111} + 3A_{2211} + 4A_{1212} = 0$ (A3.17)

La combinaison (A3.16) + (A3.17) donne $\boxed{A_{2211} = A_{1122} = A_{12}}$

et $\boxed{A_{1212} = \frac{1}{2}(A_{11} - A_{12})}$

Le tableau représentant le tenseur s'écrit alors :

	B_1^2	B_2^2	B_3^2	B_2B_3	B_3B_1	B_1B_2
ρ_{11}	A_{11}	A_{12}	A_{13}	A_{14}	0	0
ρ_{22}	A_{12}	A_{11}	A_{13}	$-A_{14}$	0	0
ρ_{33}	A_{31}	A_{31}	A_{33}	0	0	0
ρ_{23}	A_{41}	$-A_{41}$	0	A_{44}	0	0
ρ_{31}	0	0	0	0	A_{44}	A_{41}
ρ_{12}	0	0	0	0	A_{14}	$\frac{1}{2}(A_{11}-A_{12})$

On en déduit les contributions des coefficients de magnétorésistivité aux composantes du tenseur de résistivité :

$$\rho_{11}^M = A_{11}B_1^2 + A_{12}B_2^2 + A_{13}B_3^2 + 2A_{14}B_2B_3$$

$$\rho_{12}^M = 2A_{14}B_3B_1 + (A_{11} - A_{12})B_1B_2$$

$$\rho_{13}^M = 2A_{44}B_3B_1 + 2A_{41}B_1B_2$$

$$\rho_{21}^M = 2A_{14}B_3B_1 + (A_{11} - A_{12})B_1B_2$$

$$\rho_{22}^M = A_{12}B_1^2 + A_{11}B_2^2 + A_{13}B_3^2 - 2A_{14}B_2B_3$$

$$\rho_{23}^M = A_{41}B_1^2 - A_{41}B_2^2 + 2A_{44}B_2B_3$$

$$\rho_{31}^M = 2A_{44}B_3B_1 + 2A_{41}B_1B_2$$

$$\rho_{32}^M = A_{41}B_1^2 - A_{41}B_2^2 + 2A_{44}B_2B_3$$

$$\rho_{33}^M = A_{31}B_1^2 + A_{31}B_2^2 + A_{33}B_3^2$$

Les expressions finales des composantes du tenseur de résistivité sont alors :

$$\rho_{11}(\vec{B}) = \rho_{11}^{0} + A_{11}B_1^2 + A_{12}B_2^2 + A_{13}B_3^2 + 2A_{14}B_2B_3$$

$$\rho_{12}(\vec{B}) = R_{123}B_3 + 2A_{14}B_3B_1 + (A_{11} - A_{12})B_1B_2$$

$$\rho_{13}(\vec{B}) = -R_{231}B_2 + 2A_{44}B_3B_1 + 2A_{41}B_1B_2$$

$$\rho_{21}(\vec{B}) = -R_{123}B_3 + 2A_{14}B_3B_1 + (A_{11} - A_{12})B_1B_2$$

$$\rho_{22}(\vec{B}) = \rho_{11}^{0} + A_{12}B_1^2 + A_{11}B_2^2 + A_{13}B_3^2 - 2A_{14}B_2B_3$$

$$\rho_{23}(\vec{B}) = R_{231}B_1 + A_{41}B_1^2 - A_{41}B_2^2 + 2A_{44}B_2B_3$$

$$\rho_{31}(\vec{B}) = R_{231}B_2 + 2A_{44}B_3B_1 + 2A_{41}B_1B_2$$

$$\rho_{32}(\vec{B}) = -R_{231}B_1 + A_{41}B_1^2 - A_{41}B_2^2 + 2A_{44}B_2B_3$$

$$\rho_{33}(\vec{B}) = \rho_{33}^{0} + A_{31}B_1^2 + A_{31}B_2^2 + A_{33}B_3^2$$

ANNEXE 4

Etalonnage des sources de champ magnétique

1. Sonde à effet Hall

Les mesures de champ magnétiques s'effectuent à l'aide d'une sonde à effet Hall.

La sonde à effet Hall est alimentée par un courant d'intensité constante (1 mA). En présence d'un champ magnétique transversal, une différence de potentiel longitudinale est mesurée, proportionnelle à ce champ. La figure A4.1 représente la courbe d'étalonnage de la sonde, réalisée à l'aide d'un aimant connu.

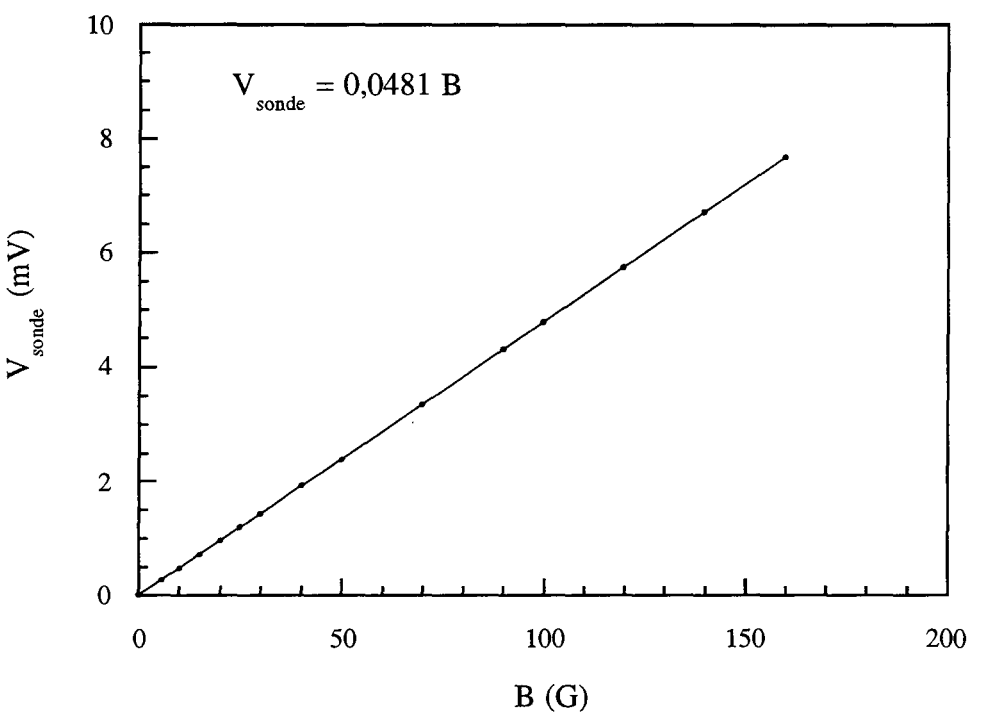


Figure A4.1 : Evolution de la tension mesurée sur la sonde en fonction de l'intensité du champ magnétique appliqué

2. Electro-aimant

Le champ magnétique horizontal est obtenu à l'aide d'un électro-aimant alimenté par une source de courant d'intensité variable. La mesure du champ magnétique produit est réalisé à l'aide de la sonde à effet Hall placée sur l'un des pôles de l'électro-aimant.

Nous avons déterminé le profil spatial du champ magnétique entre les deux pôles de l'électroaimant (figure A4.2) en y déplaçant la sonde à effet Hall.

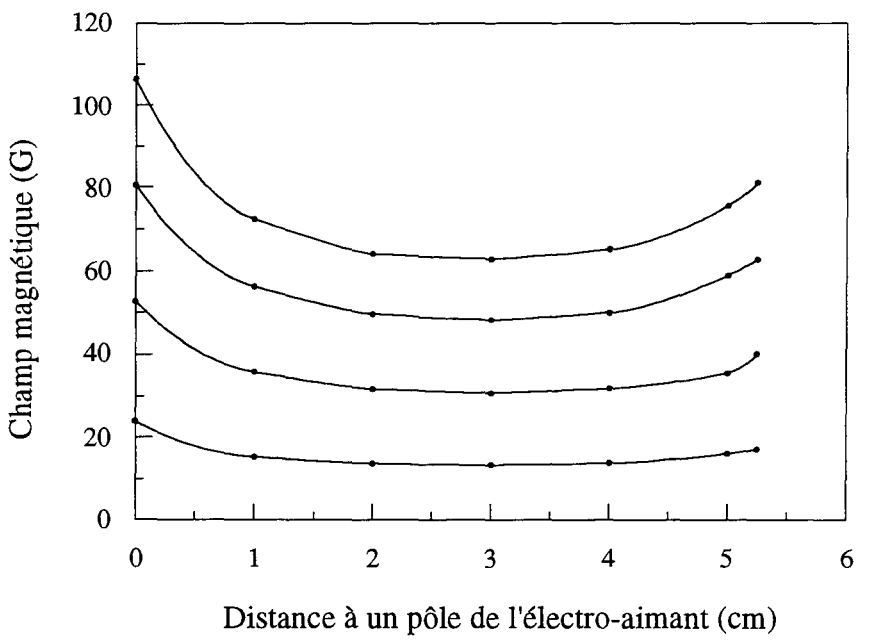


Figure A4.2 : profil spatial du champ magnétique entre les deux pôles de l'électroaimant

Nous avons déterminé plus précisément le champ magnétique au centre de l'électroaimant en fonction de sa valeur mesurée sur un pôle (figure A4.3) en plaçant la sonde successivement au centre et sur le pôle.

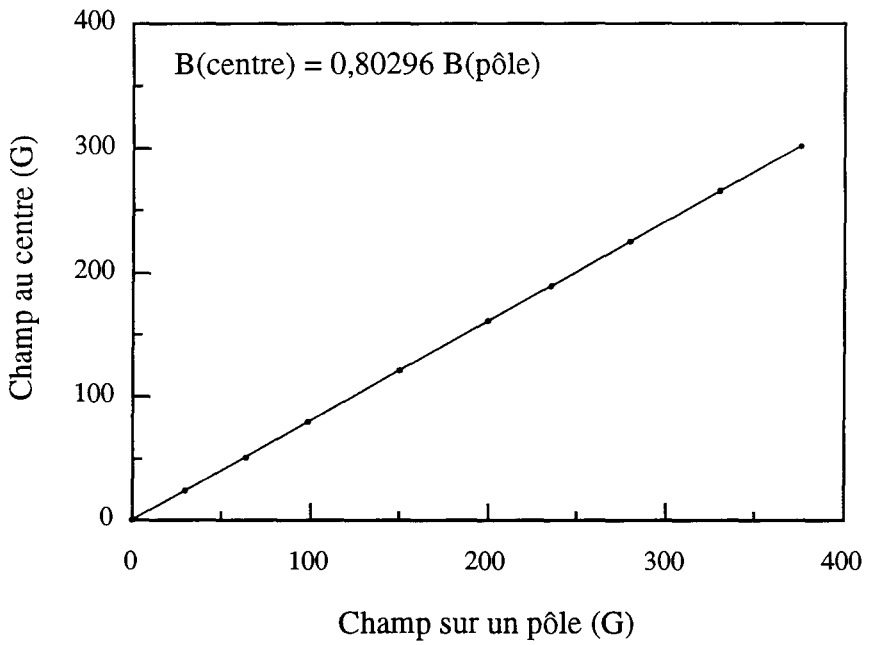


Figure A4.3 : Intensité du champ magnétique au centre de l'électroaimant en fonction de sa valeur mesurée sur un pôle

Ces courbes permettent de déterminer l'équation donnant directement le champ magnétique au centre de l'aimant en fonction de la tension mesurée aux bornes de la sonde à effet Hall :

$$B_{centre} = 16{,}69\ V_{sonde}$$

3. Bobine de Helmholtz

Le champ magnétique vertical est obtenu à l'aide d'une bobine de Helmholtz alimentée par une source de courant d'intensité variable. La figure A4.4 représente l'intensité du champ magnétique au centre de la bobine (mesuré grâce à la sonde à effet Hall décrite ci-dessus) en fonction de l'intensité du courant d'alimentation.

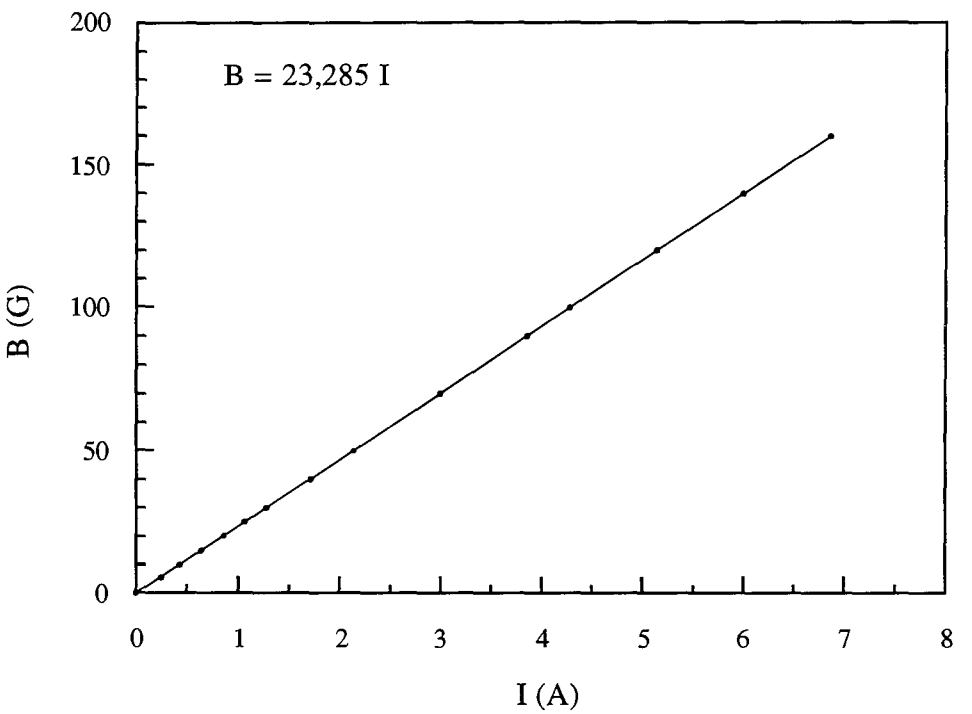


Figure A4.4 : Intensité du champ magnétique au centre de la bobine de Helmholtz en fonction de l'intensité du courant d'alimentation

ANNEXE 5

Courbes de magnétorésistivité expérimentales

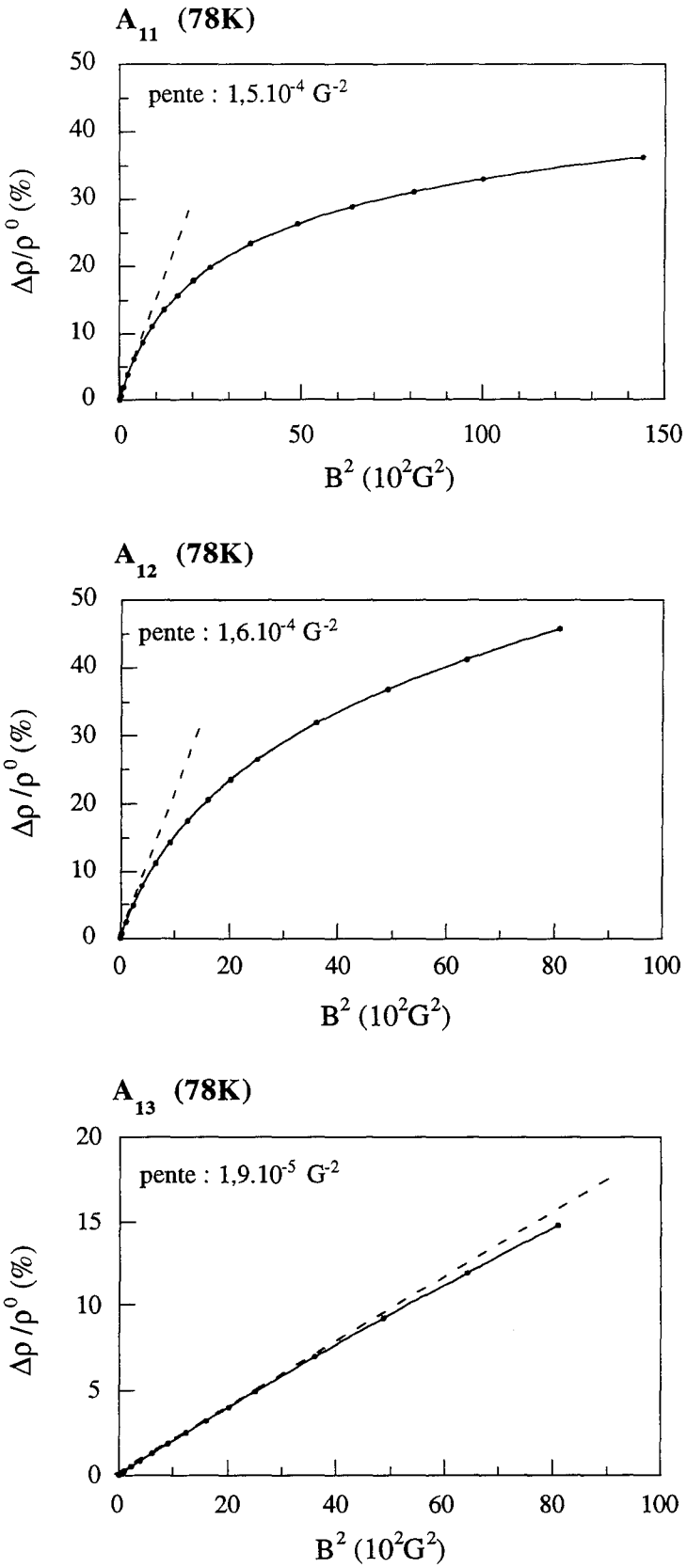


Figure A5.1 : Courbes de magnétorésistivité donnant A_{11}, A_{12} et A_{13}, à 78 K

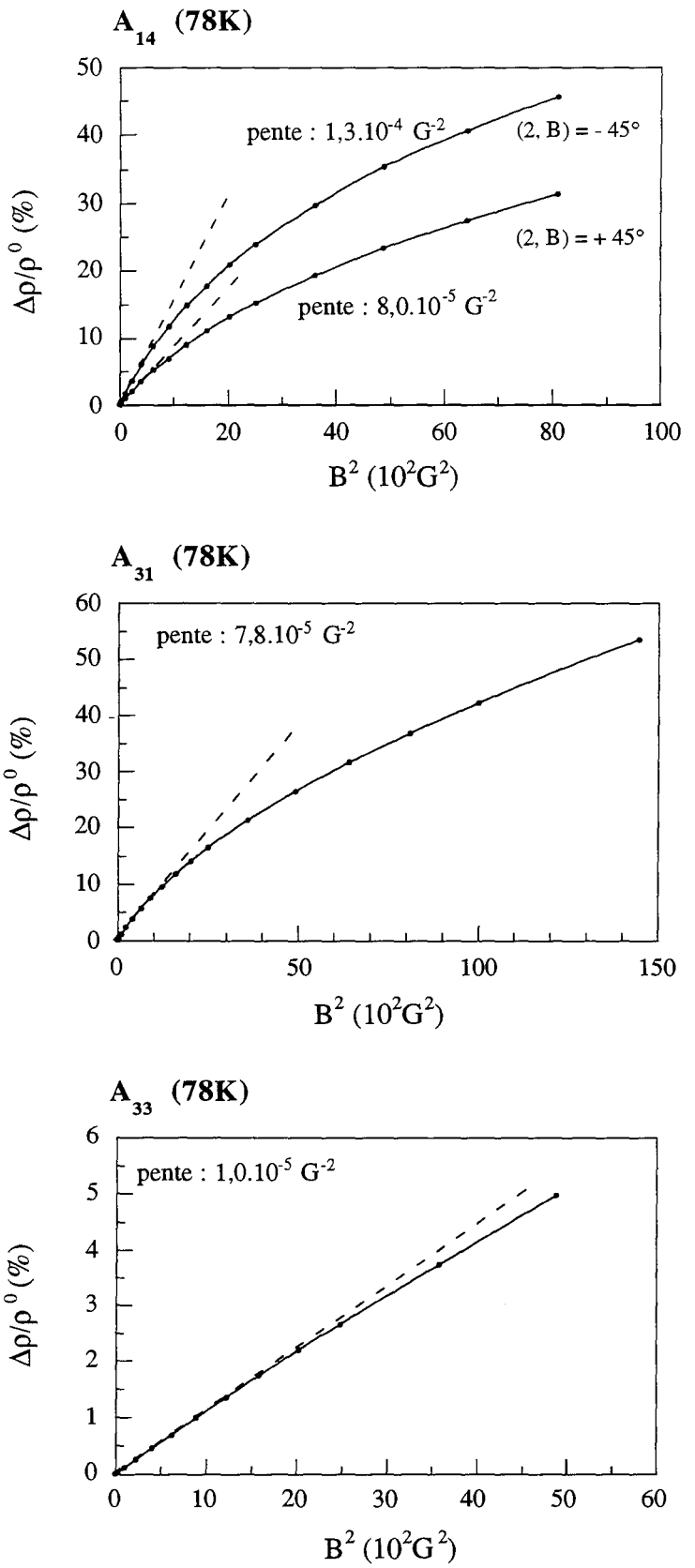


Figure A5.2 : Courbes de magnétorésistivité donnant A_{14}, A_{31} et A_{33}, à 78 K

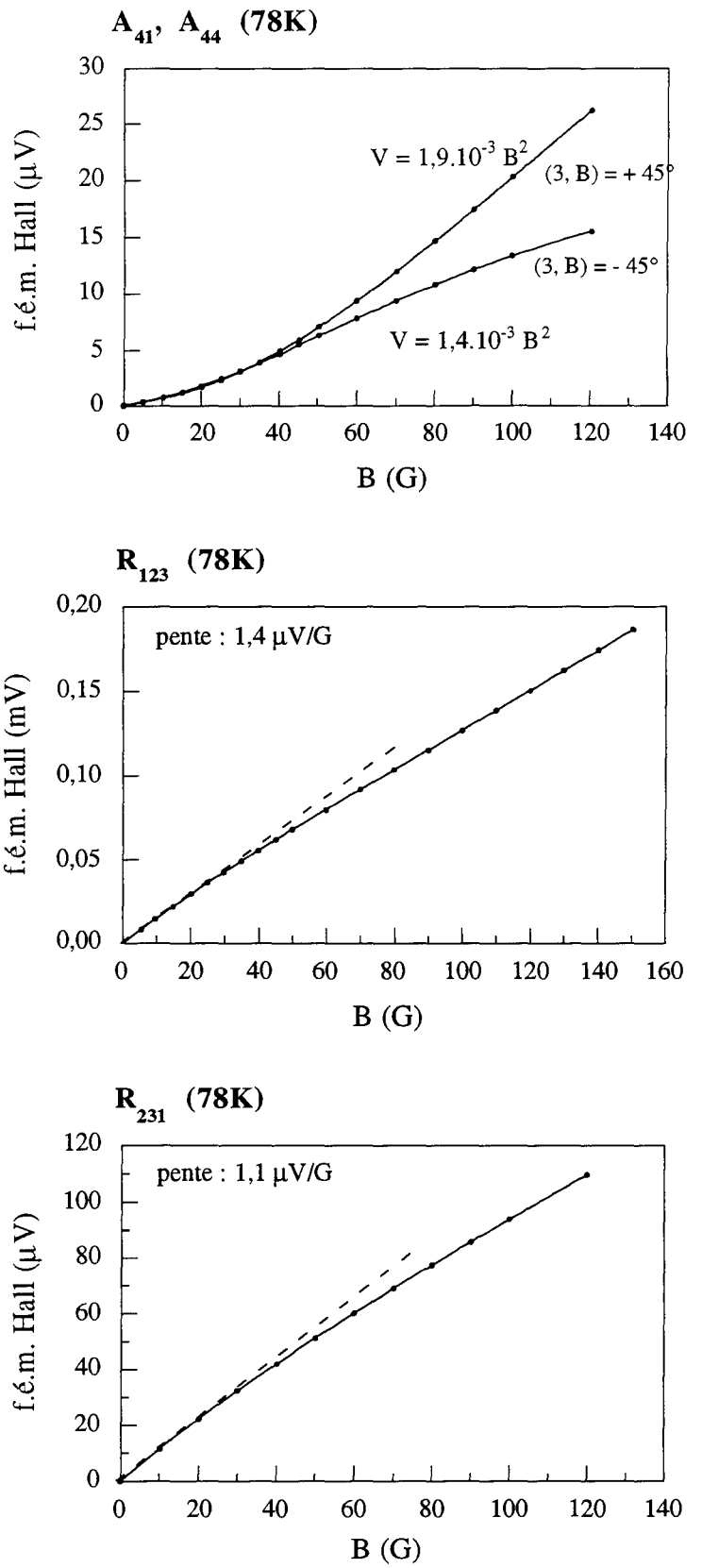


Figure A5.3 : Courbes de magnétorésistivité donnant A_{41}, A_{44}, R_{123} et R_{231} à 78 K

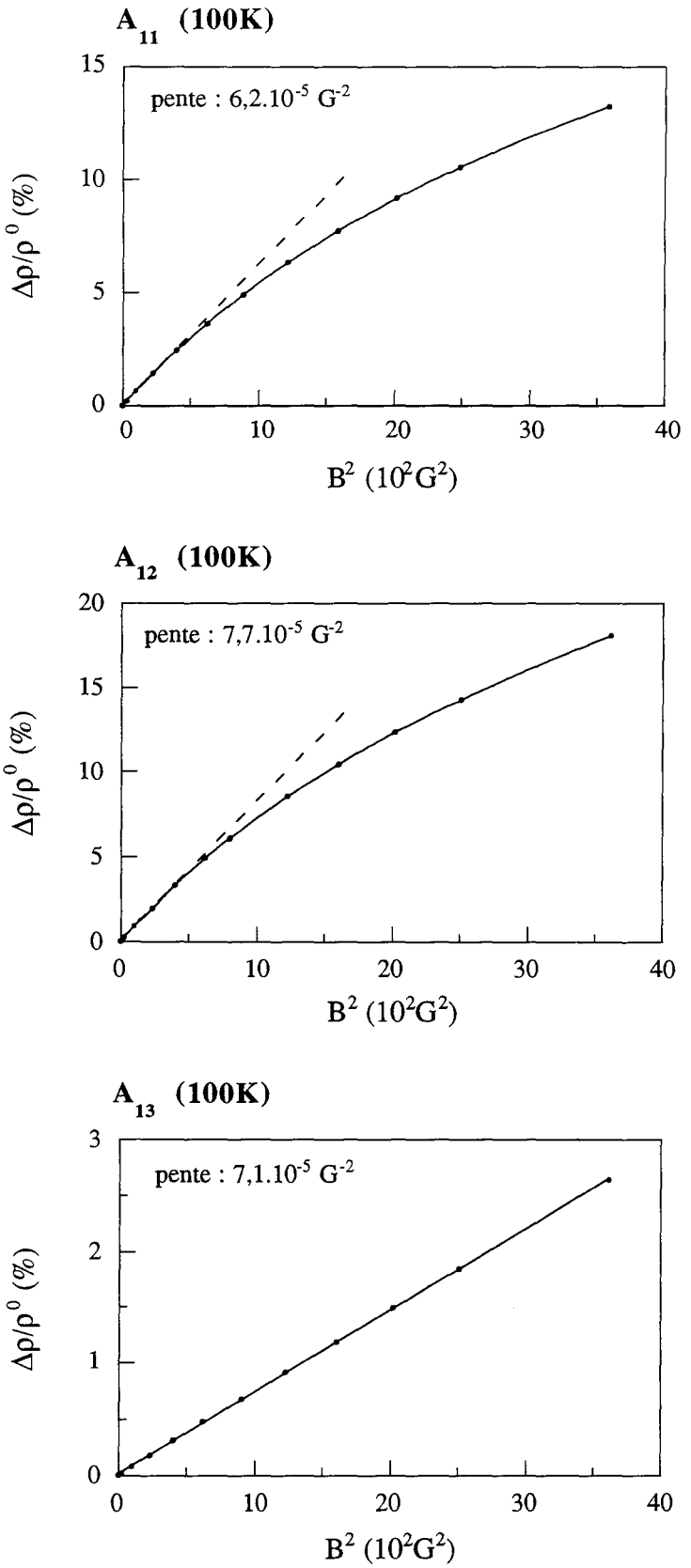


Figure A5.4 : Courbes de magnétorésistivité donnant A_{11}, A_{12} et A_{13}, à 100 K

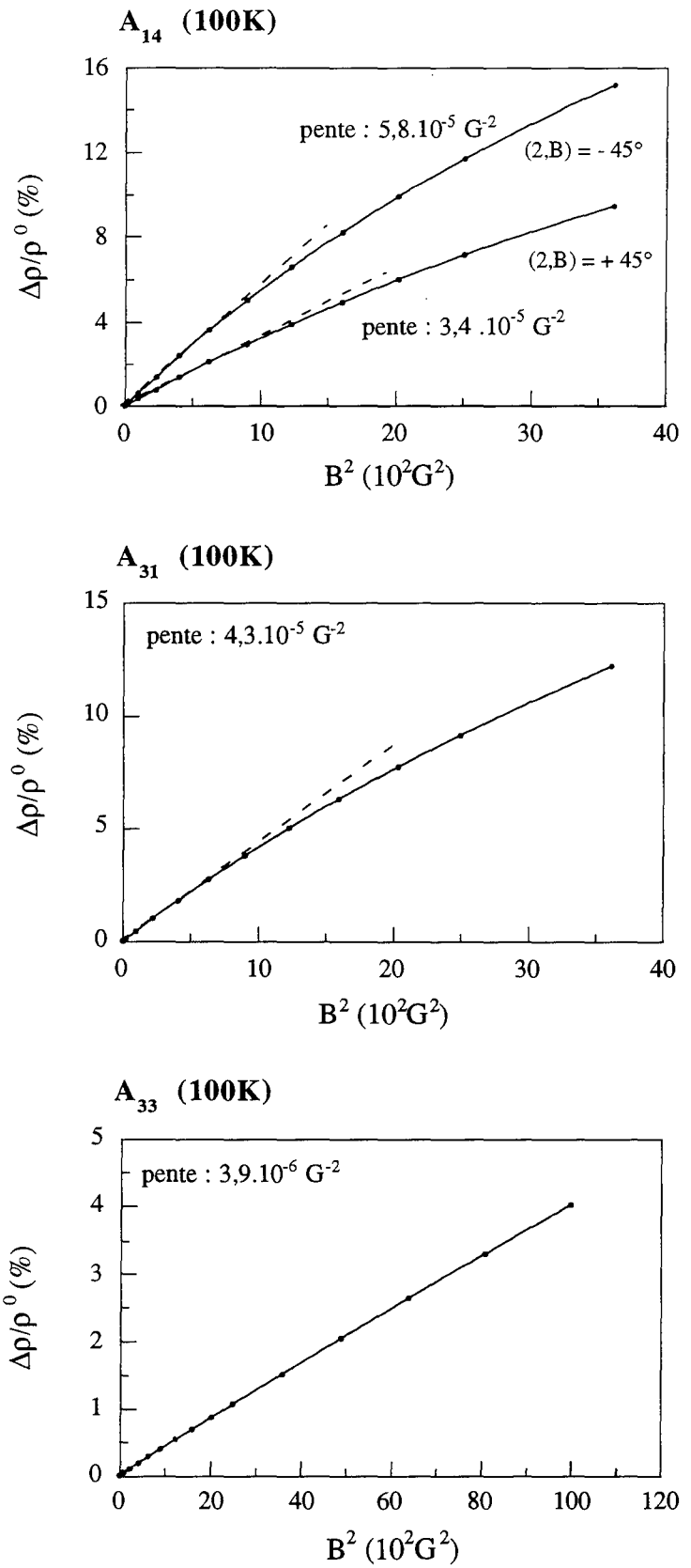


Figure A5.5 : Courbes de magnétorésistivité donnant A_{14}, A_{31} et A_{33}, à 100 K

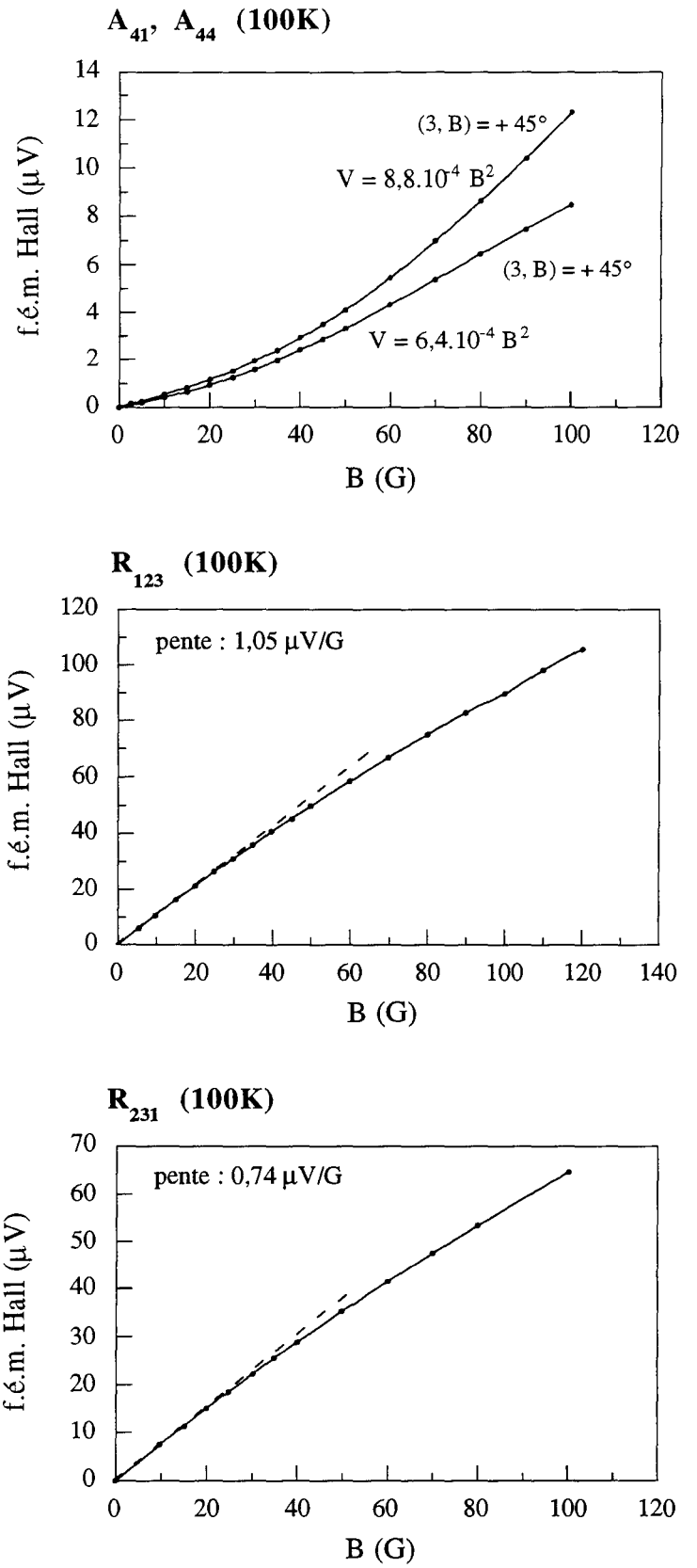


Figure A5.6 : Courbes de magnétorésistivité donnant A_{41}, A_{44}, R_{123} et R_{231} à 100 K

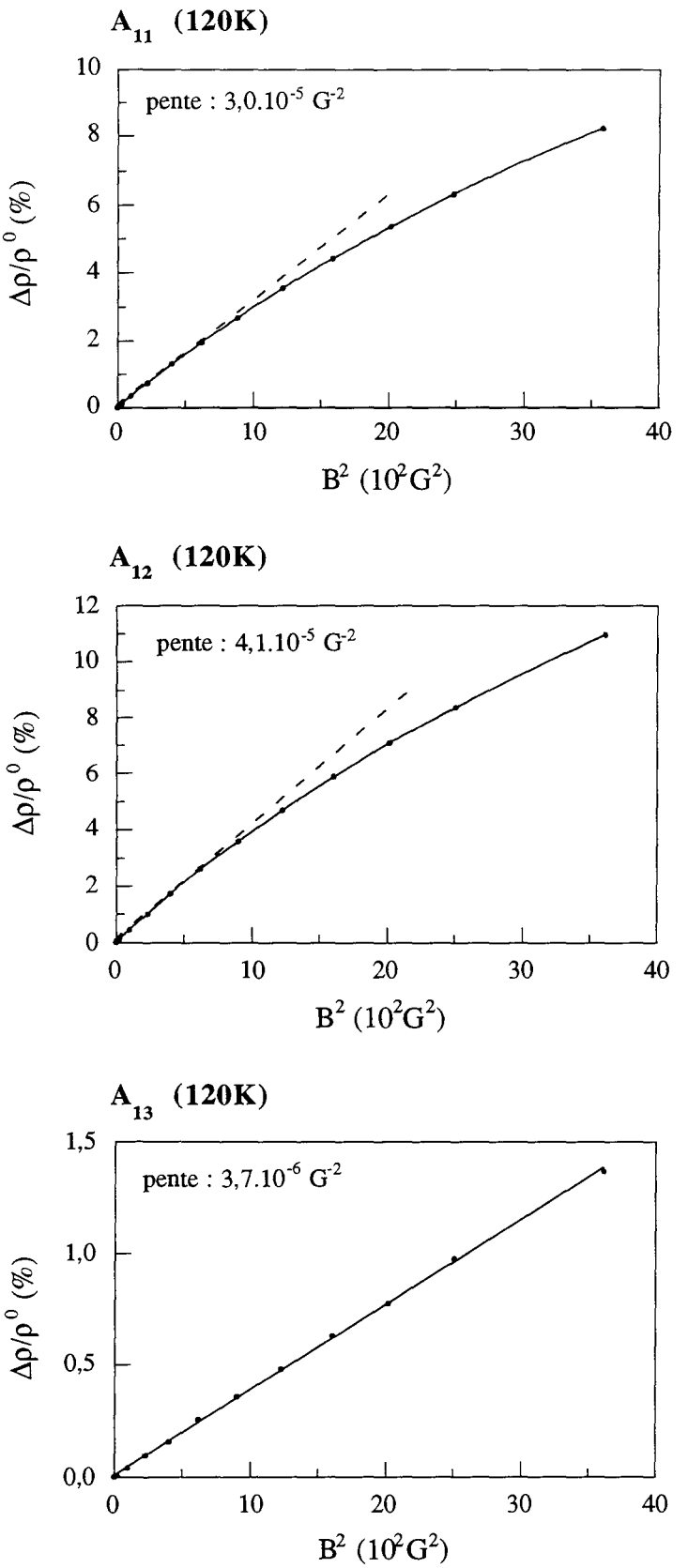


Figure A5.7 : Courbes de magnétorésistivité donnant A_{11}, A_{12} et A_{13}, à 120 K

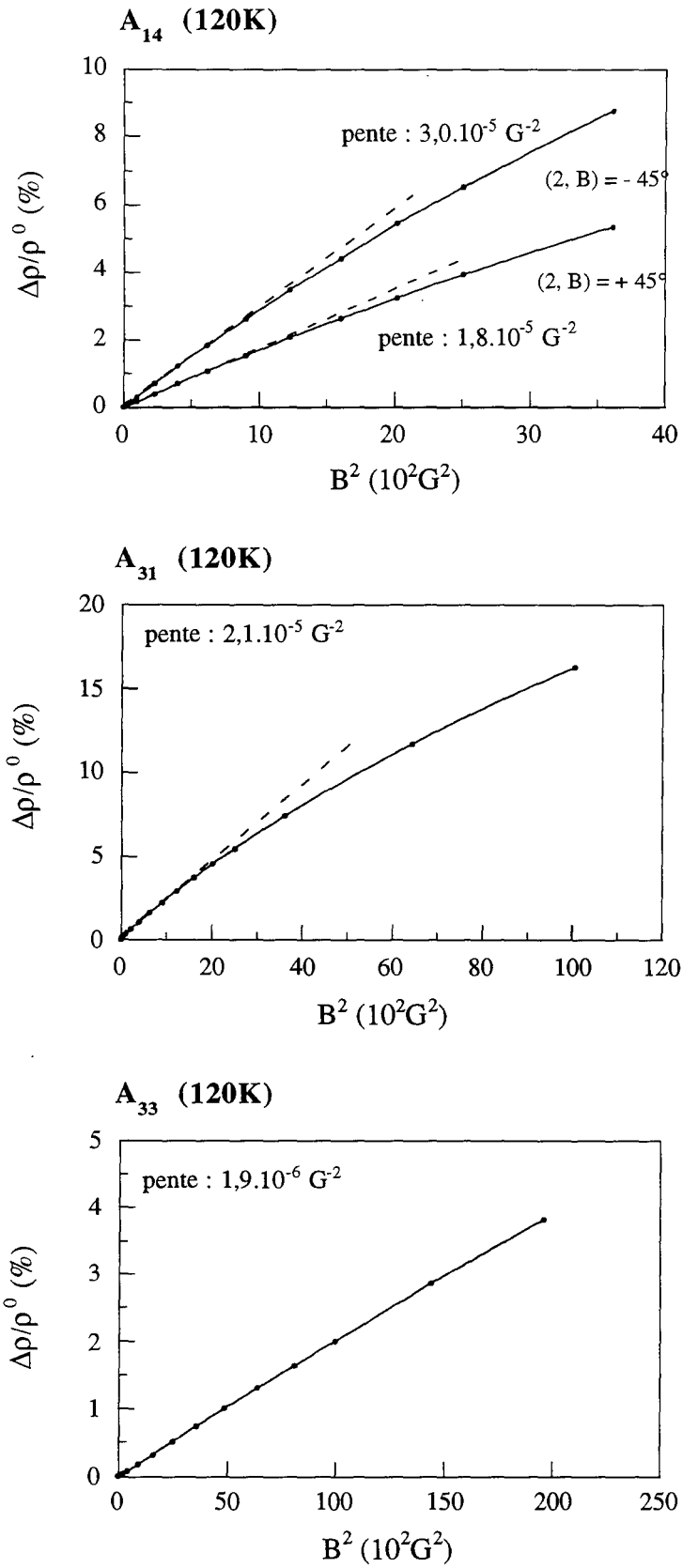


Figure A5.8 : Courbes de magnétorésistivité donnant A_{14}, A_{31} et A_{33}, à 120 K

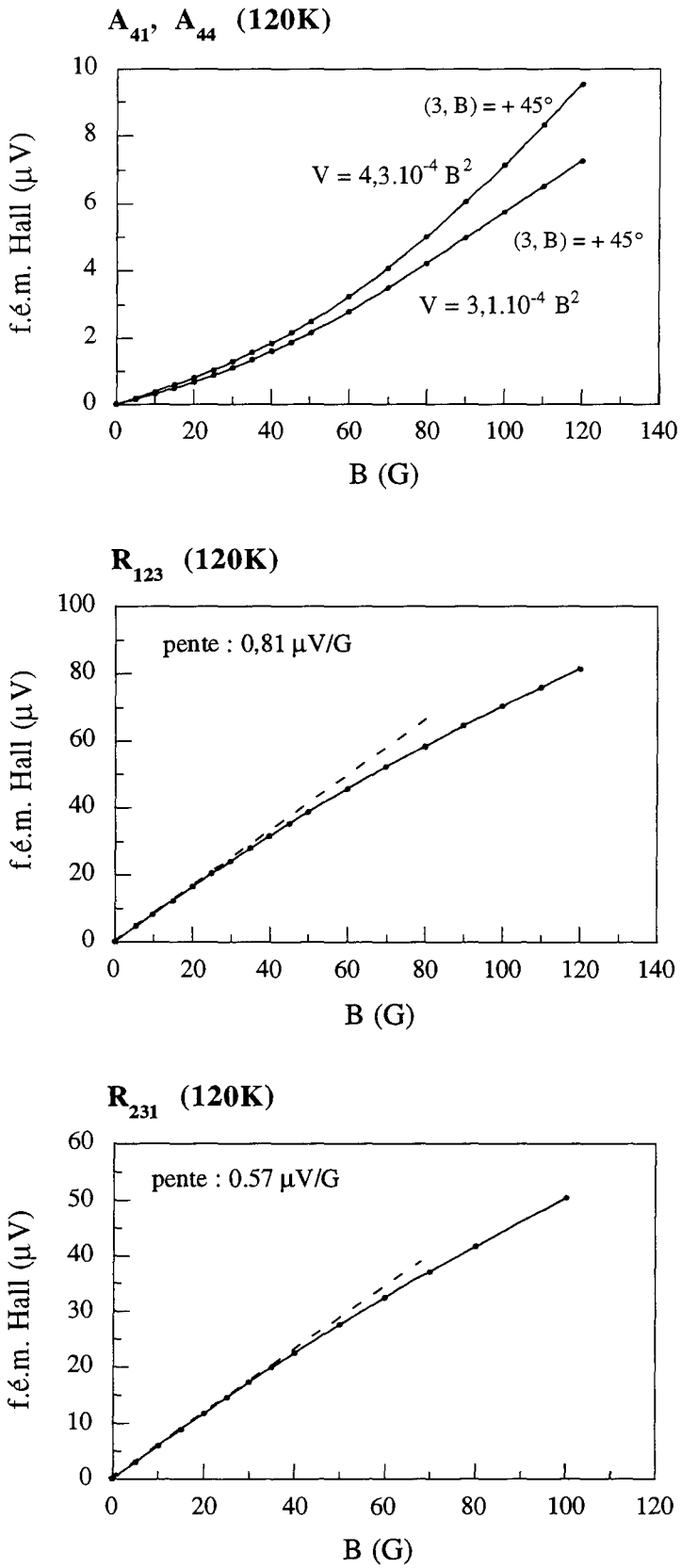


Figure A5.9 : Courbes de magnétorésistivité donnant A_{41}, A_{44}, R_{123} et R_{231} à 120 K

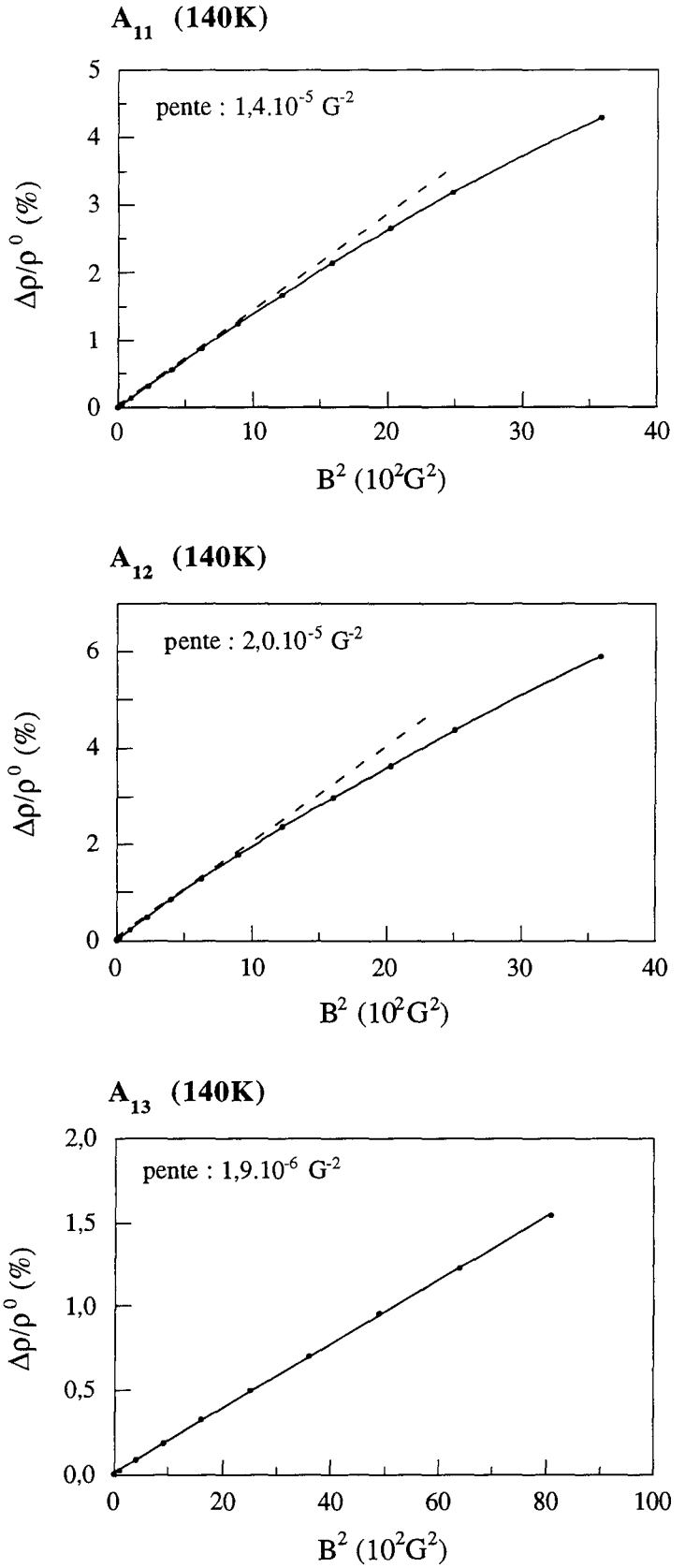


Figure A5.10 : Courbes de magnétorésistivité donnant A_{11}, A_{12} et A_{13}, à 140 K

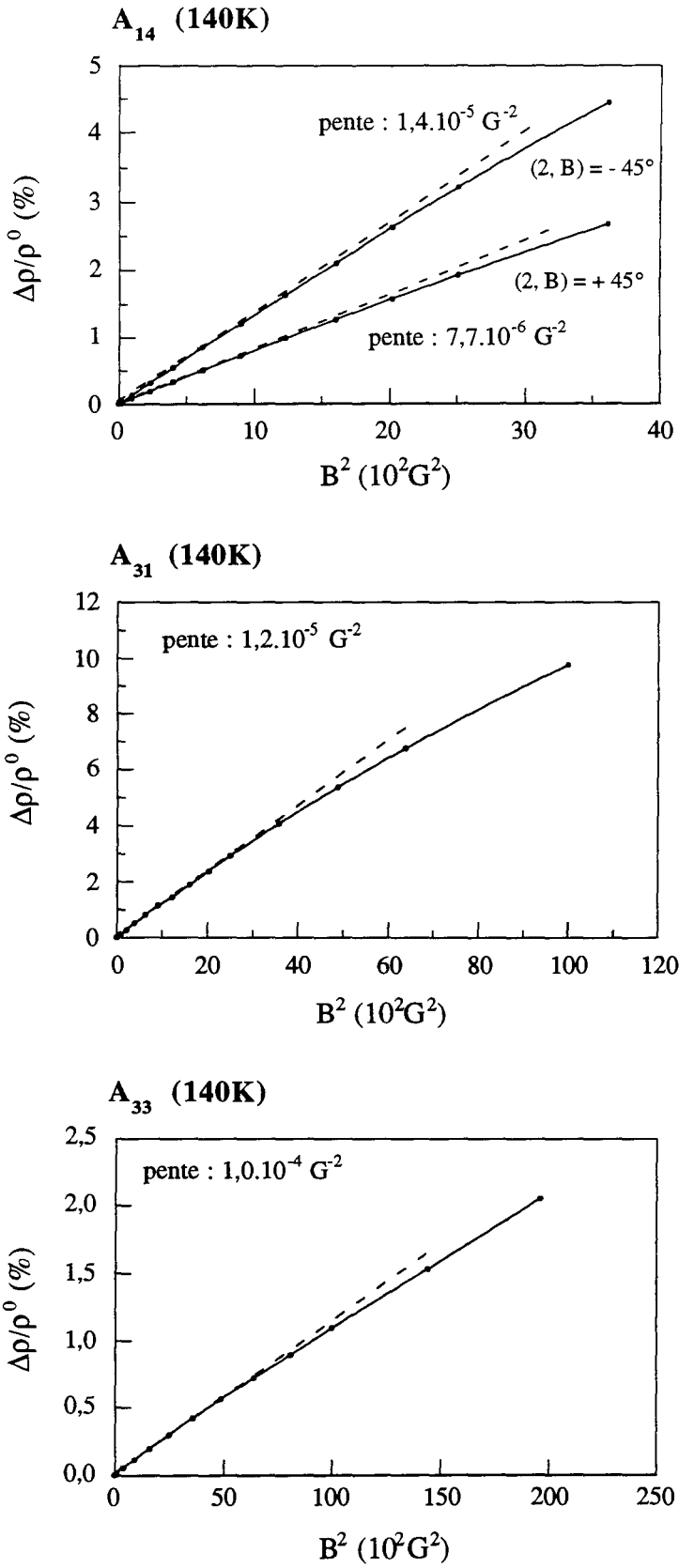


Figure A5.11 : Courbes de magnétorésistivité donnant A_{14}, A_{31} et A_{33}, à 140 K

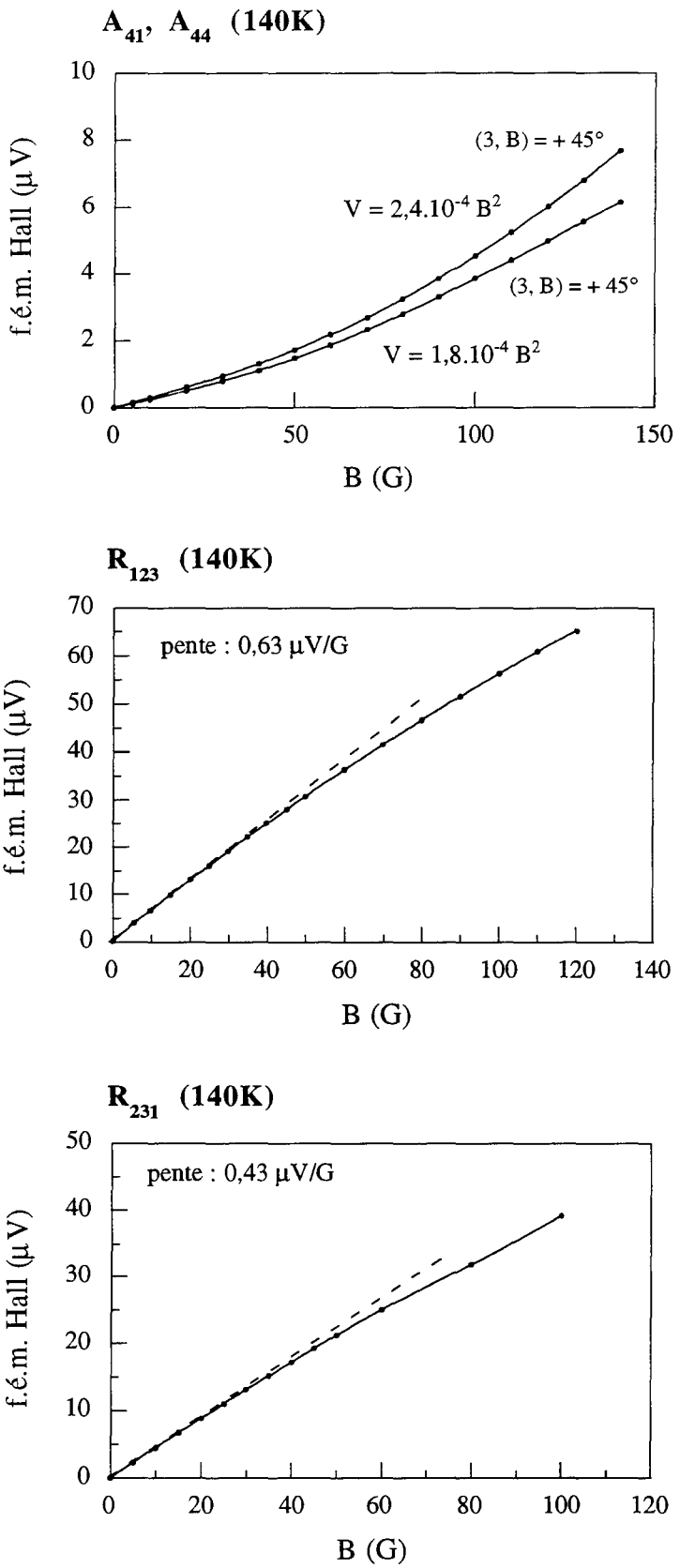


Figure A5.12 : Courbes de magnétorésistivité donnant A_{41}, A_{44}, R_{123} et R_{231} à 140 K

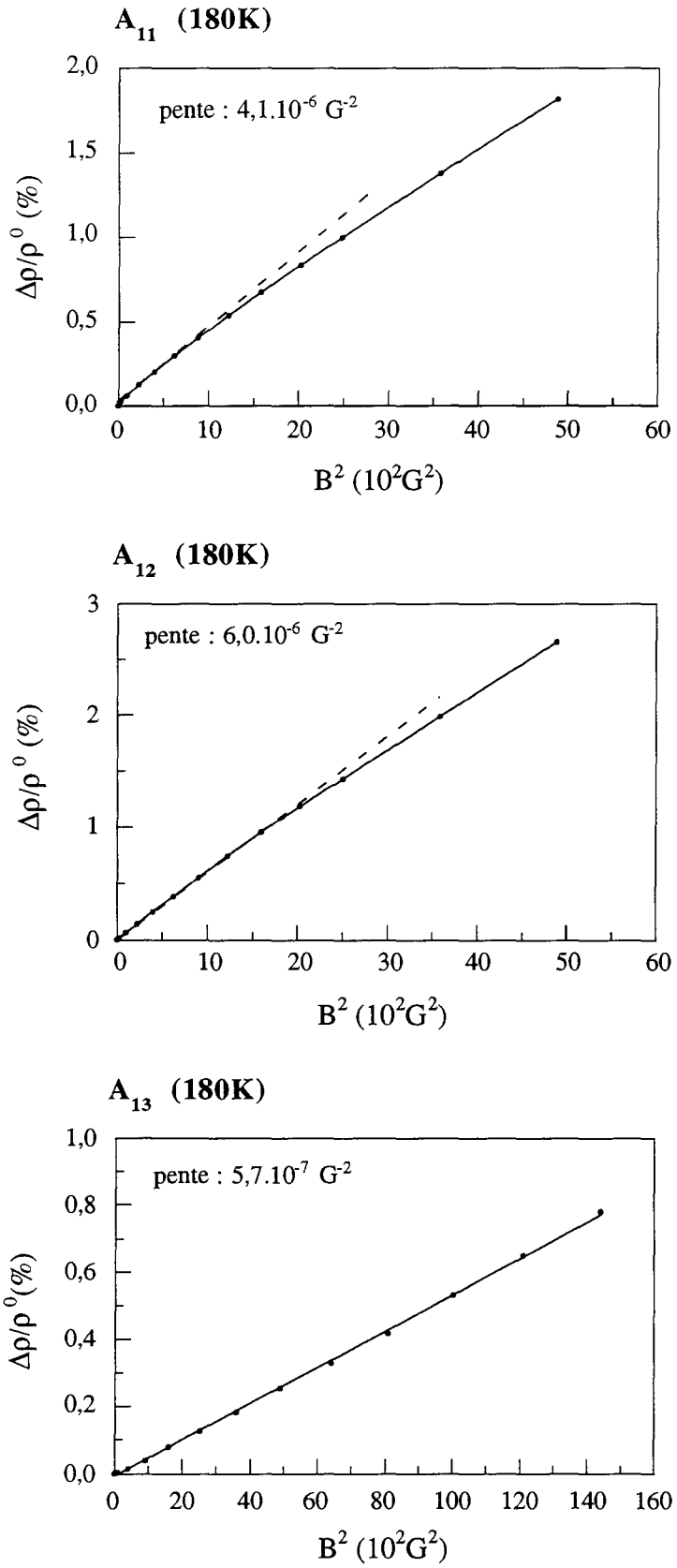


Figure A5.13 : Courbes de magnétorésistivité donnant A_{11}, A_{12} et A_{13}, à 180 K

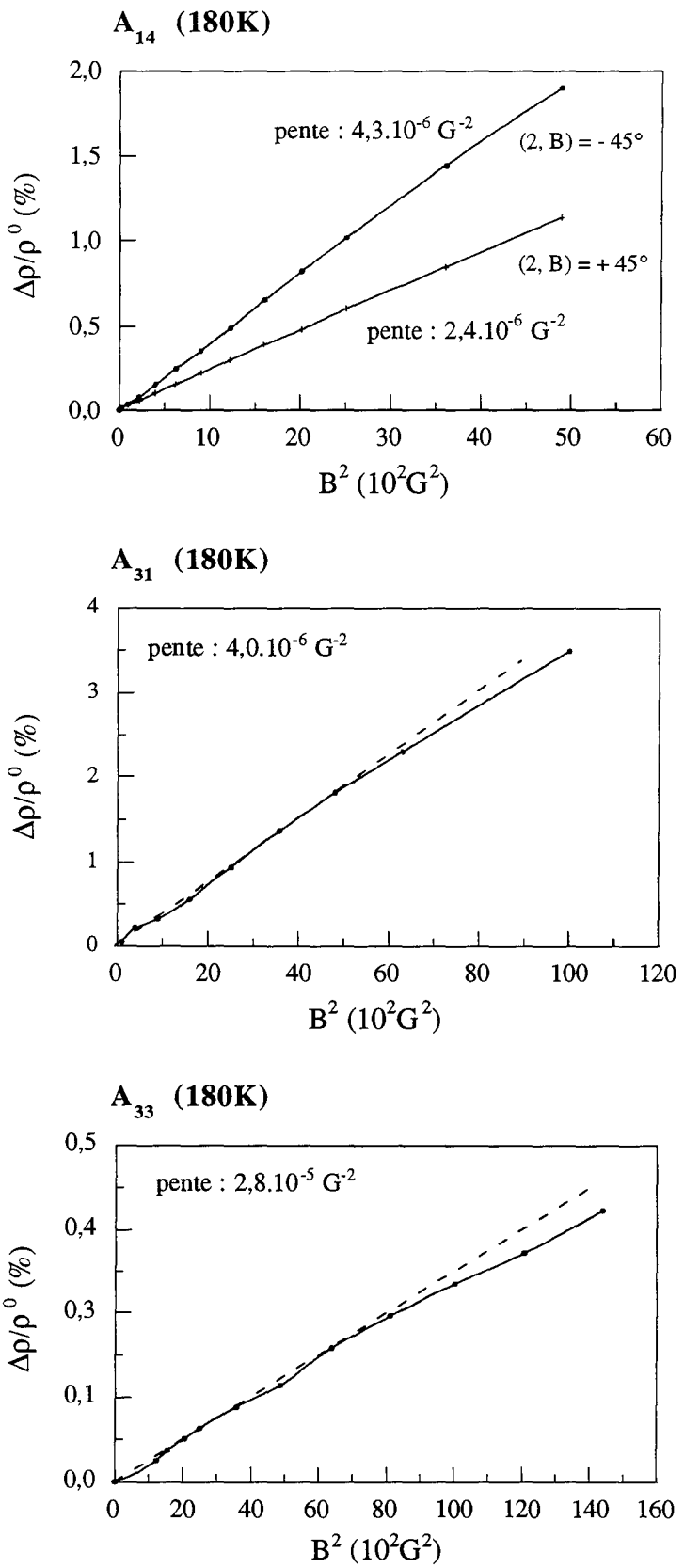


Figure A5.14 : Courbes de magnétorésistivité donnant A_{14}, A_{31} et A_{33}, à 180 K

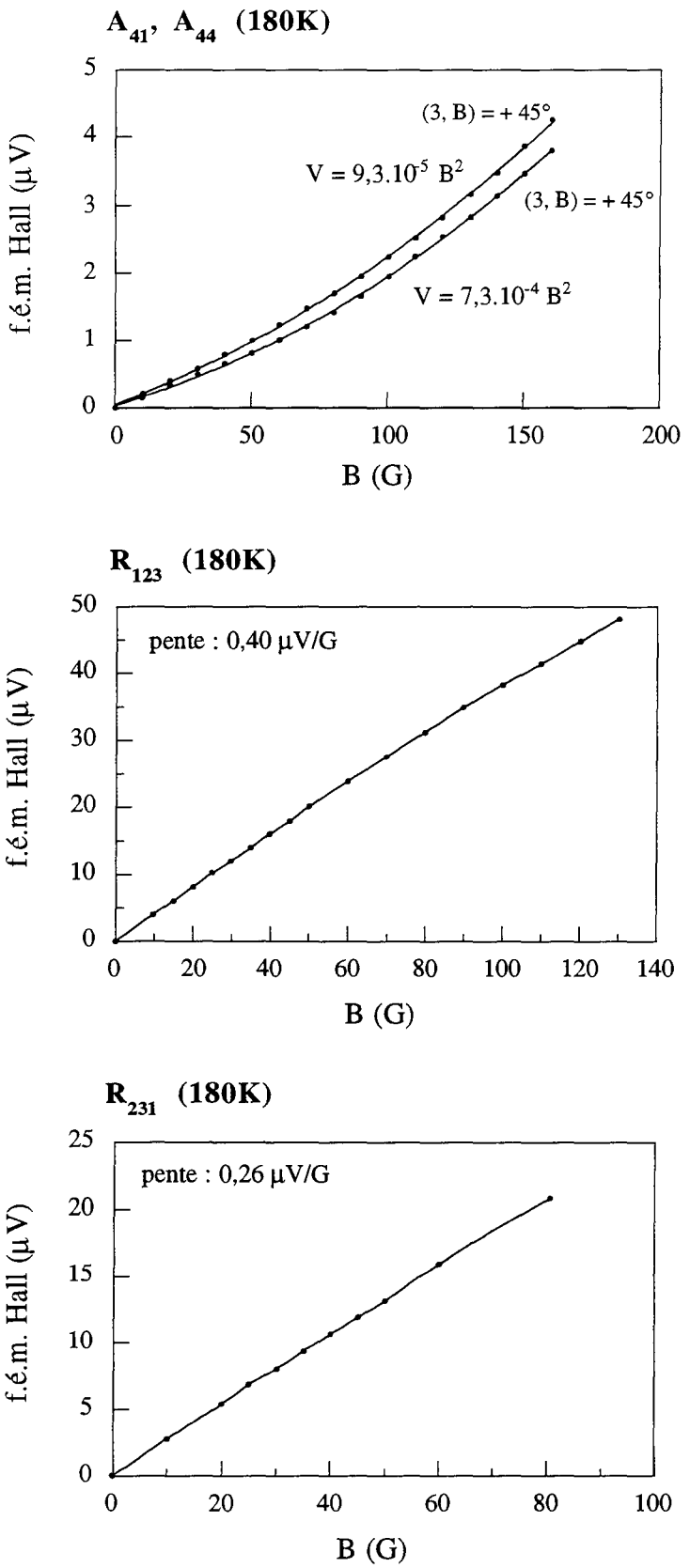


Figure A5.15 : Courbes de magnétorésistivité donnant A_{41}, A_{44}, R_{123} et R_{231} à 180 K

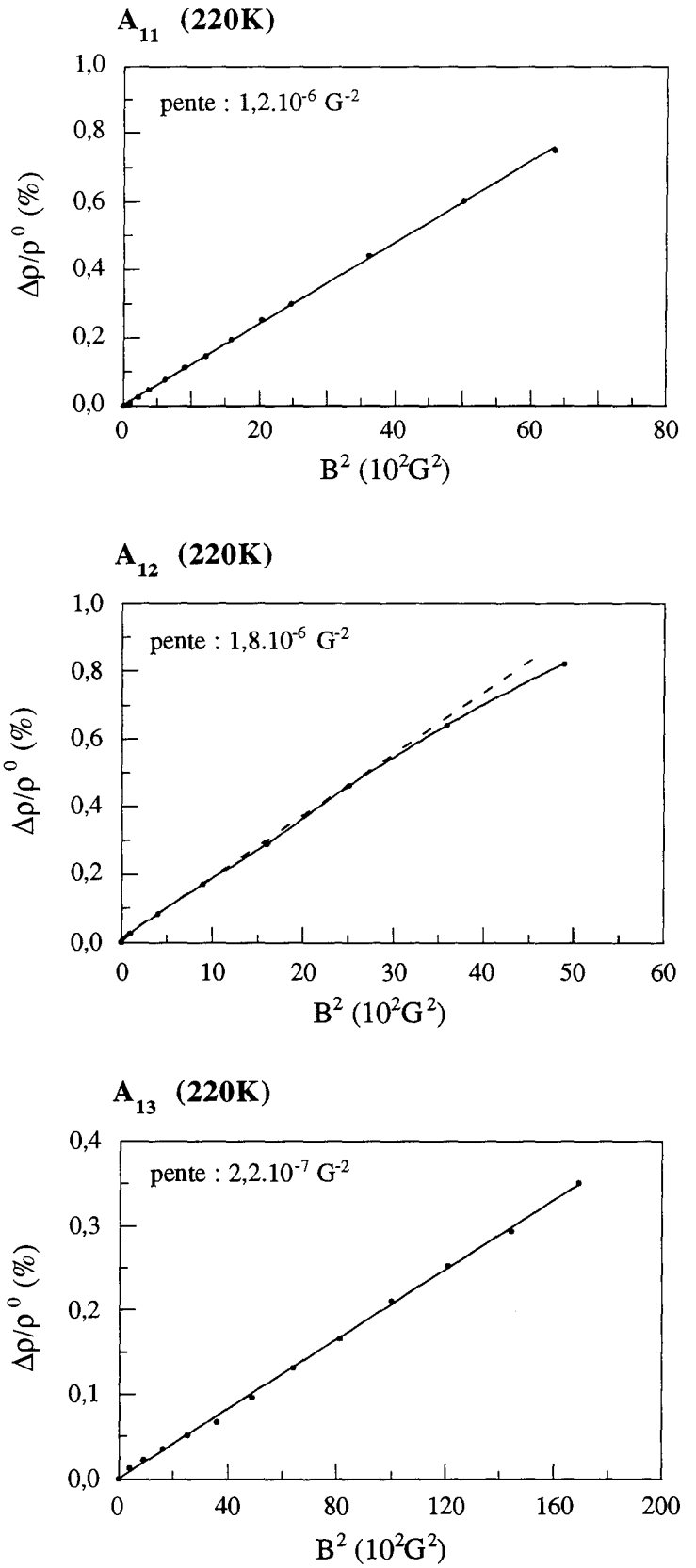


Figure A5.16 : Courbes de magnétorésistivité donnant A_{11}, A_{12} et A_{13}, à 220 K

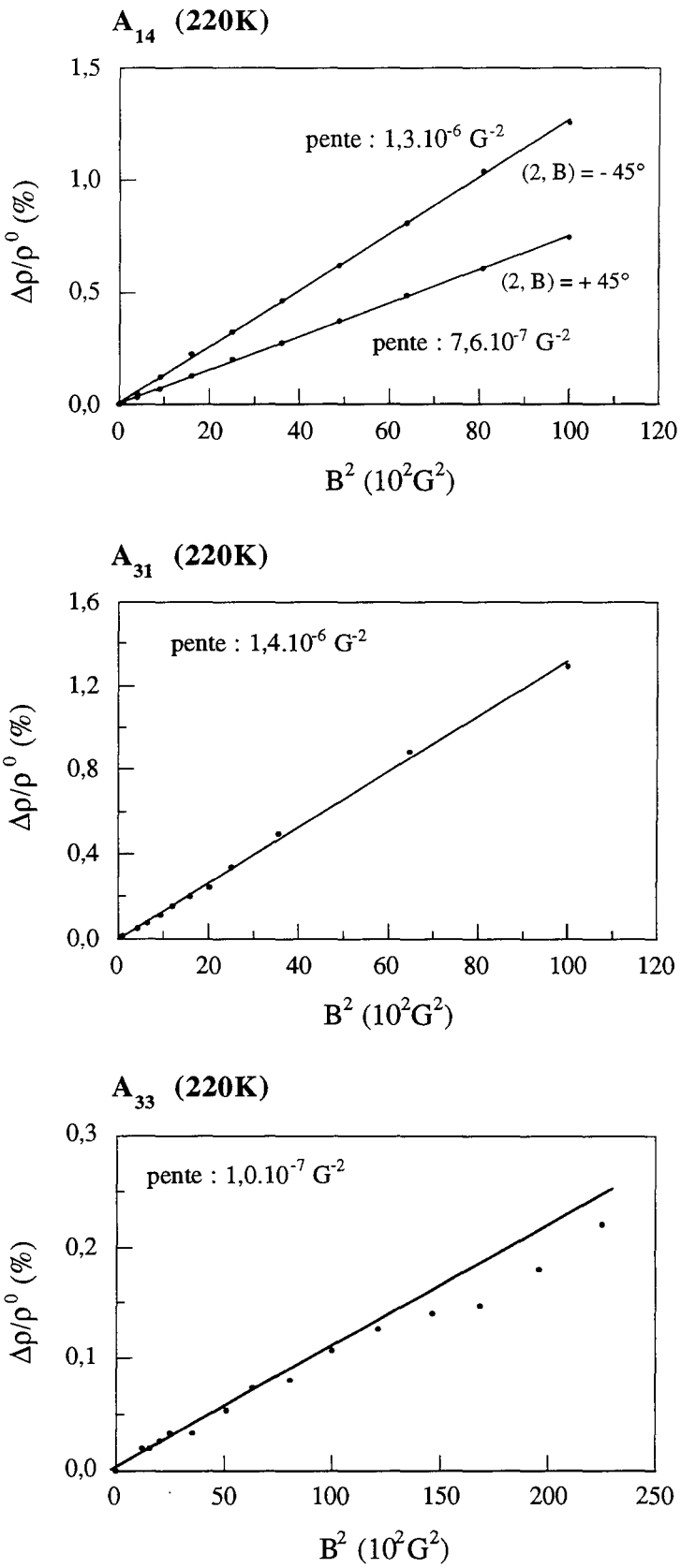


Figure A5.17 : Courbes de magnétorésistivité donnant A_{14}, A_{31} et A_{33}, à 220 K

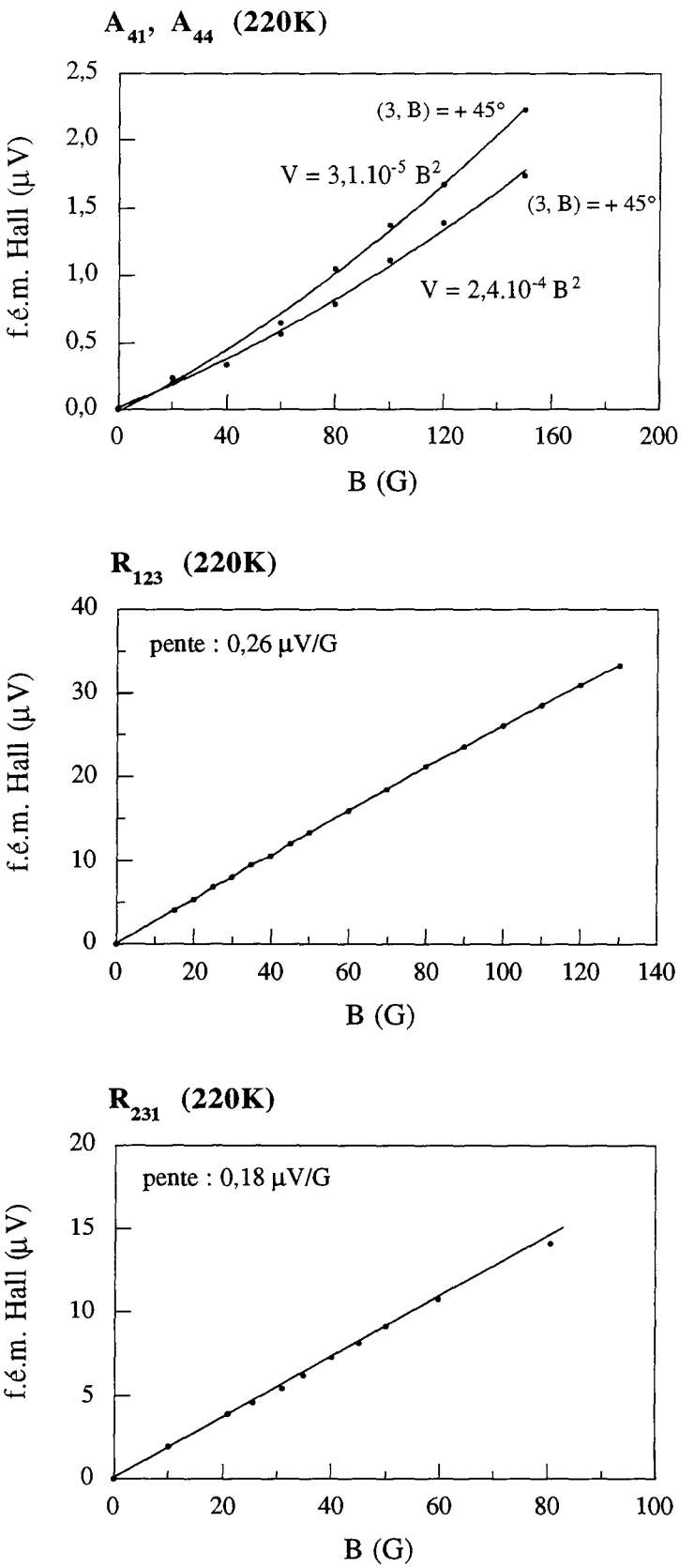


Figure A5.18 : Courbes de magnétorésistivité donnant A_{41}, A_{44}, R_{123} et R_{231} à 220 K

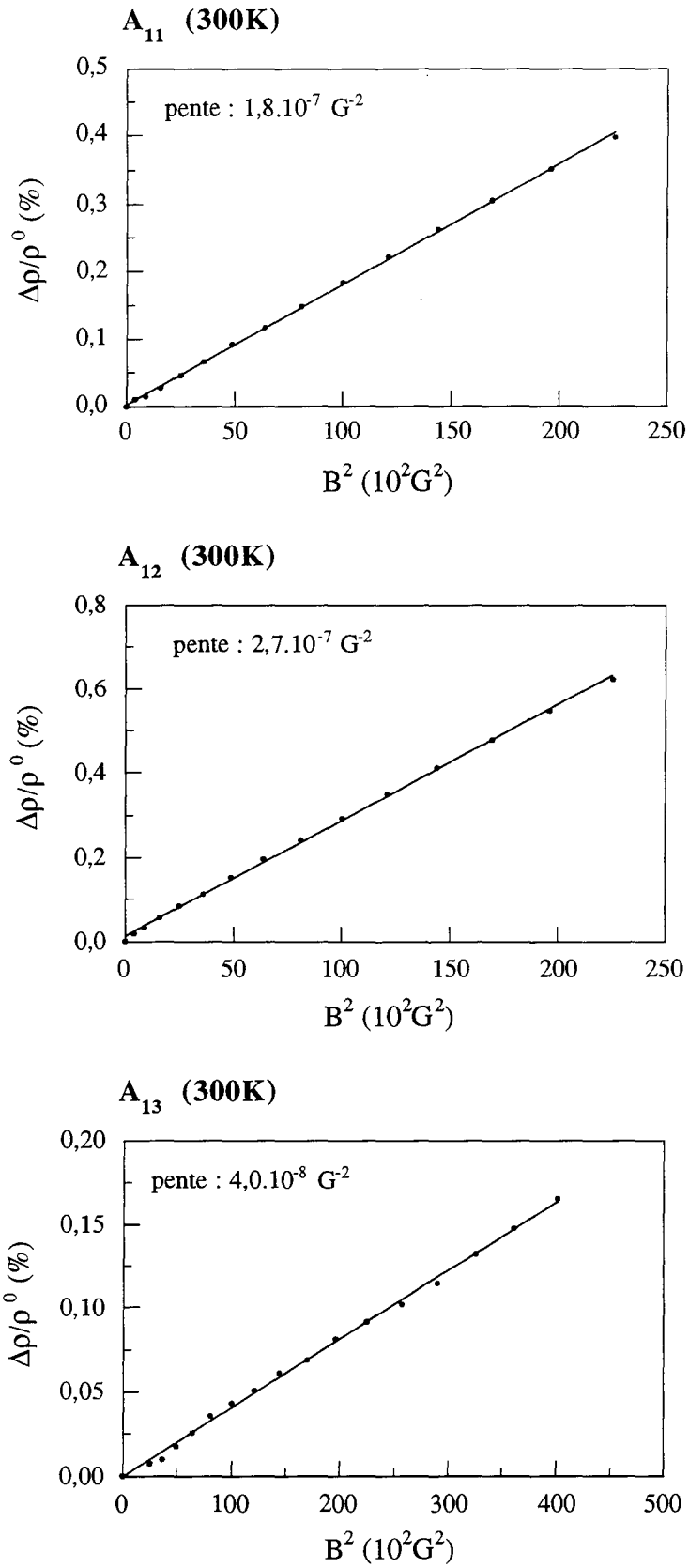


Figure A5.19 : Courbes de magnétorésistivité donnant A_{11}, A_{12} et A_{13}, à 300 K

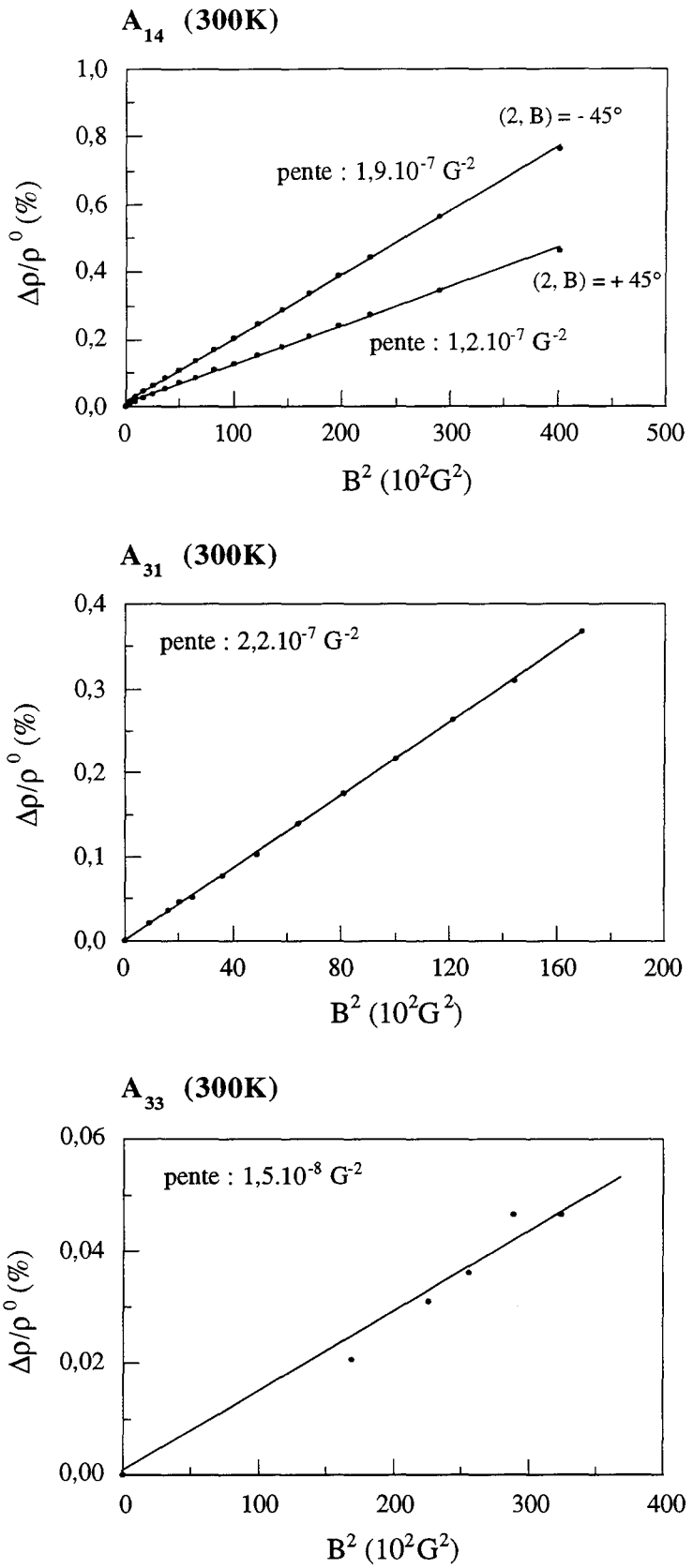


Figure A5.20 : Courbes de magnétorésistivité donnant A_{14}, A_{31} et A_{33}, à 300 K

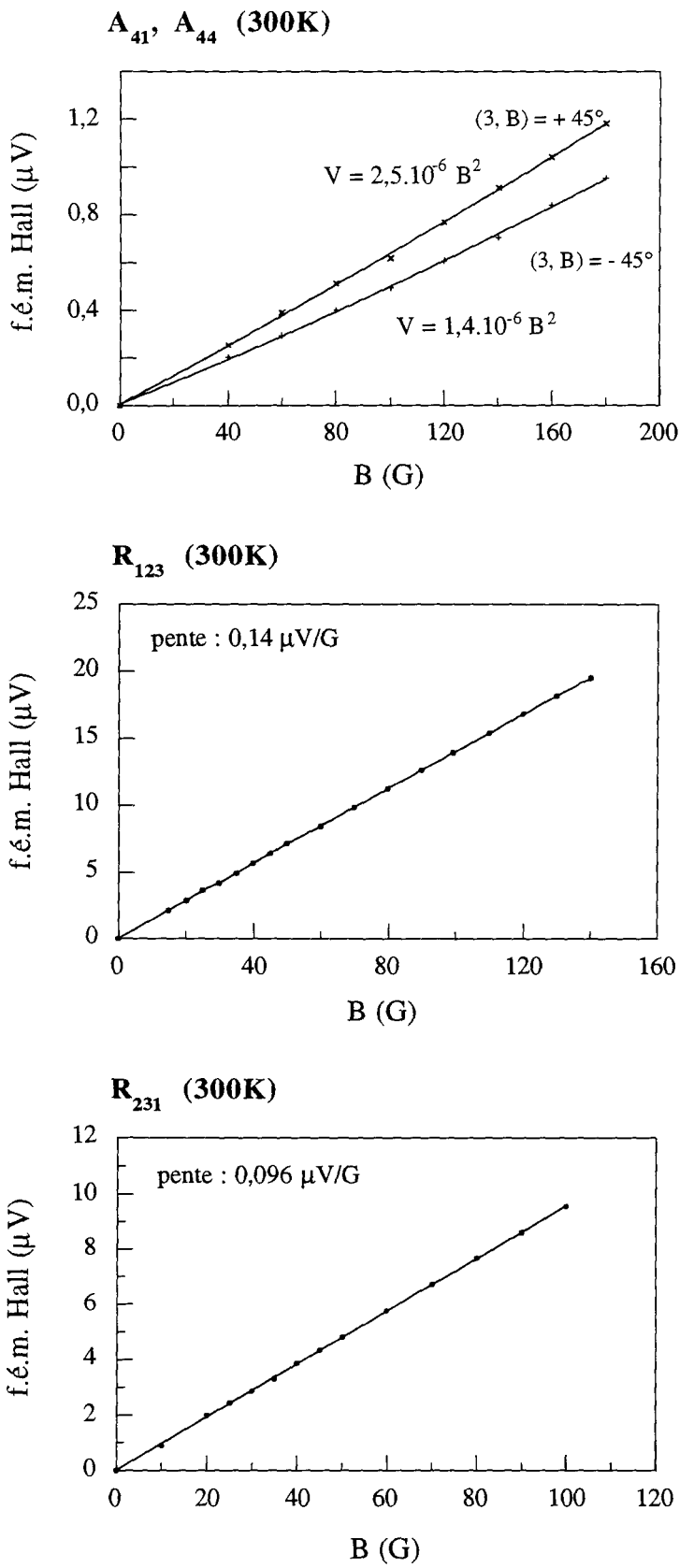


Figure A5.21 : Courbes de magnétorésistivité donnant A_{41}, A_{44}, R_{123} et R_{231} à 300 K

ANNEXE 6

Expression des coefficients du tenseur de magnétoconductivité en fonction des coefficients du tenseur de magnétorésistivité

Les coefficients du tenseur de magnétoconductivité se déduisent des coefficients du tenseur de magnétorésistivité en résolvant l'équation :

$$\bar{\bar{\rho}} \bullet \bar{\bar{\sigma}} = \bar{\bar{I}}$$

soit

$$\begin{bmatrix} \rho_{11} & \rho_{12} & \rho_{13} \\ \rho_{21} & \rho_{22} & \rho_{23} \\ \rho_{31} & \rho_{32} & \rho_{33} \end{bmatrix} \bullet \begin{bmatrix} \sigma_{11} & \sigma_{12} & \sigma_{13} \\ \sigma_{21} & \sigma_{22} & \sigma_{23} \\ \sigma_{31} & \sigma_{32} & \sigma_{33} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \qquad \text{(A6.1)}$$

* L'équation $\rho_{11}\,\sigma_{11} + \rho_{12}\,\sigma_{21} + \rho_{13}\,\sigma_{31} = 1$ s'écrit :

$$\begin{aligned} &\left(\rho_{11}^0 + A_{11}B_1^2 + A_{12}B_2^2 + A_{13}B_3^2 + 2A_{14}B_2B_3\right)\left(\sigma_{11}^0 - S_{11}B_1^2 - S_{12}B_2^2 - S_{13}B_3^2 - 2S_{14}B_2B_3\right) \\ &+\left(R_{123}B_3 + 2A_{14}B_1B_3 + (A_{11} - A_{12})B_1B_2\right)\left(P_{123}B_3 - 2S_{14}B_1B_3 - (S_{11} - S_{12})B_1B_2\right) \\ &+\left(-R_{231}B_2 + 2A_{44}B_1B_3 + 2A_{41}B_1B_2\right)\left(-P_{231}B_2 - 2S_{44}B_1B_3 - 2S_{41}B_1B_2\right) = 1 \qquad \text{(A6.2)} \end{aligned}$$

En considérant successivement les coefficients des diverses puissances de B, on obtient les relations suivantes :

terme constant : $\rho_{11}^0\,\sigma_{11}^0 = 1$ soit $\boxed{\sigma_{11}^0 = \dfrac{1}{\rho_{11}^0}}$

terme en B_1^2 : $A_{11}\,\sigma_{11}^0 - \rho_{11}^0\,S_{11} = 0$ soit $\boxed{S_{11} = \dfrac{A_{11}}{\rho_{11}^{0\,2}}}$

terme en B_2B_3 : $2\,A_{14}\,\sigma_{11}^0 - \rho_{11}^0\,2\,S_{14} = 0$ soit $\boxed{S_{14} = \dfrac{A_{14}}{\rho_{11}^{0\,2}}}$

* L'équation $\rho_{31}\,\sigma_{13} + \rho_{32}\,\sigma_{23} + \rho_{33}\,\sigma_{33} = 1$ s'écrit :

$$\begin{aligned}
&\left(R_{231}B_2 + 2A_{44}B_1B_3 + 2A_{41}B_1B_2\right)\left(P_{231}B_2 - 2S_{44}B_1B_3 - 2S_{41}B_1B_2\right)\\
&+\left(-R_{231}B_1 + A_{41}B_1^2 - A_{41}B_2^2 + 2A_{44}B_2B_3\right)\left(-P_{231}B_1 - S_{41}B_1^2 + S_{41}B_2^2 - 2S_{44}B_2B_3\right)\\
&+\left(\rho_{33}^0 + A_{31}B_1^2 + A_{31}B_2^2 + A_{33}B_3^2\right)\left(\sigma_{33}^0 - S_{31}B_1^2 - S_{31}B_2^2 - S_{33}B_3^2\right) = 1 \qquad \text{(A6.3)}
\end{aligned}$$

terme constant : $\boxed{\sigma_{33}^0 = \dfrac{1}{\rho_{33}^0}}$

terme en B_3^2 : $A_{33}\,\sigma_{33}^0 - \rho_{33}^0\,S_{33} = 0$ soit $\boxed{S_{33} = \dfrac{A_{33}}{\rho_{33}^0}}$

* L'équation $\rho_{11}\,\sigma_{12} + \rho_{12}\,\sigma_{22} + \rho_{13}\,\sigma_{32} = 0$ s'écrit :

$$\begin{aligned}
&\left(\rho_{11}^0 + A_{11}B_1^2 + A_{12}B_2^2 + A_{13}B_3^2 + 2A_{14}B_2B_3\right)\left(-P_{123}B_3 - 2S_{14}B_1B_3 - (S_{11} - S_{12})B_1B_2\right)\\
&+\left(R_{123}B_3 + 2A_{14}B_1B_3 + (A_{11} - A_{12})B_1B_2\right)\left(\sigma_{11}^0 - S_{12}B_1^2 - S_{11}B_2^2 - S_{13}B_3^2 + 2S_{14}B_2B_3\right)\\
&+\left(-R_{231}B_2 + 2A_{44}B_1B_3 + 2A_{41}B_1B_2\right)\left(P_{231}B_1 - S_{41}B_1^2 + S_{41}B_2^2 - 2S_{44}B_2B_3\right) = 0 \qquad \text{(A6.4)}
\end{aligned}$$

Le terme en B_3 donne l'expression de P_{123} : $\boxed{P_{123} = \dfrac{R_{123}}{\rho_{11}^{0\,2}}}$

* L'équation $\rho_{11}\,\sigma_{13} + \rho_{12}\,\sigma_{23} + \rho_{13}\,\sigma_{33} = 0$ s'écrit :

$$\begin{aligned}
&\left(\rho_{11}^0 + A_{11}B_1^2 + A_{12}B_2^2 + A_{13}B_3^2 + 2A_{14}B_2B_3\right)\left(P_{231}B_2 - 2S_{44}B_1B_3 - 2S_{41}B_1B_2\right)\\
&+\left(R_{123}B_3 + 2A_{14}B_1B_3 + (A_{11} - A_{12})B_1B_2\right)\left(-P_{231}B_1 - S_{41}B_1^2 + S_{41}B_2^2 - 2S_{44}B_2B_3\right)\\
&+\left(-R_{231}B_2 + 2A_{44}B_1B_3 + 2A_{41}B_1B_2\right)\left(\sigma_{33}^0 - S_{31}B_1^2 - S_{31}B_2^2 - S_{33}B_3^2\right) = 0 \qquad \text{(A6.5)}
\end{aligned}$$

Le terme en B_2 donne l'expression de P_{231} : $\boxed{P_{231} = \dfrac{R_{231}}{\rho_{11}^0\,\rho_{33}^0}}$

* Reprenons l'équation (A6.2).

terme en B_2^2 : $A_{12}\,\sigma_{11}^0 - \rho_{11}^0\,S_{12} + R_{231}\,P_{231} = 0$ soit $\boxed{S_{12} = \dfrac{A_{12} + R_{231}^2/\rho_{33}^0}{\rho_{11}^{0\,2}}}$

terme en B_3^2 : $A_{13}\,\sigma_{11}^0 - \rho_{11}^0\,S_{13} + R_{123}\,P_{123} = 0$ soit $\boxed{S_{13} = \dfrac{A_{13} + R_{123}^2/\rho_{11}^0}{\rho_{11}^{0\,2}}}$

terme en $B_1B_2B_3$: $(A_{11} - A_{12})\,P_{123} - R_{123}(S_{11} - S_{12}) + R_{231}\,2\,S_{44} - 2\,A_{44}\,P_{231} = 0$

soit $\boxed{S_{44} = \dfrac{A_{44} - R_{123}\,R_{231}/2\,\rho_{11}^0}{\rho_{11}^0\rho_{33}^0}}$

* Reprenons l'équation (A6.3).

terme en B_2^2 : $R_{231}\,P_{231} + A_{31}\,\sigma_{33}^0 - \rho_{33}^0\,S_{31} = 0$ soit $\boxed{S_{31} = \dfrac{A_{31} + R_{231}^2/\rho_{11}^0}{\rho_{33}^{0\,2}}}$

terme en $B_1B_2^2$: $3\,A_{41}\,P_{231} - 3\,R_{231}\,S_{41} = 0$ soit $\boxed{S_{41} = \dfrac{A_{41}}{\rho_{11}^0\,\rho_{33}^0}}$

ANNEXE 7

Programme de calcul des paramètres de transport

1. Coefficients de pondération

Le tableau A7.1 donne les coefficients de pondération utilisés dans la fonction :

$$f = \sum_{i=1}^{12} \left(\frac{s^{calc}(i) - s^{exp}(i)}{s^{exp}(i)} w(i) \right)^2$$

T(K)	77	100	120	140	180	220	300
w(1)	0,96	0,96	0,96	0,96	0,96	0,96	0,96
w(2)	0,96	0,96	0,96	0,96	0,96	0,96	0,96
w(3)	0,86	0,86	0,86	0,86	0,90	0,90	0,90
w(4)	0,87	0,87	0,87	0,87	0,90	0,90	0,90
w(5)	0,81	0,78	0,81	0,81	0,81	0,87	0,87
w(6)	0,78	0,78	0,78	0,78	0,83	0,83	0,83
w(7)	0,76	0,76	0,76	0,76	0,83	0,83	0,83
w(8)	0,78	0,78	0,78	0,78	0,86	0,86	0,86
w(9)	0,78	0,78	0,78	0,78	0,78	0,84	0,84
w(10)	0,87	0,87	0,87	0,81	0,81	0,86	0,86
w(11)	0,73	0,73	0,73	0,73	0,73	0,73	0,73
w(12)	0,73	0,73	0,73	0,73	0,73	0,73	0,73

Tableau A7.1 : coefficients de pondération

2. Programme de calcul

```
Program TRANSPORT;
{$N+}
uses crt,printer;
CONST
    np = 9;
    mp = 10;
    nf = 12;
    e = 1.6e4;
    prec = 1e-2;
TYPE
    exp = array [1..nf] of extended;
    matmpnp = ARRAY [1..mp,1..np] of extended;
    matmp = ARRAY [1..mp] of extended;
    matnp = ARRAY [1..np] of extended;
    bobo = array[1..mp] of boolean;
VAR
    g,w : exp;
    p : matmpnp;
    x,xl : matnp;
    y,yi : matmp; i,j,nfunc,temp,nit,l :integer; boo :
        boolean;

 {-------------------------------------------------------------}

             { Calcul de la fonction à minimiser }


FUNCTION func(pr : matnp):extended;

var     i : integer;
        ss : extended;
        h : exp;

Begin
ss:=0;
```

```
h[1]:=(pr[7]*e/2*(pr[1]+(1-sqr(pr[4]))*pr[2]+sqr(pr[4])*pr[3]
        +2*pr[5])-g[1])/g[1];
h[2]:=(pr[7]*e*(sqr(pr[4])*pr[2]+(1-sqr(pr[4]))*pr[3]+pr[6])
        -g[2])/g[2];
h[3]:=(pr[7]*e*(pr[8]*pr[1]*((1-sqr(pr[4]))*pr[2]+sqr(pr[4])
        *pr[3])-sqr(pr[5]))-g[3])/g[3];
h[4]:=(pr[7]*e/2*(pr[8]*(pr[2]*pr[3]+pr[1]*(sqr(pr[4])*pr[2]
        +(1-sqr(pr[4]))*pr[3]))-2*pr[5]*pr[6])-g[4])/g[4];
h[5]:=(pr[7]*e/8*pr[9]*(sqr(pr[4])*pr[2]*sqr(pr[1]-pr[3])
        +(1-sqr(pr[4]))*pr[3]*sqr(pr[1]-pr[2])+3
        *(1-sqr(pr[4]))*sqr(pr[4])*pr[1]*sqr(pr[2]-pr[3]))
        -g[5])/g[5];
h[6]:=(pr[7]*e/8*(pr[9]*(3*sqr(pr[4])*pr[2]*(sqr(pr[1])
        +sqr(pr[3]))+3*(1-sqr(pr[4]))*pr[3]*(sqr(pr[1])
        +sqr(pr[2]))+(1-sqr(pr[4]))*sqr(pr[4])*pr[1]
        *sqr(pr[2]-pr[3])+2*pr[1]*pr[2]*pr[3])+8*sqr(pr[5])
        *pr[6])-g[6])/g[6];
h[7]:=(pr[7]*e/2*(pr[9]*pr[1]*(pr[1]+(1-sqr(pr[4]))*pr[2]
        +sqr(pr[4])*pr[3])*((1-sqr(pr[4]))*pr[2]+sqr(pr[4])
        *pr[3])+2*pr[5]*sqr(pr[5]))-g[7])/g[7];
h[8]:=(pr[7]*e/4*pr[9]*sqrt(1-sqr(pr[4]))*pr[4]*pr[1]*(pr[2]-
        pr[3])*(-pr[1]+(1-sqr(pr[4]))*pr[2]+sqr(pr[4])*pr[3])
        -g[8])/g[8];
h[9]:=(pr[7]*e/2*(pr[9]*((sqr(pr[4])*pr[2]+(1-sqr(pr[4]))
        *pr[3])*(pr[2]*pr[3]+pr[1]*(sqr(pr[4])*pr[2]+(1-
        sqr(pr[4]))*pr[3])))+2*pr[5]*sqr(pr[6]))-g[9])/g[9];
h[10]:=(pr[7]*e*pr[9]*(1-sqr(pr[4]))*sqr(pr[4])*pr[1]
        *sqr(pr[2]-pr[3])-g[10])/g[10];
h[11]:=(pr[7]*e/4*pr[9]*sqrt(1-sqr(pr[4]))*pr[4]*(pr[2]-pr[3])
        *(pr[2]*pr[3]-pr[1]*(sqr(pr[4])*pr[2]+(1-sqr(pr[4]))
        *pr[3]))-g[11])/g[11];
h[12]:=(-pr[7]*e/2*(pr[9]*pr[1]*(sqr(pr[4])*pr[2]
        +(1-sqr(pr[4]))*pr[3])*(sqr(pr[4])*pr[3]
        +(1-sqr(pr[4]))*pr[2])+sqr(pr[5])*pr[6])-
        g[12])/g[12];

for i:=1 to 12 do ss:=ss+sqr(h[i]*w[i]);
func:=ss;
```

```
End;

{-------------------------------------------------------}

              { Saisie des valeurs expérimentales
                   et calcul des coefficients
              du tenseur de magnétoconductivité }

PROCEDURE saisie (var g,w : exp;
                       temp : integer);
var ro : exp;

Begin

{77K}
if temp=77 then
begin
ro[1]:=6.18e-7;ro[2]:=5.68e-7;ro[3]:=-14.6e-6;ro[4]:=53.1e-6;
ro[5]:=9270e-6;ro[6]:=9890e-6;ro[7]:=1170e-6;ro[8]:=1540e-6;
ro[9]:=4430e-6;ro[10]:=568e-6;ro[11]:=2320e-6;ro[12]:=-124e-6;
w[1]:=0.96;w[2]:=0.96;w[3]:=0.86;w[4]:=0.87;
w[5]:=0.81;w[6]:=0.78;w[7]:=0.76;w[8]:=0.78;
w[9]:=0.78;w[10]:=0.87;w[11]:=0.73;w[12]:=0.73;
end;

{100K}
if temp=100 then
begin
ro[1]:=6.79e-7;ro[2]:=6.5e-7;ro[3]:=-10.9e-6;ro[4]:=36.0e-6;
ro[5]:=4210e-6;ro[6]:=5230e-6;ro[7]:=523e-6;ro[8]:=815e-6;
ro[9]:=2750e-6;ro[10]:=253e-6;ro[11]:=1080e-6;ro[12]:=-60.6e-6;
w[1]:=0.96;w[2]:=0.96;w[3]:=0.86;w[4]:=0.87;
w[5]:=0.78;w[6]:=0.78;w[7]:=0.76;w[8]:=0.78;
w[9]:=0.78;w[10]:=0.87;w[11]:=0.73;w[12]:=0.73;
end;

{120K}
if temp=120 then
```

```
begin
ro[1]:=7.28e-7;ro[2]:=7.2e-7;ro[3]:=-8.44e-6;ro[4]:=27.5e-6;
ro[5]:=2180e-6;ro[6]:=3000e-6;ro[7]:=269e-6;ro[8]:=437e-6;
ro[9]:=1600e-6;ro[10]:=137e-6;ro[11]:=528e-6;ro[12]:=-30.3e-6;
w[1]:=0.96;w[2]:=0.96;w[3]:=0.86;w[4]:=0.87;
w[5]:=0.81;w[6]:=0.78;w[7]:=0.76;w[8]:=0.78;
w[9]:=0.78;w[10]:=0.87;w[11]:=0.73;w[12]:=0.73;
end;

{140K}
if temp=140 then
begin
ro[1]:=7.84e-7;ro[2]:=8.0e-7;ro[3]:=-6.58e-6;ro[4]:=20.9e-6;
ro[5]:=1100e-6;ro[6]:=1570e-6;ro[7]:=149e-6;ro[8]:=247e-6;
ro[9]:=960e-6;ro[10]:=80e-6;ro[11]:=296e-6;ro[12]:=-15e-6;
w[1]:=0.96;w[2]:=0.96;w[3]:=0.86;w[4]:=0.87;
w[5]:=0.81;w[6]:=0.78;w[7]:=0.76;w[8]:=0.78;
w[9]:=0.78;w[10]:=0.81;w[11]:=0.73;w[12]:=0.73;
end;

{180K}
if temp=180 then
begin
ro[1]:=8.97e-7;ro[2]:=9.58e-7;ro[3]:=-4.15e-6;ro[4]:=12.6e-6;
ro[5]:=368e-6;ro[6]:=538e-6;ro[7]:=51.1e-6;ro[8]:=85.2e-6;
ro[9]:=383e-6;ro[10]:=26.8e-6;ro[11]:=113e-6;ro[12]:=-5.02e-6;
w[1]:=0.96;w[2]:=0.96;w[3]:=0.90;w[4]:=0.90;
w[5]:=0.81;w[6]:=0.83;w[7]:=0.83;w[8]:=0.86;
w[9]:=0.78;w[10]:=0.81;w[11]:=0.73;w[12]:=0.73;
end;

{220K}
if temp=220 then
begin
ro[1]:=10.2e-7;ro[2]:=11.3e-7;ro[3]:=-2.70e-6;ro[4]:=8.71e-6;
ro[5]:=122e-6;ro[6]:=183e-6;ro[7]:=22.4e-6;ro[8]:=27.4e-6;
ro[9]:=158e-6;ro[10]:=11.3e-6;ro[11]:=39.2e-6;ro[12]:=-1.76e-6;
w[1]:=0.96;w[2]:=0.96;w[3]:=0.90;w[4]:=0.90;
```

```
w[5]:=0.87;w[6]:=0.83;w[7]:=0.83;w[8]:=0.86;
w[9]:=0.84;w[10]:=0.86;w[11]:=0.73;w[12]:=0.73;
end;

{300K}
if temp=300 then
begin
ro[1]:=12.72e-7;ro[2]:=14.45e-7;ro[3]:=-1.46e-6;ro[4]:=4.66e-6;
ro[5]:=22.9e-6;ro[6]:=34.3e-6;ro[7]:=5.09e-6;ro[8]:=4.45e-6;
ro[9]:=31.8e-6;ro[10]:=2.17e-6;ro[11]:=2.76e-6;ro[12]:=-0.275e-6;
w[1]:=0.96;w[2]:=0.96;w[3]:=0.90;w[4]:=0.90;
w[5]:=0.87;w[6]:=0.83;w[7]:=0.83;w[8]:=0.86;
w[9]:=0.84;w[10]:=0.86;w[11]:=0.73;w[12]:=0.73;
end;

g[1]:=1/ro[1];
g[2]:=1/ro[2];
g[3]:=ro[3]/sqr(ro[1]);
g[4]:=ro[4]/(ro[1]*ro[2]);
g[5]:=ro[5]/sqr(ro[1]);
g[6]:=(ro[6]+sqr(ro[4])/ro[2])/sqr(ro[1]);
g[7]:=(ro[7]+sqr(ro[3])/ro[1])/sqr(ro[1]);
g[8]:=ro[8]/sqr(ro[1]);
g[9]:=(ro[9]+sqr(ro[4])/ro[1])/sqr(ro[2]);
g[10]:=ro[10]/sqr(ro[2]);
g[11]:=ro[11]/(ro[1]*ro[2]);
g[12]:=(ro[12]-ro[3]*ro[4]/(2*ro[1]))/(ro[1]*ro[2]);
End;


{-------------------------------------------------------------}


                { Minimisation de la fonction }

PROCEDURE minim(VAR p : matmpnp;
                VAR y : matmp;
                VAR xl : matnp;
                VAR nfunc,l,nit : integer;
```

```
                VAR boo : boolean;
                ftol : real);
LABEL 99;
CONST
        nfuncmax = 5000;
        alpha = 1.0;
        beta = 0.5;
        gamma = 2.0;

VAR
        j,inmax,imin,imax,i : integer;
        ytry,ysave,sum,rtol,yy : extended;
        psum : ^matnp;
        bo : bobo;

                    {------------------}


FUNCTION nouveau (VAR p : matmpnp;
                VAR y : matmp; VAR sum : matnp;
                VAR nfunc : integer;
                np,imax : integer;
                fac : extended) : extended;
VAR
    j : integer;
    fac1,fac2,ytry : extended;
    ptry : ^matnp;

BEGIN
new(ptry);
fac1 := (1.0-fac)/np;
fac2 := fac1-fac;
for j := 1 to np do
ptry^[j] := sum[j]*fac1-p[imax,j]*fac2;
ytry := func(ptry^);
nfunc := nfunc+1;
IF ytry < y[imax] then
```

```
begin
    y[imax] := ytry; for j := 1 to np do
    begin
        sum[j] := sum[j]+ptry^[j]-p[imax,j];
        p[imax,j] := ptry^[j]
        end
    end;
    nouveau := ytry; dispose(ptry)
END;

                    {-----------------}

BEGIN
    new(psum);
    nfunc := 0;
    for j := 1 to np do
    begin
        sum := 0.0;
        for i := 1 to mp do sum := sum+p[i,j];
        psum^[j] := sum
    end;
    WHILE true do
    begin
        imin := 1;
        if y[1] > y[2] then
        begin
            imax := 1;
            inmax := 2
        end
        else
        begin
            imax := 2;
            inmax := 1
        end;
        for i := 1 to mp do
        begin
            if y[i] < y[imin] then imin := i;
            if y[i] > y[imax] then
```

```
    begin
        inmax := imax;
        imax := i
    end
    else if y[i] > y[inmax] then
    if i <> imax then inmax := i
end;
rtol:=2.0*abs(y[imax]-
y[imin])/(abs(y[imax])+abs(y[imin]));
if rtol < ftol then GOTO 99;
if nfunc >= nfuncmax then
begin
    writeln('pause in minim - too many iterations');
    readln
end;
ytry := nouveau(p,y,psum^,nfunc,np,imax,-alpha);
if ytry <= y[imin] then
ytry := nouveau(p,y,psum^,nfunc,np,imax,gamma)
else if ytry >= y[inmax] then
begin
    ysave := y[imax];
    ytry := nouveau(p,y,psum^,nfunc,np,imax,beta);
    if ytry >= ysave then
    begin
        for i := 1 to mp do
        if i <> imin then
        begin
            for j := 1 to np do
            begin
                psum^[j] := 0.5*(p[i,j]+p[imin,j]);
                p[i,j] := psum^[j]
            end;
            y[i] := func(psum^)
        end;
        nfunc := nfunc+np;
        for j := 1 to np do
        begin
            sum := 0.0;
```

```
                    for i := 1 to mp do sum := sum+p[i,j];
                    psum^[j] := sum
                end
            end
        end;
        boo:=false;
        for i:=1 to mp do
        begin
            yi[i]:=100;
            bo[i]:=true;
            for j:=1 to np do if (p[i,j]<0) then bo[i]:=false;
            if bo[i]=true then
            begin
                boo:=true;
                for j:=1 to np do x[j]:=p[i,j];
                yi[i]:=func(x);
            end;
        end;
        yy:=yi[1];
        l:=1;
        for i:=2 to mp do
        begin
            if yi[i]<yy then
            begin
                yy:=yi[i];
                l:=i;
            end;
        end;
        if boo=true then
        begin
            nit:=nfunc;
            for j:=1 to np do xl[j]:=p[l,j];
        end;
        if boo=false then GOTO 99;
    end;
    99:
    dispose(psum)
END;
```

```
{-------------------------------------------------------}

                { Affichage des résultats }

PROCEDURE Resultats(p : matmpnp;
                    boo :boolean;
                    temp,l : integer;
                    xl : matnp);
var j : integer;
    angle,yy : extended;
    x : matnp;

Begin
clrscr;
writeln;
writeln('Temperature : ',temp,'K');
writeln;
if boo=false then writeln('nombre d"itérations : ',nit);
if boo=true then writeln('nombre d"itérations = ',nfunc);
writeln;
for j:=1 to 3 do writeln('mu',j,' =',p[l,j]:8:3);
angle:=arctan(sqrt(1/(1-sqr(p[l,4]))-1))/pi*180;
writeln ('angle =',angle:6:2);
writeln('nu1 =',p[l,5]:8:3);
writeln('nu3 =',p[l,6]:8:3);
writeln('n =',p[l,7]:10:3);
writeln('  A =',p[l,8]:8:3);
writeln('  M =',p[l,9]:8:3);
for j:=1 to np do x[j]:=p[l,j];
yy:=func(x);
writeln;
writeln(' func = ',yy:6:4);
readln;
End;
{-------------------------------------------------------}
```

```
{ PROGRAMME PRINCIPAL }

BEGIN
writeln('Température?');
readln(temp);
{writeln(lst,'   Temperature : ',temp,'K');  }
{writeln(lst); }
writeln;
saisie(g,w,temp);

p[1,1]:=7.3;  p[1,2]:=0.01;   p[1,3]:=1.6;   p[1,4]:=0.121;
p[1,5]:=6.57;  p[1,6]:=0.01;  p[1,7]:=7.35;  p[1,8]:=1.22;
p[1,9]:=7;

p[2,1]:=21.7;  p[2,2]:=0.001;  p[2,3]:=12.1;  p[2,4]:=0.122;
p[2,5]:=6.97;  p[2,6]:=0.01;  p[2,7]:=3.76;  p[2,8]:=1.0;
p[2,9]:=2.21;

p[3,1]:=140;  p[3,2]:=0.001;  p[3,3]:=80.3;  p[3,4]:=0.121;
p[3,5]:=41.6;  p[3,6]:=0.01;  p[3,7]:=0.947;  p[3,8]:=1.0;
p[3,9]:=2.01;

p[4,1]:=69.8;  p[4,2]:=0.001;  p[4,3]:=37.3;  p[4,4]:=0.121;
p[4,5]:=20.9;  p[4,6]:=0.01;  p[4,7]:=1.65;  p[4,8]:=1.0;
p[4,9]:=2.24;

p[5,1]:=224;  p[5,2]:=0.001;  p[5,3]:=133;  p[5,4]:=0.125;
p[5,5]:=64.3;  p[5,6]:=0.001;  p[5,7]:=0.656;  p[5,8]:=1.0;
p[5,9]:=1.69;

p[6,1]:=37.3;  p[6,2]:=0.001;  p[6,3]:=19.8;  p[6,4]:=0.12;
p[6,5]:=11.5;  p[6,6]:=0.01;  p[6,7]:=2.63;  p[6,8]:=1.0;
p[6,9]:=2.37;

p[7,1]:=11;  p[7,2]:=0.001;  p[7,3]:=7;  p[7,4]:=0.121;
p[7,5]:=3.12;  p[7,6]:=0.001;  p[7,7]:=7.5;  p[7,8]:=1.0;
p[7,9]:=1.83;
```

```
p[8,1]:=9.35; p[8,2]:=0.001; p[8,3]:=5.34; p[8,4]:=0.118;
p[8,5]:=3.12; p[8,6]:=0.01; p[8,7]:=6.68; p[8,8]:=1.0;
p[8,9]:=1.83;

p[9,1]:=98.; p[9,2]:=0.001; p[9,3]:=53.9; p[9,4]:=0.121;
p[9,5]:=28.9; p[9,6]:=0.01; p[9,7]:=1.28; p[9,8]:=1.0;
p[9,9]:=2.17;

p[10,1]:=80; p[10,2]:=0.001; p[10,3]:=5; p[10,4]:=0.11;
p[10,5]:=3; p[10,6]:=0.01; p[10,7]:=7.5; p[10,8]:=1.1;
p[10,9]:=4.5;

for i:=1 to mp do
begin
    for j:=1 to np do
    x[j]:=p[i,j];
    y[i]:=func(x);
    writeln(y[i]);
end;
readln;
nfunc:=0;
minim(p,y,xl,nfunc,1,nit,boo,prec);
resultats(p,boo,temp,1,xl);
END.
```

Références bibliographiques

Abeles B., Meiboom S., Phys. Rev. 101, 544 (1956)

Ancliffe G.A., Bate R.T., Phys. Rev. 160, 531 (1967)

Bhargava R.N., Phys. Rev. 156, 785-797 (1967)

Bowen E.G., Morris Jones W., Phil. Mag. 13, 1029 (1932)

Brandt N.B., Shchekochikhina V.V., Sov. Phys. JETP 14, 1008 (1962)

Brandt N.B., Ponomarev Ya.G., Sov. Phys. JETP 23, 244 (1966)

Brandt N.B., Lyubutina L.G., Kryukova N.A., Sov. Phys. JETP 26, 93-98 (1968)

Brandt N.B., Dittman H., Ponomarev Ya.G., Chudinov S.M., JETP Lett. 11, 160 (1970)

Brandt N.B., Chudinov S.M., Sov. Phys. JETP 32, 815 (1971)

Brandt N.B., Dittmann Kh., Ponomarev Ya.G., Sov. Phys. Solid State 13, 2408 (1972)

Braune W., Kuka G., Hess S., Müller H-U., Jung T., Phys. Stat. Sol. (b) 79, 501 (1977)

Braune W., Kuka G., Gollnest H.-J., Herrmann R., Phys. Stat. Sol. (b) 89, 95 (1978)

Brown R.N., Mavroides J.G., Lax B., Phys. Rev. 129, 2055 (1963)

Brown DM., Heumann F.K., J. Appl. Phys. 354, 1947 (1964)

Caillat T, Carlé M., Pierrat P., Scherrer H., Scherrer S., J. Phys. Chem. Solids 53, 1121 (1992)

Chao P.W., Chu H.T., Kao Y.H., Phys. Rev. B 9, 4030 (1974)

Chu H.T., Kao Y.H. , Phys. Rev. B 1, 2369 (1970)

Cohen M., Phys. Rev. 121, 387 (1961)

Cucka P., Barrett C.S., Acta. Cryst. 15, 865 (1962)

Dashevskii Z.M., Sidorenko N.A., Skipidarov S.Ya., Tsvetkova N.A., Mocolov A.B, 10th International Conference on Thermoelctricity, Cardiff (1991)

Dinger R.J., Lawson A.W., Phys. Rev. B 1, 2418 (1970)

Dinger R.J., Lawson A.W., Phys. Rev. B 3, 253 (1971)

Dinger R.J., Lawson A.W., Phys. Rev. B 7, 5215 (1973)

Dresselhaus M.S., J. Phys. Chem. Sol. 32 Suppl. 1, 3 (1971)

Dugué M., Phys. Stat. Sol. 11, 149 (1965)

Edel'man V.S., Khaikin M.S., Sov. Phys. JETP 22, 77 (1966)

Ehret W.F., Abramson M.B., J. Amer. Chem. Soc. 56, 385 (1934)

Ellet M.R., Horst R.B., Williams L.R., Cuff K.F., J. Phys. Soc. Japan 21, 666 (1966)

Engeler W.E., Phys. Rev. 129, 1509 (1963)

Esaki L., Stiles P.J., Phys. Rev. Letters 16, 574 (1966)

Fee M.G., Appl. Phys. Letters 62, 1171 (1993)

Fleurial J.-P., Gaillard L., Triboulet R., Scherrer H., Scherrer S., J. Phys. Chem. Solids 49, 1237 (1988)

Gaillard L., thèse, Institut National Polytechnique de Lorraine (1989)

Gallo C.F., Chandrasekhar B.S., Sutter P.H., J. Appl. Phys. 34, 144 (1963)

Golin S., Phys. Rev. 166, 643 (1968)

Golin S., Phys. Rev. 176, 830 (1968)

Gopinathan K.K., Goldsmid H.J., Matthews D.N., Taylor K.N.R., 7th International Conference on Thermoelectric Energy Conversion, Arlington (1988)

Hartman R., Phys. Rev. 181, 1070 (1969)

Heikes R.R., Ure R.W., Thermoelectricity : science and engineering, Interscience publishers, New-York - London (1961)

Heremans J., Mémoire, Université Catholique de Louvain-la-Neuve (1975)

Heremans J., Hansen O.P., J. Phys. C : Solid State Phys. 12, 3483 (1979)

Herrmann R., Braune W., Kuka G., Phys. Stat. Sol. (b) 68, 233 (1975)

Hiruma K., Kido G., Miura N., Solid State Comm. 38, 859 (1981)

Issi J.P., Michenaud J.P., Moureau A., Coopmans P., J. Phys. E: Scientific Instruments 4, 512 (1971)

Ioffe A.F., Semiconductor thermoelements and thermoelectric cooling, Infosearch, London (1957)

Jain A.L., Phys. Rev. 114, 1518 (1959)

Jain A.L., Koenig S.H., Phys. Rev. 127, 442 (1962)

Kane E.O., J. Phys. Chem. Solids 1, 249 (1957)

Kao Y.H., Phys. Rev. 126, 1122 (1963)

Kao Y.H., Brown R.D., Hartman R.L., Phys. Rev.136, A858 (1964)

Kireev P., La physique des semi-conducteurs, Editions Mir, Moscou (1975)

Kraak W., Oelgart G., Schneider G., Herrmann R., Phys. Stat. Sol. (b) 88, 105 (1978)

Kuhl R., Kraak W., Haefner H., Herrmann R., Phys. Stat. Sol. (b) 77, K109 (1976)

Lax B., Revs. Modern Phys. 30, 122 (1958)

Lax B., Bull. Am. Phys. Soc. 5, 167 (1960)

Lax B., Mavroides J.G., Zeiger H.J., Keyes R.J., Phys. Rev. Letters 5, 241 (1960)

Lerner L.S., Phys. Rev. 127, 1480 (1962)

Lerner L.S., Cuff K.F., Williams L.R., Rev. Mod. Phys. 40, 770 (1968)

Lenoir B., thèse, Institut National Polytechnique de Lorraine (1994)

Lenoir B., Demouge A., Perrin D., Scherrer H., Scherrer S., Cassart M., Michenaud J.-P., J. Phys. Chem. Solids 56, 99 (1995)

Lovett D.R., Semimetals and nerrow-bandgap semiconductors, Pion Limited, London (1977)

Maltz M., Dresselhaus M.S., Phys. Rev. B 2, 2877 (1970)

Mase S., J. Phys. Soc. Japan 13, 434 (1958)

Mase S., J. Phys. Soc. Japan 14, 584 (1959)

McClure J.W., J. Low Temp. Phys. 25, 527 (1976)

McGarrigle R.D., Proc. 3rd IECEC, Colorado, 615 (1968)

Mendez E., PHD, Massachusetts Institute of Technology (1979)

Michenaud J.-P., thèse, Université Catholique de Louvain-la-Neuve (1970)

Michenaud J.-P., Issi J.-P., J. Phys. C : Solid State Phys. 5, 3061 (1972)

Mironova G.A., Sudakova M.V., Ponomarev Ya. G., Sov. Phys. Solid State 22, 2124 (1980)

Nemchinskii V.A., Ravich Yu.I., Sov. Phys. Solid State 33, 1165 (1991)

Oelgart G., Herrmann R, Krüger H., Stegmann R., Phys. Stat. Sol. (b) 73, 615 (1976)

Oelgart G., Herrmann R., Phys. Stat. Sol. (b) 75, 189 (1976)

Onsager L., Phys. Rev. 37, 407 (1931)

Onsager L., Phys. Rev. 38, 2265 (1931)

Ravich Yu.I., Rapoport A.V., Sov. Phys. Solid State 34, 960 (1992)

Rodionov N.A., Ivanov G.A., Ivanov K.G., Red'ko N.A., Sov. Phys. Solid State 23, 1987 (1981)

Rönnlund B., Ericsson L., Beckman O., Arkiv för Fysik 29, 237 (1965)

Rowe D.M., 8th International Conference on Thermoelectric Energy Conversion, Nancy, (1989)

Schiferl D., Barrett C.S., J. Appl. Cryst. 2, 30 (1969)

Shoenberg D., Proc. Roy. Soc. A170, London, 341 (1939)

Shoenberg D., Progress in Low-Temperature Physics, Interscience Publishers, New York (1957)

Smith G.E., Hebel L.C., Buchsbaum S.J., Phys. Rev. 129, 154 (1963)

Sidorenko N.A., Mosolov A.B., 11th International Conference on Thermoelectrics, Arlington (1992)

Smith G.E., Baraff G.A., Rowell J.M., Phys. Rev. 135, A1118 (1964)

Tichovolsky E.J., Mavroides J.G., Solid State Comm. 7, 927 (1969)

Tiller W.A., Jackson K.A., Rutter J.W., Chalmers B., Acta. Met. 1, 428 (1953)

Vecchi M.P., Dresselhaus M.S., Phys. Rev. B 9, 3257 (1974)

Vedernikov M.V., Kuznetsov V.L., Ditman A.V., Melekh B.T., Burkov A.T., 10th International Conference on Thermoelectrics, Cardiff (1991)

Weiner D., Phys. Rev. 125, 1226 (1962)

Wolff G.A., Mlavski A.I., Travelling Solvent Techniques in Crystal Growth, Plenum Press, London (1972)

Yazaki T, Abe Y., J. Phys. Soc. Japan 24, 290 (1968)

Ziman J.M., Electrons and phonons, Oxford University Press, London (1962)

INSTITUT NATIONAL
POLYTECHNIQUE
DE LORRAINE

AUTORISATION DE SOUTENANCE DE THESE DU DOCTORAT DE L'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE

o0o

VU LES RAPPORTS ETABLIS PAR :
Monsieur ROWE D.Mike, Professeur, University of Wales Cardiff (Grande Bretagne),
Monsieur MICHENAUD Jean-Pierre, Professeur, Université de Louvain-la-Neuve (Belgique)

Le Président de l'Institut National Polytechnique de Lorraine, autorise :

NANCY BRABOIS
2, AVENUE DE LA
FORET-DE-HAYE
BOITE POSTALE 3
F - 5 4 5 0 1
VANDŒUVRE CEDEX

Mademoiselle DEMOUGE Annabelle

à soutenir devant l'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE, une thèse intitulée :
"Etude galvanomagnétique de l'alliage semi-métallique BiSb (4 at.%Sb) entre 77 K et 300 K".

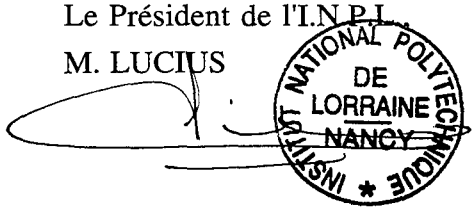
en vue de l'obtention du titre de :

DOCTEUR DE L'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE

Spécialité : **"SCIENCES & GENIE DES MATERIAUX"**

Service Commun de la Documentation
INPL
Nancy-Brabois

Fait à Vandoeuvre le, **17 Avril 1996**
Le Président de l'I.N.P.L.
M. LUCIUS



TEL. 33/83.59.59.59
FAX. 33/83.59.59.55

«...un moine Allemand...qui cherchait la Pierre Philosophale, ayant jeté aux pourceaux de l'antimoine dont il se servait...reconnut que les pourceaux qui en avaient mangé, après avoir été purgés très violemment, en étaient devenus bien plus gros, ce qui lui fit penser qu'en purgeant de la même sorte ses confrères, ils s'en porteraient beaucoup mieux. Mais cet essai lui réussit si mal, qu'ils en moururent tous. Cela fut cause qu'on appelle ce minéral ANTIMOINE, comme qui dirait, contraire aux Moines.»

Dictionnaire universel FRANCOIS ET LATIN - 1704 (1ère édition).