



Tenseur de mobilité et magnétothermoélectricité anisotrope de bismuth

Aurelie Collaudin

► **To cite this version:**

Aurelie Collaudin. Tenseur de mobilité et magnétothermoélectricité anisotrope de bismuth. Physique [physics]. Université Pierre et Marie Curie - Paris VI, 2014. Français. <NNT : 2014PA066630>. <tel-01149105>

HAL Id: tel-01149105

<https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-01149105>

Submitted on 6 May 2015

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.



**THÈSE DE DOCTORAT
DE L'UNIVERSITÉ PIERRE ET MARIE CURIE**

Spécialité : Physique

École doctorale : « Physique en Île de France »

réalisée

au Laboratoire de Physique et d'Étude des Matériaux

présentée par

Aurélie COLLAUDIN

pour obtenir le grade de :

DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ PIERRE ET MARIE CURIE

Sujet de la thèse :

**Tenseur de mobilité et magnétothermoélectricité anisotrope de
bismuth**

soutenue le 27 octobre 2014

devant le jury composé de :

M.	GIAMARCHI Thierry	Rapporteur
M.	MAUDE Duncan	Rapporteur
M^{me}	BOUCHIAT Hélène	Examineur
M.	ISSI Jean-Paul	Examineur
M.	SHUKLA Abhay	Examineur
M.	BEHNIA Kamran	Directeur de thèse
M.	FAUQUE Benoît	Invité



**THÈSE DE DOCTORAT
DE L'UNIVERSITÉ PIERRE ET MARIE CURIE**

Spécialité : Physique

École doctorale : « Physique en Île de France »

réalisée

au Laboratoire de Physique et d'Étude des Matériaux

présentée par

Aurélie COLLAUDIN

pour obtenir le grade de :

DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ PIERRE ET MARIE CURIE

Sujet de la thèse :

**Tenseur de mobilité et magnétothermoélectricité anisotrope de
bismuth**

soutenue le 27 octobre 2014

devant le jury composé de :

M.	GIAMARCHI Thierry	Rapporteur
M.	MAUDE Duncan	Rapporteur
M^{me}	BOUCHIAT Hélène	Examineur
M.	ISSI Jean-Paul	Examineur
M.	SHUKLA Abhay	Examineur
M.	BEHNIA Kamran	Directeur de thèse
M.	FAUQUE Benoît	Invité

Table des matières

Résumé - Abstract	v
1 Introduction aux propriétés électroniques de bismuth.	1
1.1 Le bismuth : un matériau historique aux propriétés électroniques exceptionnelles	1
1.1.1 Un bref historique	1
1.1.2 Aux origines des propriétés remarquables de bismuth	3
1.1.3 Surface de Fermi	5
1.2 Le transport électrique du bismuth : quelques généralités.	14
1.2.1 Résistivité à champ nul	14
1.2.2 Une grande magnétorésistance transverse	14
1.2.3 Une dépendance angulaire de la magnétorésistance complexe .	17
1.3 Le transport thermoélectrique dans bismuth : quelques généralités. . .	19
1.3.1 Effet Seebeck	19
1.3.2 Efficacité thermoélectrique	19
1.3.3 Effet magnéto-Seebeck et effet Umkehr	21
1.3.4 Optimisation de l'efficacité thermoélectrique du bismuth . . .	22
2 Méthodes expérimentales	27
2.1 Les échantillons	27
2.2 Bobines et cryostats	28
2.2.1 Bobines, cryostat, canne	28
2.2.2 Porte-échantillon pour mesure de dépendance angulaire de l'effet magnéto-Seebeck	29
2.2.3 Thermométrie	29
2.3 PPMS	30

3	Magnétorésistance de bismuth	33
3.1	Présentation des résultats expérimentaux de dépendance angulaire de la magnétorésistance	33
3.1.1	Configuration expérimentale	33
3.1.2	Echantillons	34
3.1.3	Dépendance en température et en champ magnétique	35
3.1.4	Température ambiante	43
3.2	Détails sur la théorie semi-classique pour le transport électrique des semi-métaux utilisée	44
3.2.1	Théorie semi-classique dans la limite de faible champ magnétique ($\mu B \ll 1$)	44
3.2.2	Théorie semi-classique pour un champ magnétique d'amplitude arbitraire (méthode de Aubrey pour les semi-métaux)	46
3.2.3	Conclusion sur le tenseur de mobilité de bismuth	51
3.3	Extraction du tenseur de mobilité de bismuth et limites de la théorie semi-classique	53
3.3.1	Application de la méthode développée par Aubrey	53
3.3.2	Tenseur de résistivité	54
3.3.3	Mésalignement	59
3.3.4	Mobilité	60
3.3.5	Temps de diffusion	63
3.3.6	Dépendance en champ magnétique	66
3.3.7	Limites de la théorie semi-classique.	67
3.4	Perte spontanée de la symétrie du réseau cristallin sous champ magnétique	71
3.4.1	Présentation des résultats	71
3.4.2	Une transition de phase	73
3.4.3	Artefacts expérimentaux pouvant mener à une perte de symétrie	77
3.4.4	Scénarios théoriques	79
4	Effets thermoélectriques	83
4.1	Coefficient Seebeck et figure de mérite du bismuth pur à champ magnétique nul	83
4.2	Dépendance angulaire de l'effet magnéto-Seebeck et de la conductivité thermique	85
4.2.1	Présentation des résultats expérimentaux	85
4.2.2	Discussion	89
4.2.3	Symétrisation et effet Umkehr	89
4.3	Etude de la dépendance en champ magnétique du coefficient Seebeck	90

4.3.1	Présentation des résultats expérimentaux	90
4.3.2	Effet magnéto-Seebeck et théorie semi-classique	90
4.4	Evolution de la figure de mérite en présence d'un champ magnétique .	94
4.5	Evolution avec le dopage en antimoine	94
5	Conclusions générales	101

Résumé - Abstract

La surface de Fermi du bismuth est composée d'une poche de trous parabolique et de trois vallées d'électrons de Dirac équivalentes à une rotation près. Leur masse effective est faible ($m^* \sim 10^{-3}m_e$) et très anisotrope ($m_1 \sim 200m_2$). Ces propriétés électroniques remarquables, combinées à une densité de porteurs très faible ($n = 3 \times 10^{-17}cm^{-3}$) et une très grande mobilité ($\mu \sim 10^8 cm^2/V/s$), impliquent que la magnétorésistance du bismuth est très grande et très sensible à l'orientation du champ magnétique.

Au cours de cette thèse, nous avons réalisé la cartographie en température et champ magnétique de la dépendance angulaire de la magnétorésistance transverse dans les trois plans de haute symétrie. Nous avons ensuite confronté nos données aux attentes du modèle semi-classique. Cela a permis de vérifier la pertinence du modèle semi-classique d'une part et d'extraire les composantes du tenseur de mobilité d'autre part. Nous trouvons que toutes les composantes du tenseur de mobilité suivent une dépendance en température qui est proche de T^{-2} , suggérant la prédominance de l'interaction électron-électron. Une transition de phase au cours de laquelle la dépendance angulaire de la magnétorésistance perd la symétrie rotationnelle du réseau cristallin a été mise en évidence.

L'étude de la dépendance angulaire de l'effet magnéto-Seebeck a révélé des oscillations similaires à celles de la résistivité. Leur explication nécessite d'aller au-delà du modèle semi-classique. Finalement, l'anisotropie et l'évolution avec le champ magnétique du pouvoir thermoélectrique et de la figure de mérite du bismuth pur et d'un alliage d'antimoine sont étudiées.

Bismuth Fermi surface is composed of one parabolic hole pocket and three equivalent Dirac electrons valleys. The electrons effective mass is low ($m^* \sim 10^{-3}m_e$) and very anisotropic ($m_1 \sim 200m_2$). These exceptional electronic properties, combined with a very low carrier density ($n = 3 \times 10^{-17}cm^{-3}$) and a very large mobility

($\mu \sim 10^8 \text{ cm}^2/\text{V/s}$) imply that bismuth magnetoresistance is very large and very sensitive to the orientation of the magnetic field.

During this thesis, we mapped in temperature and magnetic field the angular dependence of transverse magnetoresistance in the three high symmetry planes. Our data are then fitted by a semi-classical model. This permits to examine the relevance of the semi-classical theory and to extract the mobility tensor components. We find that all mobility tensor components have a temperature dependence close to a T^2 , which suggests that the electron-electron interaction is the main diffusion mechanism. At low temperature and high magnetic field, a phase transition induces the loss of the lattice rotational symmetry in angular dependence magnetoresistance measurement.

The angular dependence of magneto-Seebeck effect shows the same oscillations as magnetoresistance. Their explanation requires to go beyond the semi-classical model. Finally, magnetic field dependence and anisotropy of thermoelectric power and thermoelectric figure of merit of pure bismuth and a bismuth-antimony alloy are studied.

Chapitre 1

Introduction aux propriétés électroniques de bismuth.

1.1 Le bismuth : un matériau historique aux propriétés électroniques exceptionnelles

1.1.1 Un bref historique

Historiquement, bismuth a joué un rôle important dans la physique des solides. C'est en effet dans cet élément que de nombreux phénomènes ont été découverts en premier. Nous allons passer en revue quelques exemples, des listes plus exhaustives peuvent être trouvées dans les revues de Issi [1] ou Fuseya et collaborateurs [2].

(i) Le diamagnétisme : sa découverte a été facilitée par le fait que le bismuth est le métal qui a le plus grand diamagnétisme moyen.

(ii) Les effets thermoélectriques Seebeck et Nernst : lorsque l'on applique un gradient thermique à un échantillon en imposant un courant électrique nul, les porteurs qu'il contient vont avoir une énergie thermique supérieure du côté chaud par rapport au côté froid. Ceci va impliquer le mouvement des porteurs du chaud vers le froid et donc une tension induite. C'est ce que l'on appelle l'effet Seebeck. Il a été découvert dans une jonction de bismuth et d'antimoine en 1821. L'effet Nernst est la tension transversale induite en réponse à un gradient thermique longitudinal et un champ magnétique perpendiculaire. C'est l'analogie thermoélectrique de l'effet Hall. Il a été découvert dans le bismuth en 1886.

(iii) Une très grande magnétorésistance transverse : en 1928, Kapitza réussit

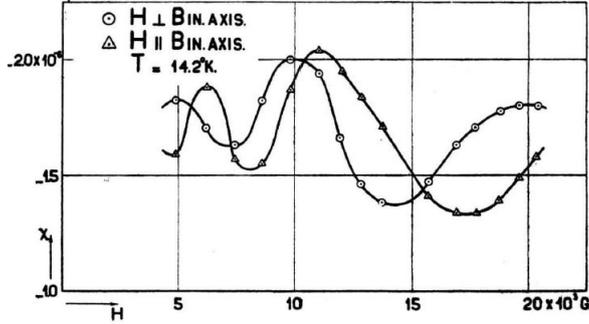


FIGURE 1.1 – Résultat historique de de Haas et van Alphen. Susceptibilité le long de l'axe trigonal en fonction du champ magnétique dans bismuth pour le champ magnétique parallèle à l'axe binaire (triangles) ou à l'axe bissectrice (cercles) : les oscillations sont périodiques en $1/B$, de période différente selon l'orientation du champ magnétique.

l'exploit de mesurer la magnéto-résistance de bismuth jusqu'à 24T et observe une augmentation d'un facteur 40 de la résistance de bismuth à température ambiante [3]. L'objet de cette thèse est de proposer une étude approfondie de cette large magnéto-résistance.

(iv) Le phénomène d'oscillations quantiques : En 1930, Shubnikov et de Haas observent l'existence d'oscillations dans la magnéto-résistance de bismuth à basse température. Rapidement après cette observation, de Haas et van Alphen ont également observé des oscillations similaires dans l'aimantation de bismuth. On reporte sur la figure 1.1 la première observation d'oscillation quantique à $T = 14.2\text{K}$ en fonction du champ magnétique. Cette observation, bien que confinée à bismuth dans les premières années, a ensuite été faite dans d'autres métaux. L'explication de ces oscillations, plus connues sous le nom d'oscillations quantiques, a d'abord été faite par Landau.

Lorsqu'un champ magnétique est appliqué à un gaz tridimensionnel d'électrons libres selon l'axe z , la dispersion énergétique est quantifiée dans le plan perpendiculaire au champ magnétique, c'est-à-dire dans le plan (x, y) . A chaque niveau est attribué un nombre quantique n , et chaque niveau est dégénéré, l'énergie cinétique le long du champ magnétique restant inchangée.

Chacun de ces niveaux appelés niveaux de Landau sont séparés de $\hbar\omega_c = \frac{\hbar e}{m^*} B$. Donc plus le champ magnétique est fort, plus les niveaux sont espacés, et moins il y a de niveaux à une énergie $\epsilon < \epsilon_F$.

Sous l'action d'un champ magnétique dont l'amplitude augmente progressivement, des niveaux de Landau vont successivement passer au niveau de Fermi.

Quand le champ magnétique devient suffisamment fort, c'est-à-dire quand l'espacement entre niveaux de Landau devient tel que $\hbar\omega_c > k_B T$ (espacement plus grand que l'énergie thermique) et $\omega_c \tau \gg 1$, le système va régulièrement être dans le cas où le niveau de Landau le plus proche du niveau de Fermi se trouve exactement au niveau de Fermi puis ne va plus être accessible. La densité d'état au niveau de Fermi varie alors grandement et brutalement. C'est pourquoi, à suffisamment fort champ magnétique, les propriétés de transport montrent des oscillations, périodiques en $1/B$.

Ces phénomènes oscillatoires ont depuis été utilisés intensivement pour déterminer la surface de Fermi des métaux. Bien qu'il ait été découvert il y plus de 80 ans, cet effet reste à ce jour l'une des sondes expérimentales les plus efficaces pour la caractérisation de la structure électronique des métaux. En effet, la période des oscillations s'écrit :

$$\Delta\left(\frac{1}{B}\right) = \frac{e\hbar}{\epsilon_F m^*} = \frac{2\pi e}{\hbar \mathcal{A}(\epsilon_F)}$$

où $\mathcal{A}(\epsilon_F)$ est l'aire de la section de la surface de Fermi perpendiculaire au champ magnétique.

Le fait que dans le bismuth la masse effective est jusqu'à trois ordres de grandeur plus faible que la masse de l'électron permet de voir les oscillations quantiques à haute température.

La découverte des oscillations quantiques, comme nombre des propriétés remarquables de bismuth, a ainsi été favorisée par la faible masse effective de ses électrons.

1.1.2 Aux origines des propriétés remarquables de bismuth

Le bismuth cristallise dans un réseau de symétrie rhomboédrique avec deux atomes par maille (voir figure 1.2). Il appartient au groupe de symétrie $R\bar{3}m$ (ou D_3d). Ses éléments de symétrie sont ainsi un axe de rotation d'ordre 3, appelé axe trigonal, trois axes de rotation d'ordre 2 dans le plan perpendiculaires à C_3 , appelés axes binaires, trois miroirs perpendiculaires aux axes C_2 , définissant les axes dits bissectrices, et un centre d'inversion (voir figure 1.3).

Une façon de visualiser la structure de bismuth est la suivante : cette structure s'obtient à partir d'une structure cubique faces centrées en effectuant deux distorsions : une dimérisation suivant l'un des axes (111) c'est-à-dire l'une des grandes diagonales du cube, puis en étirant le cube suivant le même axe, faisant passer l'angle au sommet de 60 deg à 57.2 deg

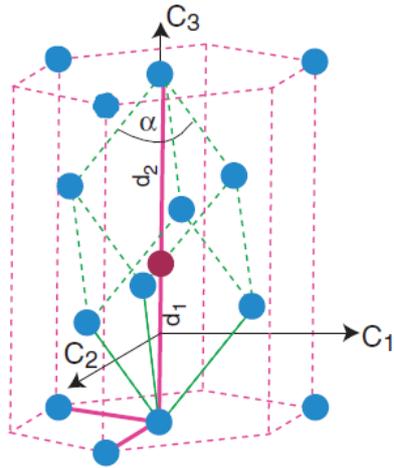


FIGURE 1.2 – Structure cristallographique de bismuth. La maille rhombohédrique est en vert et hexagonale en rose. La maille élémentaire comprend deux atomes : un rouge et un bleu sur la figure. Les trois axes sont bissectrice (C_1), binaire (C_2) et trigonal (C_3). Figure prise dans la revue de Hofmann [4].

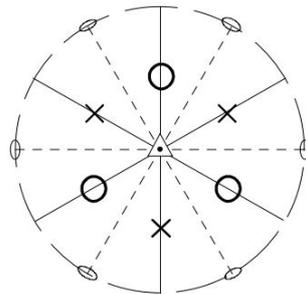


FIGURE 1.3 – Projection stéréographique du groupe de symétrie ponctuel $\bar{3}m$ du système cristallin rhomboédrique correspondant à la structure du bismuth.

Tout comme arsenic et antimoine, bismuth s'écarte ainsi de la structure cubique. Ceci indique que le système gagne de l'énergie en se distordant. En effectuant des calculs de bande pour arsenic, Needs et collaborateurs [5] ont montré que la structure cubique est déstabilisée par un mode phononique et que par conséquent, la structure dite A7 est plus stable car a une énergie moindre. Des calculs ont également été faits dans bismuth (où l'importance du couplage spin-orbite rend la situation plus complexe) par Shick et collaborateurs [6]. Ils ont abouti à une conclusion similaire. Ce phénomène est une manifestation d'une distorsion du type Peierls à trois dimensions.

La distorsion du réseau cubique en rhomboèdre a pour conséquence le recouvrement de deux bandes en deux points distincts de la zone de Brillouin. Le bismuth fait ainsi partie des semimétaux du groupe V, au même titre que l'arsenic et l'antimoine.

Le semimétal, contrairement à l'isolant ou au semi-conducteur, est conducteur à $0K$. Ce qui le différencie du métal c'est sa densité de porteurs et la nature de ses porteurs. La structure de bande schématique des semimétaux, comparée à celle des métaux, semi-conducteurs et isolants est présentée figure 1.4. Les semimétaux se situent entre les isolants et les métaux.

La figure 1.5 montre la dépendance en température de la densité de porteurs du bismuth, de l'antimoine et de l'arsenic, ainsi que celle d'un métal type, le cuivre, et d'un semi-conducteur type, le silicium dopé. La densité de porteurs du bismuth ($3 \times 10^{17} cm^{-3}$) est très faible comparée au métaux ($\sim 10^{22} cm^{-3}$) et aux autres semimétaux ($2 \times 10^{20} cm^{-3}$ dans l'arsenic). Le gap électronique étant faible dans bismuth (figure 1.4, $\epsilon_G \sim 14 meV$ à 4K), le nombre de porteurs thermiquement excités est non négligeable devant le nombre de porteurs total. Ainsi, la densité de porteurs qui est constante à basse température, augmente au-delà de 50K environ, comme ce serait le cas dans un semi-conducteur. Dans le silicium semi-conducteur par contre, la densité de porteurs diminue très rapidement avec la température.

Des trois semimétaux du groupe V, le bismuth est celui qui a à la fois le plus faible nombre de porteurs et le plus faible gap électronique aux points L. C'est aussi celui dont la croissance de monocristaux de haute qualité est la plus facile. C'est en grande partie pourquoi c'est celui qui a été le plus étudié.

1.1.3 Surface de Fermi

Depuis la première observation des oscillations quantiques par Shubnikov et de Haas jusqu'aux années 2010, la surface de Fermi de Bismuth a été intensivement étudiée et est maintenant connue avec précision [10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19].

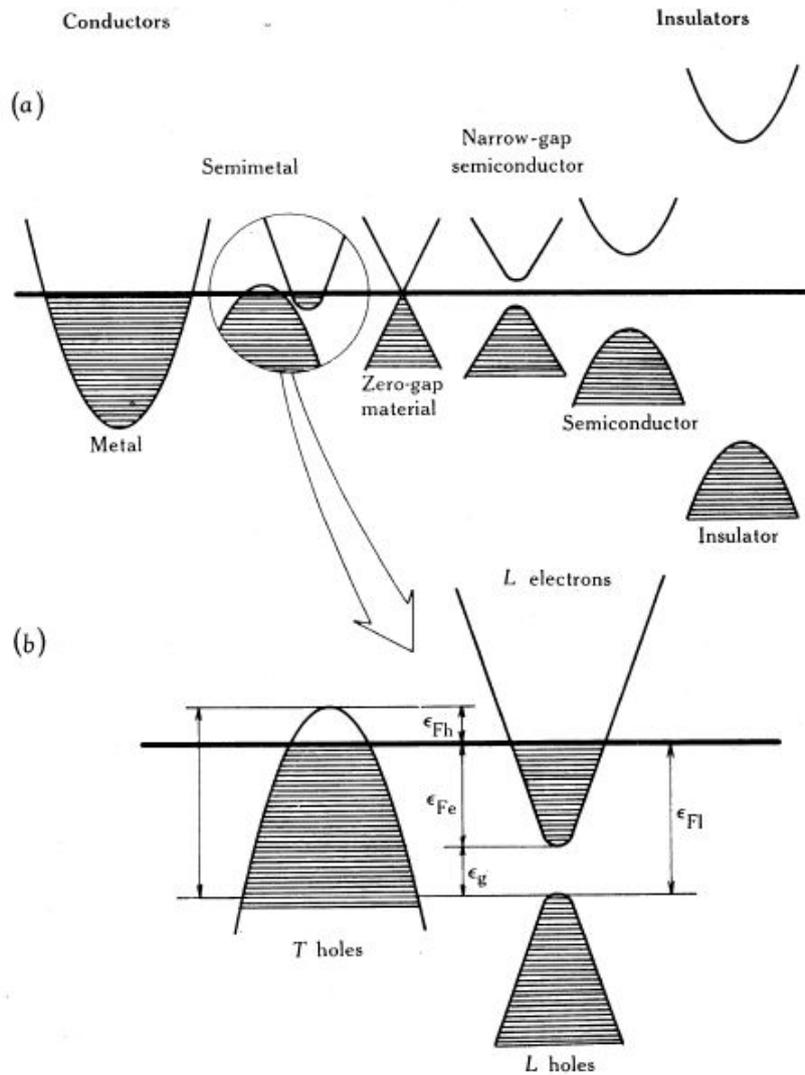


FIGURE 1.4 – Comparaison de la structure de bandes des semimétaux avec celles d'autres solides cristallins à basse température, des métaux jusqu'aux isolants. La structure de bandes de bismuth est représentée en (b). Figure extraite de la revue de Issi [1].

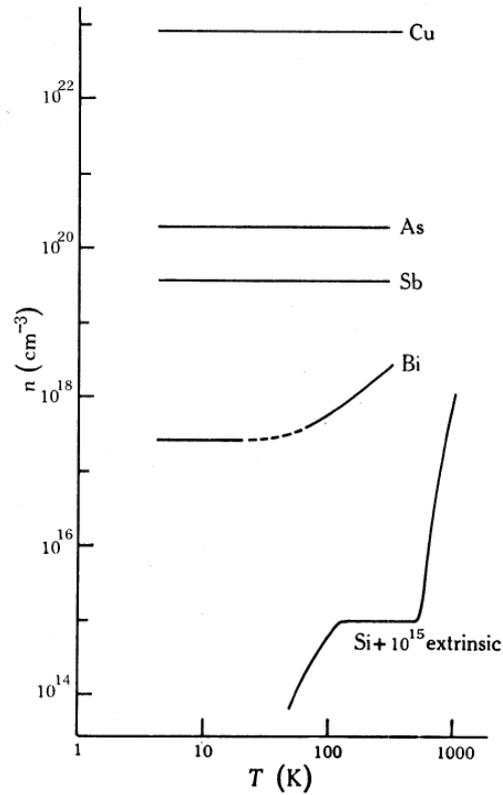


FIGURE 1.5 – Comparaison de la dépendance en température de la densité de porteurs n des semimétaux du groupe V avec un semi-conducteur type (silicium Si dopé avec $\sim 10^{15} \text{cm}^{-3}$ d'impuretés) et un métal type (cuivre Cu). Arsenic As : données prises de Jeavons et Saunders [7]. Antimoine Sb : données prises de Oktü et Saunders [8]. Bismuth Bi : données prises de Michenaud et Issi [9]. Figure extraite de la revue de Issi [1].

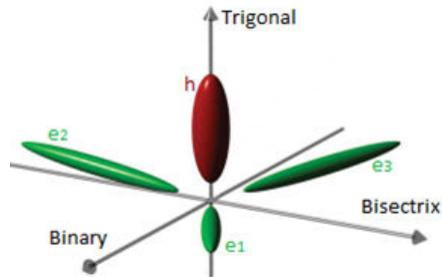


FIGURE 1.6 – Surface de Fermi schématique du bismuth. La poche parabolique de trous au point T est représentée en rouge. Les trois vallées de Dirac d'électrons au point L, équivalentes à une rotation de $2\pi/3$ près, et faisant un angle de 6.5degrés avec l'axe bissectrice sont en vert.

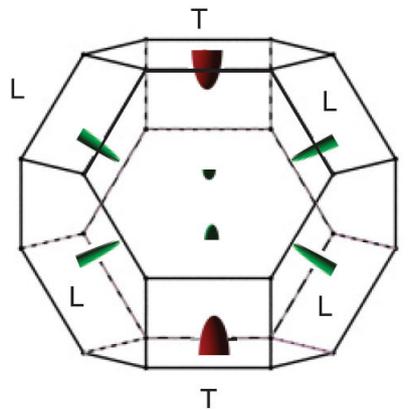


FIGURE 1.7 – Zone de Brillouin schématique (pas à l'échelle) du bismuth. La poche parabolique de trous au point T est représentée en rouge. Les trois vallées de Dirac d'électrons au point L, équivalentes à une rotation de $2\pi/3$ près, et faisant un angle de 6.5degrés avec l'axe bissectrice sont en vert. La surface de Fermi ne représente en fait que 10^{-5} du volume total de la zone de Brillouin.

Une représentation schématique est reportée sur les figures 1.6 et 1.7. Elle est formée d'une poche de trous au point T (en rouge sur les figures 1.6 et 1.7) allongée le long de l'axe trigonal et de trois poches d'électrons équivalentes (en vert) à une rotation de $2\pi/3$ près, de forme ellipsoïdale très allongée, et faisant un angle de 6.5 degrés avec l'axe bissectrice.

Cette surface de Fermi ne représente qu'une petite partie de la zone de Brillouin : $V_{SurfFermi} \simeq 10^{-5} V_{ZoneBrillouin}$. De plus, le volume de la poche de trous est trois fois plus grand que celui d'une des trois poches d'électrons. La densité de porteurs est ainsi la même pour les trous et pour les électrons :

$$n_{trous} = n_{\text{électrons}}^{\text{total}} = 3 n_{\text{électrons}}^{\text{vallée}} = 3 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3} \quad (1.1)$$

Depuis les travaux de Bhargava [13] et Smith et Baraff [12], la poche de trou est bien décrite par une dispersion parabolique. C'est une ellipsoïde avec une anisotropie de 3 entre l'axe trigonal et les axes binaire et bissectrice [20]. La poche de trous est isotrope dans le plan (binaire, bissectrice).

Dans le cas des électrons la situation est plus complexe car les poches d'électrons ne sont pas paraboliques. Au point L, la structure de bande près du niveau de Fermi E_F est formée par deux bandes séparées par un gap faible : de l'ordre de 13.6meV à 4K, alors que le gap au point T est de l'ordre de 100meV (voir structure de bandes figure 1.8). De ce faible gap résulte le couplage entre la bande de conduction et la bande de valence aux points L.

En appliquant la théorie $k.p$, Cohen et Blount [21] ont dérivé un premier hamiltonien prenant en compte deux bandes et le couplage spin-orbite :

$$\mathcal{H} = \frac{p^2}{2m} + V(r) + \frac{\hbar}{4m^2c^2} \hat{\sigma} \cdot \vec{\nabla} V(r) \wedge \vec{p} \quad (1.2)$$

où $\hat{\sigma}$ est la matrice de Pauli et $V(r)$ est le potentiel périodique du réseau cristallin.

Wolff l'a réécrit en changeant de base afin de le simplifier, et a montré que si la vitesse est isotrope, on retrouve l'hamiltonien de Dirac, avec une seule différence : la vitesse des électrons dans le solide γ n'est pas la célérité c de la lumière [22] :

$$\mathcal{H} = \begin{pmatrix} \Delta & i\hbar\gamma \vec{K} \cdot \hat{\sigma} \\ -i\hbar\gamma \vec{K} \cdot \hat{\sigma} & -\Delta \end{pmatrix} \quad (1.3)$$

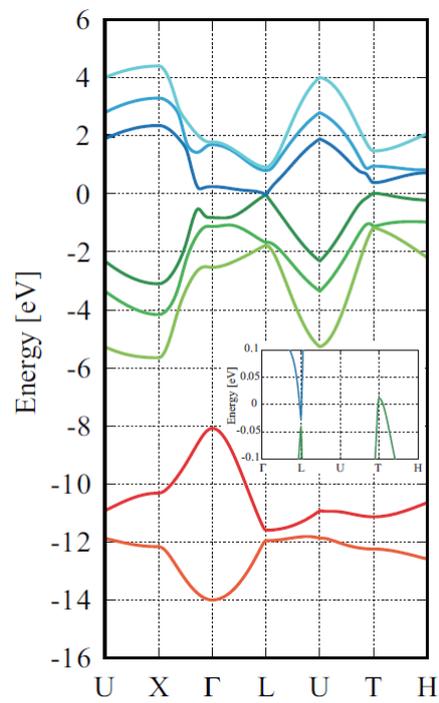


FIGURE 1.8 – Structure de bandes de bismuth. Les trous se trouvent au point T et les électrons au point L. L’encart montre un agrandissement autour de la surface de Fermi. Figure extraite de Fuseya et collaborateurs [2], d’après les résultats de Liu et Allen [20].

Sous un champ magnétique, l'énergie prend la forme (voir Fuseya et collaborateurs [2]) :

$$E = \pm[\Delta^2 + 2\Delta(j\hbar\omega_c + \frac{\hbar^2 k_z^2}{2m_z})]^{1/2} \quad (1.4)$$

où 2Δ est l'amplitude du gap électronique, ω_c est la pulsation cyclotron, m_z la masse effective dans la direction du champ magnétique et $j = n + \frac{1}{2} + s$ où $s = \pm\frac{1}{2}$ est le spin.

Dans ce modèle, l'énergie entre deux niveaux de Landau et entre deux niveaux de spin est la même. Tous les niveaux sont ainsi doublement dégénérés sauf celui correspondant à $j = 0$. Ceci ne correspond pas à la réalité expérimentale, où le dédoublement des niveaux est visible [23].

La solution à ce problème a été apportée par Baraff [24] qui prend en compte l'effet perturbatif des autres bandes dans son calcul. Le résultat est concluant : le dédoublement des niveaux est visible, mais ce modèle est très complexe. Vecchi et Dresselhaus le simplifient [25], et obtiennent ce qu'on appelle l'hamiltonien de Dirac étendu. L'énergie prend alors la forme suivante :

$$E = \pm[\Delta^2 + 2\Delta(j\hbar\omega_c + \frac{\hbar^2 k_z^2}{2m_z})]^{1/2} \pm g'\mu_B \frac{B}{2} \quad (1.5)$$

L'ajout du terme $\pm g'\mu_B \frac{B}{2}$ à l'énergie de l'hamiltonien de Wolff représente l'effet des autres bandes sur les deux bandes les plus proches du niveau de Fermi et permet de lever la dégénérescence de tous les niveaux $j \neq 0$ (voir figure 1.9).

Cette expression rend bien compte des résultats expérimentaux et est valable pour une orientation quelconque du champ magnétique [26].

Récemment, les oscillations quantiques de l'effet Nernst ont été mesurées pour le champ magnétique tournant dans les trois plans de haute symétrie [23]. Ces mesures ont permis de remonter au spectre des niveaux de Landau, qui est reporté sur une carte en couleur figure 1.10.

Ce spectre complexe a été confronté aux attentes d'un calcul théorique employant l'hamiltonien de Dirac étendu. Cette confrontation a permis de trouver un nouveau jeu de paramètres donnant lieu à un accord raisonnable entre la théorie et l'expérience.

Un nouveau jeu de données des masses effectives des électrons et des trous est notamment extrait des données et est donné tableau 1.1.

Ce tableau illustre deux propriétés importantes de la masse effective des électrons. La première est que la masse effective est très faible : $m_{\text{binaire}}^{*\text{électrons}} \sim 10^{-3}m_e$. La seconde est que la masse effective est très anisotrope : $m_{\text{bissectrice}}^{*\text{électrons}} \simeq 200m_{\text{binaire}}^{*\text{électrons}}$.

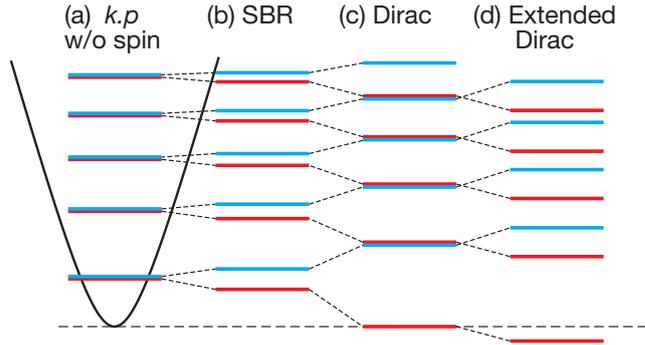


FIGURE 1.9 – Évolution des modèles théoriques pour le spectre de Landau de bismuth. Les lignes horizontales bleues et rouges indiquent les niveaux de Landau avec des spins opposés. Dans le modèle de Dirac étendu, la dégénérescence de spins est de nouveau levée. Figure extraite de Zhu et collaborateurs [23].

TABLE 1.1 – Masses effectives des électrons et des trous du bismuth normées par la masse de l'électron.

	$m_{binaire}^*$	$m_{bissectrice}^*$	$m_{trigonal}^*$
Electrons	0.00124	0.257	0.00585
Trous	0.064	0.064	0.69

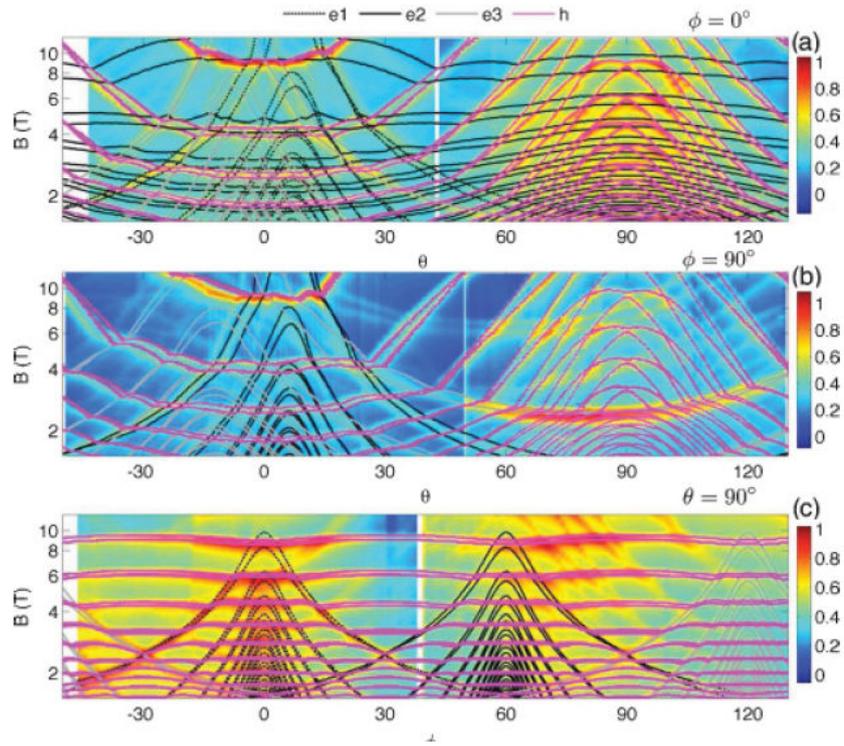


FIGURE 1.10 – Carte en couleur de la dépendance angulaire de l’effet Nernst dans les trois plans de haute symétrie : (a) champ magnétique dans le plan (trigonal, binaire) ; (b) champ magnétique dans le plan (trigonal, bissectrice) ; (c) champ magnétique dans le plan (binaire, bissectrice). Les lignes superposées à la carte en couleur correspondent aux différents niveaux de Landau théoriques calculés à partir de l’hamiltonien de Dirac étendu. Pour les trous : lignes roses ; pour les électrons : lignes noires, points noirs et lignes grises correspondent aux trois vallées. Remarquez la très bonne adéquation entre données expérimentales et spectre de Landau théorique, malgré la complexité de sa dépendance angulaire. Figure extraite de Zhu et collaborateurs [23].

La faiblesse de la masse effective est à l'origine de la grande amplitude de la magnétorésistance. La grande anisotropie de la masse effective est à l'origine de l'anisotropie de la magnétorésistance transverse et de sa structure complexe. Ces deux phénomènes sont l'objet de cette thèse.

1.2 Le transport électrique du bismuth : quelques généralités.

1.2.1 Résistivité à champ nul

A la température ambiante, la résistivité du bismuth est presque isotrope ($130\mu\Omega.cm$ dans le plan basal et $160\mu\Omega.cm$ suivant l'axe trigonal). Cette isotropie cache le fait que le système se compose de deux sous-systèmes anisotropes (les électrons et les trous) orientés presque perpendiculaires l'un par rapport à l'autre, et dont les anisotropies se contre-balancent.

L'amplitude de la résistivité de bismuth indique un très long libre-parcours moyen. En effet, le cuivre qui a 10000 fois plus de porteurs conduit seulement 100 fois plus. Autrement dit, même à la température ambiante, le libre-parcours moyen des électrons est 100 fois plus élevé dans le bismuth que dans le cuivre.

En refroidissant le système, la résistivité diminue comme on l'attendrait dans un métal. Entre la température ambiante et la basse température, le ratio de résistance peut s'élever jusqu'à plusieurs centaines. On trouve des résistivités résiduelles de l'ordre de ou inférieure au $\mu\Omega.cm$. Ce qui correspond à un libre parcours moyen d'une fraction de millimètre.

A basse température, la dépendance en température de la résistivité suit approximativement (mais pas tout à fait) une variation en T^2 , comme on peut le voir sur la figure 1.11. Une telle dépendance fait penser à une diffusion inélastique dominée par les collisions électron-électron, suivant un mécanisme de Baber [27]. Nous allons voir dans cette thèse que la variation de toutes les composantes du tenseur de mobilité est proche de T^2 .

1.2.2 Une grande magnétorésistance transverse

La magnétorésistance transverse, c'est-à-dire quand le courant électrique et le champ magnétique sont perpendiculaires, est très grande dans bismuth.

Le premier à avoir étudié son comportement sous fort champ magnétique est Kapitza, qui en 1928 arrive à créer des champs pulsés de $32T$ et mesure bismuth. Il découvre alors que sa magnétorésistance à haut champ magnétique ne varie pas

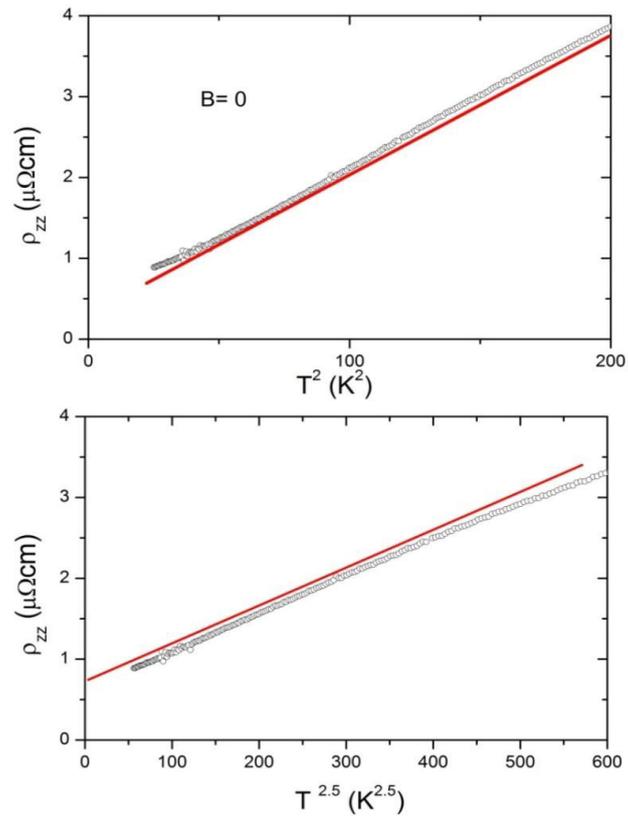


FIGURE 1.11 – Résistivité de bismuth le long de l’axe trigonal en fonction de T^2 (en haut) et en fonction de $T^{2.5}$ (en bas). Les lignes rouges indiquent qu’à basse température la résistivité inélastique dans le bismuth suit une loi de type $\rho = \rho_0 + T^\alpha$ avec α proche de 2. Figure extraite de Zhu et collaborateurs [28].

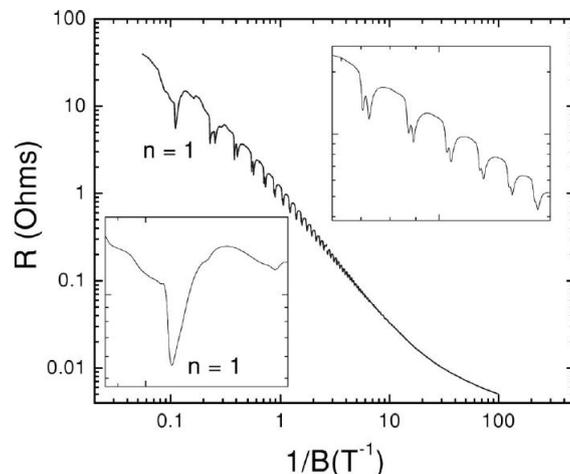


FIGURE 1.12 – Résistance d’un échantillon de bismuth en fonction de l’inverse du champ magnétique appliqué. La résistance est mesurée le long de l’axe binaire. Le champ magnétique est appliqué parallèle à l’axe bissectrice. Les encarts représentent des agrandissements de la courbe principale. La magnétorésistance du bismuth est très grande : elle augmente de trois ordres de grandeur quand le champ magnétique passe de zéro à 10T. Des oscillations quantiques se superposent au fond monotone de large amplitude. Figure extraite de Bompadre et collaborateurs [19].

en B^2 et ne sature pas, mais plutôt qu’elle varie presque linéairement à haut champ magnétique [3]. Il observe ensuite cette dépendance linéaire en champ magnétique dans d’autres métaux, si bien qu’elle est maintenant appelée "loi linéaire de Kapitza". La magnétorésistance et l’effet Hall ont été mesurés récemment jusqu’à 55T [29]. Le comportement de la magnétorésistance reste cependant inexplicé par la théorie classique [30].

La dépendance en champ magnétique de la magnétorésistance transverse quand le courant est le long d’un axe binaire et le champ magnétique parallèle à l’axe bissectrice mesurée par Bompadre et collaborateurs [19] est présentée figure 1.12. La résistivité augmente de trois ordres de grandeur entre le champ nul et un champ magnétique de 10T. Les oscillations quantiques, bien visibles mais de plus faible amplitude, se superposent à ce fond monotone.

Comme nous l’avons vu précédemment avec l’effet Nernst, les oscillations quantiques du bismuth sont bien comprises.

La grande amplitude de la magnétorésistance du bismuth peut se comprendre qualitativement, si on considère qu’elle peut être approximée par une fonction de la forme : $\rho(B) \sim (\omega_c \tau)^n$ avec $n \simeq 2$ à bas champ magnétique et $\omega_c = \frac{eB}{m^*}$. Comme la

masse effective des électrons dans le bismuth est très faible : $m_{bis}^* \simeq 0.001 m_e$, leur magnétorésistance est très grande.

Même si on comprend facilement "avec les mains" que la magnétorésistance du bismuth soit grande, sa dépendance en champ magnétique n'est pas quantitativement expliquée. Ceci est un peu paradoxal car les oscillations quantiques, de faible amplitude devant le fond monotone, sont bien comprises, mais pas le fond monotone. L'étude de ce fond monotone est ainsi le principal objet de cette thèse.

1.2.3 Une dépendance angulaire de la magnétorésistance complexe

La magnétorésistance transverse est non seulement grande dans bismuth, mais elle se caractérise aussi par une dépendance angulaire fortement anisotrope. Ces dépendances angulaires ont été mesurées à 20.4K et 0.7T dans les trois plans de haute symétrie par Mase et collaborateurs [31] et sont tracées figure 1.13. Ces expériences montrent une grande richesse dans la diversité des formes de la dépendance angulaire de la magnétorésistance.

Qualitativement, on peut prévoir que la magnétorésistance du bismuth est anisotrope [28].

En effet, la magnétorésistance d'une ellipsoïde est anisotrope : quand on applique un champ magnétique, les électrons sont confinés dans le plan perpendiculaire à ce champ magnétique. Si par exemple le champ magnétique est parallèle au grand axe de l'ellipsoïde, les électrons décrivent l'orbite la plus petite possible, et donc la masse effective la plus faible du système. Comme $\rho(B) \sim \frac{1}{m^*}$, c'est lorsque le champ magnétique est dans cette direction que l'on aura la plus grande magnétorésistance. Lorsque le champ magnétique est perpendiculaire au grand axe, on aura de la même manière un minimum de magnétorésistance.

Quand le champ magnétique tourne dans un plan quelconque, la magnétorésistance induite a ainsi une dépendance angulaire complexe du fait de la présence de quatre éléments anisotropes dont les résistances vont se combiner. Il faut cependant se méfier d'une analyse trop naïve car la résistivité totale n'est pas simplement la somme des résistivités des quatre éléments pris séparément.

On montrera au chapitre 3 que cette anisotropie de résistivité s'explique quantitativement par l'anisotropie de la mobilité des porteurs. L'objectif principal de cette thèse est de montrer que cette magnétorésistance, aussi complexe qu'elle paraisse, est bien expliquée par la théorie semi-classique dans une grande plage de température et champ magnétique.

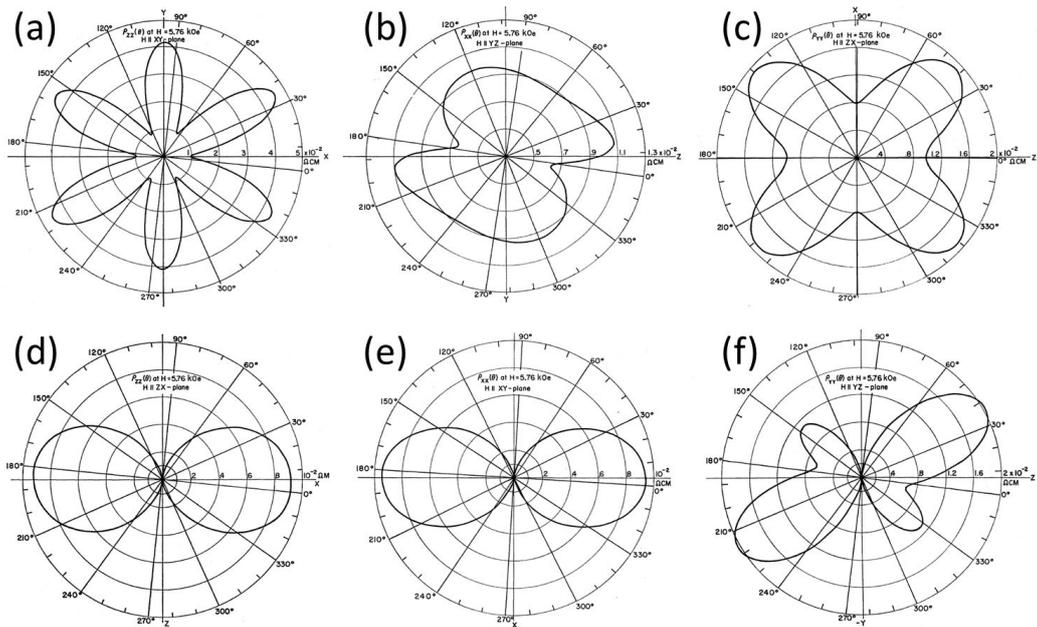


FIGURE 1.13 – Dépendance angulaire tracée en coordonnées polaires de la magnéto-résistance du bismuth dans les trois plans de haute symétrie à 20.4K et 0.7T. (a) $\rho_{33}(B_1, B_2)$; (b) $\rho_{11}(B_2, B_3)$; (c) $\rho_{22}(B_1, B_3)$; (d) $\rho_{33}(B_1, B_3)$; (e) $\rho_{11}(B_1, B_2)$; (f) $\rho_{22}(B_2, B_3)$. Dans les figures (a), (b) et (c) courant électrique et champ magnétique sont perpendiculaires : l'anisotropie ne peut être expliquée par un changement de la force de Lorentz. Figures (d), (e) et (f) une grande partie de l'anisotropie est due à l'annulation de la force de Lorentz : la magnéto-résistance longitudinale du bismuth est négligeable devant la magnéto-résistance transverse.

1.3 Le transport thermoélectrique dans bismuth : quelques généralités.

1.3.1 Effet Seebeck

Comme nous l'avons vu dans la première partie, la surface de Fermi du bismuth est composée d'une poche de trous et de trois poches d'électrons. Chacun de ces porteurs vont contribuer au coefficient Seebeck, ou pouvoir thermoélectrique, qui va s'écrire sous la forme :

$$S = -[\sum_i \sigma_e^i S_e^i - \sigma_h S_h]/\sigma \quad (1.6)$$

Ainsi le pouvoir thermoélectrique de bismuth à température ambiante est négatif : $S_{33} = -100\mu V/K$. Naïvement, comme le bismuth est compensé, on pourrait penser que S_{33} devrait être nul. Comme la mobilité des électrons est bien plus grande que celle des trous, σ_e est plus grand que σ_h et le pouvoir thermoélectrique est négatif.

Le pouvoir thermoélectrique du bismuth à champ magnétique nul, ainsi que celui de l'antimoine et de l'arsenic, est donné figure 1.14. A haute température ($300K < T < 100K$), le coefficient Seebeck du bismuth varie peu. En effet, le coefficient Seebeck peut aussi s'écrire dans le régime diffusif pour un type de porteurs comme une fonction de T/T_F :

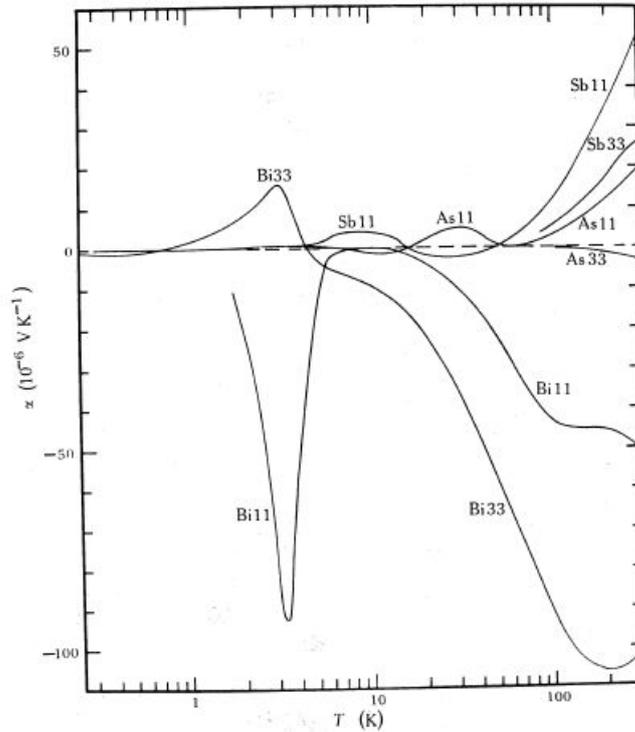
$$S \propto \frac{T}{T_F} \quad (1.7)$$

Comme le gap électronique est faible et varie rapidement avec la température à haute température, le nombre de porteurs et donc l'énergie de Fermi et la température de Fermi varient rapidement avec la température. Le rapport T/T_F devient alors presque constant, et le pouvoir thermoélectrique aussi.

A basse température (autour de 3K), on peut voir un grand pic pour les deux directions du pouvoir thermoélectrique mesurées : le pouvoir thermoélectrique est dominé par l'entraînement des électrons par les phonons.

1.3.2 Efficacité thermoélectrique

Les matériaux thermoélectriques permettant de transformer un gradient de température en tension électrique, ils sont d'un grand intérêt pour la conversion des pertes de chaleur (pots d'échappement, centrales électriques, moteurs, ...) en une



Semimetal	α	T range (K)	Reference
As	α_{11}	2.6–300	Heremans <i>et al.</i> (1977)
	α_{11}	0.3–7.6	Uher (1978b)
	α_{33}	80–300	Jeavons and Saunders (1970)
Sb	α_{11}	80–300	Saunders and Oktü (1968)
	α_{11}	3.3–300	Red'ko and Shalyt (1968)
	α_{33}	80–300	Saunders <i>et al.</i> (1965)
Bi	α_{11}	80–300	Gallo <i>et al.</i> (1963)
	α_{11}	1.8–100	Boxus and Issi (1977)
	α_{11}	0.04–3	Uher and Pratt (1978)
	α_{33}	80–300	Gallo <i>et al.</i> (1963)
	α_{33}	0.04–3	Uher and Pratt (1978)
	α_{33}	2.5–80	Korenblit <i>et al.</i> (1969)

FIGURE 1.14 – La dépendance en température du pouvoir thermoélectrique (en $\mu V/K$) du bismuth, de l'antimoine, et de l'arsenic. La structure est complexe et anisotrope. Dans le cas du bismuth, on observe un pic du à l'entraînement des phonons (phonon drag) qui est positif quand le gradient thermique est suivant l'axe trigonal (Bi33) et négatif quand il est dans le plan basal (Bi11). Figure extraite de la revue de Issi [1].

énergie utilisable. C'est pourquoi même si ce domaine de recherche n'est pas récent, leur optimisation en vue d'une application industrielle est le sujet de beaucoup d'études récentes (voir le livre *Thermoelectrics* de Nolas (1962) [32] ou la revue de Snyder (2008) [33]).

L'efficacité thermoélectrique, c'est-à-dire le rendement du système thermoélectrique pour transformer le gradient thermique en tension, est donnée par la figure de mérite du matériau :

$$ZT = \frac{S^2}{\rho\kappa}T \quad (1.8)$$

Le bismuth est l'élément qui a la plus grande figure de mérite à température ambiante. A 300K le long de l'axe trigonal, $\rho \simeq 135\mu\Omega.cm$, $S \simeq 100\mu V/K$, $\kappa \simeq 0.06W/K/cm$, ce qui donne une figure de mérite $ZT \simeq 0.4$.

Si on prend un élément plus conducteur, comme le cuivre où $\rho_{Cu} \simeq 2\mu\Omega.cm$, la résistivité est deux ordres de grandeur plus faible, mais l'efficacité thermoélectrique n'est pas meilleure car la conductivité thermique est plus grande de deux ordres de grandeur $\kappa_{Cu} \simeq 4W/K/cm$ et le pouvoir thermoélectrique plus faible $S_{Cu} \simeq 1.2\mu V/K$.

Il faut donc trouver le bon compromis entre résistivité électrique et conductivité thermique, la diminution de l'un entraînant l'augmentation de l'autre.

1.3.3 Effet magnéto-Seebeck et effet Umkehr

Lorsque l'on applique un champ magnétique à un échantillon, non seulement sa résistivité y est sensible, mais son pouvoir thermoélectrique aussi.

Pour la résistivité et la conductivité thermique, les relations d'Onsager nous disent que l'on peut écrire $\rho_{ij}(B) = \rho_{ji}(-B)$ et $\kappa_{ij}(B) = \kappa_{ji}(-B)$. Le coefficient Seebeck n'est pas un coefficient d'Onsager. En effet, les deux relations de Onsager sont :

$$\vec{J}_E = \hat{\sigma} \vec{E} - \hat{\alpha} \vec{\nabla} T \quad (1.9)$$

$$\vec{J}_Q = \hat{\alpha} T \vec{E} - \hat{\kappa} \vec{\nabla} T \quad (1.10)$$

où J_E et J_Q sont les courants respectivement de charge et de chaleur.

En imposant $J_E = 0$, on obtient $\vec{E} = \hat{\sigma}^{-1} \hat{\alpha} \vec{\nabla} T$, d'où

$$\hat{S} = \hat{\rho} \hat{\alpha} \quad (1.11)$$

Ainsi, le coefficient Seebeck n'est pas un coefficient d'Onsager et rien ne nous autorise à donner une relation entre $S_{ij}(B)$ et $S_{ji}(-B)$. Dans le cas général, $S_{ij}(B) \neq S_{ji}(-B)$.

Dans les cristaux de bismuth, ainsi que les alliages de bismuth antimoine, la différence de pouvoir thermoélectrique lorsque le champ magnétique est inversé ($+B \Rightarrow -B$) est grande pour la plupart des orientations du champ magnétique [34, 35, 36, 37]. Lorsque le champ magnétique est dans un plan de symétrie miroir de la surface de Fermi, il n'y a pas de différence entre $+B$ et $-B$ pour le pouvoir thermoélectrique.

Cet effet, appelé "effet Umkehr", est présenté figure 1.15. Figure 1.15 (a), le pouvoir thermoélectrique est mesuré le long de l'axe trigonal, et le champ magnétique est appliqué soit parallèle à un axe bissectrice soit parallèle à un axe binaire.

Quand le champ magnétique est parallèle à l'axe bissectrice, le pouvoir thermoélectrique ne change pas en inversant le sens du champ magnétique. Le (plan bissectrice, trigonal) est en effet un plan de symétrie miroir de la surface de Fermi.

Quand le champ magnétique est parallèle à l'axe binaire, une nette différence entre champ magnétique positif ou négatif est observé : c'est "l'effet Umkehr".

Figure 1.15 (b), la dépendance angulaire de l'effet Seebeck mesuré selon l'axe bissectrice avec le champ magnétique tournant dans le plan (binaire, trigonal) montre de même que lorsque le champ magnétique est parallèle à l'axe trigonal, c'est-à-dire dans un plan de symétrie miroir, le coefficient Seebeck est identique lorsque le sens du champ est inversé. Lorsque le champ magnétique est à une position autre quelconque dans le plan (binaire, trigonal), le coefficient Seebeck montre l'"effet Umkehr".

Ainsi, le pouvoir thermoélectrique sous champ magnétique est naturellement asymétrique lorsque le champ magnétique change de sens. Cet effet, lié à la symétrie de la surface de Fermi, est une conséquence du fait que les ellipsoïdes d'électrons ne sont pas alignées avec un axe de haute symétrie, et ne doit pas être confondu avec du mésalignement.

1.3.4 Optimisation de l'efficacité thermoélectrique du bismuth

Le bismuth est l'élément qui a la plus grande figure de mérite ZT à température ambiante. Quand on lui applique un champ magnétique modéré, cette figure de mérite augmente.

Un moyen d'augmenter encore le ZT est d'utiliser des alliages de bismuth et d'antimoine. Le record est détenu par Wolfe et Smith [34] qui ont multiplié par 2.8 la figure de mérite d'un échantillon de $Bi_{88}Sb_{12}$ en lui appliquant un champ magnétique de 1.7T (voir figure 1.17).

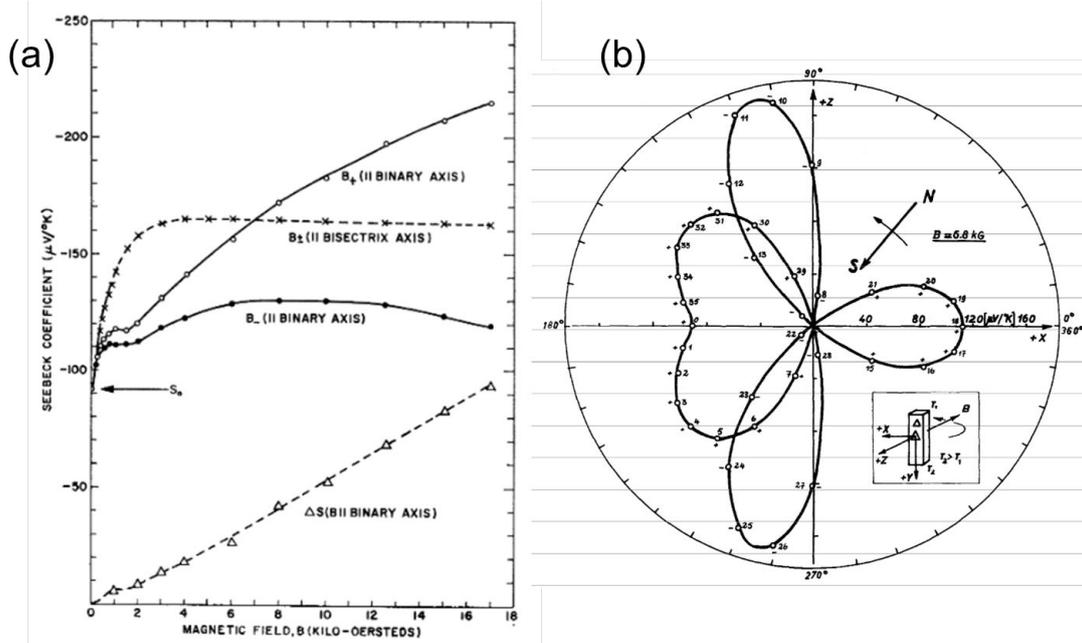


FIGURE 1.15 – A gauche : Dépendance en champ magnétique du pouvoir thermoélectrique mesuré le long de l'axe trigonal quand le champ magnétique est parallèle à un axe bissectrice, (en ligne pointillée et marqueurs étoiles) et à un axe binaire (ligne continue et marqueurs ronds). Quand le sens du champ magnétique est inversé $\pm B$, le pouvoir thermoélectrique est inchangé si le champ magnétique est parallèle à l'axe binaire. Quand le champ magnétique est parallèle à l'axe binaire, le pouvoir thermoélectrique n'est pas équivalent quand le champ magnétique est $+B$ (ronds vides) ou $-B$ (ronds pleins). Figure extraite de Wolfe et Smith [38]. A droite : Dépendance angulaire en coordonnées polaires du coefficient Seebeck le long de l'axe bissectrice quand le champ magnétique tourne dans le plan (binaire, trigonal). Quand $\theta = 0$, le champ magnétique est le long de l'axe binaire. Lorsque le champ magnétique est parallèle à l'axe trigonal, le coefficient Seebeck est identique lorsque le sens du champ est inversé. Lorsque le champ magnétique est à une position autre quelconque dans le plan (binaire, trigonal), le coefficient Seebeck n'est pas symétrique avec l'inversion du champ magnétique $\pm B$. Figure extraite de Michenaud et collaborateurs [36].

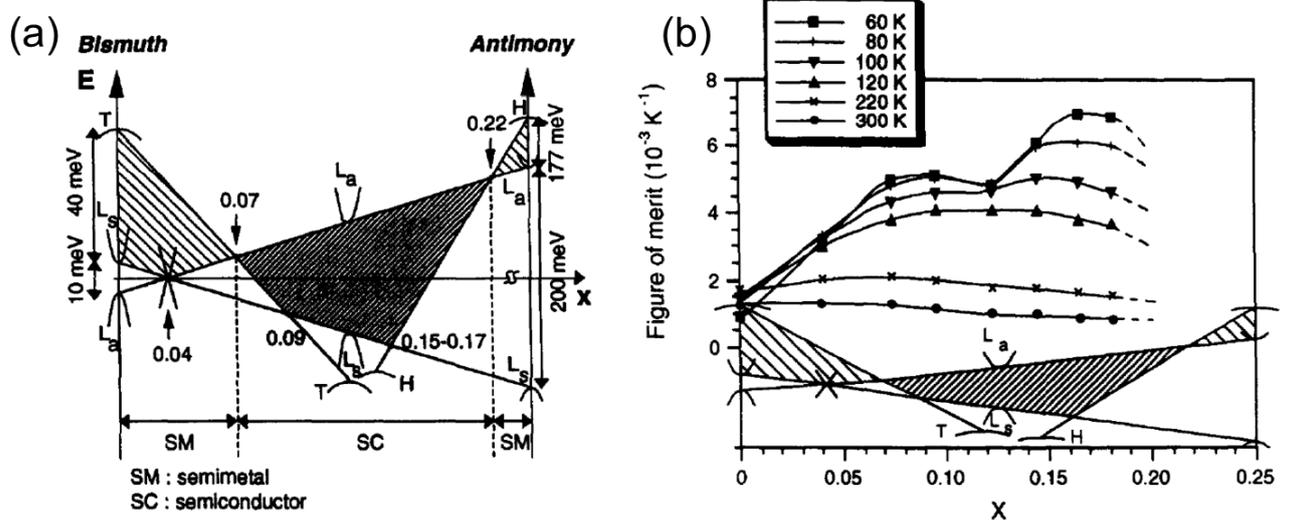


FIGURE 1.16 – (a) Diagramme schématique de la structure de bande des alliages de $Bi_{1-x}Sb_x$ en fonction du taux d'antimoine x à température nulle. De $x \simeq 0.07$ à $x \simeq 0.22$, les alliages sont semi-conducteurs. Pour $x < 0.07$ et $x > 0.22$ les alliages sont semi-métaux. (b) Figure de mérite Z en fonction du taux d'antimoine x pour différentes températures. L'ajout d'antimoine augmente la figure de mérite du bismuth. Figures extraites de Lenoir et collaborateurs [39].

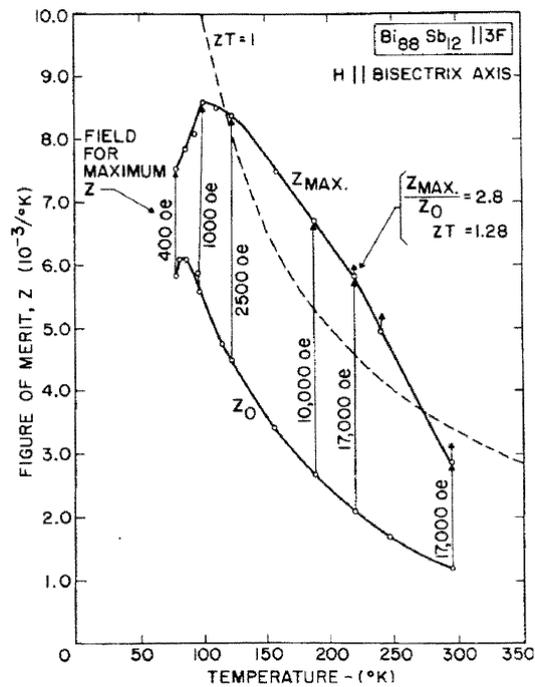


FIGURE 1.17 – Dépendance en température de la figure de mérite selon l'axe trigonal de l'alliage $Bi_{88}Sb_{12}$. La figure de mérite à champ nul est notée Z_0 . La figure de mérite maximale obtenue sous champ magnétique orienté parallèle à un axe bissectrice est notée Z_{max} . Avec un champ de seulement 1.7T, la figure de mérite est presque triplée et atteint $ZT = 1.28$. Figure extraite de Wolfe et Smith [34]

L'étude détaillée des alliages de bismuth antimoine et de leur figure de mérite à champ magnétique nul en fonction de la température et du taux d'antimoine a été réalisée par Lenoir et collaborateurs et est présentée figure 1.16. La figure 1.16 (a) montre l'évolution de la structure de bandes en fonction du taux d'antimoine présent. Les alliages ayant la plus grande efficacité thermoélectrique sont ceux comprenant 10 à 17% d'antimoine. A ces taux, le matériau est semi-conducteur.

Nous allons étudier au chapitre 4 le pouvoir thermoélectrique et la figure de mérite du bismuth sous champ magnétique. Nous verrons que non seulement ces deux grandeurs augmentent quand on applique un champ magnétique à l'échantillon, mais qu'elle a aussi un comportement anisotrope avec la dépendance angulaire du champ magnétique appliqué. Ainsi, appliquer un champ magnétique parallèle à l'axe bissectrice permet d'obtenir une efficacité thermoélectrique plus grande que si il est parallèle à l'axe binaire.

Nous utiliserons aussi un alliage de bismuth et d'antimoine, et vérifierons que le comportement est qualitativement le même qu'avec l'échantillon de bismuth pur, mais avec une figure de mérite plus grande à basse température.

Cette étude du comportement du pouvoir thermoélectrique sous champ magnétique va aussi nous permettre de sonder l'anisotropie de la surface de Fermi par une autre méthode que l'étude de la magnétorésistance, et de tester l'adéquation du modèle semi-classique à cette nouvelle sonde.

Chapitre 2

Méthodes expérimentales

2.1 Les échantillons

Tous les échantillons de bismuth que nous avons mesuré sont des monocristaux. Il est fort probable que ces monocristaux soient maclés et par conséquent, les cristaux en plus d'un domaine majoritaire orienté suivant les axes cristallines assumés ont des domaines minoritaires. Cependant, tout indique que ces domaines minoritaires occupent un volume négligeable devant le volume total de l'échantillon, ce qui les rend invisibles dans nos mesures.

Nos échantillons de bismuth proviennent de plusieurs sources. Les deux échantillons les plus étudiés ont été achetés à l'entreprise *MaTeck* et ont été reçus déjà orientés avec vérification de l'orientation aux rayons X. Un des échantillons reçus a été coupé et les échantillons ainsi obtenus ont servi à la mesure des trois configurations expérimentales détaillées au chapitre 3, et à la mesure du pouvoir thermo-électrique du chapitre 4. D'autres échantillons nous ont été fournis par J.P. Issi et B. Lenoir et nous ont entre autres permis de vérifier la reproductibilité de nos données, notamment de la perte de la symétrie du réseau cristallin (chapitre 3.4).

Les alliages de bismuth antimoine nous ont été fournis par B. Lenoir et leur croissance a été faite à l'IJL à l'université de Nancy, où le dopage et l'homogénéité des échantillons ont été vérifiés par microsonde de Castaing.

Les échantillons provenant de MaTeck sont reçus déjà orientés : ce sont des cylindres d'axe parallèle à l'axe trigonal. Ils sont contactés et mesurés sans changement de forme ou de taille.

Les autres échantillons nous parviennent sous la forme d'un gros cristal. Ce cristal est refroidi dans l'azote liquide et clivé avec une lame de scalpel fine. Le plan de



FIGURE 2.1 – Face perpendiculaire à l’axe trigonal d’un échantillon de bismuth fraîchement clivé. La surface est alors très brillante. Les losanges visibles sur cette face sont les plans binaires du cristal.

clivage est le plan perpendiculaire à l’axe trigonal. Lorsqu’il vient d’être clivé, il présente une surface très brillante avec des losanges (voir la figure 2.1). Les lignes délimitant ces losanges sont parallèles aux axes binaires du cristal.

Une fois ces axes binaires repérés, l’échantillon est coupé à la scie à fil diamanté le long d’un axe binaire et le long de la bissectrice qui lui est perpendiculaire pour donner un échantillon de section rectangulaire. L’alignement de la scie et des axes cristallins est fait à l’œil, ce qui en limite la précision.

Les contacts sur l’échantillon pour l’application du courant et la mesure de la tension sont faits à la main avec de la laque d’argent de chez *DuPont*. Pour le courant, les contacts consistent à répartir le plus uniformément possible la laque d’argent sur toute la surface d’application du courant et à y apposer un fil d’argent pris dans la laque d’argent pour la connexion avec le reste du circuit. A l’opposé de l’échantillon, la laque d’argent est aussi répartie sur toute la surface et sert à coller l’échantillon au porte-échantillon en cuivre avec un bon contact électrique, et ainsi de connecter l’échantillon à la masse électrique. Pour la tension, les contacts consistent à faire le tour de l’échantillon avec un trait de laque d’argent dans lequel est pris sur une face un fil d’argent pour la connexion avec le reste du circuit électrique.

2.2 Bobines et cryostats

2.2.1 Bobines, cryostat, canne

Outre le PPMS de *Quantum Design* dont les caractéristiques sont étudiées section suivante, notre équipe dispose de deux cryostats équipés de bobines magnétiques de $12T$ et $17T$, dans lesquelles peuvent s’insérer diverses cannes de mesures ainsi que deux cryostats à mélange $He^3 - He^4$ permettant d’atteindre des températures de $50mK$.

La canne de mesure majoritairement utilisée dans cette thèse permet la mesure d'un échantillon via 8 fils de cuivre et 20 fils de manganin. Le porte-échantillon est fixé à l'aide d'une vis $M8$ à son extrémité. Le diamètre interne de la canne est suffisamment grand pour utiliser un système de rotation tout en gardant le découplage avec le bain d'hélium.

2.2.2 Porte-échantillon pour mesure de dépendance angulaire de l'effet magnéto-Seebeck

La quasi-totalité des expériences a été faite à l'aide d'un rotateur de *Attocube* ANRv51 sur lequel est fixée une plaque de cuivre sur laquelle est collé l'échantillon, le thermomètre ainsi qu'une résistance de chauffage pour la régulation de la température.

Deux sondes de Hall sont placées perpendiculaires l'une à l'autre sur le porte-échantillon afin de pouvoir aisément retrouver l'angle de rotation décrit par le rotateur.

Des fils passant par l'axe du rotateur pour relier la canne de mesure à l'échantillon sont fixés sur une masse thermique sur le porte-échantillon, puis vont jusqu'aux différents contacts de l'échantillon, des thermomètres, des résistances de chauffage ou encore des sondes de Hall.

2.2.3 Thermométrie

Pour des mesures de transport électrique, un thermomètre et une résistance de chauffage pour la régulation de la température de l'échantillon sont suffisants. Le thermomètre utilisé est un Cernox CX-SD de *Lake Shore* calibré entre $320K$ et $300mK$.

Pour les mesures de transport thermoélectrique, il faut une résistance de chauffage et deux thermomètres en plus de ceux dédiés à la régulation de la température. La seconde résistance de chauffage est collée sans contact électrique sur l'échantillon pour créer le gradient thermique. Ce gradient thermique est ensuite mesuré par deux thermomètres directement reliés à l'échantillon et découplés du reste du système. Les échantillons étudiés dans cette thèse étant suffisamment épais, nous avons toujours collé directement les thermomètres sur les échantillons.

Deux types de thermomètres ont été utilisés : des Cernox CX-1030 de format Bare chip (BR) de *Lake Shore* et des thermomètres au platine Pt 100.

Ces thermomètres cernox sont de petite taille ($0.76 \times 0.76 \times 0.2mm^3$) et sont sensibles dès la température ambiante avec une précision de l'ordre de $50mK$. Ils

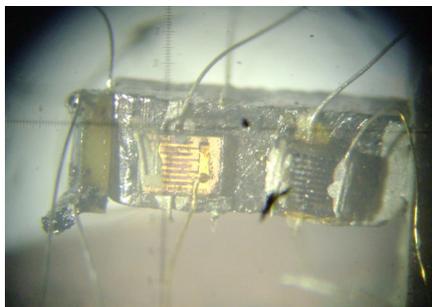


FIGURE 2.2 – Echantillon de bismuth contacté pour mesure du coefficient Seebeck. A gauche de l'image, une résistance de chauffage est collée sur l'échantillon pour lui appliquer un gradient thermique. A droite, l'échantillon est collé sur le porte-échantillon de cuivre. Deux thermomètres de type Cernox de longueur $1mm$ sont collés directement sur l'échantillon au niveau des contacts de tension pour mesurer le gradient thermique.

présentent l'avantage de pouvoir facilement être collés sur un échantillon de par leurs dimensions plus petites que nos échantillons (voir figure 2.2). Par contre, une calibration précise de chaque thermomètre est nécessaire au cours de chacune des expériences.

Les thermomètres au platine ont le grand avantage d'être naturellement calibrés : leur résistance dépend uniquement de la température, est la même pour tous les thermomètres au platine, et est bien connue. Par contre, ce sont des thermomètres de grandes dimensions ($5 \times 2 \times 0.7mm^3$) ce qui ne nous permet pas de les coller sur la plupart des échantillons. Les thermomètres Pt100 n'ont été utilisé dans cette thèse que pour l'étude précise du pouvoir thermoélectrique et de la conductivité thermique à champ magnétique nul sur un gros échantillon (cylindre de section $5mm$ de diamètre).

2.3 PPMS

Le laboratoire possède un PPMS (Physical Property Measurement System) de *Quantum Design* avec une bobine magnétique de 13T (voir figure 2.3). Ce système, très facile d'utilisation avec une interface utilisateur simple et détaillée, permet de refroidir un échantillon de $300K$ à $2K$ en seulement une heure. La régulation de la température est automatique, les rampes de température et de champ magnétique se font avec précision sans intervention de l'utilisateur.

La résistance de deux échantillons peut être mesurée simultanément, en courant



FIGURE 2.3 – Le PPMS (Physical Property Measurement System) de *Quantum Design* de l'ESPCI ParisTech. A gauche, le cryostat avec sa bobine de 13T. A droite, l'alimentation. Au milieu au-dessus du cryostat, le système de reliqufaction de l'hélium.

alternatif ou continu. Le PPMS du LPEM est équipé de l'option "rotation" permettant de faire tourner le porte échantillon dans le champ magnétique (voir figure 2.5).

Le principal avantage du PPMS est la rapidité avec laquelle un échantillon est mesuré et la facilité d'utilisation. Les principaux défauts sont le manque de contrôle de l'utilisateur sur ses mesures (toutes les sources de courant, les voltmètres, le régulateur de température sont inaccessibles) et le manque de précision sur l'angle de rotation, aucun système de vérification in situ n'étant prévu.

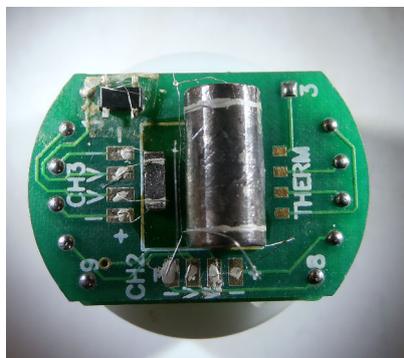


FIGURE 2.4 – Porte-échantillon pour une mesure avec le système de rotation du PPMS avec deux échantillons de bismuth pour la mesure de leur magnétorésistance. En haut à gauche, une sonde de Hall a été rajoutée pour pouvoir vérifier l’angle annoncé (non connectée dans cet exemple).



FIGURE 2.5 – Canne de mesure avec système de rotation de l’échantillon adapté pour le PPMS. A droite : partie qui reste à l’extérieur du cryostat et qui est connectée à un moteur pas à pas permettant la rotation du porte-échantillon à l’intérieur du cryostat. A gauche : partie qui vient se connecter au fond du cryostat. Le porte-échantillon vient se connecter sur la partie verte sur laquelle on peut voir le thermomètre et qui peut être mise en rotation.

Chapitre 3

Magnétorésistance de bismuth

Nous présentons dans ce chapitre les résultats principaux de cette thèse. Nous avons déterminé la magnétorésistance transverse du bismuth sur une large plage de température et de champ magnétique et pour trois plans cristallographiques de rotation du champ magnétique.

Nous confrontons par la suite nos résultats expérimentaux avec les attentes d'une théorie semi-classique et trouvons un accord raisonnable entre la théorie et l'expérience. Cela nous permet d'extraire les composantes du tenseur de mobilité et de les comparer avec ce qui a été rapporté par d'autres auteurs avec des méthodes différentes. Nous trouvons que toutes les composantes du tenseur de mobilité suivent une variation en température qui est proche de T^2 suggérant la prédominance de l'interaction électron-électron.

Nos résultats détaillés permettent de mettre en évidence une transition de phase au cours de laquelle la magnétorésistance angulaire perd la symétrie rotationnelle du réseau. Des origines possibles de cette transition de phase encore mal comprise seront discutées.

3.1 Présentation des résultats expérimentaux de dépendance angulaire de la magnétorésistance

3.1.1 Configuration expérimentale

La magnétorésistance a été mesurée dans trois configurations. Leur point commun est que dans tous les cas, le courant électrique, et donc le champ électrique,

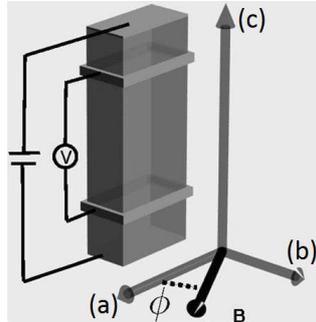


FIGURE 3.1 – Configuration expérimentale utilisée pour la mesure de la dépendance angulaire de la magnéto-résistance. La résistance est mesurée selon l’axe (c), et le champ magnétique tourne dans le plan (a,b). Le courant électrique appliqué et la tension mesurée sont ainsi toujours perpendiculaires au champ magnétique.

est perpendiculaire au plan de rotation du champ magnétique. Tout changement de résistance ne peut donc pas être expliqué par un changement de force de Lorentz, celle-ci étant constante tout au long de l’expérience, au moins sur le plan macroscopique. Microscopiquement, l’anisotropie de la vitesse de Fermi fait "sentir" à un électron la dépendance de cette force avec l’orientation du champ magnétique.

La configuration expérimentale est représentée figure 3.1, où (c) est l’axe de mesure de la résistivité, et (a,b) est le plan de rotation du champ magnétique. Les trois expériences réalisées ont consisté à mettre le courant électrique le long de l’axe binaire, bissectrice ou trigonal. Le tableau suivant montre les équivalences entre (a), (b), (c) de la figure 3.1 et les axes binaire, bissectrice, trigonal.

	(a)	(b)	(c)
Configuration 1	binaire	bissectrice	trigonal
Configuration 2	trigonal	bissectrice	binaire
Configuration 3	trigonal	binaire	bissectrice

3.1.2 Echantillons

Pour la mesure de la résistivité le long de l’axe trigonal, l’échantillon le plus mesuré provient de MaTeck, est de forme cylindrique, long de $10mm$ et de diamètre $5mm$ et de $RRR \simeq 75$ (ratio pris entre $300K$ et $4.2K$). D’autres échantillons, de RRR moindres (50 à 60) de forme pavé et de dimensions types $2 \times 2 \times 7mm$ longs selon l’axe trigonal ont aussi été mesurés.

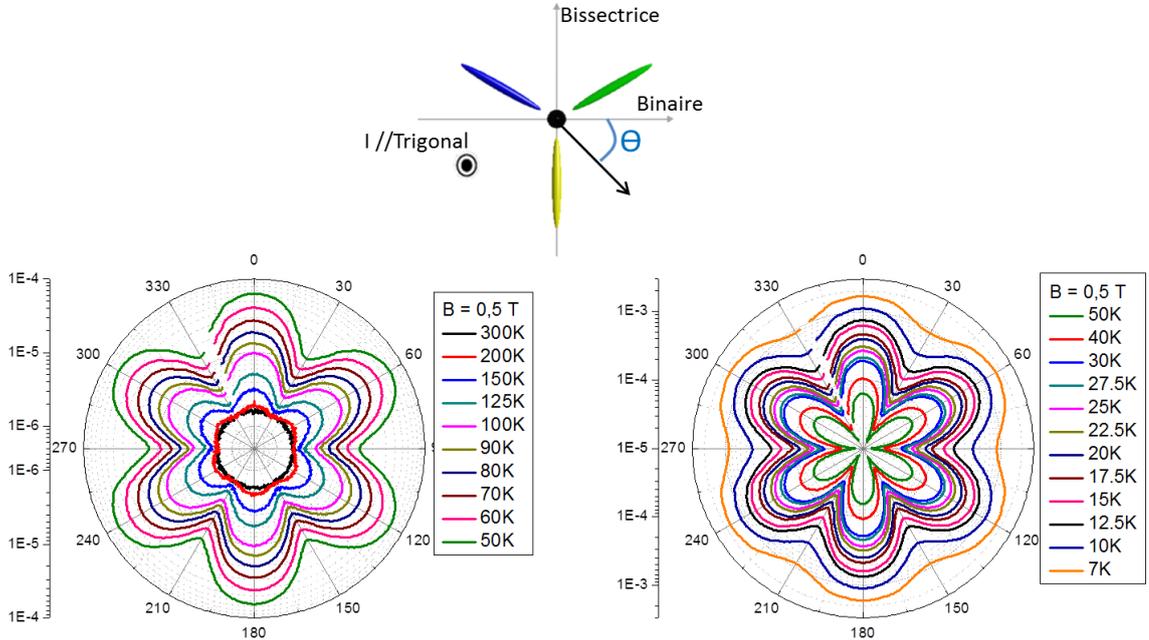


FIGURE 3.2 – Dépendance angulaire de la magnéto-résistivité (en $\Omega.cm$) tracée en coordonnées polaires pour différentes températures entre 300K et 7K dans un champ magnétique de 0.5T. La résistivité est mesurée le long de l’axe trigonal. Le champ magnétique tourne dans le plan (binaire, bissectrice). Le champ magnétique est parallèle à un axe bissectrice à $\theta = 0$. La résistivité est anisotrope à 300K. Six maximum poussent progressivement quand le champ magnétique est parallèle à l’axe bissectrice lorsque la température diminue.

Pour les deux autres configurations, les deux principaux échantillons ont été découpés dans un échantillon provenant de MaTeck. Ce sont des plaquettes fines selon l’axe trigonal, et de dimensions types $2 \times 5mm$ l’un long selon l’axe binaire l’autre selon l’axe bissectrice, et de $RRR \simeq 70$.

3.1.3 Dépendance en température et en champ magnétique

La dépendance angulaire de la résistivité sous champ magnétique et à une température donnée est ensuite mesurée avec un pas de 0.5deg.

Les résistivités obtenues pour un champ magnétique de 0.5T sont tracées en coordonnées polaires figures 3.2, 3.4 et 3.6. A température ambiante, la résistivité est isotrope pour les trois cas. Au fur et à mesure que la température diminue, une

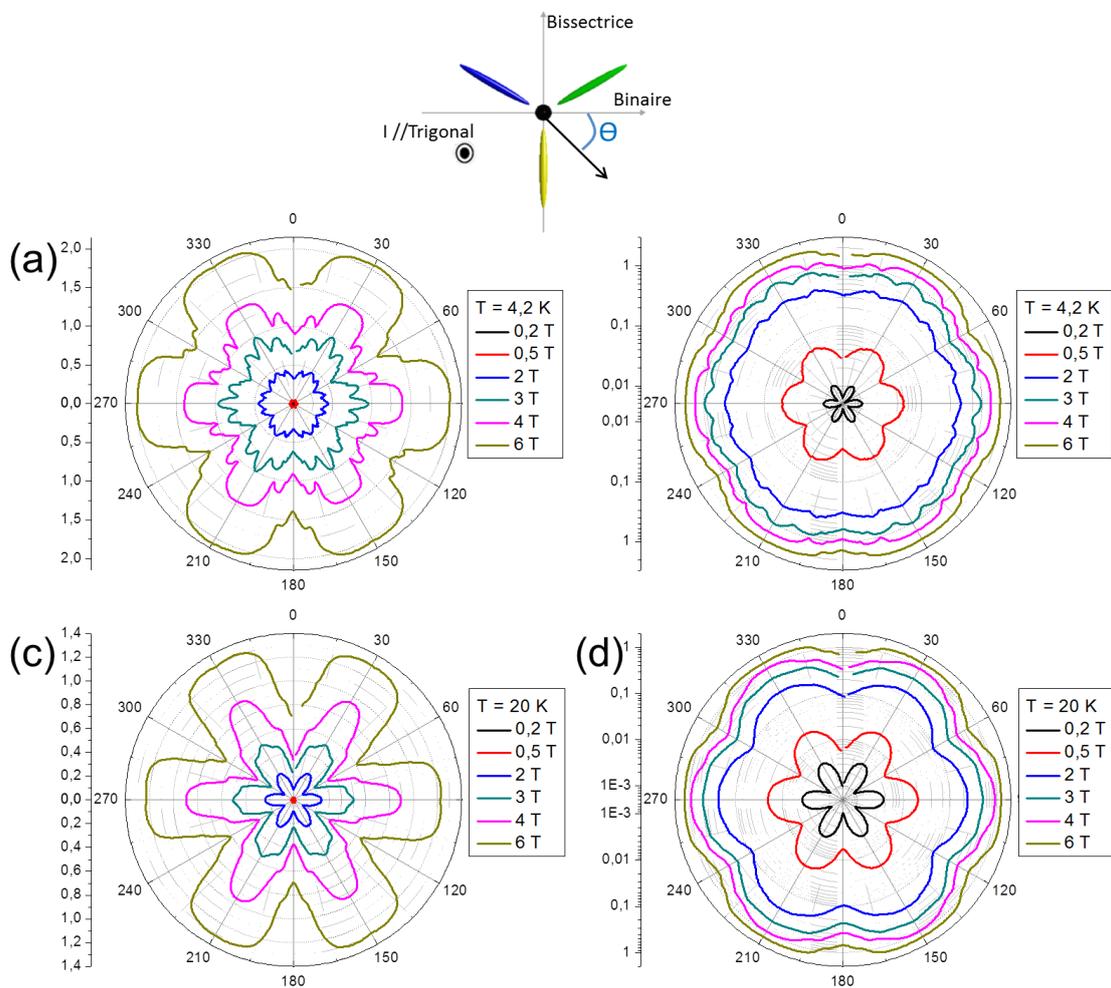


FIGURE 3.3 – Dépendance angulaire de la magnétorésistivité (en $\Omega.cm$) tracée en coordonnées polaires pour différents champs magnétiques entre 0.2T et 6T à 4.2K et 20K. La résistivité est mesurée le long de l'axe trigonal. Le champ magnétique tourne dans le plan (binaire, bissectrice). Le champ magnétique est parallèle à un axe binaire à $\theta = 0$. L'échelle des ordonnées est linéaire figures (a) et (c) et logarithmique figures (b) et (d). Une structure fine correspondant aux oscillations quantiques se rajoute à la résistivité. Remarquez l'évolution avec le champ magnétique de l'amplitude de la magnétorésistance : deux ordres de grandeurs entre 0.2T et 6T à 4.2K.

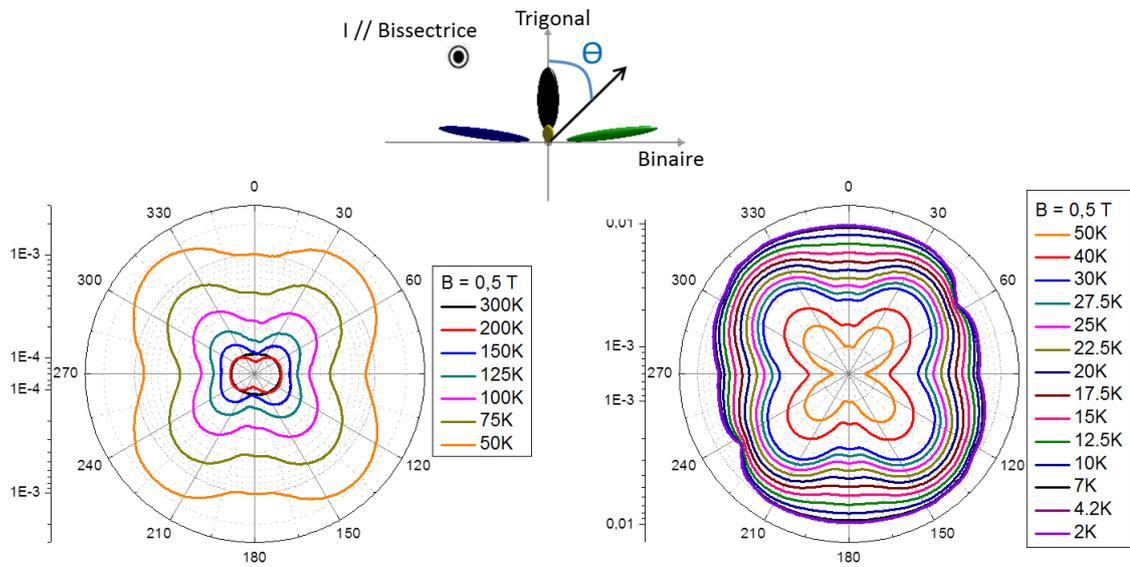


FIGURE 3.4 – Dépendance angulaire de la magnéto-résistivité (en $\Omega.cm$) tracée en coordonnées polaires pour différentes températures entre 300K et 2K dans un champ magnétique de 0.5T. La résistivité est mesurée le long de l'axe bissectrice. Le champ magnétique tourne dans le plan (binaire, trigonal). Le champ magnétique est parallèle à l'axe trigonal à $\theta = 0$. La résistivité est presque anisotrope à 300K. En diminuant la température un creux se crée puis un maximum pousse dans ce creux quand le champ magnétique est parallèle à l'axe trigonal, puis quatre maximum poussent à $\theta = 45deg, 135deg, 225deg$ et $315deg$. En dessous de 20K, d'autres nouvelles structures apparaissent.

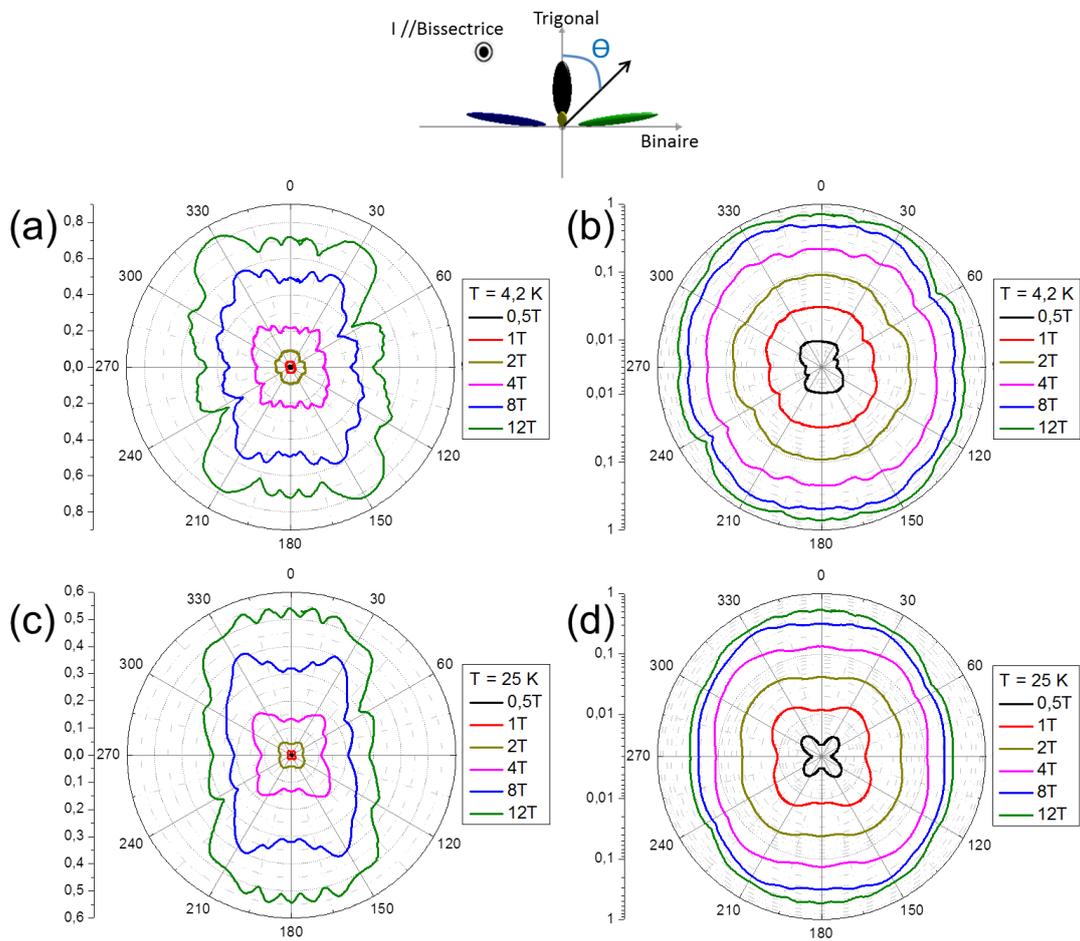


FIGURE 3.5 – Dépendance angulaire de la magnétorésistivité (en $\Omega.cm$) tracée en coordonnées polaires pour différents champs magnétiques entre 0.5T et 12T à 4.2K et 25K. La résistivité est mesurée le long de l'axe bissectrice. Le champ magnétique tourne dans le plan (binaire, trigonal). Le champ magnétique est parallèle à l'axe trigonal à $\theta = 0$. L'échelle des ordonnées est linéaire figures (a) et (c) et logarithmique figures (b) et (d). Une structure fine correspondant aux oscillations quantiques se rajoute à la résistivité. Remarquez l'évolution avec le champ magnétique de l'amplitude de la magnétorésistance : deux ordres de grandeurs entre 0.5T et 12T à 4.2K.

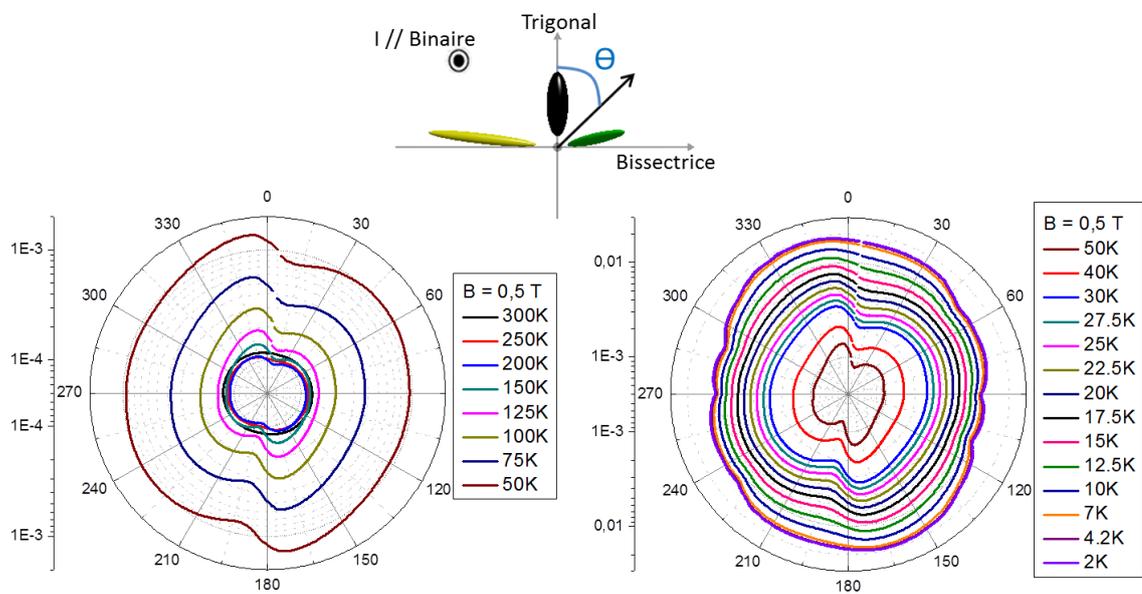


FIGURE 3.6 – Dépendance angulaire de la magnéto-résistivité (en $\Omega.cm$) tracée en coordonnées polaires pour différentes températures entre 300K et 2K dans un champ magnétique de 0.5T. La résistivité est mesurée le long de l'axe binaire. Le champ magnétique tourne dans le plan (bissectrice, trigonal). Le champ magnétique est parallèle à l'axe trigonal à $\theta = 0$. La résistivité est presque isotrope à 300K. Un minimum se creuse à 12 degrés de l'axe trigonal puis un maximum pousse à -9 degrés de l'axe trigonal quand la température diminue.

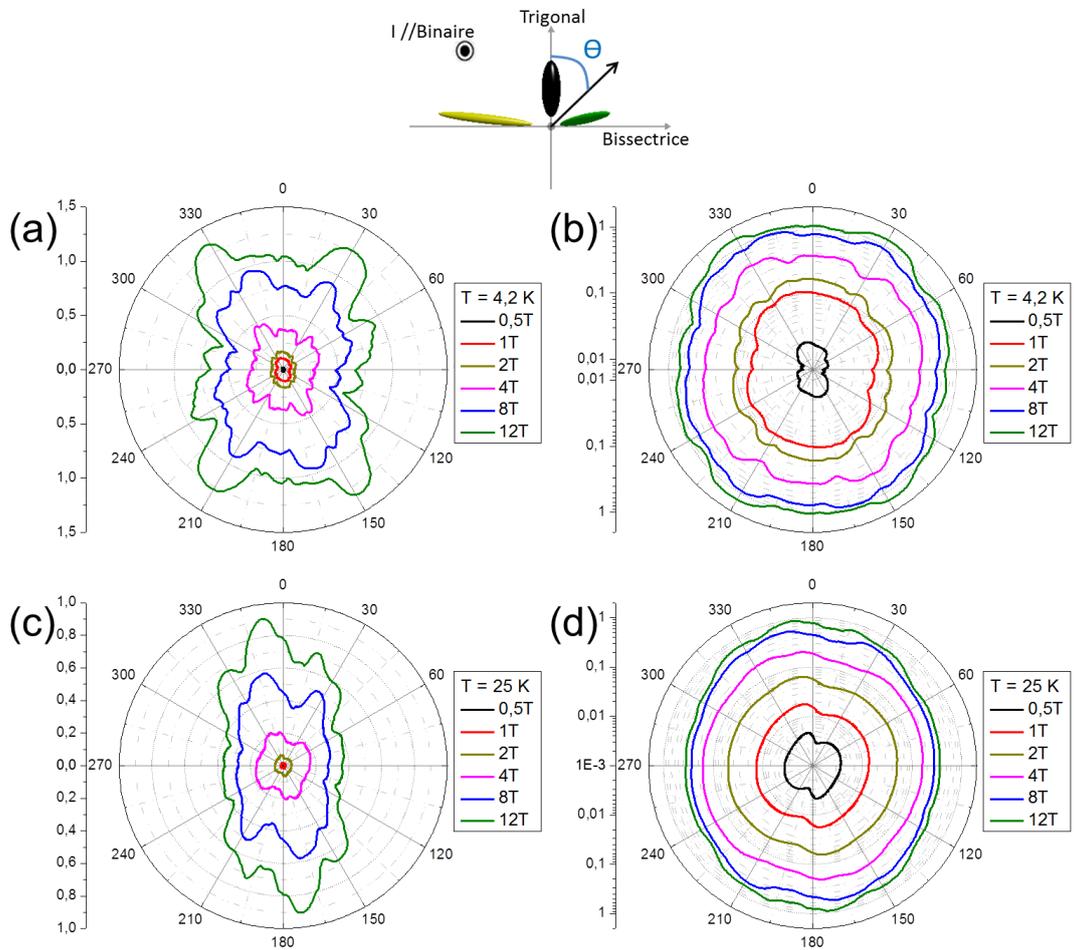


FIGURE 3.7 – Dépendance angulaire de la magnétorésistivité (en $\Omega.cm$) tracée en coordonnées polaires pour différents champs magnétiques entre 0.5T et 12T à 4.2K et 25K. La résistivité est mesurée le long de l'axe binaire. Le champ magnétique tourne dans le plan (bissectrice, trigonal). Le champ magnétique est parallèle à l'axe trigonal à $\theta = 0$. L'échelle des ordonnées est linéaire figures (a) et (c) et logarithmique figures (b) et (d). Une structure fine correspondant aux oscillations quantiques se rajoute à la résistivité. Remarquez l'évolution avec le champ magnétique de l'amplitude de la magnétorésistance : deux ordres de grandeurs entre 0.5T et 12T à 4.2K.

structure apparaît, qui est différente pour les trois plans.

Dans la configuration où le courant électrique est selon l'axe trigonal et le champ magnétique est dans le plan (binaire, bissectrice) (figure 3.2), ce sont six maximum identiques à une rotation de $\pi/3$ près qui poussent progressivement quand le champ magnétique est orienté parallèle à un axe bissectrice. L'amplitude de ces oscillations augmente par rapport à l'amplitude moyenne du signal quand la température diminue jusqu'à 30K, puis diminue avec la température. On peut comprendre la présence de ces six oscillations "avec les mains" en utilisant le fait que la magnéto-résistance est inversement proportionnelle à la masse effective. La masse effective étant minimum pour une ellipsoïde dans le plan perpendiculaire à son grand axe, l'axe bissectrice ici, la magnéto-résistance est maximum quand le champ magnétique est parallèle à son grand axe. Les six maximum correspondent ainsi au moment où le champ magnétique sonde les plus faibles masses effectives du système, ce qui revient bien à un maximum à chaque fois que le champ magnétique est parallèle à un axe bissectrice.

Dans la configuration où le courant électrique est selon l'axe bissectrice et le champ magnétique est dans le plan (binaire, trigonal) (figure 3.4), lorsque la température est diminuée, un creux se forme quand le champ magnétique est parallèle à l'axe trigonal. En diminuant encore la température, quatre maximum équivalents à $\pi/2$ près poussent quand le champ magnétique est à 45 degrés de l'axe trigonal et de l'axe binaire. Deux autres maximum fins apparaissent dans les creux quand le champ magnétique est selon l'axe trigonal. En dessous de 20K environ, de nouvelles structures apparaissent, des minimum qui se creusent vers ± 10 degrés de l'axe binaire. Cette structure est plus complexe à appréhender que la précédente. Le comportement proche de l'axe trigonal seulement est facile à attribuer à la fois aux électrons, car leur minimum de magnéto-résistance se situe perpendiculaire à leur grand axe et donc autour de l'axe trigonal on peut s'attendre à un creux large, et aux trous car leur maximum de magnéto-résistance est lorsque le champ magnétique est parallèle à l'axe trigonal, d'où le pic fin.

Dans la configuration où le courant électrique est selon l'axe binaire et le champ magnétique est dans le plan (bissectrice, trigonal) (figure 3.6), la diminution de la température mène principalement à l'apparition d'un maximum à 10 degrés environ de l'axe trigonal et d'un minimum à 12 degrés environ de l'autre côté de l'axe trigonal. En dessous de 15K, de nouvelles structures apparaissent, comme sur la configuration précédente. Cette structure est elle aussi plus complexe à appréhender que quand le champ magnétique est dans le plan (binaire, bissectrice). Cependant, on peut s'attendre à un maximum quand le champ magnétique est parallèle à l'axe trigonal dû aux trous. Le minimum de magnéto-résistance de la poche d'électrons qui est dans le plan de rotation du champ magnétique (en jaune sur le schéma) est

lorsque le champ magnétique est perpendiculaire à son grand axe, ce qui n'est pas tout à fait quand il est parallèle à l'axe trigonal à cause de l'angle entre les vallées d'électrons et le plan (binaire, bissectrice) : d'où un minimum à quelques degrés de l'axe trigonal.

Les figures 3.3, 3.5 et 3.7 montrent l'évolution en champ magnétique à température fixe, avec colonne de gauche l'axe des ordonnées est linéaire, colonne de droite l'axe des ordonnées est logarithmique.

Quelque soit le plan de rotation du champ magnétique, de nouvelles structures, plus fines, viennent se rajouter quand le champ magnétique augmente, puis leur nombre commence à diminuer autour de 6T. Ces structures sont présentes à d'autant plus bas champ magnétique que la température est basse. Ces oscillations angulaires de fréquence élevée sont en fait les oscillations quantiques, dues au passage des différents niveaux de Landau au niveau de Fermi quand on change l'orientation du champ magnétique (voir chapitre 1). Si elles sont de moins en moins visibles à haut champ magnétique, c'est parce que la limite quantique est atteinte progressivement pour chaque poches de porteurs, et à haut champ magnétique et basse température il ne reste plus que le dernier niveau de Landau qui soit accessible. Les oscillations quantiques de la magnétorésistance (l'effet Shubnikov-de Haas) et de l'aimantation (l'effet de Haas van Alphen) dans bismuth ont été l'objet de nombreuses études (Shoenberg [10], Bhargava [13], Bompadre [19] notamment). Ces études ont permis d'établir la structure de la surface de Fermi et l'anisotropie de la masse effective. Leur analyse sort du cadre de la théorie semi-classique et ne sera pas abordée dans cette thèse. Par contre, il est intéressant de comparer l'anisotropie du tenseur de mobilité obtenue par la variation angulaire de la magnétorésistance à l'anisotropie de la masse effective obtenue par les mesures d'oscillations quantiques. Ce sera discuté section 3.3 de cette thèse.

Mis à part par la présence des oscillations quantiques, la forme des données varie peu avec le champ magnétiques.

Par contre, l'augmentation de la magnétorésistance avec le champ magnétique est remarquable : par exemple, à 20K, la magnétorésistance transverse varie de deux ordres de grandeur entre 0.2T et 6T quand le courant électrique est le long de l'axe trigonal et le champ magnétique dans le plan (binaire, bissectrice) (figure 3.3).

La figure 3.8 met en évidence une autre particularité de la magnétorésistance de bismuth lorsque le champ magnétique est dans le plan (binaire, bissectrice), qui sera étudiée en détail section 3 de ce chapitre : quand la température diminue ou le champ magnétique augmente, la symétrie C_3 du réseau cristallin est brisée. Cette anomalie est plus visible figure 3.8(b) où $1/\rho_{trig}$ est tracé plutôt que ρ_{trig} , la brisure

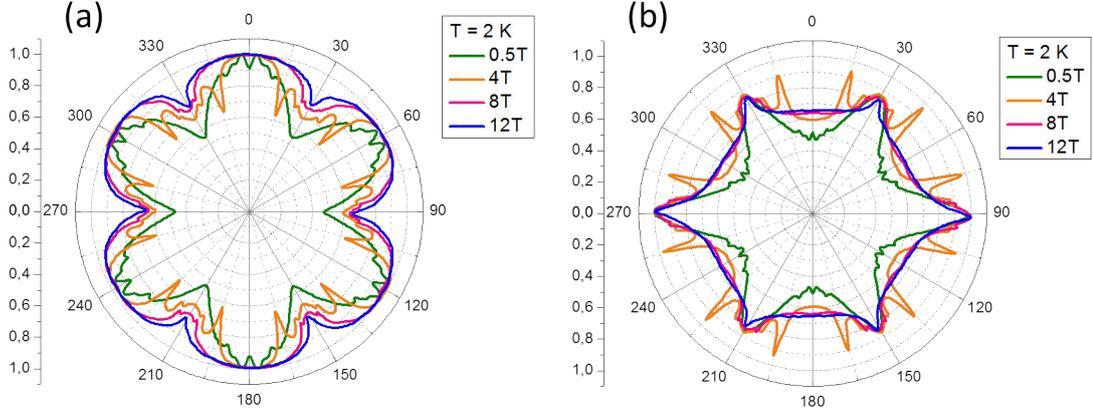


FIGURE 3.8 – A 2K et sous un champ magnétique de 0.5T, 4T, 8T ou 12T, dépendance angulaire tracée en coordonnées polaires de (a) la résistivité normée; (b) l'inverse de la résistivité normée. La résistivité est mesurée selon l'axe trigonal. Le champ magnétique tourne dans le plan (binaire, bissectrice). Remarquez la perte progressive de la symétrie d'ordre six lorsque le champ magnétique augmente.

de symétrie étant plus marquée le long des axes binaires que bissectrices.

Au-delà de l'apparition des oscillations quantiques, la structure de la magnéto-résistance angulaire, déjà complexe, évolue avec la température et le champ magnétique. Nous allons voir partie 2 que la majeure partie de cette magnéto-résistance s'explique uniquement par l'anisotropie de la mobilité des différents porteurs de charge.

3.1.4 Température ambiante

Si l'on s'intéresse de plus près à la configuration où le courant électrique est selon l'axe trigonal, et le champ magnétique tourne dans le plan (binaire, bissectrice), on comprend facilement que les six oscillations de la magnéto-résistance sont liées à l'anisotropie de masse des trois poches d'électrons. Cette anisotropie est tellement grande dans bismuth ($m_{bin}^* \sim 200 m_{bis}^*$), qu'elle est visible même à température ambiante sous un champ magnétique de moins de 1T (voir figure 3.9).

La dépendance angulaire de la magnéto-résistance transverse du bismuth selon les trois plans de haute symétrie est complexe et révèle une grande richesse de forme.

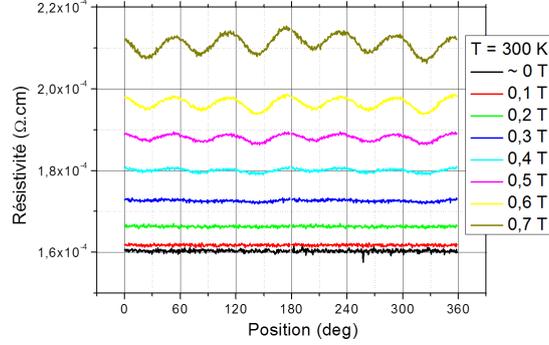


FIGURE 3.9 – Dépendance angulaire de la résistivité (en $\Omega.cm$) à température ambiante pour différents champs magnétiques $B \leq 0.7T$. La résistivité est mesurée le long de l’axe trigonal. Le champ magnétique tourne dans le plan (binaire, bissectrice). Le champ magnétique est parallèle à un axe bissectrice à $\theta = 0$. Les six oscillations, reflets de l’anisotropie de la mobilité, sont visibles à température ambiante dès 0.5T.

Afin d’expliquer quelles en sont les propriétés nous allons utiliser un modèle semi-classique que nous allons essayer d’ajuster à nos données.

3.2 Détails sur la théorie semi-classique pour le transport électrique des semi-métaux utilisée

3.2.1 Théorie semi-classique dans la limite de faible champ magnétique ($\mu B \ll 1$)

Afin d’expliquer le transport électrique sous champ magnétique dans bismuth, Abeles et Meiboom ont développé une théorie semi-classique [40]. Les explications qui suivent ont été détaillées ou résumées de façon claire dans plusieurs articles [41, 42, 9].

La loi d’Ohm généralisée pour les cristaux est :

$$J_j = \sum_j \sigma_{ij}(B).E_i \quad (3.1)$$

$$E_i = \sum_j \rho_{ij}(B).J_j \quad (3.2)$$

avec J_j la densité de courant selon l'axe j et E_i le champ électrique le long de l'axe i .

Si le champ magnétique est suffisamment faible ($\mu B \ll 1, \omega_c \tau \ll 1$), la résistivité et la conductivité peuvent s'écrire en loi de puissance du champ magnétique. En ne conservant le développement qu'à l'ordre 2 en champ magnétique :

$$\rho_{ij}(B) = \rho_{ij}^0 + R_{ijk} \cdot B_k + A_{ijkl} \cdot B_k \cdot B_l \quad (3.3)$$

$$\sigma_{ij}(B) = \sigma_{ij}^0 - P_{ijk} \cdot B_k - S_{ijkl} \cdot B_k \cdot B_l \quad (3.4)$$

Le nombre de coefficients $R_{ijk}, A_{ijkl}, P_{ijk}$ et S_{ijkl} indépendants et non nuls a été réduit par Juretschke [43] en 1955 en utilisant les relations de Onsager et en imposant à $\rho(B)$ et $\sigma(B)$ d'être invariant par les opérations du groupe ponctuel de symétrie $\bar{3}m$ de bismuth. Il trouve que 12 coefficients suffisent pour décrire entièrement le tenseur $\hat{\rho}(B)$ ou le tenseur $\hat{\sigma}(B)$.

Abeles et Meiboom [40] expriment ces douze coefficients en fonction des composantes du tenseur de mobilité, de la densité de porteurs et de l'angle "de tilt" que fait chacune des ellipsoïdes électroniques avec l'axe bissectrice qui lui correspond. Pour cela, ils ont traité l'équation de Boltzmann sous plusieurs hypothèses. Les extremum d'énergie ne doivent pas être dégénérés et être paraboliques de telle sorte que l'on peut écrire l'énergie près d'un extremum sous la forme :

$$\epsilon = \pm \left[\frac{p_1^2}{2m_1} + \frac{p_2^2}{2m_2} + \frac{p_3^2}{2m_3} \right] \quad (3.5)$$

C'est une première hypothèse importante, puisqu'elle ne décrit pas la réalité de la dispersion électronique dans le bismuth. Il existe un temps de diffusion, différent pour les électrons et les trous, qui peut s'écrire $\tau(\epsilon)$: à température fixée c'est une constante. Cette deuxième hypothèse simplifie beaucoup le calcul, mais ne paraît pas adaptée à un matériau réel puisqu'elle limite considérablement les mécanismes de diffusion possibles. Pour finir, les extremum sont traités de façon indépendantes et les diffusions inter-vallées sont interdites.

Pour chaque vallée ainsi définie, ils montrent que la densité de courant peut s'écrire :

$$\boxed{\vec{J} = \sigma_0 \left(\vec{E} + \frac{1}{ne} \vec{J} \wedge \vec{B} \right)} \quad (3.6)$$

où $\sigma_0 = ne\mu$ est la conductivité à champ magnétique nul. En utilisant le fait que $-\vec{J} \wedge \vec{B} = \hat{B} \cdot \vec{J}$, la densité de courant peut se mettre sous la forme :

$$\vec{J} = ne[\hat{1} + \hat{\mu} \cdot \hat{B}]^{-1} \cdot \hat{\mu} \cdot \vec{E} \quad (3.7)$$

Comme $\vec{J} = \hat{\sigma}(B) \cdot \vec{E}$, la conductivité peut finalement s'écrire

$$\hat{\sigma}(B) = ne[\hat{1} + \hat{\mu} \cdot \hat{B}]^{-1} \cdot \hat{\mu} \quad (3.8)$$

En identifiant les équations 3.4 et 3.8, les coefficients R_{ijk} , A_{ijkl} , P_{ijk} et S_{ijkl} sont exprimés en fonction des μ_i , ν_i et de n (voir les annexes de l'article de Hartman [42] pour les formules précises).

L'une des hypothèses ayant permis d'arriver à cette conclusion est que le temps de diffusion des électrons ne dépend que de l'énergie, et pas de la direction ou de la position dans l'espace des \vec{k} . Herring et Vogt ont montré en 1955 [44] que tous ces résultats sont valables si l'on prend un temps de diffusion anisotrope, sous plusieurs conditions. Si les mécanismes de diffusion conservent l'énergie (pour une diffusion inter ou intravallées) ou si le processus de diffusion est tel qu'il est équivalent de diffuser un électron d'un état \vec{k}_v vers \vec{k}'_w ou d'un état \vec{k}_v vers \vec{k}'_{-w} ou d'un état \vec{k}_{-v} vers \vec{k}'_w , où \vec{k}_v et \vec{k}_{-v} sont deux états de la même vallée correspondant à deux vitesses opposées, et si l'anisotropie du temps de diffusion τ n'est pas trop grande (anisotropie de l'ordre de 2 maximum), alors on peut remplacer $\tau(\epsilon)$ par $\hat{\tau}(\epsilon)$ avec

$$\hat{\tau}(\epsilon) = \begin{pmatrix} \tau_1(\epsilon) & 0 & 0 \\ 0 & \tau_2(\epsilon) & 0 \\ 0 & 0 & \tau_3(\epsilon) \end{pmatrix} \quad (3.9)$$

où chacun des τ_i ne dépend que de l'énergie ϵ , le tenseur étant écrit dans le référentiel de l'ellipsoïde (les trois directions correspondent aux trois axes de l'ellipsoïde, et pas à binaire, bissectrice ou trigonal du système entier). La mobilité s'écrit alors :

$$\hat{\mu} = e\hat{\tau} \cdot \hat{m}^*{}^{-1}. \quad (3.10)$$

Application de la méthode semi-classique à bas champ magnétique pour l'extraction du tenseur de mobilité de bismuth :

La théorie semi-classique à bas champ pour bismuth expliquée ci-dessus a été utilisée avec succès par plusieurs groupes [40, 45, 41, 42, 9] et leur a permis de déduire de leurs mesures de résistivité les diverses composantes du tenseur de mobilité de bismuth.

3.2.2 Théorie semi-classique pour un champ magnétique d'amplitude arbitraire (méthode de Aubrey pour les semi-métaux)

Nous venons de voir que d'après l'équation de Boltzmann, en faisant entre autres l'hypothèse d'un système à dispersion parabolique avec un temps de relaxation τ ne

dépendant que de l'énergie, la densité de courant peut s'écrire :

$$\vec{j} = \hat{\sigma}_0 \left(\vec{E} + \frac{1}{ne} \vec{j} \wedge \vec{B} \right) \quad (3.11)$$

où

$$\vec{j} = \begin{pmatrix} j_1 \\ j_2 \\ j_3 \end{pmatrix} ; \quad \vec{B} = \begin{pmatrix} B_1 \\ B_2 \\ B_3 \end{pmatrix} ; \quad \hat{\sigma}_0 = ne \hat{\mu} .$$

Le tenseur de magnéto-conductivité peut être déduit de cette formule en la ré-écrivaint sous la forme (développement fait par Aubrey dans [46]) :

$$\vec{j} = \hat{\sigma}(\vec{B}) \cdot \vec{E}. \quad (3.12)$$

Ainsi, en développant (3.11) :

$$\vec{j} = \hat{\sigma}_0 \vec{E} + \hat{\mu} (\vec{j} \wedge \vec{B})$$

$$\vec{j} - \hat{\mu} (\vec{j} \wedge \vec{B}) = \hat{\sigma}_0 \vec{E}$$

$$\hat{\mu}^{-1} \vec{j} - \vec{j} \wedge \vec{B} = ne \vec{E}$$

Or

$$\begin{aligned} -\vec{j} \wedge \vec{B} &= \begin{pmatrix} j_1 \\ j_2 \\ j_3 \end{pmatrix} \wedge \begin{pmatrix} B_1 \\ B_2 \\ B_3 \end{pmatrix} \\ &= \begin{pmatrix} j_3 B_2 - j_2 B_3 \\ j_1 B_3 - j_3 B_1 \\ j_2 B_1 - j_1 B_2 \end{pmatrix} \\ &= \begin{pmatrix} 0 & -B_3 & B_2 \\ B_3 & 0 & -B_1 \\ -B_2 & B_1 & 0 \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} j_1 \\ j_2 \\ j_3 \end{pmatrix} \\ &= \hat{B} \cdot \vec{j} \end{aligned}$$

En remplaçant :

$$\hat{\mu}^{-1} \cdot \vec{j} + \hat{B} \cdot \vec{j} = ne \vec{E}$$

$$(\hat{\mu}^{-1} + \hat{B}) \cdot \vec{j} = ne \vec{E}$$

On obtient ainsi :

$$\vec{j} = ne (\hat{\mu}^{-1} + \hat{B})^{-1} \cdot \vec{E} \quad (3.13)$$

En combinant les équations (3.12) et (3.13), on trouve que le tenseur de magnéto-conductivité s'écrit finalement :

$$\boxed{\hat{\sigma}(\vec{B}) = ne (\hat{\mu}^{-1} + \hat{B})^{-1}} \quad (3.14)$$

où

$$\vec{B} = \begin{pmatrix} B_1 \\ B_2 \\ B_3 \end{pmatrix} ; \quad \hat{B} = \begin{pmatrix} 0 & -B_3 & B_2 \\ B_3 & 0 & -B_1 \\ -B_2 & B_1 & 0 \end{pmatrix} .$$

et

$$\hat{\sigma} = \begin{pmatrix} \sigma_{11} & \sigma_{12} & \sigma_{13} \\ \sigma_{21} & \sigma_{22} & \sigma_{23} \\ \sigma_{31} & \sigma_{32} & \sigma_{33} \end{pmatrix}$$

L'expression (3.14) nous donne la conductivité pour une poche de porteurs, à condition que l'on connaisse le champ magnétique et la mobilité de ces porteurs. Afin de déterminer la conductivité totale de notre système, les contributions de chacune des poches de porteurs sont sommées. En effet, la conductivité d'un système multi-vallées est équivalente à un système de conducteurs en parallèle.

Dans le cas de bismuth, avec trois poches d'électrons et une poche de trous :

$$\hat{\sigma}_{tot} = \sum_{i=1..3} \sigma_i^{electrons} + \sigma^{trou} .$$

Pour exprimer la conductivité totale, il suffit donc de connaître tous les tenseurs de mobilité des poches de porteurs dans le même référentiel. Ce référentiel sera choisi de telle sorte que la direction 1 soit un axe binaire, la direction 2 un axe bissectrice et la direction 3 un axe trigonal, comme sur la figure 3.10.

Dans ce référentiel, les mobilités des poches d'électrons s'écrivent :

$$\hat{\mu}_a = \begin{pmatrix} \mu_1 & 0 & 0 \\ 0 & \mu_2 & \mu_4 \\ 0 & \mu_4 & \mu_3 \end{pmatrix} ; \quad \hat{\mu}_b = \hat{R}_{2\pi/3}^{-1} \cdot \hat{\mu}_a \cdot \hat{R}_{2\pi/3} \quad ; \quad \hat{\mu}_c = \hat{R}_{4\pi/3}^{-1} \cdot \hat{\mu}_a \cdot \hat{R}_{4\pi/3}$$

où \hat{R}_θ est la matrice de rotation d'un angle θ autour de l'axe trigonal (3) :

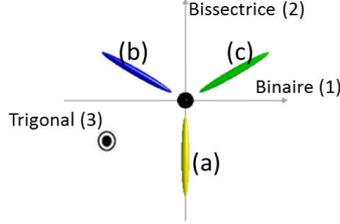


FIGURE 3.10 – Surface de Fermi schématique du bismuth. Projection dans le plan (binaire, bissectrice). Les trois poches d'électrons (a) en jaune, (b) en bleu et (c) en vert sont équivalentes à une rotation de $2\pi/3$ près. Les axes sont numérotés (1) pour l'axe binaire, (2) pour l'axe bissectrice qui lui est perpendiculaire, (3) pour l'axe trigonal.

$$\hat{R}_{2\pi/3} = \begin{pmatrix} \cos \frac{2\pi}{3} & -\sin \frac{2\pi}{3} & 0 \\ \sin \frac{2\pi}{3} & \cos \frac{2\pi}{3} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

$$\hat{R}_{4\pi/3} = \begin{pmatrix} \cos \frac{4\pi}{3} & -\sin \frac{4\pi}{3} & 0 \\ \sin \frac{4\pi}{3} & \cos \frac{4\pi}{3} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} .$$

Pour la poche de trous, le tenseur de mobilité s'écrit comme pour la poche d'électrons (a), mais $\nu_1 = \nu_2$ et $\nu_4 = 0$:

$$\hat{\nu} = \begin{pmatrix} \nu_1 & 0 & 0 \\ 0 & \nu_1 & 0 \\ 0 & 0 & \nu_3 \end{pmatrix} .$$

Il faut toutefois prendre des précautions supplémentaires avec les trous. En effet, il y a n électrons par poche, mais $3n$ trous : $n_e = n$; $n_h = 3n$.

De plus, la charge des trous est de signe opposée à celle des électrons. On montre facilement en reprenant le développement de (1) mais en mettant un signe "-" devant la charge e , que cela revient à prendre $-\hat{B}$ dans (3.14) :

$$\hat{\sigma}^{trous}(\vec{B}) = ne (\hat{\nu}^{-1} - \hat{B})^{-1} .$$

Alors que la méthode précédemment décrite n'est valable que à bas champ magnétique ($\mu B \ll 1$), dans la méthode développée par Aubrey le champ magnétique

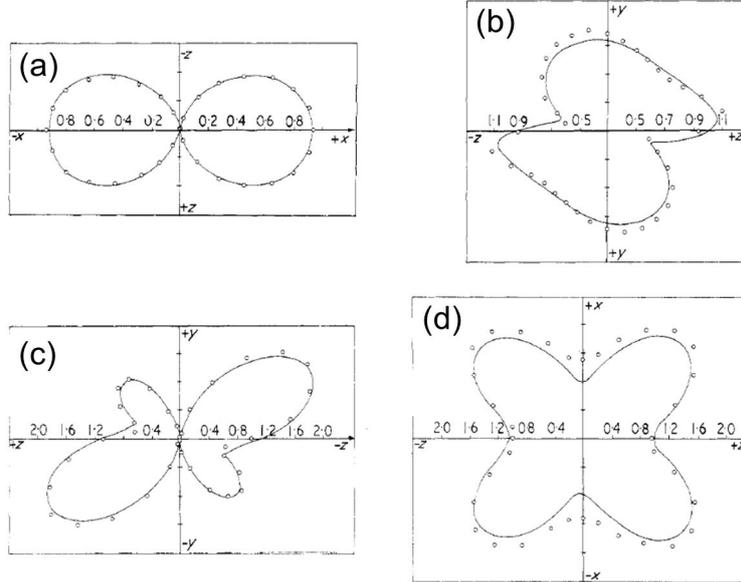


FIGURE 3.11 – Dépendances angulaires en coordonnées polaires de $\rho_{ij}(B)$: (a) $\rho_{33}(B_1, B_3)$; (b) $\rho_{11}(B_2, B_3)$; (c) $\rho_{22}(B_2, B_3)$; (d) $\rho_{22}(B_1, B_3)$. Lignes continues : données expérimentales de Mase et collaborateurs [31]. Points : modèle semi-classique ajusté aux données par Sümengen et collaborateurs [47]. Figure extraite de [47].

sert de sonde des mobilités μ_i et ν_i . Comme dans le cas de bismuth, par suite de la grande mobilité électronique, le régime $\mu B \sim 1$ est atteint très vite à un champ magnétique d'une amplitude dérisoire, la méthode de Aubrey est particulièrement pertinente pour la compréhension de la magnétorésistance du bismuth.

Extraction du tenseur de mobilité de bismuth par la méthode de Aubrey

La méthode semi-classique développée par Aubrey a été utilisée par Sümengen et collaborateurs [47] pour extraire le tenseur de mobilité de bismuth de certaines dépendances angulaires de la magnétorésistance de Mase [31]. Le modèle correspond bien aux données comme on peut le voir figure 3.11, même si on note une différence de forme pour ρ_{bin} avec le champ magnétique tournant dans le plan (bissectrice, trigonal) figure (b), et un problème d'amplitude de près de 20% par endroits pour ρ_{bis} avec le champ magnétique tournant dans le plan (binaire, trigonal) figure (d).

Les composantes du tenseur de mobilité, qui ont servi de paramètres pour ajuster les données au modèle, sont cohérentes entre les différentes configurations et sont

TABLE 3.1 – Composantes du tenseur de mobilité (en $m^2/V/S$) à 20K et 0.7T trouvées par ajustement des données de Mase et collaborateurs [31] par Sümengen et collaborateurs [47].

	μ_1	μ_2	μ_2	μ_4	ν_1	ν_3
$\rho_{11}(B_2, B_3)$	520	9.6	290	-34	111	18
$\rho_{22}(B_1, B_3)$	550	10	300	-33	115	20
$\rho_{22}(B_2, B_3)$	530	10	300	-34	110	18
$\rho_{33}(B_1, B_3)$	550	8.9	300	-31	125	20

résumées tableau 3.1. Ces valeurs sont aussi cohérentes avec celles trouvées par Hartman [42] et Michenaud et Issi [9] à très bas champ magnétique.

3.2.3 Conclusion sur le tenseur de mobilité de bismuth

Si l'on trace sur un même graphe les valeurs trouvées pour les mobilités par les différents groupes avec différentes méthodes, on obtient la figure 3.12. Peu importe la méthode, les valeurs concordent bien les unes avec les autres. Seules les valeurs de Abeles et Meiboom sont un peu moins élevées.

Toutes les composantes de la mobilité, que ça soit pour les électrons ou pour les trous, montrent une dépendance en température proche de T^{-2} . C'est ce comportement qui a mené Hartman à faire l'hypothèse que le mécanisme de diffusion dominant soit la diffusion électron-électron intervallées d'après le mécanisme de Barber [27].

Le manque de données entre 20K et 77K, ainsi que la volonté de vérifier à quel point une méthode semi-classique aussi simple que celle développée par Aubrey peut expliquer le transport électronique de bismuth ont motivé en grande partie ce travail de thèse.

De plus, il existe une théorie du transport sous champ magnétique qui n'a été testée qu'à 20K et 0.5T. Une étude plus approfondie permettrait de connaître l'influence du champ magnétique sur la mobilité.

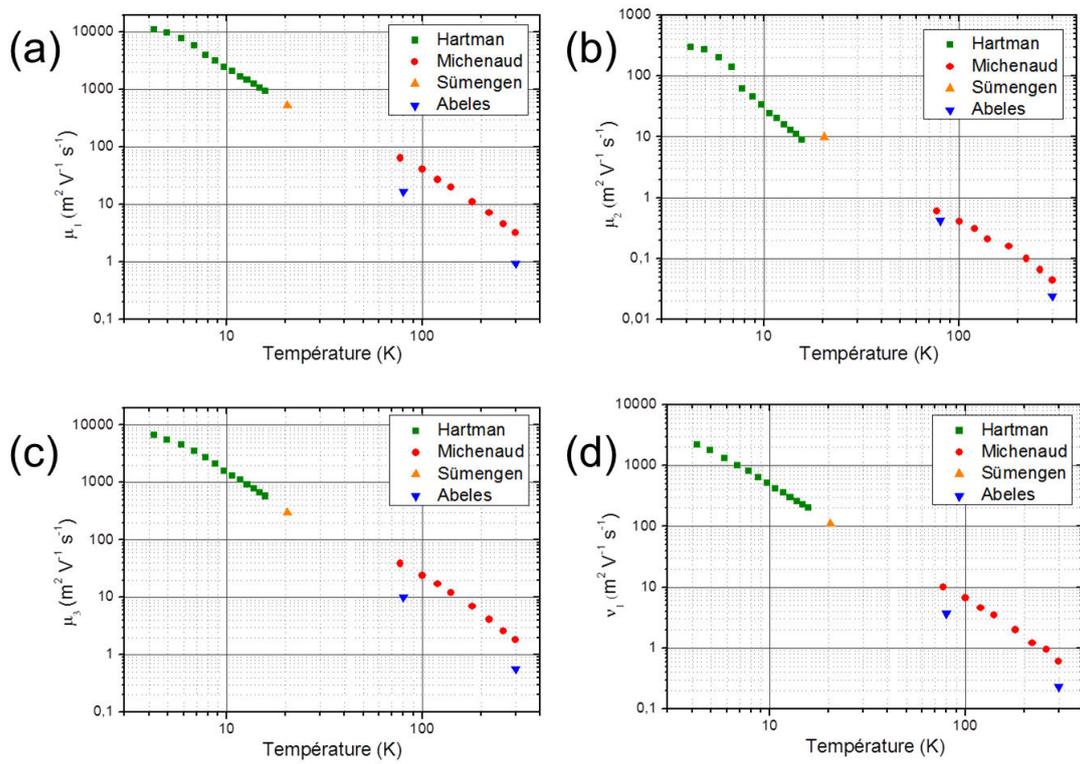


FIGURE 3.12 – Composantes du tenseur de mobilité trouvées par Hartman [42], Michenaud et Issi [9], Sümengen et collaborateurs [9] et Abeles et Meiboom [40] en fonction de la température en $m^2/V/S$. (a) μ_1 ; (b) μ_2 ; (c) μ_3 ; (d) ν_1 . Même si ce ne sont pas les mêmes méthodes qui ont été utilisées pour extraire ces mobilités, les différentes valeurs sont en bon accord en montrant une dépendance en température en T^2 .

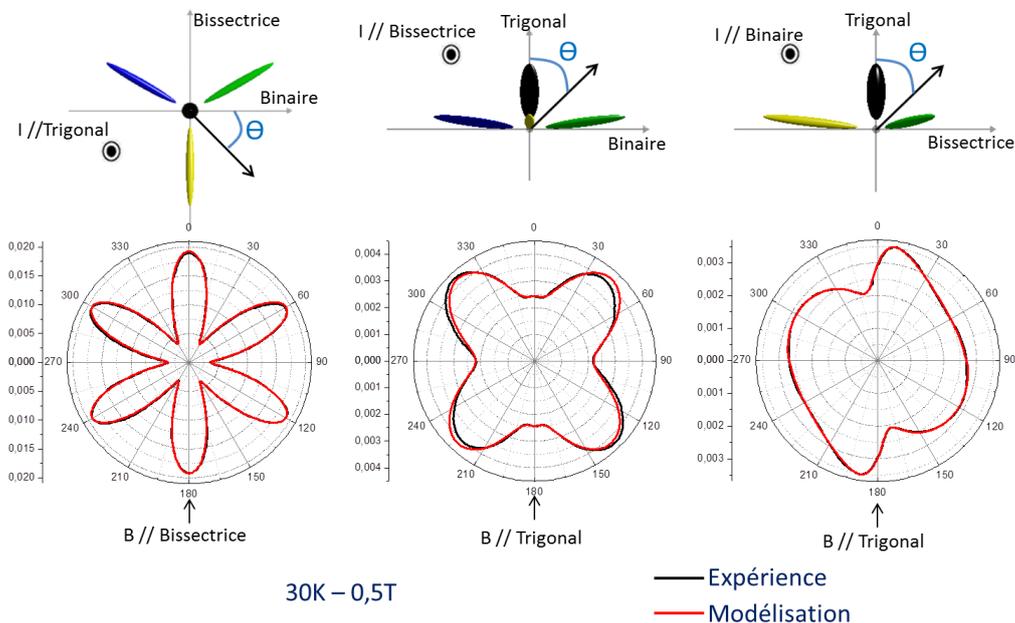


FIGURE 3.13 – A 30K et 0.5T, dépendances angulaires en coordonnées polaires de la résistivité (en $\Omega.cm$) dans les trois configurations mesurées. En noir : nos données expérimentales. En rouge : le modèle semi-classique ajusté à nos données. L'accord entre théorie et expérience est remarquable.

3.3 Extraction du tenseur de mobilité de bismuth et limites de la théorie semi-classique

3.3.1 Application de la méthode développée par Aubrey

La méthode semi-classique développée par Aubrey [46] a été utilisée pour expliquer la dépendance angulaire de la magnétorésistance de bismuth. Ce sont les composantes du tenseur de mobilité qui ont servi de paramètres pour ajuster le modèle semi-classique à nos données, ainsi que la densité de porteurs (tout en conservant la compensation électrons - trous).

A 0.5T, une très bonne adéquation entre données et modèle a été observée sur une grande plage de température pour les trois configurations mesurées, comme on peut le voir sur la figure 3.13 à 30K.

Pour calculer le modèle, les contributions de chacune des poches de porteurs sont sommées pour donner la conductivité totale. Afin de pouvoir représenter la

contribution des différentes poches de porteurs à la conductivité totale, la conductivité σ_{trig} est tracée figure 3.14, ainsi que la conductivité provenant des trois vallées d'électrons et de la poche de trous. Or expérimentalement, nous ne connaissons pas la conductivité mais uniquement la résistivité. La conductivité est dans cet exemple calculée en faisant l'hypothèse $\sigma_{33} = \frac{1}{\rho_{33}}$. Nous verrons plus loin que cette hypothèse n'est pas valide. Cependant, dans cette configuration cette approximation n'est pas qualitativement mauvaise, et nous permet de visualiser comment se combinent les contributions des différents porteurs.

On peut ainsi vérifier sur la figure 3.14 que la contribution des trous est isotrope dans cette configuration où le champ magnétique sonde le plan (binaire, bissectrice), plan dans lequel la masse effective des trous est constante. Les trois poches d'électrons ont bien une contribution identique à une rotation de $2\pi/3$ près. Lorsque le champ magnétique est le long d'un axe binaire, non seulement une des trois poches d'électron présente un maximum de conduction, mais sa contribution représente environ 90% de la conductivité totale (90% à 30K et 0.5T). La dégénérescence des vallées électroniques est levée et une orientation judicieuse du champ magnétique permet de sélectionner laquelle des vallées va dominer la conduction.

3.3.2 Tenseur de résistivité

La méthode utilisée jusqu'ici est développée pour la conductivité, car c'est elle qui est la somme des différentes contributions, et non la résistivité. Expérimentalement, nous appliquons un courant électrique à l'échantillon et mesurons le champ électrique correspondant : nous mesurons la résistivité. Pour passer de résistivité à conductivité, il faut inverser tout le tenseur. Or nous n'avons mesuré pour chaque configuration qu'un seul des éléments diagonaux du tenseur de résistivité : ρ_{11} , ρ_{22} ou ρ_{33} . Il nous faut donc calculer puis inverser tout le tenseur de conductivité pour en extraire l'élément du tenseur de résistivité qui nous intéresse.

$$\hat{\sigma} = \begin{pmatrix} \sigma_{11} & \sigma_{12} & \sigma_{13} \\ \sigma_{21} & \sigma_{22} & \sigma_{23} \\ \sigma_{31} & \sigma_{32} & \sigma_{33} \end{pmatrix} \quad (3.15)$$

Il faut donc inverser tout le tenseur de conductivité

$$\hat{\rho} = \hat{\sigma}^{-1} \quad (3.16)$$

et en extraire les composantes qui nous intéressent

$$\rho_{11} = \frac{\sigma_{22}\sigma_{33} - \sigma_{23}\sigma_{32}}{\sigma_{11}\sigma_{22}\sigma_{33} + \sigma_{12}\sigma_{23}\sigma_{31} + \sigma_{13}\sigma_{21}\sigma_{32} - \sigma_{11}\sigma_{23}\sigma_{32} - \sigma_{22}\sigma_{13}\sigma_{31} - \sigma_{33}\sigma_{12}\sigma_{21}} \quad (3.17)$$

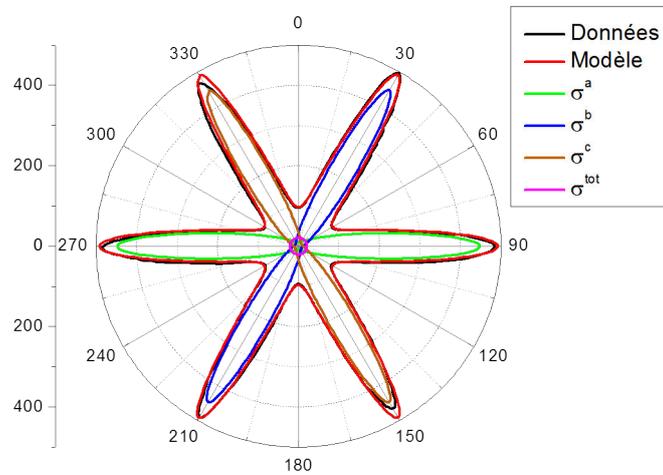


FIGURE 3.14 – Dépendance angulaire en coordonnées polaires de la conductivité (en S/cm) calculée en faisant l’approximation $\sigma_{33} = 1/\rho_{33}$. Conductivité le long de l’axe trigonal. Champ magnétique dans le plan (binaire, bissectrice) avec le champ magnétique parallèle à l’axe bissectrice quand $\theta = 0$. La contribution de chacune des trois poches d’électrons σ^a , σ^b et σ^c et de la poche de trous σ^h sont tracées respectivement en vert, bleu, orange et rose. La somme de ces contributions donne la conductivité totale du modèle en rouge. Les données expérimentales pour comparaison sont en noir. Les trois poches d’électrons ont la même contribution à une rotation de $2\pi/3$ près. Les trous ont une contribution isotrope.

$$\rho_{22} = \frac{\sigma_{11}\sigma_{33} - \sigma_{13}\sigma_{31}}{\sigma_{11}\sigma_{22}\sigma_{33} + \sigma_{12}\sigma_{23}\sigma_{31} + \sigma_{13}\sigma_{21}\sigma_{32} - \sigma_{11}\sigma_{23}\sigma_{32} - \sigma_{22}\sigma_{13}\sigma_{31} - \sigma_{33}\sigma_{12}\sigma_{21}} \quad (3.18)$$

$$\rho_{33} = \frac{\sigma_{11}\sigma_{22} - \sigma_{12}\sigma_{21}}{\sigma_{11}\sigma_{22}\sigma_{33} + \sigma_{12}\sigma_{23}\sigma_{31} + \sigma_{13}\sigma_{21}\sigma_{32} - \sigma_{11}\sigma_{23}\sigma_{32} - \sigma_{22}\sigma_{13}\sigma_{31} - \sigma_{33}\sigma_{12}\sigma_{21}} \quad (3.19)$$

Le bismuth étant un système compensé, il est d'usage de dire que l'effet Hall est négligeable, et donc que les composantes non diagonales du tenseur sont négligeables devant les composantes diagonales. Ceci est très tentant, puisqu'on obtient alors :

$$\rho_{11} = \frac{1}{\sigma_{11}} ; \rho_{22} = \frac{1}{\sigma_{22}} ; \rho_{33} = \frac{1}{\sigma_{33}}.$$

Nous avons dans un premier temps fait cette approximation. Lorsque le champ magnétique est dans les plans (binaire, bissectrice) et (binaire, trigonal) il est alors possible de bien modéliser les données avec des paramètres non aberrants. Cependant, lorsque le champ magnétique est dans le plan (bissectrice, trigonal), il est impossible de modéliser les données en faisant une telle approximation. La figure 3.15 (a) montre les données de résistivité à $30K$ et $0.5T$ et le modèle obtenu avec des "bons" paramètres mais en négligeant les composantes non diagonales du tenseur de conductivité (les paramètres utilisés sont ceux trouvés à cette température et ce champ magnétique sans approximation sur le tenseur de conductivité). Il est clair au vu de cette figure que cette approximation est fautive. En effet, même si l'effet Hall est négligeable dans le bismuth, c'est-à-dire que la composante non diagonale de la conductivité lorsque le courant électrique et le champ magnétique sont perpendiculaires est faible, ce n'est pas le cas pour une orientation quelconque du champ magnétique (voir figure 3.16). Nous avons donc renoncé à cette hypothèse simplificatrice.

Les relations d'Onsager nous disent que $\sigma_{ij}(B) = \sigma_{ji}(-B)$. Une seconde approximation que nous avons faite est de simplifier cette formule en $\sigma_{ij} = -\sigma_{ji}$. Cette hypothèse, valable quand la conductivité varie linéairement avec le champ magnétique, n'est en fait pas applicable à notre cas : en considérant les composantes non diagonales non négligeables, la conductivité devient une fonction avec des contributions quadratiques en champ magnétique. On peut vérifier sur la figure 3.15 (b) que cette approximation n'est pas valable. Elle mène même à une résistivité où $\rho_{22}(-B) \neq \rho_{22}(+B)$ pour certaines orientations du champ magnétique, ce qui n'est pas possible d'un point de vue théorique sans mésalignement.

Il est donc important pour expliquer la résistivité de ne pas faire d'approximation simplificatrice sur le tenseur de conductivité. Notamment, il ne faut pas oublier

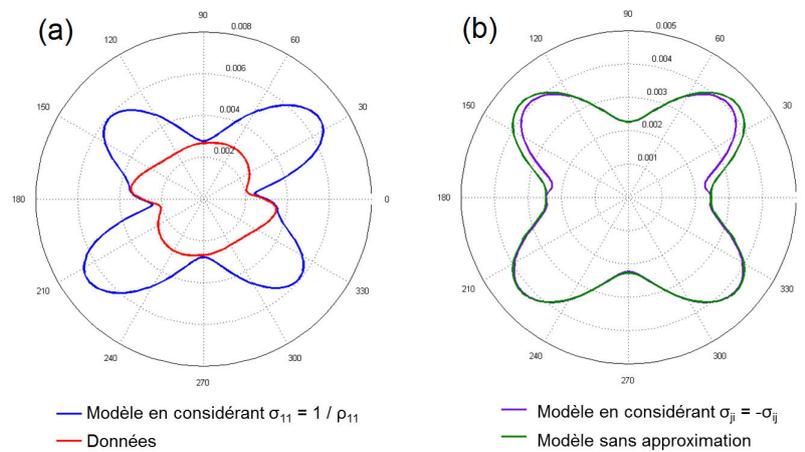


FIGURE 3.15 – (a) Comparaison entre les données expérimentales de résistivité (en rouge) selon l’axe binaire avec le champ magnétique dans le plan (bissectrice, trigonal) avec le modèle obtenu en faisant l’approximation $\rho_{11} = 1/\sigma_{11}$ (en bleu). Cette approximation est clairement non valide. (b) Comparaison entre les résistivités obtenues avec le modèle semi-classique sans aucune approximation sur le tenseur de conductivité (en vert) et avec le même modèle semi-classique en considérant que $\sigma_{ij} = -\sigma_{ji}$ (en violet). Cette approximation conduit à la perte de la symétrie d’ordre deux de la résistivité : elle n’est pas valide.

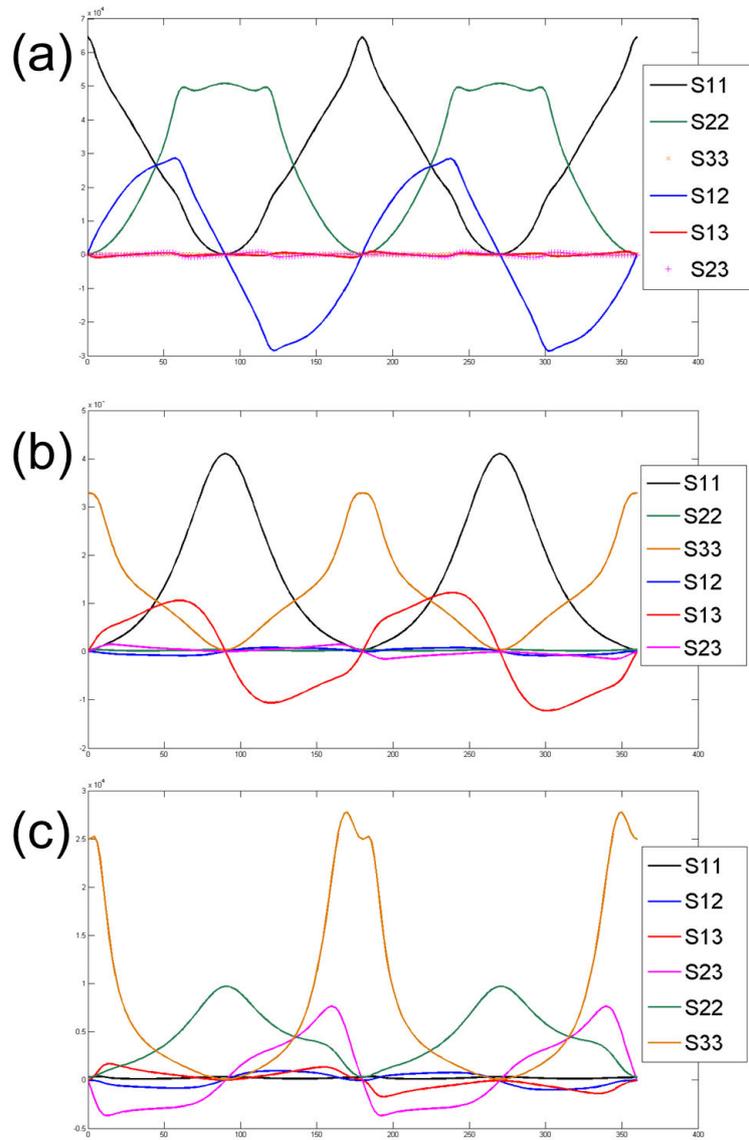


FIGURE 3.16 – Comparaison de l’amplitude des éléments diagonaux (noir, vert, jaune) et des éléments non-diagonaux (bleu, rouge, rose) du tenseur de conductivité en fonction de l’orientation du champ magnétique pour les trois configurations étudiées. (a) Champ magnétique dans le plan (binaire, bissectrice). $\theta = 0$ indique un axe binaire. (b) Champ magnétique dans le plan (binaire, trigonal). $\theta = 0$ indique l’axe trigonal. (c) Champ magnétique dans le plan (bissectrice, trigonal). $\theta = 0$ indique l’axe trigonal. Les éléments non-diagonaux ne sont en général pas négligeables devant les éléments diagonaux du tenseur de conductivité.

que les composantes non diagonales ne sont pas négligeables pour une orientation quelconque du champ magnétique, même si l'effet Hall est faible dans le bismuth.

3.3.3 Mésalignement

Comme il a déjà été mentionné, les données ne sont pas aussi symétriques que le modèle. Lorsque le champ tourne dans le plan (binaire, bissectrice) les six maximum ne sont pas exactement de la même amplitude. Dans le plan (binaire, trigonal) ce sont les quatre principaux lobes qui n'ont pas tout à fait la même forme et qui n'ont pas la même amplitude. La symétrie de 180 degrés de toutes les données n'est pas parfaite, bien que présente. Cet écart à la symétrie est dû aux mésalignements du système, qui peuvent arriver à différents niveaux.

Les contacts de tension. Les contacts sur l'échantillon sont faits à la main. Les contacts de lecture de la tension encerclent l'échantillon d'un trait le plus fin possible. Ces contacts ne peuvent pas être parfaitement droits. Ils peuvent très facilement être inclinés par rapport à la ligne virtuelle qu'ils sont sensés suivre, et ne plus être parallèles entre eux. Une partie de la résistance non diagonale ("effet Hall") sera alors mesurée en même temps que la résistance longitudinale. Ce défaut se verra facilement dans les données car il va changer de signe avec le champ magnétique et va ainsi briser la symétrie centrale de notre dépendance angulaire tracée en polaire. Pour s'affranchir de cet effet, il suffit de symétriser les données, c'est à dire de remplacer $\rho(\theta)$ par $[\rho(\theta) + \rho(\theta + \pi)]/2$ avec θ l'angle en radians. Ici, les données ont été jugées suffisamment centro-symétriques pour pouvoir garder les résistivités brutes.

Les contacts de courant. De la même manière que pour la tension, les contacts par où est appliqué le courant dans l'échantillon sont faits à la main. Ils consistent en de la laque d'argent étalée sur les sections extérieures de l'échantillon. Si la coupe est parfaite, il n'y a pas à proprement parler de problème de mésalignement de ces contacts, et lorsque le courant est appliqué le long de l'axe trigonal, comme l'échantillon a été préalablement clivé, le contact est forcément fait sur une surface plane et bien orientée. Par contre, il est important que le contact soit homogène. C'est pourquoi pour cette opération, la laque d'argent utilisée est très fluide afin de se répartir le plus également possible sur toute la surface d'application.

La coupe de l'échantillon. L'échantillon est d'abord clivé à basse température, de telle sorte que les plans perpendiculaires à l'axe trigonal sont orientés avec préci-

sion. Ensuite, sur cette surface clivée, un axe bissectrice est repéré, et l'échantillon est coupé "à l'oeil" avec une scie à fil de diamant. Lors de cette étape, la précision de la coupe par rapport aux axes binaire et bissectrice ne peut pas être meilleure que quelques degrés (5 degrés environ). Mis à part lorsque le courant est appliqué selon l'axe trigonal, cette erreur implique que le courant n'est pas parfaitement le long de l'axe choisi, et une composante supplémentaire à la conductivité va venir s'ajouter.

Le collage de l'échantillon. Une fois l'échantillon coupé et contacté, il est collé sur le porte-échantillon. S'il n'est pas collé bien à plat, le courant électrique et l'axe de rotation du champ magnétique ne sont pas confondus, et le champ magnétique ne restera pas perpendiculaire au courant pendant l'expérience. Il y aura alors une variation de la force de Lorentz. La résistance mesurée va être modulée par cet effet dans une enveloppe en $\cos^2(\theta)$. De plus, le plan de rotation du champ magnétique n'est pas celui prévu, ce n'est donc pas exactement la bonne mobilité qui est sondée.

L'orientation de l'échantillon dans le champ magnétique. Si le support de l'échantillon n'est pas droit, ou si sa rotation ne se fait bien dans un plan autour de son axe, la force de Lorentz va varier et la résistance mesurée va aussi être modulée en conséquence. De même que si l'échantillon est mal collé, le plan de rotation du champ magnétique n'est pas le plan attendu.

3.3.4 Mobilité

La théorie semi-classique, selon la méthode développée par Aubrey [46], a donc été ajustée à nos données avec comme paramètres la densité de porteurs et les six composantes non nulles des tenseurs de mobilité des électrons et des trous.

La densité de porteurs suit les mêmes variations que celle de Hartman [42] et Michenaud et Issi [9] comme montré figure 3.19.

L'ajustement du modèle aux données nous permet donc d'extraire les composantes du tenseur de mobilité des mesures de magnétorésistance. Cette extraction a été faite de façon indépendante pour les trois configurations mesurées pour un champ magnétique de $0.5T$. La variation des différentes composantes en fonction de la température est montrée figure 3.17 pour les électrons et figure 3.18 pour les trous. La comparaison entre les résultats des trois configurations pour chaque composante est donnée figure 3.20 et montre une bonne cohérence avec les valeurs obtenues par Hartman et Michenaud et Issi.

Toutes les composantes des tenseurs de mobilité des électrons et des trous ont une variation quadratique avec la température : $\mu \sim T^{-2}$. Ce comportement avait

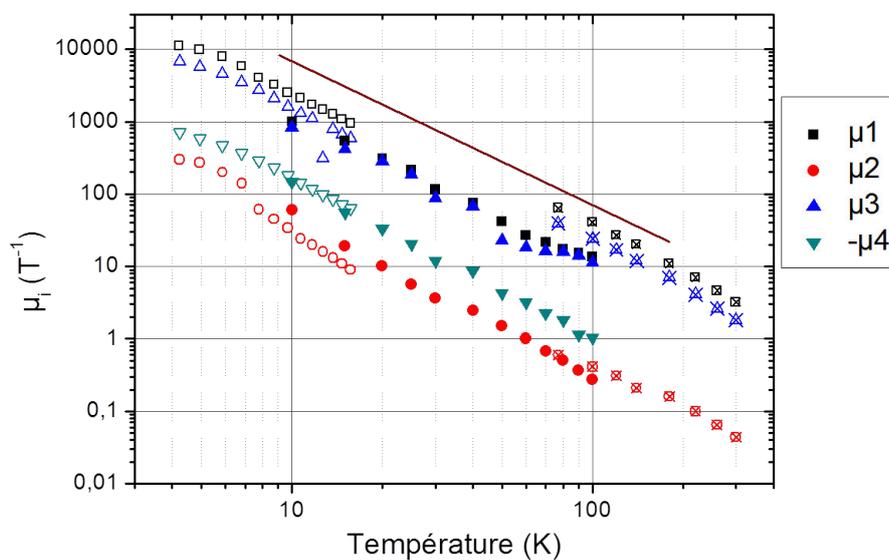


FIGURE 3.17 – Dépendance en température des quatre composantes non nulles du tenseur de mobilité des électrons du bismuth. Les composantes μ_1 , μ_2 , μ_3 , μ_4 sont respectivement en noir, rouge, bleu foncé, bleu clair. La ligne marron est un guide de comparaison pour la dépendance en température en T^2 de la mobilité. Symboles pleins : nos valeurs pour le plan de rotation (binaire, bissectrice) du champ magnétique. Symboles vides : valeurs de Hartman [42]. Symboles vides barrés : valeurs de Michenaud et Issi [9].

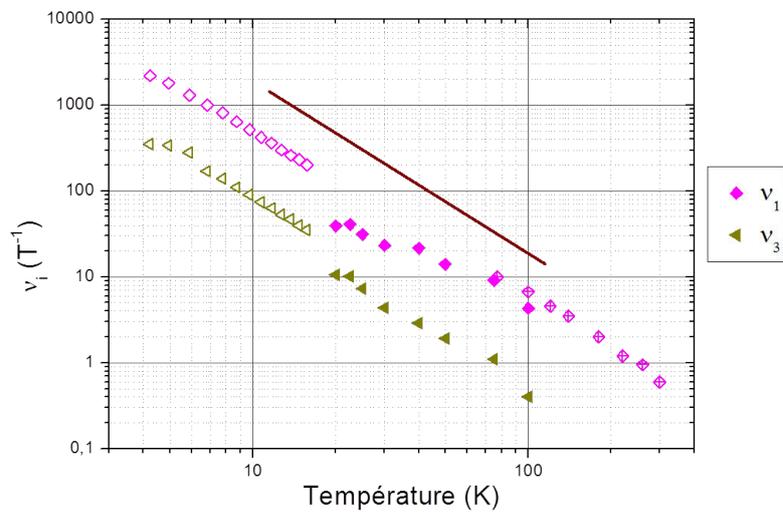


FIGURE 3.18 – Dépendance en température des deux composantes non nulles du tenseur de mobilité des trous du bismuth. Les composantes ν_1 et ν_3 sont respectivement en rose et jaune. La ligne marron est un guide de comparaison pour la dépendance en température en T^2 de la mobilité. Symboles pleins : nos valeurs pour le plan de rotation (binaire, trigonal) du champ magnétique. Symboles vides : valeurs de Hartman [42]. Symboles vides barrés : valeurs de Michenaud et Issi [9].

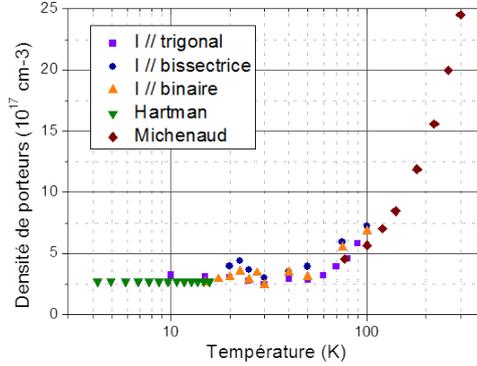


FIGURE 3.19 – Dépendance en température de la densité de porteurs du bismuth (en 10^{17}cm^{-3}). En violet, bleu et jaune : nos valeurs trouvées quand la résistivité est respectivement le long de l’axe trigonal, bissectrice et binaire. En vert : valeurs de Hartman [42]. En marron : valeurs de Michenaud et Issi [9].

déjà été remarqué par Hartman et confirmé par Michenaud et Issi, et est attribué à une variation en T^{-2} du temps de diffusion τ due à l’interaction électron-électron via un mécanisme de Baber.

A basse température, une saturation qui n’apparaît pas dans les données de Hartman est visible. La température à laquelle commence cette saturation diffère selon les échantillons. Plus le RRR ($RRR = \rho_{300K}/\rho_{4K}$) de l’échantillon est grand, c’est-à-dire plus l’échantillon est propre et sans défauts ponctuels, plus la saturation arrive à basse température. Les échantillons mesurés par Hartman ont ainsi un RRR de 360 et 460 et la saturation est à peine visible à 4K. Notre échantillon mesuré avec le courant le long de l’axe binaire a le RRR le plus faible ($RRR \simeq 50$) et c’est sur cet échantillon que la saturation arrive en premier.

Nos valeurs ont été déterminées à partir de données à $0.5T$ soit à champ relativement faible mais non négligeable. Il est remarquable qu’elles soient en si bon accord avec celles de Hartman et Michenaud et Issi, déterminées pour un champ magnétique tendant vers zéro.

3.3.5 Temps de diffusion

La mobilité est directement liée à la masse effective m^* et au temps de diffusion τ par la relation : $\tau = \mu.m^*$. Si on se place dans le référentiel d’une ellipsoïde (référentiel dans lequel le tenseur de mobilité est diagonal), on peut même écrire

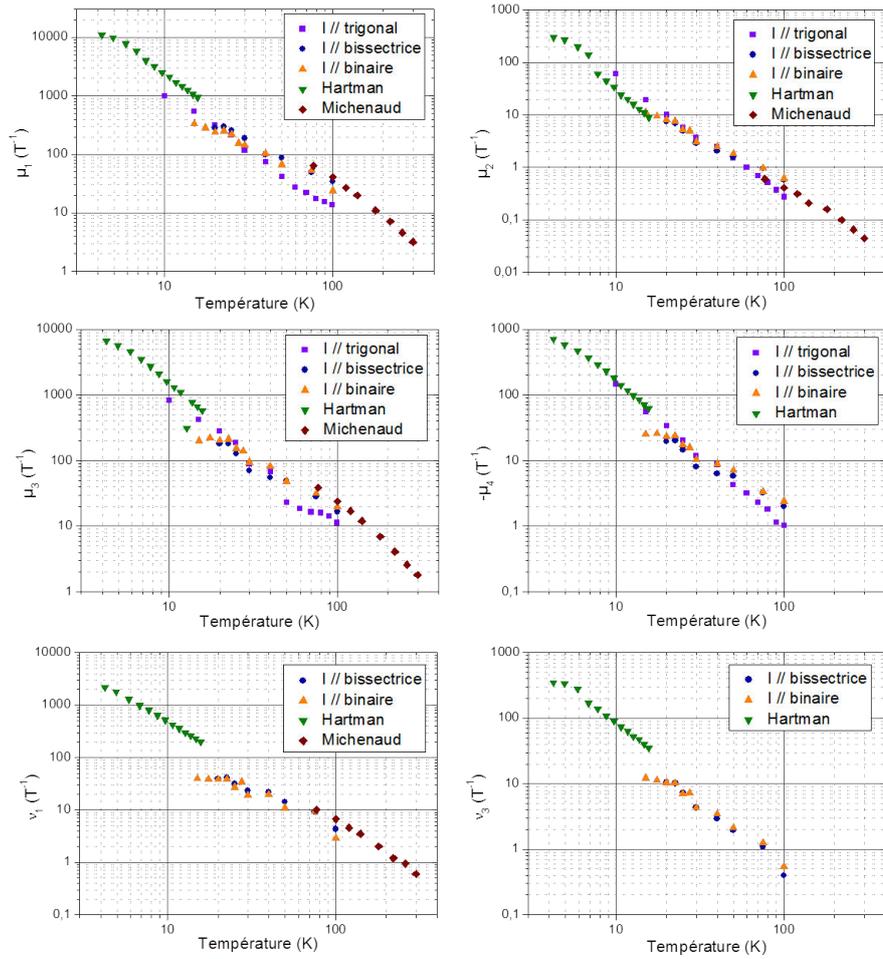


FIGURE 3.20 – Comparaison des valeurs de mobilités trouvées pour les trois configurations et par d’autres auteurs. En violet, bleu et jaune : nos valeurs trouvées quand la résistivité est respectivement le long de l’axe trigonal, bissectrice et binaire. En vert : valeurs de Hartman [42]. En marron : valeurs de Michenaud et Issi [9].

$\tau_i = \mu_i \cdot m_i^*$. Que peut-on en déduire sur la dépendance en température du temps de diffusion τ ?

La mobilité varie de façon quadratique avec la température, comme nous venons de le voir : $\mu_i \propto T^{-2}$.

Il reste à discuter du comportement de la masse effective. La masse effective est très sensible à la taille du gap : plus le gap est grand, plus la dispersion est parabolique, et plus la masse effective est grande. En dessous de 50K environ, on sait que le gap électronique ne varie pas avec la température [48]. Par contre, au-delà de 50K, le gap augmente progressivement, donc la masse effective aussi. Cependant, il n'existe aucune donnée précise de l'évolution de la masse effective avec la température au dessus de 50K. Ainsi, notre étude va devoir se limiter aux basses températures.

Pour $T < 50\text{K}$, la masse effective est constante, et la mobilité varie en T^{-2} . Le temps de diffusion varie donc de façon quadratique avec la température : $\tau \propto T^{-2}$. Ce comportement indique que le mécanisme prédominant de diffusion des porteurs est la diffusion électron-électron suivant un mécanisme de Baber [27].

Alors que l'anisotropie de la mobilité des électrons entre les directions binaire et bissectrice est de 0.031 à 30K, l'anisotropie de masse est de 208. Le temps de diffusion est donc lui aussi anisotrope, d'anisotropie $\tau_{\text{bissectrice}}/\tau_{\text{binaire}} = 6.5$. De même, $\tau_{\text{trigonal}}/\tau_{\text{binaire}} = 3.7$.

Le comportement du temps de diffusion est généralement modélisé de deux façons distinctes. Soit on considère qu'il est isotrope, soit on considère que c'est le libre parcours moyen qui est isotrope, temps de diffusion et libre parcours moyen étant reliés par la vitesse de Fermi. A haute température, où la diffusion par les phonons domine, on fait généralement l'hypothèse du temps de diffusion τ isotrope. A basse température, où les diffusions sont majoritairement élastiques on considère que c'est le libre parcours moyen qui est isotrope. A température intermédiaire, on s'attend à ce que les deux phénomènes soient en jeu, et que ni le temps de diffusion, ni le libre parcours moyen ne soient tout à fait isotropes.

Si on considère que le libre parcours moyen l est isotrope, alors le temps de diffusion $\tau = l/v_F$ va avoir l'anisotropie de v_F^{-1} , c'est-à-dire une anisotropie de l'ordre de la racine carrée de l'anisotropie de la masse. Ici l'anisotropie de la masse dans le plan (binaire, bissectrice) à 30K et 0.5T est de 208. On s'attend donc sous l'hypothèse de l constant à ce que τ est une anisotropie de l'ordre de $\sqrt{208} \simeq 14$. On trouve d'après l'expérience une anisotropie de 6.5, ce qui est bien du même ordre de grandeur. Ainsi, même si la réalité est entre les hypothèses du τ constant et du l constant, en dessous de 50K on peut dire que le modèle du libre parcours moyen isotrope, tout en restant une approximation grossière, n'est pas très loin de la réalité expérimentale.

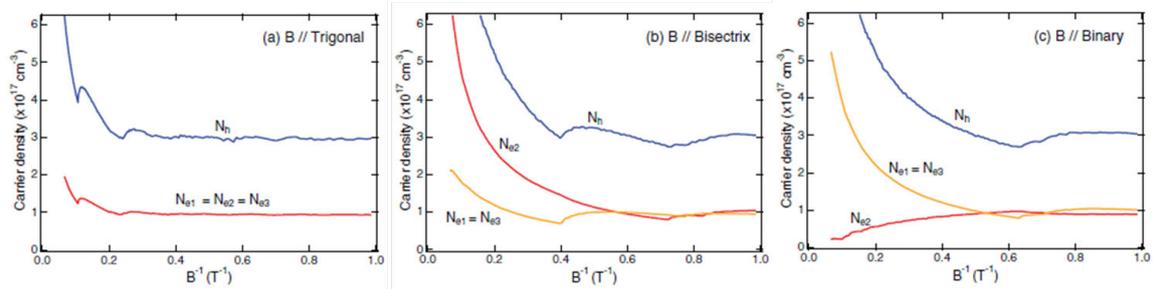


FIGURE 3.21 – Dépendance en champ magnétique de la densité de porteurs dans chacune des poches pour différentes orientations du champ magnétique. (a) Champ magnétique parallèle à l’axe trigonal. Les trois poches d’électrons ont la même densité de porteurs. (b) Champ magnétique parallèle à l’axe bissectrice. Seulement deux des poches d’électrons ont la même densité. La troisième a une densité d’électrons plus élevée. (c) Champ magnétique parallèle à l’axe binaire. Seulement deux des poches d’électrons ont la même densité. La troisième a une densité plus faible. Dans tous les cas, la densité de porteurs n’est stable que jusqu’à 2T environ. La densité de porteurs totale augmente avec le champ magnétique. Figure extraite de [23].

Ainsi, le temps de diffusion a une dépendance en température proche de T^2 , indiquant un mécanisme de diffusion électron-électron prédominant. De plus, le temps de diffusion est très anisotrope, jusqu’à six fois plus grand le long de l’axe bissectrice que l’axe binaire.

3.3.6 Dépendance en champ magnétique

Pour ajuster le modèle à nos données, nous avons notamment utilisé comme paramètre la densité de porteurs n , considérée comme constante et identique dans les trois vallées électroniques à une température et un champ magnétique donnés.

La température a pour effet de changer la densité de porteurs totale, mais ne déséquilibre pas sa répartition dans les vallées électroniques. Cette variation avec la température a été prise en compte.

Cependant il existe un autre effet qui limite notre analyse. Le champ magnétique peut également changer la densité de porteurs dans chaque vallée. Cet effet est la conséquence de la dégénérescence de chaque niveau de Landau. Il devient plus prononcé au fur et à mesure qu’on se rapproche de la limite quantique et que le nombre de tubes de Landau se réduit. Les variations de la densité de porteurs avec le champ magnétique à basse température est représentée figure 3.21. En dessous de 2T environ, n est constant, et est identique dans les trois poches d’électrons quelle

que soit l'orientation du champ magnétique. Notre méthode à $0.5T$ est donc valide.

Pour un champ magnétique supérieur $4T$ orienté selon l'axe trigonal, la densité de porteurs augmente et reste égale dans les trois poches d'électrons. Par contre, lorsque le champ magnétique est orienté le long de l'axe binaire ou bissectrice, à partir de $2T$ environ, non seulement la densité de porteurs augmente, mais elle devient aussi différente dans les trois vallées. De plus, à champ magnétique fixé, la densité de porteurs totale n'est pas identique pour les trois orientations du champ magnétique. Donc la densité de porteurs à amplitude du champ magnétique fixée supérieure à $2T$ a une dépendance angulaire, qui est différente pour chaque poche de porteurs. En attendant plus de détails sur cette dépendance angulaire de n , le modèle n'est pas applicable à nos données pour un champ magnétique de plus de $2T$.

3.3.7 Limites de la théorie semi-classique.

Notre modèle, parce que c'est un modèle semi-classique, ne prend pas en compte la quantification en niveaux de Landau. De ce fait, les oscillations quantiques sont absentes de la théorie.

Comme nous sommes intéressés par la compréhension du fond monotone de la résistivité et non par les oscillations quantiques, cette limite du modèle n'est pas un véritable inconvénient pour notre étude.

L'accord entre nos données et le modèle est très bon sur une large plage de température. Il n'est toutefois pas parfait.

De plus, des nouveaux maximum ou minimum poussant progressivement à basse température ne sont pas expliqués par la théorie semi-classique.

Nous avons essayé de les expliquer par un mésalignement : le courant qui ne serait pas appliqué exactement le long de l'axe de symétrie ; le champ magnétique qui ne tournerait pas exactement dans le plan de haute symétrie ; le courant et le champ magnétique qui ne seraient pas toujours parfaitement perpendiculaires. Nous n'avons pas réussi à expliquer ces nouveaux extremum.

Quand le champ magnétique est dans le plan (binaire, bissectrice), le minimum qui pousse est intrigant. Tout d'abord, parce que c'est un "pic" et non pas une "bosse". Ensuite parce qu'il est situé exactement quand le champ magnétique est le long d'un axe bissectrice. Et enfin parce qu'il augmente progressivement en augmentant le champ magnétique ou en diminuant la température, puis disparaît. Ce "pic intermédiaire" est visible sur les figures 3.22 et 3.23 où est tracée l'inverse de la résistivité pour plus de visibilité sur cette anomalie.

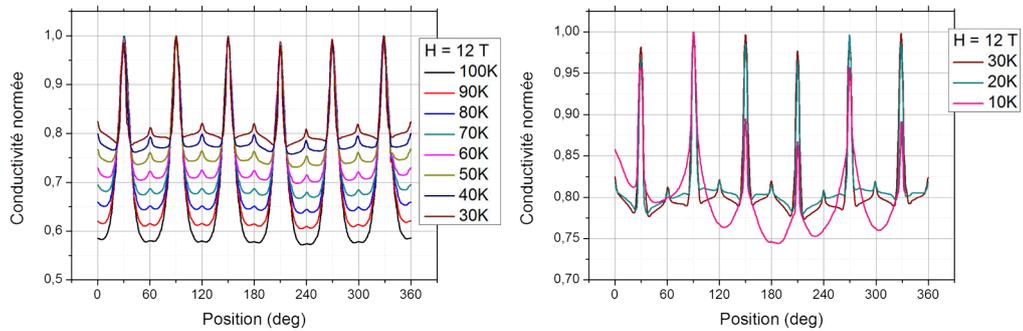


FIGURE 3.22 – Dépendance angulaire de l'inverse de la résistivité normé à 12T pour différentes températures de 100K à 10K. Un maximum pousse quand le champ magnétique est parallèle à un axe bissectrice quand la température diminue. Son amplitude est maximum vers 30K puis diminue jusqu'à disparaître à 10K.

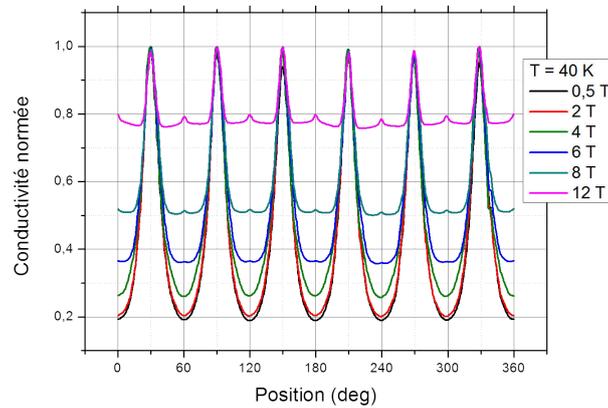


FIGURE 3.23 – Dépendance angulaire de l'inverse de la résistivité normé à 40K pour différents champs magnétiques de 0.5T à 12T. Un maximum pousse selon les axes bissectrices quand le champ magnétique augmente. Il apparaît autour de 6T.

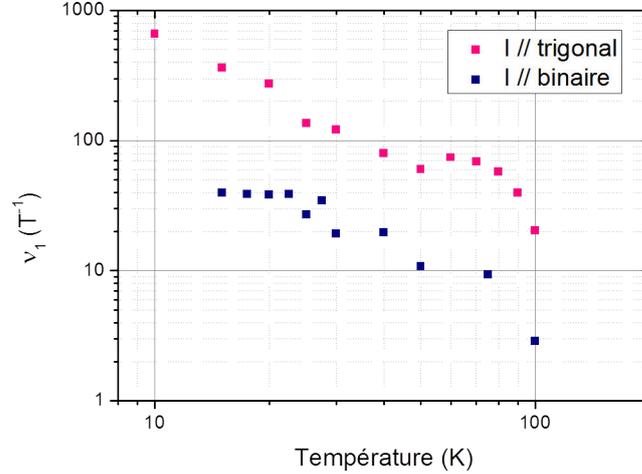


FIGURE 3.24 – Dépendance en température de la composante ν_1 du tenseur de mobilité des trous trouvée pour la configuration où le champ magnétique est dans le plan (binaire, bissectrice) en rose, et pour la configuration où le champ magnétique est dans le plan (bissectrice, trigonal) en bleu. Il y a en moyenne un facteur six entre les deux séries de données.

Quand le champ magnétique tourne dans le plan (binaire, bissectrice) et que le courant électrique est appliqué parallèle à l'axe trigonal, les valeurs trouvées pour la mobilité des trous sont environ six fois plus élevées que celles des deux autres plans (voir figure 3.24). En terme de conductivité, ce que cela signifie c'est que la contribution isotrope de la conductivité associée à la conductivité des trous est environ six fois plus faible que la contribution que l'on aurait attendue en prenant des valeurs cohérentes avec les deux autres plans.

Par exemple, à 30K et 0.5T, on peut voir figure 3.25 que la contribution isotrope à la conductivité attendue en prenant les paramètres du plan de rotation du champ magnétique (bissectrice, trigonal) à ces mêmes température et champ magnétique (en bleu sur la figure) est régulièrement plus grande que la conductivité totale (modélisée en utilisant les paramètres trouvés en ajustant le modèle aux données de résistivité). La contribution isotrope trouvée pour ce plan de rotation est en fait six fois plus faible (en rouge sur la figure).

Ainsi pour cette configuration particulière, un effet non pris en compte dans la théorie semi-classique mène à une erreur sur la mobilité des trous d'un facteur six.

Le système passe par une transition de phase électronique à basse température et

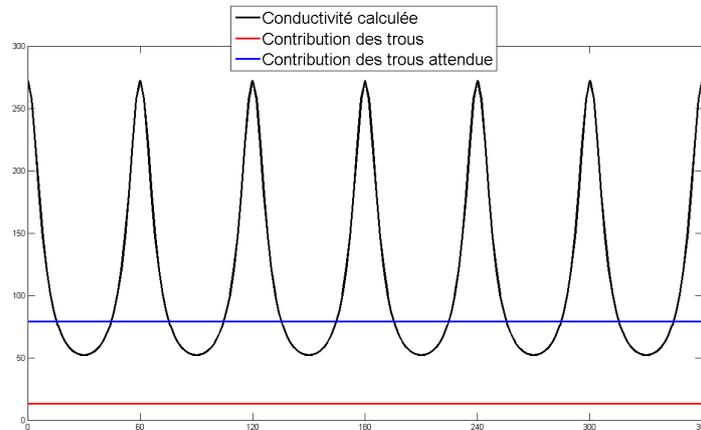


FIGURE 3.25 – Dépendance angulaire de la conductivité calculée quand le champ magnétique est dans le plan (binaire, bissectrice) (en noir), de la contribution des trous trouvée pour cette configuration par l’ajustement du modèle semi-classique aux données (en rouge) et de la contribution des trous qu’auraient donné des valeurs de mobilité en accord avec les deux autres configurations expérimentales (en bleu).

haut champ magnétique. Cette transition est étudiée en détails au chapitre suivant. Notre modèle n’est valable qu’avant la transition. En effet, nous ne comprenons pas encore bien ce qui arrive aux vallées électroniques, mais il n’est plus possible de les considérer comme étant équivalentes.

La théorie semi-classique explique remarquablement bien le fond monotone de la magnétorésistance du bismuth sur une large gamme de température, malgré le fait que cette théorie soit développée pour des surfaces de Fermi composées d’ellipsoïdes.

Certaines anomalies (pics poussant à basse température, contribution isotrope supplémentaire à la conductivité) laissent tout de même de la place pour une théorie plus adaptée à bismuth, prenant par exemple en compte le côté Dirac des électrons et les effets collectifs entre ces derniers.

3.4 Perte spontanée de la symétrie du réseau cristallin sous champ magnétique

Lors de notre cartographie de la dépendance angulaire de la magnéto-résistance, nous avons remarqué dans tous les échantillons qu'à basse température et/ou haut champ magnétique la symétrie du réseau cristallin était spontanément perdue dans les données de magnéto-résistance quand le champ magnétique sonde le plan (binaire, bissectrice).

Nous présentons ici l'étude détaillée de cette perte de symétrie réalisée sur deux échantillons.

3.4.1 Présentation des résultats

Dans toute cette partie, nous ne nous intéressons que à la configuration où le courant électrique est appliqué parallèle à l'axe trigonal, et le champ magnétique est dans le plan (binaire, bissectrice).

A haute température et bas champ magnétique, par exemple à 50K et 0.5T, la résistivité montre une dépendance angulaire avec six oscillations identiques à une rotation de $\pi/3$ près. Cette symétrie d'ordre six est le reflet de la symétrie \overline{C}_3 du réseau cristallin, et de la résistivité des trois vallées électroniques équivalentes.

Si le champ magnétique est augmenté ou la température diminuée, le système perd cette symétrie d'ordre six : deux vallées électroniques conduisent mieux que la troisième. Cet effet est visible sur la figure 3.26. Colonne de gauche, le champ magnétique est fixé à 8T. A 100K les données obtenues montrent la symétrie d'ordre six attendue. Quand la température décroît progressivement jusqu'à 7K, la symétrie est perdue. Colonne de droite, c'est la température qui est fixée à 7K. En augmentant le champ magnétique de 0.5T à 12T, la symétrie d'ordre six des données est progressivement perdue.

Notez qu'elle n'est pas perdue seulement le long des axes bissectrices, mais aussi selon les axes binaires : les maximum de résistivité ne sont plus équivalents, mais les minimum ne le sont plus non plus. La perte de symétrie est même plus grande le long des axes binaires que bissectrices.

Cette perte de la symétrie du réseau cristallin a été étudiée en détails sur deux échantillons, un cylindrique et un de forme pavé, tous deux provenant de *MaTeck*, mais a été vue sur tous les échantillons que nous avons mesurés, quelque soit leur forme ou leur provenance.

Dans ce qui suit, nous allons chercher à quantifier cette perte de symétrie.

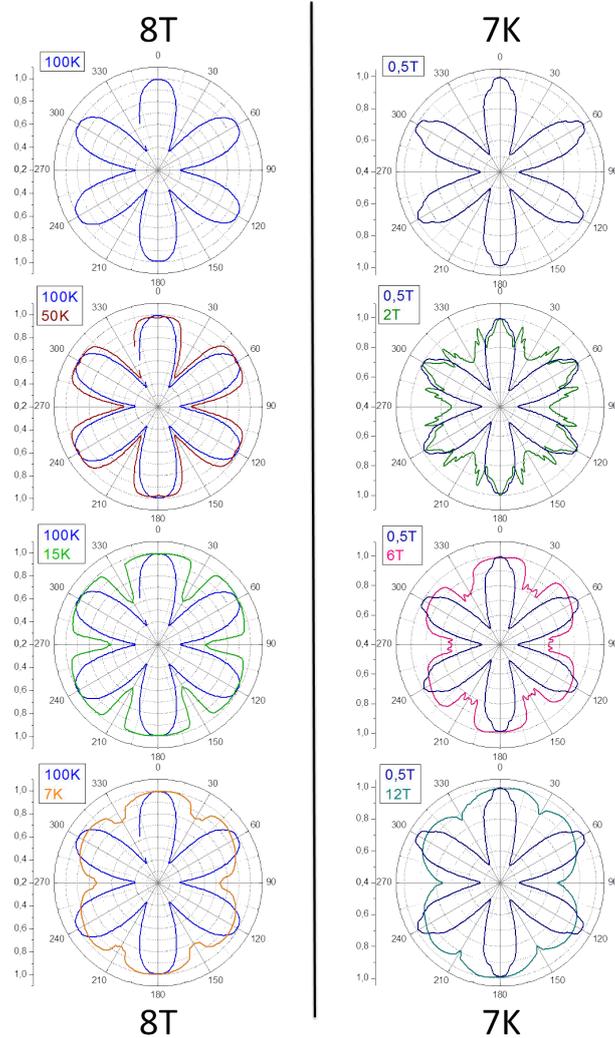


FIGURE 3.26 – Dépendances angulaires en coordonnées polaires de la résistivité normée. Colonne de gauche : à un champ magnétique fixe de 8T, lorsque l'on baisse la température de 100K à 7K la symétrie d'ordre six visible à haute température (100K en bleu) est progressivement perdue. Colonne de droite : à une température fixe de 7K, lorsque l'on augmente le champ magnétique de 0.5T à 12T la symétrie d'ordre six visible à bas champ magnétique (0.5T en bleu foncé) est aussi perdue. Remarquez qu'elle est perdue aussi bien au niveau des axes bissectrices (les maxima) que des axes binaires (les minima).

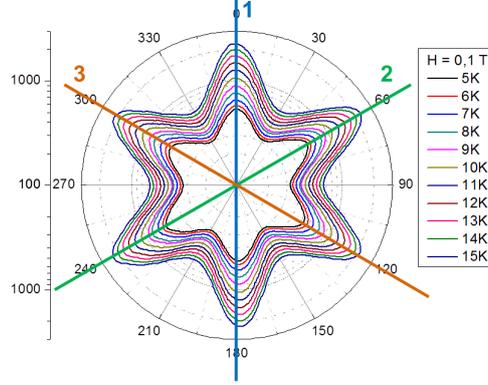


FIGURE 3.27 – Inverse de la résistivité à 0.1T et différentes températures entre 5K et 15K. Les données de dépendance angulaire de la résistivité sont utilisées pour extraire un paramètre quantifiant la perte de symétrie. Ce paramètre est $\frac{\rho_{bin1}}{\rho_{bin1} + \rho_{bin2} + \rho_{bin3}}$ où les trois axes binaires sont numérotés comme sur la figure.

3.4.2 Une transition de phase

L'objectif de cette partie est d'essayer de trouver un bon paramètre pour quantifier la perte de symétrie. Ceci nous permettra de répondre à un certain nombre de questions : La température et le champ magnétique auxquels la perte de symétrie apparaît sont-ils les mêmes dans tous les échantillons ? La perte de symétrie est-elle brusque ou progressive ? Quel est son comportement avec la température, avec le champ magnétique ?

La perte de symétrie étant plus forte selon les axes binaires que bissectrices, le paramètre utilisé pour la quantifier concernera les directions binaires. Nous avons choisi comme paramètre la résistivité selon un axe binaire normée par la résistivité

moyenne des trois axes binaires : $\frac{\rho_{bin}^i}{\rho_{bin}^1 + \rho_{bin}^2 + \rho_{bin}^3}$ (voir figure 3.27).

La dépendance en température de ce paramètre pour différents champs magnétiques est présentée figure 3.28.

A haute température, $\rho_{bin1}/(\rho_{bin1} + \rho_{bin2} + \rho_{bin3}) = 1.04$ est constant. Si l'expérience était parfaitement alignée (courant électrique, champ magnétique, contacts de tension), cette constante serait égale à un. Notre expérience n'est pas parfaite, mais ce qui compte, c'est qu'à haute température l'asymétrie des données est constante.

Pour tous les champs magnétiques appliqués, un saut est observé quand la température décroît, saut dont on voit la fin : l'asymétrie sature à basse température.

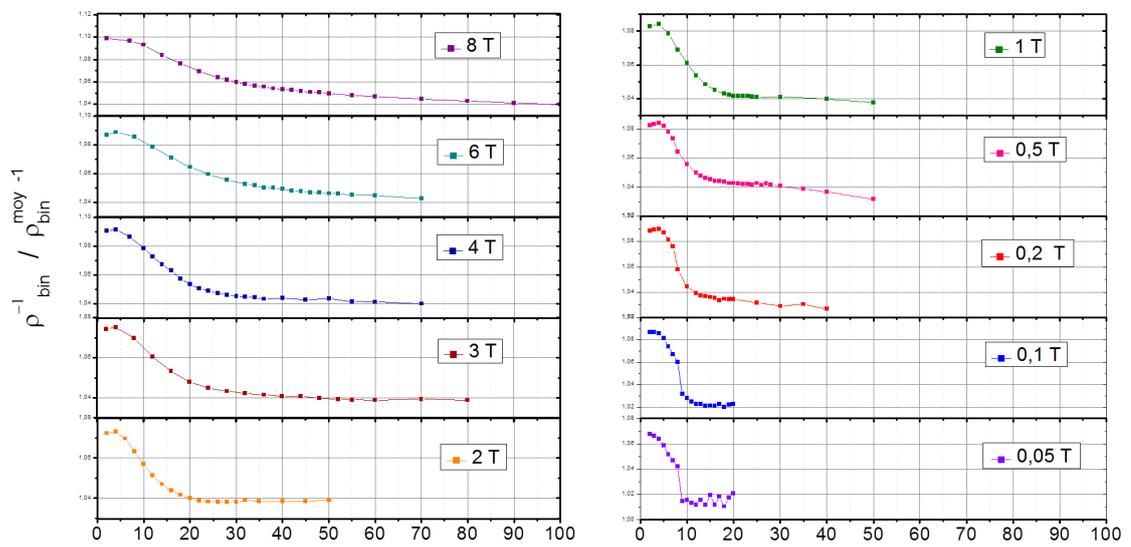


FIGURE 3.28 – Dépendance en température du paramètre $\rho_{bin1}^{-1} / (\rho_{bin1} + \rho_{bin2} + \rho_{bin3})$ quantifiant la perte de symétrie, pour divers champ magnétiques de 8T à 0.05T. A bas champ magnétique on observe un saut brusque de ce paramètre. Plus le champ magnétique augmente, plus la perte de symétrie se fait progressivement sur une grande plage de température.

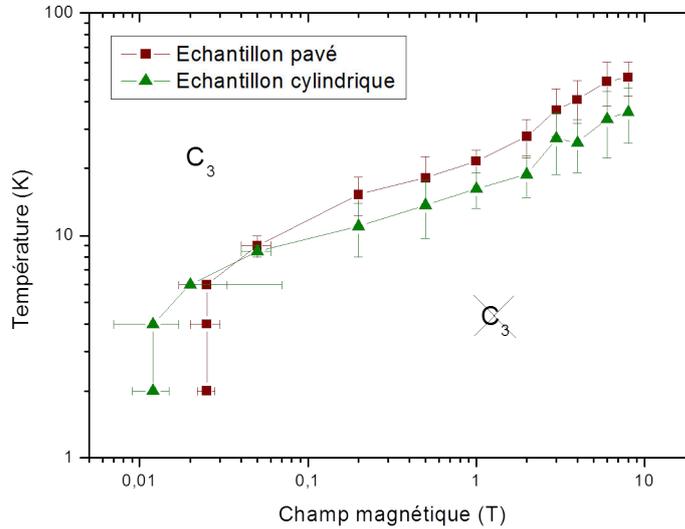


FIGURE 3.29 – Température critique de début de transition de phase en fonction du champ magnétique pour deux échantillons de formes différentes. Points verts : échantillon cylindrique. Points rouges : échantillon pavé. A basse température et haut champ magnétique, la symétrie \bar{C}_3 du réseau cristallin est perdue. Les diagrammes de phase obtenus pour les deux échantillons sont similaires.

Ce saut a une faible amplitude (le paramètre d'asymétrie passe de 1.04 à 1.09) mais il est bien plus grand que le bruit et son existence ne fait pas de doute.

A bas champ magnétique ($B = 0.05\text{T}$) la perte de symétrie se fait de façon très brusque : à 9K les données sont parfaitement symétriques, à 8K on est déjà en plein milieu de la transition vers la phase asymétrique. Plus le champ magnétique est grand, plus la transition se fait de façon progressive.

La dépendance en température de la perte de symétrie et la façon dont cette dernière apparaît brusquement à bas champ magnétique représentent la première évidence d'une transition de phase électronique dans le bismuth, se caractérisant par la polarisation spontanée des vallées électroniques en présence d'un champ magnétique.

Le fait de parler de "polarisation spontanée de vallées en présence d'un champ magnétique" peut porter à confusion. Commençons donc par éclaircir quel est l'effet du champ magnétique sur la perte de symétrie de notre système.

A partir du moment où on applique un champ magnétique à un échantillon de bismuth, à moins qu'il soit parallèle à l'axe trigonal, on brise la dégénérescence des vallées d'électrons. Dans notre configuration expérimentale, il y a donc bien une perte de symétrie liée à la présence du champ magnétique. Mais ce n'est pas cette perte de symétrie que l'on étudie.

En effet, le champ magnétique nous sert juste de sonde expérimentale. Et ce qu'elle nous dit, c'est que quand la vallée (a), la vallée (b) et la vallée (c) sont sondées, à haute température elles réagissent de façon équivalentes, alors qu'à basse température, l'une conduit moins bien que les deux autres.

Il y a donc bien une polarisation spontanée des vallées d'électrons conduisant à la perte de symétrie de notre magnétorésistance.

Une température critique de début de transition de phase pour chaque champ magnétique appliqué est extraite des courbes de perte de symétrie en fonction de la température. Pour cela le début de la transition de phase a été approché par deux droites : l'une horizontale qui est ajustée aux données à haute température ; la seconde qui est ajustée aux données de la première moitié du saut. La température critique est définie par le croisement de ces deux droites.

Le graphique de la température critique en fonction du champ magnétique obtenu en procédant ainsi est présenté figure 3.29, pour les deux échantillons mesurés avec un pas en température suffisamment petit. Les diagrammes de phase des deux échantillons sont similaires aux incertitudes près. La seule différence se situe aux bas champs magnétiques : à une température de 4K par exemple, il faut un champ magnétique plus élevé pour briser la symétrie pour l'échantillon pavé que pour l'échantillon cylindrique. Cette différence est probablement liée à la propriété des échantillons.

Cette transition de phase a lieu pour des champs magnétiques modérés : 0.1T suffisent à 10K pour être dans la phase asymétrique. Ceci exclut tout mécanisme faisant intervenir la limite quantique.

Une transition de phase électronique, impliquant la perte de la symétrie du réseau cristallin a été découverte dans le bismuth en présence d'un champ magnétique. Cette transition de phase a lieu pour des champs magnétiques modérés, indiquant qu'elle n'est pas liée à la limite quantique, et se caractérise par la polarisation spontanée des vallées électroniques.

3.4.3 Artefacts expérimentaux pouvant mener à une perte de symétrie

Nous allons maintenant nous intéresser aux différents artefacts expérimentaux, tels que le mésalignement, les contraintes internes et les dimensions de l'échantillon, et nous allons montrer qu'ils ne sont pas la cause de la perte de symétrie observée.

3.4.3.1 Contraintes internes

Lorsqu'un échantillon est soumis à des contraintes internes, les vallées d'électrons sont alors peuplées différemment [49], ce qui pourrait très bien donner une asymétrie à basse température due au fait que les trois vallées d'électrons ne sont effectivement pas équivalentes, et ce sans transition de phase puisque c'est le cas à toute température et tous champs magnétiques.

Or nous avons mesuré plusieurs échantillons. Tous montrent une perte de symétrie qui apparaît brutalement à bas champ. Si cette asymétrie était présente à toutes températures, pourquoi apparaîtrait-elle de façon si brusque? De plus, le saut correspondant à cette perte de symétrie a lieu pour des températures et champs magnétiques similaires dans tous les échantillons mesurés. Si il était dû à des contraintes internes, on s'attendrait plutôt à ce que le comportement associé soit différent d'un échantillon à un autre.

Enfin, a priori la seule différence entre les vallées est leur densité d'état au niveau de Fermi. En effet des mesures de magnétostriction ont montré que leurs tailles sont identiques [50] : les trois poches montrent des oscillations quantiques de périodes égales. Notre étude des oscillations Shubnikov - de Haas ont confirmé ce résultat. Ce ne serait pas le cas si elles étaient peuplées différemment à cause de contraintes internes.

3.4.3.2 Présence de macles

Les macles ont déjà par le passé été la raison de l'observation d'une anomalie dans le transport de bismuth sous fort champ magnétique [23]. Peuvent-ils aussi être à la base de ce comportement laissant penser à une transition de phase?

En effet, si un échantillon a des domaines de macles il n'a pas de symétrie trigonale, et ce à toute température. On ne peut donc pas parler de la perte de la symétrie trigonale, puisqu'elle n'existe pas même à haute température et sans champ magnétique. Et comme a priori nos échantillons ont des macles, nous ne devrions pas pouvoir évoquer une telle transition de phase.

Cependant, même si des macles sont présents dans nos échantillons, on ne voit pas de signature de leur présence en transport électrique. Jusqu'à présent, seules les mesures d'effet Nernst ont été sensibles à leur contribution. Même les expériences de magnétostriction, qui est une sonde extrêmement sensible, ne montrent que la contribution du cristal principal.

Il semble donc que la seule façon dont les macles influent les propriétés électroniques du bismuth, ce soit en appliquant des contraintes internes sur le domaine principal. Comme argumenté ci-dessus, dans le cas de contraintes internes les vallées électroniques ne sont pas peuplées de façon équivalentes. Or les oscillations quantiques des trois poches sont de même période ce qui contredit le scénario des contraintes internes.

3.4.3.3 Influence du mésalignement

Un mésalignement, qu'il soit un mésalignement des contacts, une rotation du champ magnétique qui ne se fait pas dans le plan prévu, un courant qui n'est pas toujours perpendiculaire au champ magnétique ou pas selon l'axe souhaité, impliquerait aussi bien qu'une transition de phase de ne pas avoir la symétrie du réseau dans les données. Cependant, comme pour les contraintes internes, il paraît peu probable qu'un mésalignement soit la cause d'une perte de symétrie brusque qui n'est pas visible à haute température et qui arrive au même moment pour tous les échantillons étudiés. D'autant plus que la forme des dépendances angulaires est très sensible à la plupart des types de mésalignement, et ce même à haute température.

3.4.3.4 Lien avec la forme ou les dimensions de l'échantillon

L'asymétrie vue dans les données pourrait-elle venir tout simplement de la forme de l'échantillon ? Si l'échantillon est plus long selon un des axes binaires que selon les deux autres, le libre parcours moyens d'un électron dans le bismuth étant particulièrement grand, cela peut-il influencer la conductivité ?

Nous avons mesuré plusieurs échantillons, de formes et de facteurs géométriques différents. L'échantillon le plus étudié est cylindrique long de 12mm selon l'axe trigonal et de section circulaire de diamètre 5mm dans le plan (binaire, bissectrice). D'autres sont des pavés, coupés à la scie à fil diamanté, longs de 5 à 8mm selon l'axe trigonal et de section rectangulaire de 2 à 4mm de côté. Des échantillons triangulaires ont aussi été mesurés.

Tous ces échantillons ont montré la perte de symétrie à des températures et champs magnétique similaires. Par contre, une fois dans la phase où la symétrie

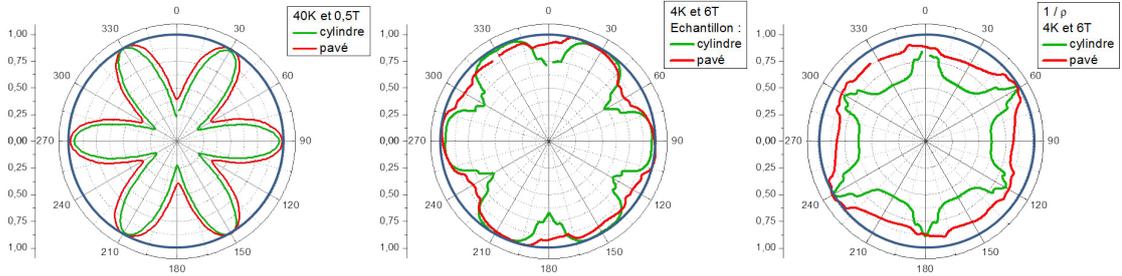


FIGURE 3.30 – Dépendances angulaires en coordonnées polaires de la résistivité normée pour deux échantillons de formes différentes. Vert : échantillon cylindrique. Rouge : échantillon pavé. Le trait bleu représente $\rho_{normé} = 1$. A gauche : à 40K et 0.5T, la résistivité a une symétrie d’ordre six et la même forme pour les deux échantillons. Au milieu : à 4K et 6T la symétrie d’ordre six est perdue pour les deux échantillons. A droite : même chose qu’au milieu, mais c’est $1/\rho$ qui est tracé pour mieux observer les minimum de résistivité. On voit alors que même si la symétrie est perdue dans les deux cas, les données n’ont pas la même forme.

est perdue, la forme des données est différente, et semble être liée à la forme de l’échantillon (voir figure 3.30).

Ainsi, la forme de l’échantillon influencerait sur la dépendance angulaire de la conductivité dans la phase où la symétrie C_3 est perdue, mais n’influe pas sur la température et le champ magnétique où se produit la transition de phase.

3.4.4 Scénarios théoriques

Nous sommes donc à la recherche d’un mécanisme collectif à bas champ magnétique pour expliquer la transition de phase électronique observée. Notre résultat expérimental n’a pas encore été l’objet d’une interprétation théorique spécifique. Cependant il existe deux scénarios théoriques proposés par d’autres auteurs dans des contextes similaires aux autres : une transition de phase nématique [51] et une transition structurale due à l’interaction électron - phonon [52].

Nous verrons qu’aucune de ces deux théories ne répond complètement à nos attentes.

3.4.4.1 Nématicité de vallées électroniques

La transition de phase électronique nématique est un sujet d’étude ayant reçu une attention toute particulière ces dernières années. Son existence a été vérifié

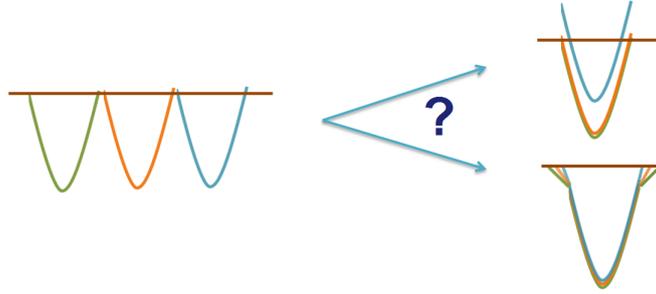


FIGURE 3.31 – Schéma des trois vallées électroniques dégénérées (à gauche), qui subissent une transition de phase dont le mécanisme est encore inconnu mais qui a pour effet de lever cette dégénérescence. A droite, les trois vallées ne sont plus dégénérées, mais la façon dont elles le sont n'est pas bien compris.

expérimentalement dans plusieurs systèmes, dont les hétérostructures de $GaAs / GaAlAs$, le $Sr_3Ru_2O_7$ et des cuprates comme $YBa_2Cu_3O_{6+x}$ ou $Bi_2Sr_2CaCu_2O_{8+\delta}$ (voir l'article de revue de Fradkin et collaborateurs [53]).

Une théorie sur la nématicité dans les systèmes à structure électronique bidimensionnelle multi-vallées a été développée par Abanin et collaborateurs [51]. Ils prévoient que dans un système multi-vallées où un pseudospin (ici la vallée électronique) est lié à la symétrie de rotation, une transition de type Ising à température finie a lieu. Le début du ferromagnétisme de pseudospin s'accompagne de la brisure de symétrie de rotation qui correspond à l'ordre nématique. Ainsi, l'anisotropie de la dispersion énergétique des électrons favorise les états où une vallée est favorisée par les électrons.

Cette transition de phase est donc attendue quand chaque vallée présente une forte anisotropie de masse effective. Le système modèle utilisé pour développer leur théorie est AlAs dont l'anisotropie de masse effective est seulement 5. Dans le cas de bismuth comme nous l'avons déjà vu cette anisotropie est de 200. Bismuth est donc de ce point de vue un bon candidat.

Un paramètre d'ordre nématique proposé pour cette transition est relié aux propriétés de transport, si x et y sont les directions de deux vallées : $N = \frac{\sigma_{xx} - \sigma_{yy}}{\sigma_{xx} + \sigma_{yy}}$.

Ainsi avant la transition, la conductivité est isotrope dans le plan (x,y) et le paramètre d'ordre est nul. Après la transition, la symétrie est brisée entre les directions (x) et (y) qui ne sont plus équivalentes : $N \neq 0$.

Cette théorie est basée sur une structure électronique bidimensionnelle, donc adaptée à l'étude de système tels que AlAs, le silicium (111) ou encore le graphène

mono ou bicouche. Les auteurs précisent qu'elle est peut-être généralisable à des systèmes tridimensionnels comme bismuth, tant que plusieurs vallées anisotropes sont équivalentes à une rotation près. C'est donc une hypothèse plausible pour l'explication de notre perte de symétrie.

Dans ce scénario, l'anisotropie des vallées joue un rôle majeur. Cette anisotropie étant exceptionnellement grande dans bismuth, il est de ce point de vue un bon candidat pour une transition de phase nématique.

Cependant, cette transition électronique implique qu'au moins une des vallées électroniques se dépeuple au profit des autres. Or nous avons déjà vu que les oscillations quantiques de la résistivité et de la magnétostriction montrent que les trois poches restent de même taille. Ceci est contradictoire.

De plus, nous cherchons un scénario où à 9K un champ magnétique de seulement 0.05T induit une transition de phase électronique du système. Or ici, l'énergie qui rentre en jeu est liée à la longueur magnétique $l_B = \sqrt{\frac{\hbar c}{eB}}$ par $E \sim \frac{e^2}{\epsilon l_B}$ soit $E \sim \sqrt{B}$. L'augmentation modérée de la température critique est en accord avec cela. Mais, étant donnée l'amplitude du coefficient diélectrique ϵ dans le bismuth, la valeur absolue de cette échelle d'énergie n'est que 1K à 0.05T, bien inférieure à notre attente.

3.4.4.2 Transition induite par l'interaction électron-phonon

Très récemment, deux théoriciens, Mikitik et Sharlai [52] ont proposé une autre piste théorique. Dans un métal ayant au moins deux groupes distincts de porteurs de charge, sous fort champ magnétique, il peut y avoir une transition de phase électronique du premier ordre due à l'interaction entre les électrons et les phonons quand un niveau de Landau approche du niveau de Fermi. Si le système a une dégénérescence de vallées, elle est alors susceptible d'être levée : à l'approche de l'énergie de Fermi, chacune des poches voit son niveau de Landau croiser le niveau de Fermi séparément. La transition de phase induite est du premier ordre, ce qui implique la présence d'une hysteresis.

Le couplage électron-phonon est la seule chose qui compte dans ce mécanisme, l'anisotropie des vallées n'a aucune importance. Ce couplage avec les phonons induit une transition structurale qui a pour effet de changer la taille des vallées. Or comme déjà vu précédemment, les oscillations quantiques de magnétostriction et de résistivité montrent que la taille des vallées ne change pas avec la transition de phase, seule leur densité d'état au niveau de Fermi varie.

Cette transition de phase doit se voir dans les mesures de magnétostriction : en plus de la magnétostriction oscillatoire "classique" attendue, il devrait y avoir des sauts liés au changement de phase. De même des sauts sont attendus dans les mesures d'aimantation.

Les sauts que nous avons observé en magnétorésistance à bas champ nous font effectivement penser à une transition de phase du premier ordre. Aucun protocole spécifique n'a été suivi pour étudier une possibilité d'hysteresis, et nous ne pouvons qu'affirmer qu'il n'y a pas de forte hysteresis, mais nous ne pouvons conclure.

Une hysteresis à fort champ magnétique a été observée à l'approche du dernier niveau de Landau dans certaines études d'aimantation [54] mais une étude ultérieure ne l'a pas confirmé [55]. Les récentes mesures de magnétostriction ont bien montré une transition de phase mais n'a pas trouvé d'hysteresis malgré une recherche soigneuse aux champs magnétique et configurations où elle avait précédemment été observée [50].

Le scénario de la transition de phase du premier ordre semble donc compromis.

La transition de phase que nous observons soulève un certains nombres de questions. Plusieurs scénarios théoriques sont proposés. Cependant, dans leur état actuel, aucun des deux scénarios théoriques ne fournit une explication satisfaisante de notre observation expérimentale.

Nous sommes donc face à un paradoxe : une transition de phase électronique qui affecte la densité d'état de chaque vallée au niveau de Fermi sans changer leur taille a lieu. Une étude plus poussée, à la fois d'un point de vue expérimental et théorique, s'avère nécessaire à la bonne compréhension de ce phénomène.

Chapitre 4

Effets thermoélectriques

A l'instar de la résistivité, le pouvoir thermoélectrique de bismuth varie sensiblement avec l'orientation du champ magnétique. Nous avons mesuré l'effet magnéto-Seebeck quand le gradient thermique est suivant l'axe trigonal et le champ magnétique tourne dans le plan (binaire, bissectrice). Nous avons mis en évidence des oscillations angulaires concomitantes avec celles de la résistivité. Mais ces oscillations ne peuvent pas s'expliquer avec la théorie semi-classique. Leur explication nécessite probablement d'invoquer l'effet du champ magnétique sur le gap dans un modèle de Dirac des électrons.

La conductivité thermique est mesurée simultanément au coefficient Seebeck et à la résistivité, nous permettant de déduire la dépendance en champ magnétique de la figure de mérite du bismuth, elle aussi anisotrope quand le champ magnétique tourne dans le plan (binaire, bissectrice).

Finalement, l'évolution du pouvoir thermoélectrique et de la figure de mérite avec le dopage en antimoine est étudiée.

4.1 Coefficient Seebeck et figure de mérite du bismuth pur à champ magnétique nul

La dépendance en température du coefficient Seebeck du bismuth le long de l'axe trigonal à champ magnétique nul ainsi que celle de la résistivité ρ_{33} , de la conductivité thermique κ_{33} et de la figure de mérite ZT sont données figure 4.1. Ces données sont comparées avec celles de Gallo et collaborateurs [56] qui sont celles autour desquelles la littérature s'accorde pour le coefficient Seebeck et la conductivité ther-

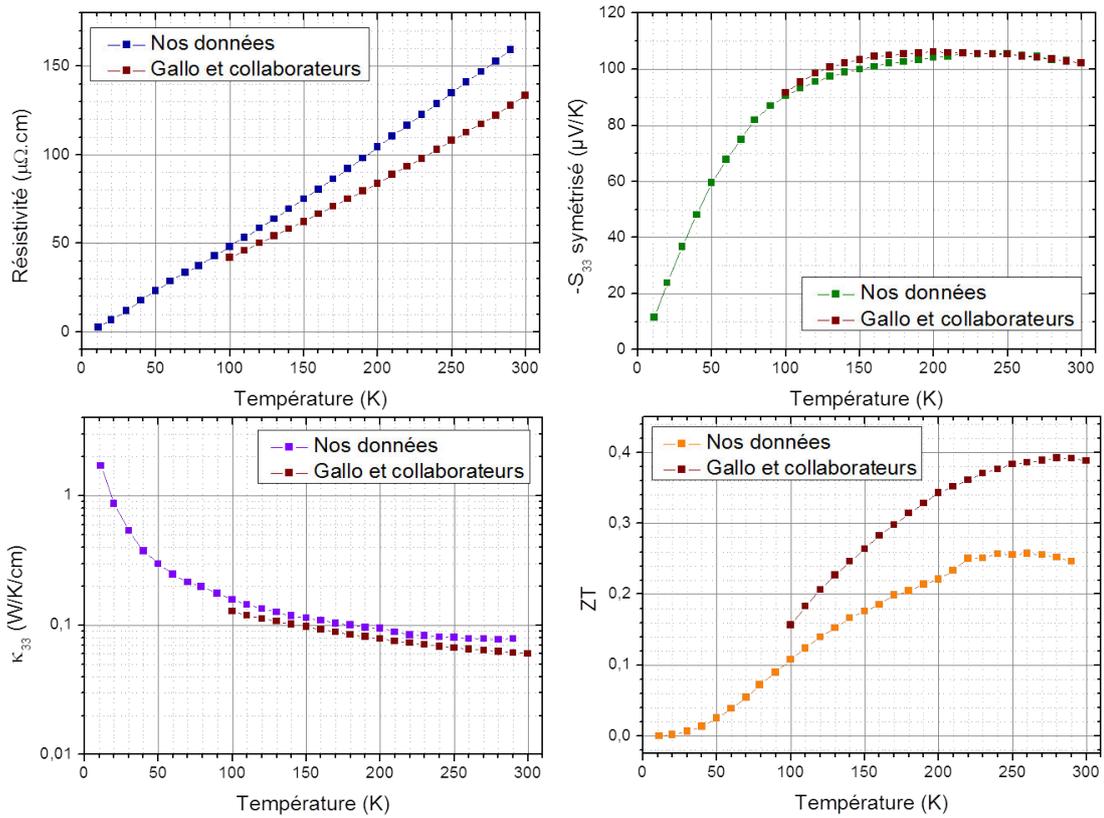


FIGURE 4.1 – Résistivité (en $\mu\Omega.cm$), pouvoir thermoélectrique (en $\mu V/K$), conductivité thermique (en $W/K/cm$) et figure de mérite du bismuth pur selon l'axe trigonal à champ magnétique nul. Les données en rouge sont celles de Gallo et collaborateurs [56].

mique. Nos valeurs de pouvoir thermoélectrique correspondent bien à celles de la littérature. Notre résistivité est supérieure ($\rho = 160\mu\Omega.cm$ contre $\rho = 130\mu\Omega.cm$ à $290K$) mais elle correspond bien à la valeur admise pour la résistivité électrique, celle de Gallo et collaborateurs étant particulièrement faible. Par contre notre conductivité thermique est supérieure ($\kappa = 77mW/K/cm$ contre $\kappa = 61mW/K/cm$ dans la littérature à $290K$), d'où une figure de mérite $ZT = \frac{S^2T}{\rho\kappa}$ bien plus faible ($ZT = 0.25$ contre $ZT \simeq 0.35$ dans la littérature à $290K$).

La mesure de la conductivité thermique a été faite sur différents échantillons de bismuth de différentes provenances et de différentes formes, dans une enceinte à vide thermostatée par des bains d'azote liquide et d'hélium liquide, avec pour estimer le gradient thermique dans l'échantillon des thermomètres de type Cernox étalonnés in situ et des thermomètres de type Pt100 dont la lecture de la résistance donne une valeur précise de la température.

Dans tous les cas, nous avons trouvé la même conductivité thermique à moins de 10% près.

Il est possible que l'excès de conductivité thermique observé dans nos mesures proviennent du rayonnement. En effet notre dispositif expérimental a été conçu pour des mesures à basses températures où l'effet de transmission de chaleur par rayonnement est faible.

4.2 Dépendance angulaire de l'effet magnéto-Seebeck et de la conductivité thermique

4.2.1 Présentation des résultats expérimentaux

La dépendance angulaire de l'effet magnéto-Seebeck mesuré selon l'axe trigonal (gradient thermique et tension induite parallèles à l'axe trigonal) avec le champ magnétique tournant dans le plan (binaire, bissectrice) a été mesurée jusqu'à $4T$ entre $50K$ et $290K$. Le pouvoir thermoélectrique et la conductivité thermique obtenus à $210K$ et $1T$ sont tracés figure 4.2.

Ces deux grandeurs présentent une forte anisotropie, avec les maximum de l'une correspondant aux minimum de l'autre.

L'amplitude du pouvoir thermoélectrique est maximum lorsque le champ magnétique est parallèle à un axe bissectrice et sa forme est similaire à la dépendance angulaire de la magnétorésistance (voir figure 4.3). De la même manière, la conductivité thermique est maximum lorsque le champ magnétique est le long d'un axe binaire et sa forme est similaire à celle de la conductivité électrique.

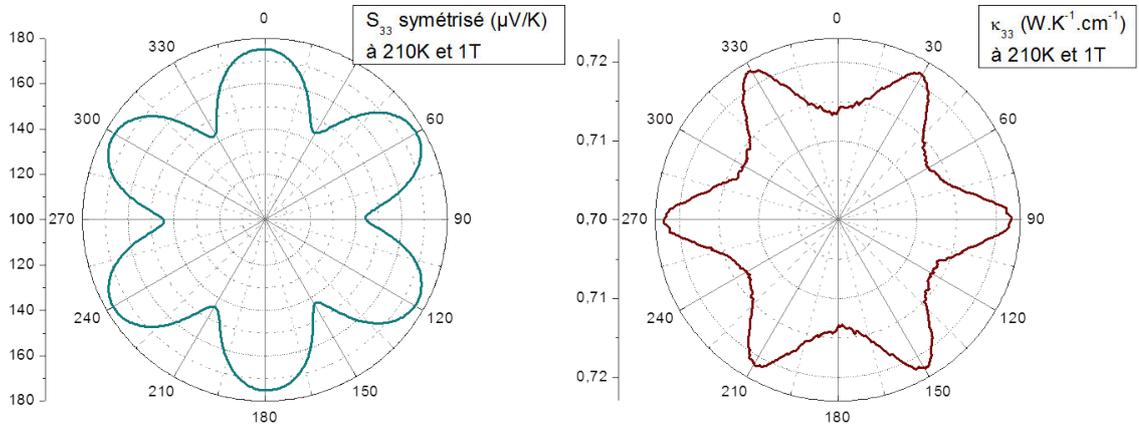


FIGURE 4.2 – Dépendance angulaire en coordonnées polaires du pouvoir thermoélectrique symétrisé (en $\mu V/K$, en bleu) et de la conductivité thermique (en $W/K/cm$, en rouge) à 210K et 1T. Ces deux grandeurs sont anisotropes et présentent six maximum chacune. Pour le pouvoir thermoélectrique symétrisé les maximum sont quand le champ magnétique est parallèle à un axe bissectrice. Pour la conductivité thermique, les maximum sont pour le champ magnétique parallèle à un axe binaire.

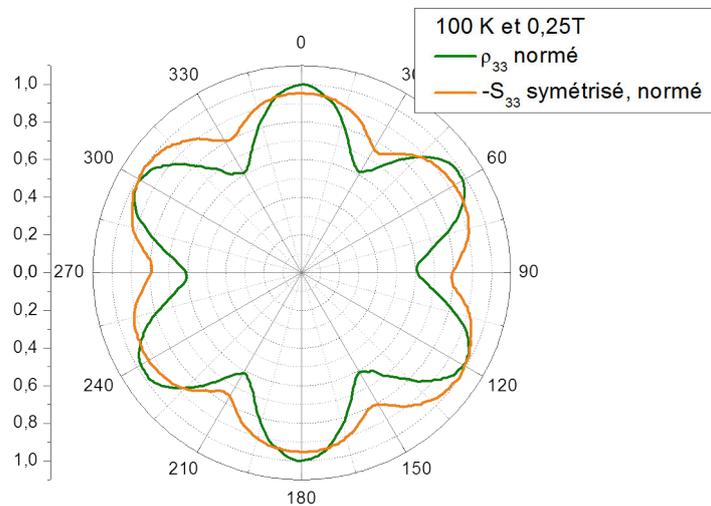


FIGURE 4.3 – Comparaison des dépendances angulaires de la magnétorésistance normée (en vert) et du coefficient Seebeck symétrisé et normé (en orange) à 100K et 0.25T, selon l'axe trigonal. Les oscillations sont en phase et ont des formes similaires.

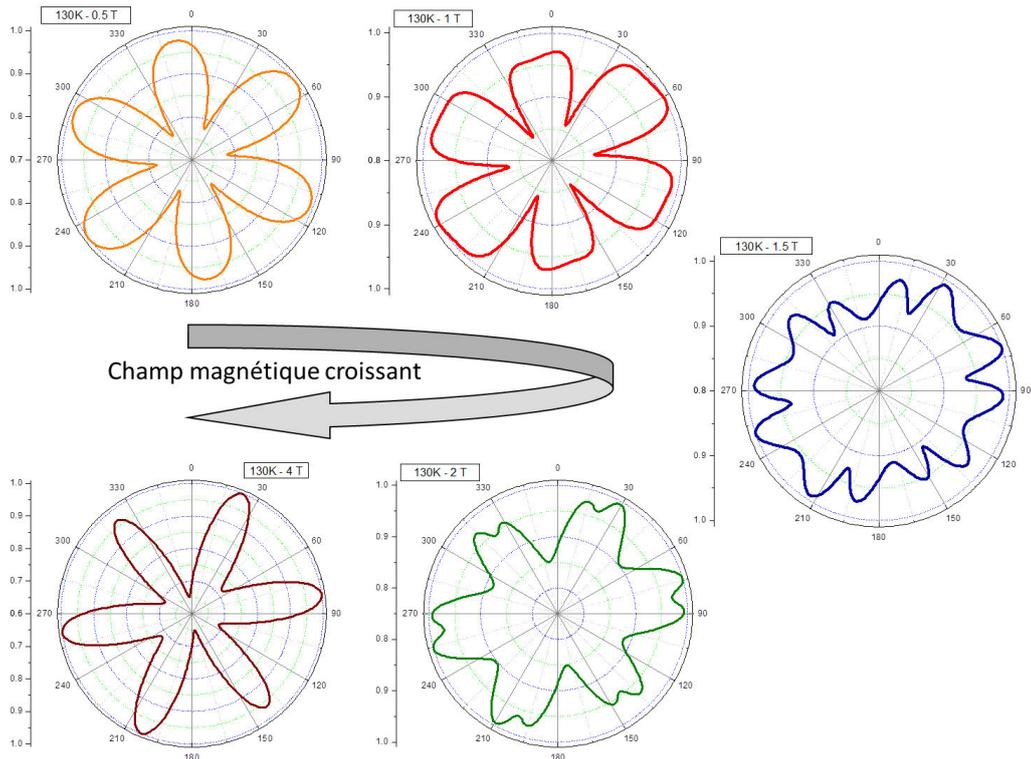


FIGURE 4.4 – Evolution avec le champ magnétique de la dépendance angulaire de l'effet magnéto-Seebeck selon l'axe trigonal symétrisé et normé entre 0.5T et 4T à 130K. La dépendance angulaire, symétrique avec six maximum à bas champ magnétique, se déforme et passe par une structure à douze maximum, avant de revenir à une structure à six maximum, mais tournés de 30 degrés par rapport à la figure à bas champ magnétique.

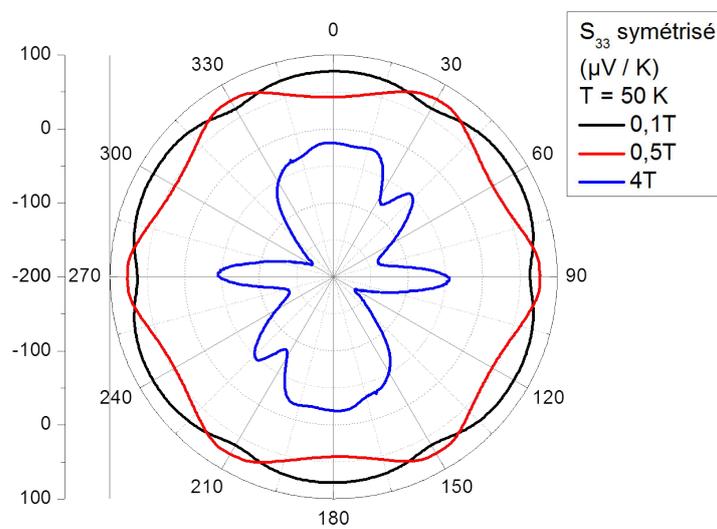


FIGURE 4.5 – Dépendance angulaire en coordonnées polaires du pouvoir thermoélectrique selon l'axe trigonal symétrisé à 50K pour un champ magnétique de 0.1T (en noir), 0.5T (en rouge) et 4T (en bleu). Les figures à 0.1T et 0.5T présentent une même symétrie d'ordre six, mais avec une rotation de 30 degrés entre les deux figures. Quand le champ magnétique augmente, le pouvoir thermoélectrique change de signe, comme on peut le voir à 50K et 4T.

Si l'on augmente la champ magnétique à température constante ou si on diminue la température à champ magnétique constant, la forme de la dépendance angulaire du pouvoir thermoélectrique évolue grandement, passant par douze maximum avant de redevenir symétrique d'ordre six mais avec une inversion des positions des maximum et des minimum (voir figures 4.4 et 4.5).

Si l'on augmente encore le champ magnétique ou diminue la température, le coefficient Seebeck change de signe pour devenir positif (figure 4.5 à 50K et 4T).

4.2.2 Discussion

Le pouvoir thermoélectrique est anisotrope est présente une dépendance angulaire similaire à la magnétorésistance à haute température et bas champ magnétique. Comme la dépendance angulaire de la magnétorésistance est entièrement expliquée par l'anisotropie de la mobilité, cette similitude semble indiquer un lien entre la dépendance angulaire du coefficient magnéto-Seebeck et l'anisotropie de mobilité.

Le comportement lorsque le champ magnétique augmente ou la température diminue est difficile à comprendre de façon naïve.

Afin de mieux appréhender la dépendance en champ magnétique du pouvoir thermoélectrique, et de réfléchir à la validité du modèle semi-classique dans le cas de la thermoélectricité, nous avons détaillé l'étude lorsque le champ magnétique est parallèle à un axe bissectrice et lorsqu'il est parallèle à un axe binaire. Les résultats sont exposés section suivante.

4.2.3 Symétrisation et effet Umkehr

Il est important de noter que si nos dépendances angulaires présentent une symétrie d'ordre six, c'est parce qu'elles ont été symétrisées : tous les $S(\theta)$ ont été remplacés par $[S(\theta) + S(\theta + \pi)]/2$.

Cette symétrisation est courante pour la conductivité, puisque les relations d'Onsager l'autorise : $\sigma_{ij}(B) = \sigma_{ji}(-B)$. Le pouvoir thermoélectrique n'est pas un coefficient d'Onsager à proprement parler, et il n'y a a priori pas de raison d'affirmer que $S_{ij}(B) = S_{ji}(-B)$. Dans le cas de bismuth, on sait [35, 37, 38] que $S_{ij}(B) \neq S_{ji}(-B)$ pour une orientation quelconque du champ magnétique, et que seul $S_{ij}(B//bissectrice) = S_{ji}(-B//bissectrice)$: c'est l'effet Umkehr (pour plus de précisions, voir le Chapitre 1 section 1.3.3).

Ainsi, la symétrie de nos données est artificielle. Cependant, elle nous permet d'affirmer que la valeur moyenne du pouvoir thermoélectrique le long de l'axe binaire est inférieure à la valeur du pouvoir thermoélectrique le long de l'axe bissectrice.

C'est le comportement de ces deux grandeurs l'une par rapport à l'autre qui est étudié dans la suite.

De plus, le fait de calculer la valeur moyenne du pouvoir thermoélectrique pour toutes les orientations du champ magnétique nous a permis de comparer pouvoir thermoélectrique et magnétorésistance et de faire un lien entre les deux, soulevant la question de l'implication de l'anisotropie de la mobilité dans la dépendance angulaire du coefficient magnéto-Seebeck.

4.3 Etude de la dépendance en champ magnétique du coefficient Seebeck

4.3.1 Présentation des résultats expérimentaux

Le pouvoir thermoélectrique le long de l'axe trigonal a été mesuré à différentes températures entre $290K$ et $50K$ sous un champ magnétique d'amplitude variant de $-4T$ à $+4T$ orienté selon un axe binaire ou selon un axe bissectrice de l'échantillon. Les résultats sont présentés figure 4.6.

Comme attendu étant donné la dépendance angulaire, le coefficient Seebeck est anisotrope : son amplitude est plus grande lorsque le champ magnétique est parallèle à un axe bissectrice que lorsqu'il est parallèle à un axe binaire.

Quelque soit la direction du champ magnétique dans le plan (binaire, bissectrice), le pouvoir thermoélectrique augmente en valeur absolue quand on lui applique un champ magnétique. Ce comportement a déjà été observé dans des échantillons de bismuth antimoine [57, 58].

Passé un certain champ magnétique B_{max} , le pouvoir thermoélectrique atteint un maximum puis diminue en valeur absolue jusqu'à changer de signe. Le champ magnétique B_{max} nécessaire pour inverser le comportement de S_{33} diminue avec la température.

4.3.2 Effet magnéto-Seebeck et théorie semi-classique

Nous avons vu au chapitre précédent que le fond monotone de la magnétorésistance de bismuth est bien expliqué sur une grande plage de température par la théorie semi-classique. Est-ce aussi le cas du pouvoir thermoélectrique ?

La théorie semi-classique prévoit que le coefficient Seebeck du bismuth, lorsqu'un champ magnétique lui est appliqué, diminue en valeur absolue puis change de signe [59]. Si l'on regarde la figure 4.7, à $200K$ par exemple le pouvoir thermoélectrique

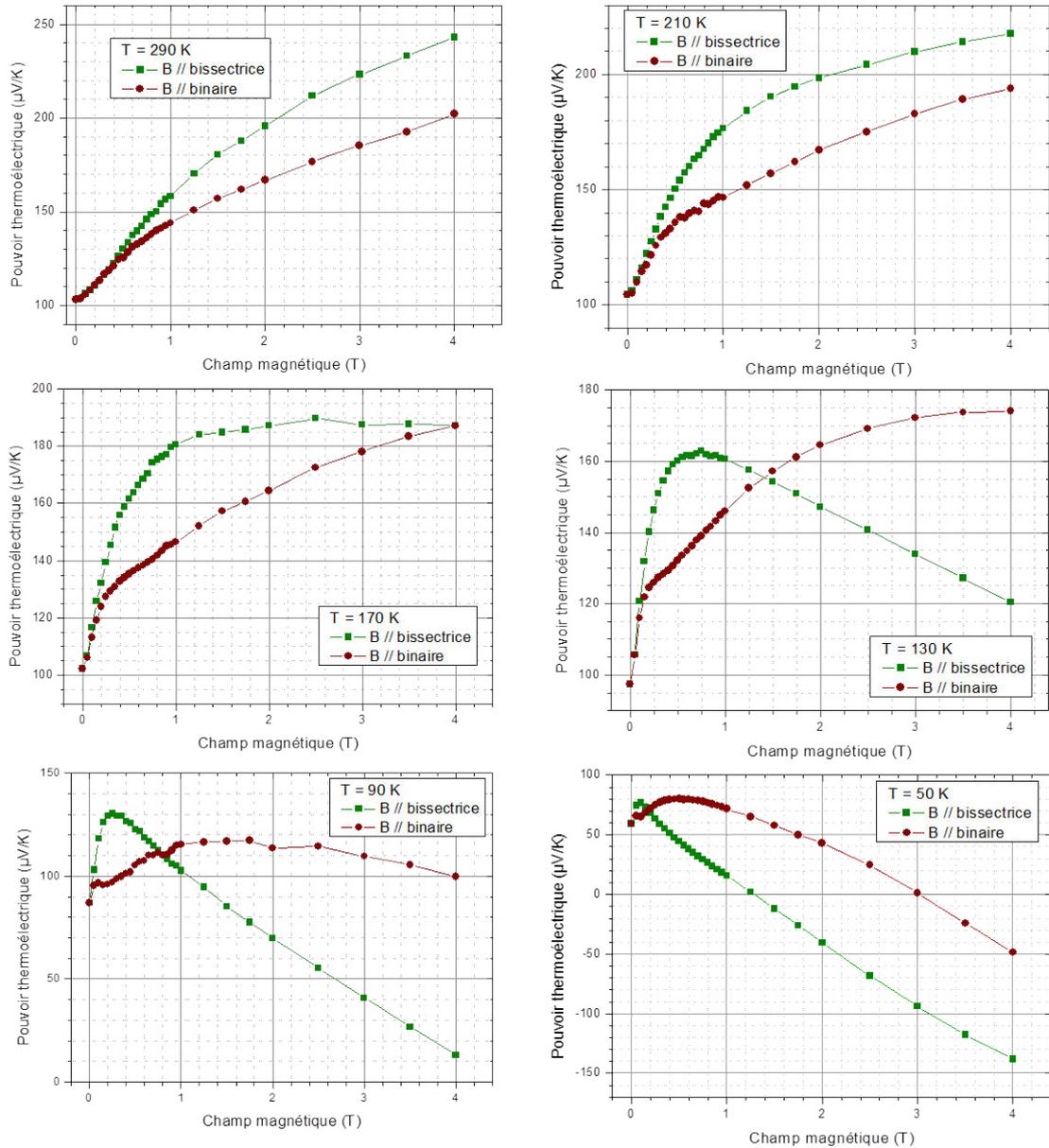


FIGURE 4.6 – Dépendance en champ magnétique du pouvoir thermoélectrique selon l'axe trigonal symétrisé (en $\mu\text{V/K}$) à différentes températures entre 290K et 50K quand le champ magnétique est orienté parallèle à un axe bissectrice (en vert) et quand le champ magnétique est orienté parallèle à un axe binaire (en rouge). Le coefficient magnéto-Seebeck est anisotrope, augmente en valeur absolue avant de diminuer et de changer de signe sous l'action du champ magnétique.

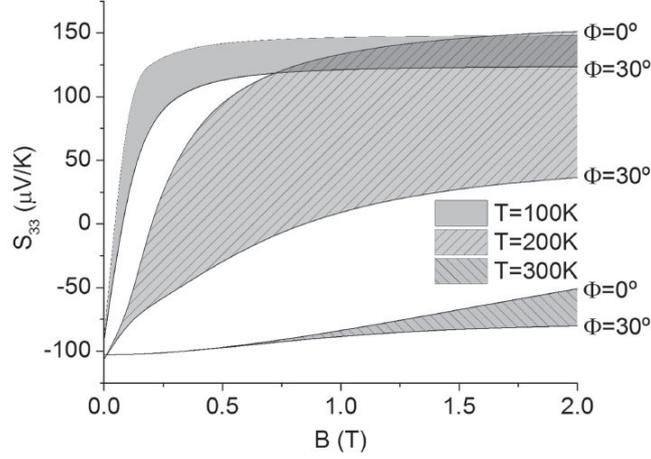


FIGURE 4.7 – Evolution en champ magnétique du coefficient magnéto-Seebeck selon l’axe trigonal symétrisé (en $\mu V/K$) prévu par un modèle semi-classique à 100K, 200K et 300K. A $\phi = 0$, le champ magnétique est parallèle à un axe bissectrice, et à $\phi = 30$ degrés, le champ magnétique est parallèle à un axe binaire. A toute température, le coefficient Seebeck diminue en valeur absolue puis change de signe. Figure extraite de Popescu et Woods [59].

quand le champ magnétique est le long de l’axe binaire change de signe à $0.25T$ environ. Expérimentalement, à $200K$, le pouvoir thermoélectrique est encore en train d’augmenter en valeur absolue : les comportements prévu par la théorie et observé par l’expérience sont en complet désaccord.

Si le modèle développé par Popescu et Woods prévoit que le pouvoir thermoélectrique va changer de signe lorsqu’on lui applique un champ magnétique, c’est pour une raison facile à comprendre qualitativement avec les mains.

Le coefficient Seebeck peut s’écrire :

$$S.\sigma = - \sum \sigma_{e,i} S_{e,i} + \sigma_h S_h \quad (4.1)$$

Or lorsqu’on on applique un champ magnétique sur l’échantillon, la conductivité σ diminue. Elle va diminuer d’autant plus rapidement que les porteurs sont mobiles. La conductivité des électrons σ_e décroît donc plus rapidement que la conductivité des trous σ_h .

Lorsque le terme $\sigma_h S_h$ devient plus grand que le terme $\sum \sigma_{e,i} S_{e,i}$, le pouvoir thermoélectrique est sensé changer de signe.

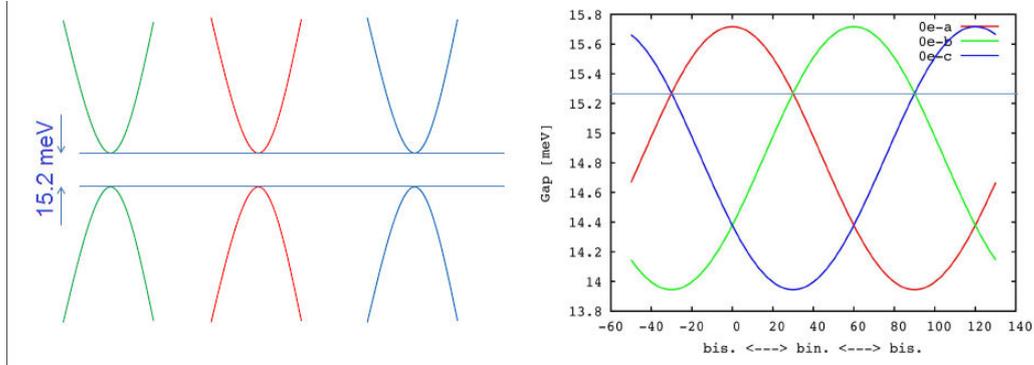


FIGURE 4.8 – Figure de gauche : A champ magnétique nul, les trois poches d’électrons aux points L (en vert, rouge et bleu) sont équivalentes : elles ont le même gap électronique. Figure de droite : Dépendance angulaire du gap électronique pour chacune des trois poches (a), (b) et (c) d’électrons sous champ magnétique. Le champ magnétique tourne dans le plan (binaire, bissectrice) et est parallèle à un axe binaire pour $\theta = 0$. Le gap à champ nul (ligne horizontale fine bleue) est isotrope et égal pour les trois poches. Le gap sous champ magnétique est équivalent pour les trois poches à une rotation de 60 deg près. D’après les calculs de Yuki Fuseya (à paraître).

Pour que le pouvoir thermoélectrique commence par augmenter en valeur absolue, il faut que malgré le fait que σ_e diminue plus vite que σ_h , $\sum \sigma_{e,i} S_{e,i}$ augmente plus vite que $\sigma_h S_h$. La seule possibilité est que le champ magnétique fasse aussi varier S_e et S_h , et qu’il les fasse varier plus vite que σ_e et σ_h , au moins jusqu’à un certain champ magnétique.

Une hypothèse encore inexplorée est l’action du champ magnétique sur le gap électronique. En effet, Yuki Fuseya a calculé que le gap électronique est très sensible au champ magnétique mais que le gap des trous ne l’est pas. La figure 4.8 montre l’évolution du gap électronique à 1T en fonction de l’orientation du champ magnétique. Ainsi, alors que le gap n’est que de 15meV, seulement 1T le fait varier de plus de 1meV. Comme le bismuth est compensé, si le gap électronique diminue, le niveau de Fermi va bouger pour garder le nombre d’électrons égal au nombre de trous. Les coefficients S_e et S_h étant sensibles au nombre de porteurs proches du niveau de Fermi, ils vont eux aussi varier.

De plus, la taille du gap étant dépendante de l’orientation du champ, ce scénario pourrait aussi expliquer les fortes oscillations de la dépendance angulaire du pouvoir thermoélectrique.

Ceci n’est encore qu’une piste de recherche, mais qui mérite à notre avis une attention particulière.

4.4 Evolution de la figure de mérite en présence d'un champ magnétique

Puisque la résistivité, la conductivité thermique et le pouvoir thermoélectrique sont anisotropes, qu'en est-il de la figure de mérite? Les diverses anisotropies se compensent-elles, ou bien l'efficacité thermoélectrique est-elle différente selon l'orientation du champ magnétique?

Le pouvoir thermoélectrique, la conductivité thermique et la résistivité mesurés sur un même échantillon lors de la même expérience nous permettent de calculer la figure de mérite $ZT = \frac{S^2 T}{\rho \kappa}$. La figure 4.9 montre ces quatre grandeurs à 210K. La figure de mérite ZT est ainsi anisotrope. Son comportement global ressemble à celui du pouvoir thermoélectrique : augmentation puis diminution quand le champ magnétique augmente.

A bas champ magnétique elle est plus grande lorsque le champ magnétique est parallèle à l'axe bissectrice. A partir d'un certain champ B^* , c'est lorsque le champ magnétique est parallèle à l'axe bissectrice qu'elle est maximum. Ce champ B^* ne correspond pas au champ magnétique où se croisent les pouvoirs thermoélectriques selon l'axe binaire et selon l'axe bissectrice, ni la résistivité ou la conductivité thermique.

A haut champ magnétique, la figure de mérite tend vers zéro.

Ainsi, la figure de mérite du bismuth le long de l'axe trigonal est augmentée par l'application d'un champ magnétique dans le plan (binaire, bissectrice), et peut être modulée par l'orientation de ce même champ magnétique.

4.5 Evolution avec le dopage en antimoine

Nous avons répété le travail effectué pour le bismuth pur avec un échantillon de bismuth antimoine avec 10.4% d'antimoine. Le pouvoir thermoélectrique a été mesuré avec le gradient thermique et la tension induite parallèles à l'axe trigonal. Le champ magnétique est appliqué parallèle à un axe binaire ou parallèle à un axe bissectrice de $-10T$ à $+10T$ pour des températures entre 250K et 20K.

Les résultats obtenus pour le pouvoir thermoélectrique, la conductivité thermique, la résistivité et la figure de mérite à 200K sont représentés figure 4.10. Comme pour le bismuth pur, ces quatre grandeurs sont anisotropes. A bas champ magnétique la résistivité, le pouvoir thermoélectrique et la figure de mérite sont maximum pour le champ magnétique parallèle à l'axe bissectrice et la conductivité thermique pour le champ magnétique le long de l'axe binaire.

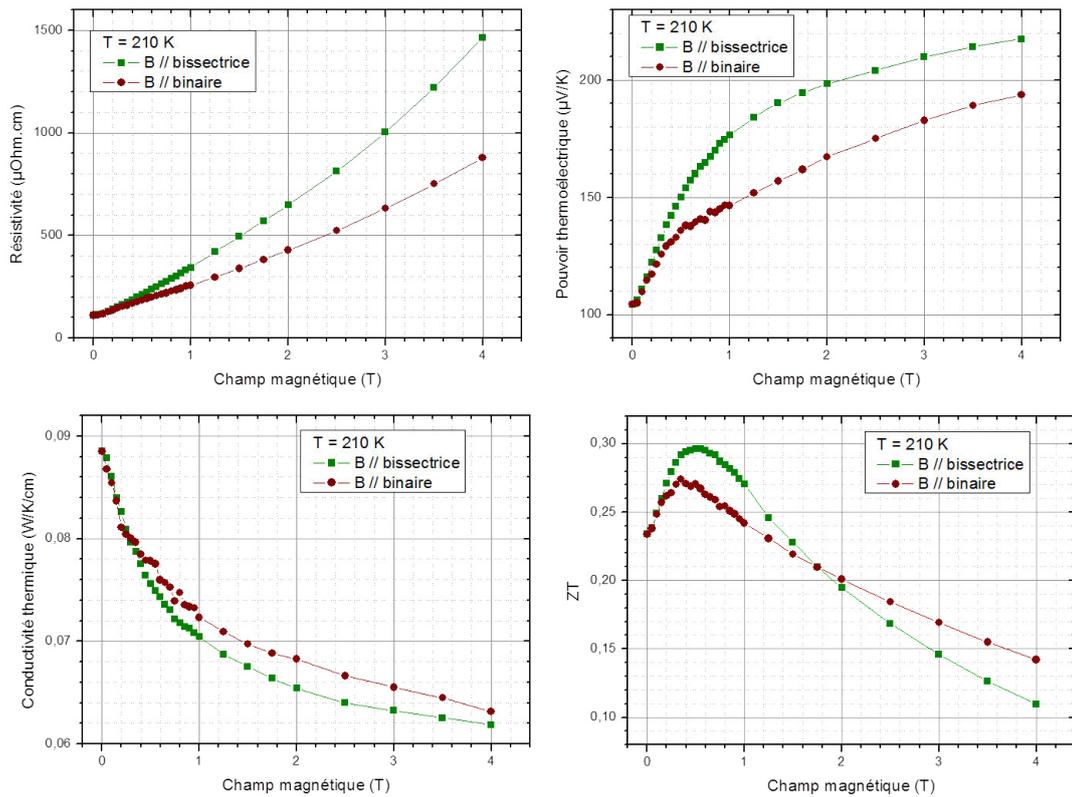


FIGURE 4.9 – Dépendance en champ magnétique à 210K de la résistivité (en $\mu\Omega.cm$), du pouvoir thermoélectrique symétrisé (en $\mu V/K$), de la conductivité thermique (en $W/K/cm$) et de la figure de mérite selon l'axe trigonal quand le champ magnétique est parallèle à l'axe bissectrice (en vert) et parallèle à l'axe binaire (en rouge). Ces autres grandeurs présentent une anisotropie. La figure de mérite est augmentée avant de diminuer sous champ magnétique.

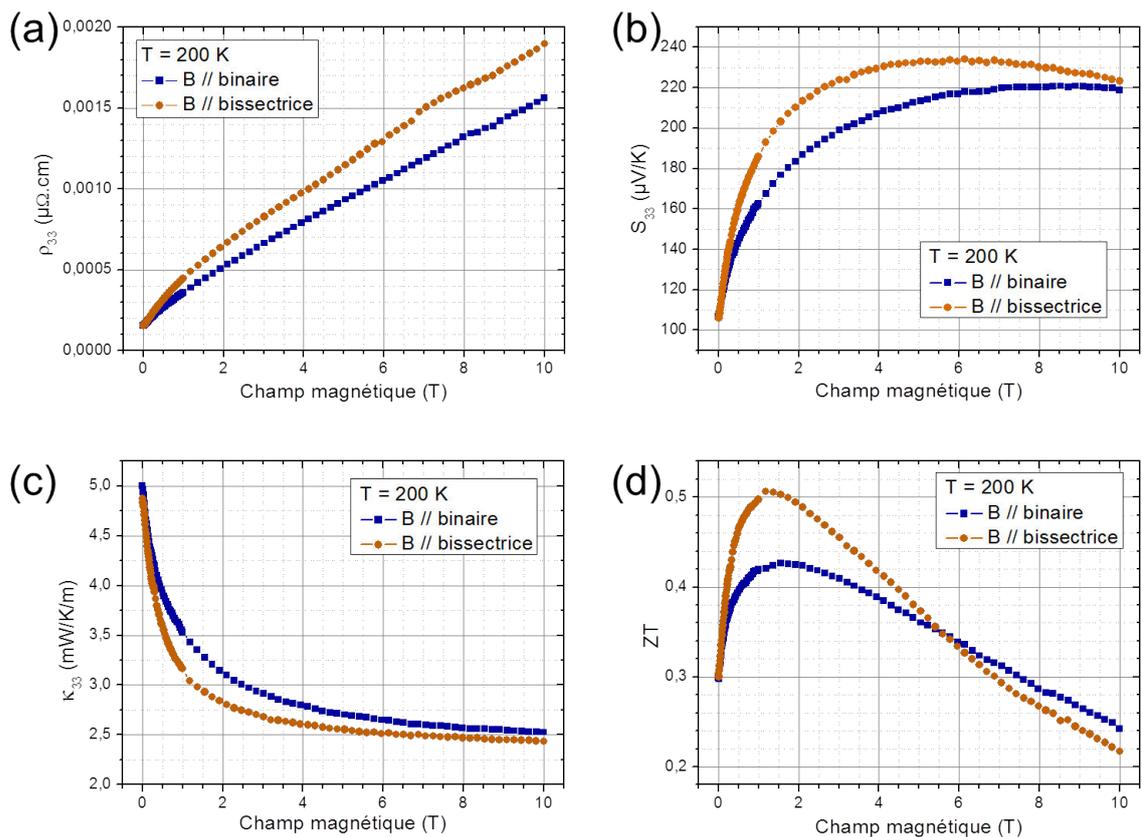


FIGURE 4.10 – Dépendance en champ magnétique de (a) la résistivité (en $\mu\Omega.cm$), (b) du pouvoir thermoélectrique symétrisé (en $\mu V/K$), (c) de la conductivité thermique (en $W/K/cm$) et (d) de la figure de mérite selon l’axe trigonal d’un alliage de bismuth avec 10.4% d’antimoine quand le champ magnétique est orienté parallèle à un axe bissectrice (en orange) et parallèle à un axe binaire (en bleu). Comme dans le cas du bismuth pur, ces quatre grandeurs sont anisotropes et le pouvoir thermoélectrique et la figure de mérite montrent une augmentation quand un champ magnétique modéré est appliqué.

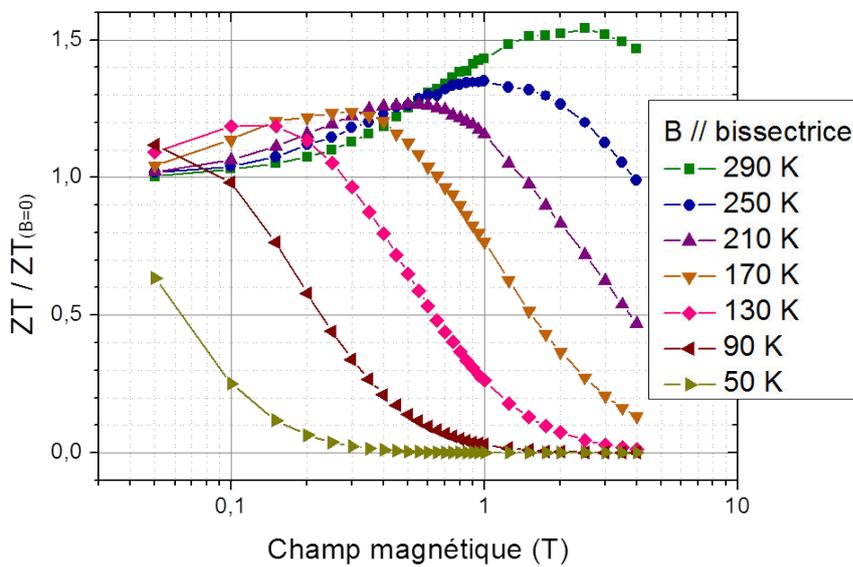


FIGURE 4.11 – Dépendance en champ magnétique de la figure de mérite selon l’axe trigonal normée par la figure de mérite à champ nul d’un échantillon de bismuth pur pour différentes températures entre 290K et 50K quand le champ magnétique est orienté selon un axe bissectrice. La plus grande augmentation relative de la figure de mérite est de 150% à la température de 290K et le champ magnétique de 2.5T.

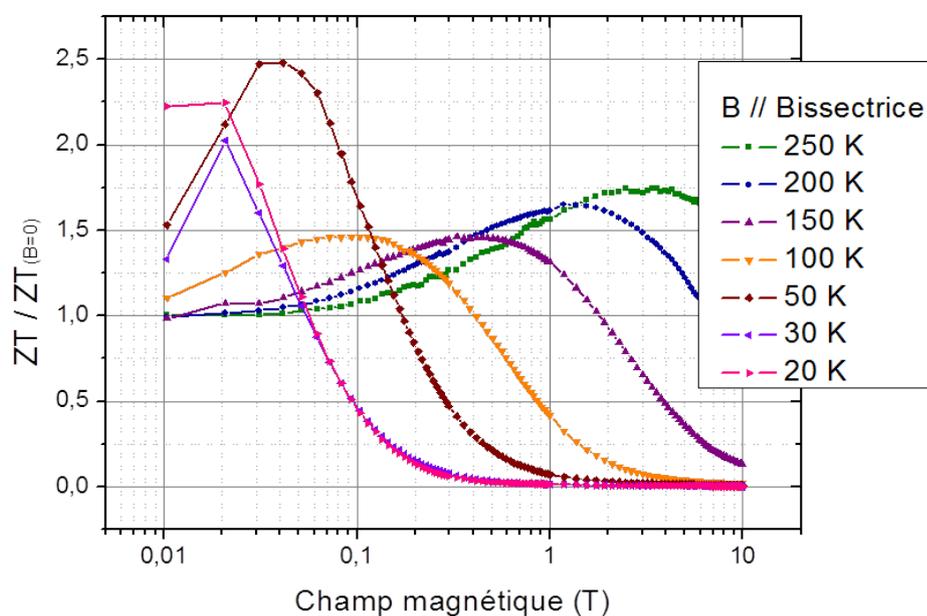


FIGURE 4.12 – Dépendance en champ magnétique de la figure de mérite selon l'axe trigonal normée par la figure de mérite à champ nul d'un échantillon de bismuth avec 10.4% d'antimoine pour différentes températures entre 250K et 20K quand le champ magnétique est orienté selon un axe bissectrice. La plus grande augmentation de la figure de mérite est de 250% et est obtenue à la température de 50K et au champ magnétique de 0.04T.

Alors qu'avec du bismuth pur la plus grande augmentation de la figure de mérite que nous avons obtenue est de 150% à 290K en appliquant 2.5T selon l'axe bissectrice, on obtient une augmentation de 250% à 50K en appliquant 0.04T avec l'échantillon de bismuth antimoine.

A température ambiante, le champ magnétique menant à la plus grande augmentation est 3T pour une augmentation de 175%.

La figure de mérite maximale obtenue est de 0.5 pour les températures de 150K et 200K, atteinte pour des champs magnétiques de respectivement 0.5T et 1.2T.

Nous avons réalisé la première étude de la dépendance angulaire de l'effet magnéto-Seebeck le long de l'axe trigonal quand le champ magnétique est dans le plan (binaire, bissectrice).

Cette étude a révélé que le pouvoir thermoélectrique et la conductivité thermique sont anisotropes quand le champ magnétique tourne dans le plan (binaire, bissectrice).

La dépendance angulaire et la dépendance en champ magnétique du pouvoir thermoélectrique, qui commence par augmenter en valeur absolue avec le champ magnétique avant de diminuer et changer de signe, ne sont pas expliquées par la théorie semi-classique.

Pour expliquer la dépendance de l'effet Seebeck en champ magnétique et son orientation, il est nécessaire d'évoquer l'anisotropie de mobilité des vallées électroniques et fort probablement l'effet du champ magnétique sur le gap au point L. Ces deux effets sont intimement liés à la dispersion de Dirac des électrons au point L.

Bismuth et les alliages bismuth-antimoine sont connus depuis longtemps comme matériaux thermoélectriques intéressants. L'effet bénéfique d'un faible champ magnétique sur leur figure de mérite thermoélectrique était également connu. Notre travail permet de faire le lien entre la physique de Dirac et l'amélioration de performance thermoélectrique dans la famille bismuth-antimoine.

Chapitre 5

Conclusions générales

Dans cette thèse nous avons étudié le fond monotone de la magnétorésistance, dominant l'amplitude de la magnétorésistance mais encore mal compris. On s'est principalement posé la question de savoir si la dépendance angulaire de la magnétorésistance du bismuth peut être expliquée par une théorie aussi simple que le modèle semi-classique.

La dépendance angulaire de la magnétorésistance transverse, c'est-à-dire quand le courant électrique et le champ magnétique sont perpendiculaires, a été mesurée pour le champ magnétique tournant dans les trois plans de haute symétrie pour des températures entre 2K et 300K et sous des champ magnétiques jusqu'à 12T.

Au-delà de la présence des oscillations quantiques, ces dépendances angulaires montrent une grande richesse de formes, et ne peuvent se comprendre en détails de façon intuitive. En effet, comme la surface de Fermi est composée de quatre poches, la conductivité, et non la résistivité, va être la somme des contributions de chacune de ces poches. Et comme ces poches sont anisotropes, leur contribution à la conductivité est très sensible à l'orientation du champ magnétique. Le tenseur de résistivité étant l'inverse du tenseur de conductivité, la résistivité selon une direction est une combinaison non triviale des contributions de chacune des poches de porteurs.

Nous avons utilisé un modèle semi-classique, développé par Aubrey [46] d'après les travaux de Abeles et Meiboom [40], que nous avons ajusté à nos données en utilisant les composantes du tenseur de mobilité et la densité de porteurs comme paramètres. A champ magnétique modéré ($B < 2T$), l'accord trouvé entre la magnétorésistance mesurée et calculée est remarquable.

Nous n'avons pu utiliser ce modèle pour les données à haut champ magnétique. En effet, le modèle est a priori applicable quelle que soit l'amplitude du champ

magnétique appliqué. Cependant, il nécessite la connaissance de la répartition de la densité de porteurs entre les différentes vallées électroniques pour toute orientation du champ magnétique. Jusqu'à $B = 2\text{T}$, cette répartition est connue : la densité de porteurs est la même dans les trois vallées quelque soit l'orientation du champ magnétique. Par contre à haut champ magnétique ($B > 2\text{T}$), on sait que la densité de porteurs a une dépendance angulaire non isotrope et différente pour les trois vallées [23], mais le détail de cette dépendance angulaire n'est pas connu. C'est pourquoi nous n'avons pas pu vérifier que le modèle semi-classique utilisé est valable à haut champ magnétique, et que nous n'avons pas pu non plus étudier la dépendance en champ magnétique du tenseur de mobilité.

Comme les paramètres d'ajustement utilisés sont les composantes du tenseur de mobilité, elles sont aisément extraites des données. Toutes les composantes du tenseur de mobilité des électrons et des trous ont un comportement avec la température proche de T^2 .

En dessous de 50K environ, la masse effective est constante. Comme le temps de diffusion est une fonction de la mobilité et de la masse effective ($\tau = \mu * m^*$), on en conclut que le temps de diffusion a un comportement proche de T^2 . Ceci suggère que le mécanisme de diffusion dominant est l'interaction électron-électron dans un mécanisme de Baber [27].

Cependant, le modèle semi-classique n'explique pas tous les détails de la dépendance en température de la magnéto-résistance. Des minima, non prévus par notre théorie, "poussent" à basse température. Ces minima peuvent être une conséquence de la variation attendue du nombre de porteurs dans chaque poche avec la rotation du champ magnétique. De plus, à toute température, quand le champ magnétique tourne dans le plan (binaire, bissectrice), les mobilités des trous sont six fois plus grandes que ce qui est attendu et trouvé pour les deux autres plans de rotation du champ magnétique. En terme de conductivité, ceci signifie que le terme isotrope de la contribution des trous est six fois plus faible qu'attendu. Cet écart bien supérieur à notre marge d'erreur indique l'existence possible d'un autre mécanisme de conduction pour cette configuration qui n'a pas été pris en compte dans notre modèle.

Ainsi, la théorie semi-classique s'avère un outil puissant pour modéliser la magnéto-résistance du bismuth, mais elle ne permet pas de l'expliquer dans les détails, ce qui laisse de la place à une théorie plus complexe, prenant par exemple en compte le caractère Dirac des électrons ou encore les effets collectifs électroniques.

A basse température et haut champ magnétique, quand le courant électrique est parallèle à l'axe trigonal et le champ magnétique tourne dans le plan (binaire, bis-

sectrice), la symétrie rotationnelle C_3 du réseau cristallin est spontanément perdue dans les données de magnéto-résistance angulaire. La transition de phase électronique associée est mise en évidence et son diagramme de phase est déterminé. A 7K, il suffit d'un champ magnétique de 0.1T pour changer de phase. A bas champ magnétique, la perte de symétrie se fait de façon très brusque, ce qui laisse à penser à une transition de phase du premier ordre. Nous n'avons suivi aucun protocole expérimental permettant de mettre en évidence une possible hysteresis et ne pouvons qu'affirmer qu'il n'y a pas de grand effet d'hysteresis dans le système. Plus le champ magnétique augmente, et plus la transition de phase se fait à plus haute température et plus progressivement.

De récentes expériences de magnétostriction [50] ont mis en évidence que les trois vallées électroniques du bismuth n'ont pas la même densité d'états au niveau de Fermi, mais sont de tailles identiques. Nos mesures d'oscillations Shubnikov-de Haas confirment cette dernière affirmation : les trois vallées présentent des oscillations quantiques de même période.

Deux scénarios théoriques ont été étudiés : la nématicité de vallées [51] où l'anisotropie des vallées joue un rôle majeur, et l'interaction électron-phonon [52] où seul le couplage électron phonon joue un rôle et mène à une transition structurale. Aucun de ces deux scénarios ne répond entièrement à nos attentes car les deux impliquent de changer la taille des vallées, ce qui est en contradiction avec les données expérimentales.

La magnéto-résistance à bas champ magnétique dans la phase haute température est bien expliquée par un modèle semi-classique. Qu'en est-il du transport thermo-électrique ?

Pour le savoir nous avons mesuré la dépendance angulaire de l'effet magnéto-Seebeck parallèle à l'axe trigonal quand le champ magnétique tourne dans le plan (binaire, bissectrice) entre 300K et 50K et pour des champs magnétiques appliqués d'amplitude allant jusqu'à 4T. Ceci nous a permis de mettre en évidence des oscillations du pouvoir thermoélectrique concomitantes avec celles de la résistivité, ce qui semble indiquer un lien entre l'anisotropie du tenseur de mobilité et l'anisotropie du pouvoir thermoélectrique.

L'étude de la dépendance en champ magnétique pour deux directions binaire et bissectrice fixées du champ magnétique nous permet de vérifier en comparaison avec les travaux théoriques de Popescu et Woods [59] que le modèle semi-classique n'est pas suffisant pour expliquer le transport thermoélectrique sous champ magnétique du bismuth. La raison est possiblement la dépendance en champ magnétique du gap électronique aux points L.

La conductivité thermique étant mesurée simultanément au coefficient Seebeck et à la résistivité, nous avons pu déterminer la dépendance en champ magnétique et en température de la figure de mérite, elle aussi anisotrope quand le champ magnétique tourne dans le plan (binaire, bissectrice).

Dans l'optique de l'amélioration de la figure de mérite du bismuth, nous avons vérifié que le dopage en antimoine permet d'augmenter le ZT , et ce de façon anisotrope avec l'orientation du champ magnétique.

Bibliographie

- [1] J.P. Issi. Low temperature transport properties of the group V semimetals. *Australian Journal of Physics*, 32 :585–628, 1979.
- [2] Y. Fuseya, M. Ogata, and H. Fukuyama. Spin-hall effect and diamagnetism of anisotropic Dirac electrons in solids. *Journal of the Physical Society of Japan*, 83 :074702, 2014.
- [3] P. Kapitza. The study of the specific resistance of bismuth crystals and its change in strong magnetic fields and some allied problems. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A*, 119(782) :358–443, 1928.
- [4] P. Hofmann. The surfaces of bismuth : Structural and electronic properties. *Progress in surface science*, 81(5) :191–245, 2006.
- [5] Richard J. Needs, Richard M. Martin, and O. H. Nielsen. Total-energy calculations of the structural properties of the group-V element arsenic. *Physical Review B*, 33(6) :3778–3784, 1986.
- [6] A. B. Shick, J. B. Ketterson, D. L. Novikov, and A. J. Freeman. Electronic structure, phase stability, and semimetal-semiconductor transitions in Bi. *Physical Review B*, 60(23) :15484–15487, 1999.
- [7] A.P. Jeavons and G.A. Saunders. The low field magnetoresistivity tensor and the Fermi surface of arsenic. *Proceedings of the Royal Society of London A*, 310, 1969.
- [8] O. Oktü and A.P. Jeavons. *Proceedings of the Royal Society of London*, 91, 1967.
- [9] J P Michenaud and J P Issi. Electron and hole transport in bismuth. *Journal of Physics C : Solid State Physics*, 5(21) :3061–3072, 1972.
- [10] D. Shoenberg. The magnetic properties of bismuth. III. further measurements on the de Haas-Van Alphen effect. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences*, 170(942) :341–364, 1939.

- [11] M. C. Steele and J. Babiskin. Oscillatory thermomagnetic properties of a bismuth single crystal at liquid helium temperatures. *Physical Review*, 98(2) :359–367, April 1955.
- [12] G. E. Smith, G. A. Baraff, and J. M. Rowell. Effective g factor of electrons and holes in bismuth. *Physical Review*, 135(4A) :A1118–A1124, 1964.
- [13] R. N. Bhargava. De Haas-van Alphen and galvanomagnetic effect in Bi and Bi-Pb alloys. *Physical Review*, 156(3) :785–797, 1967.
- [14] Rodney D. Brown. Shubnikov-de Haas measurements in bismuth. *Physical Review B*, 2(4) :928–938, 1970.
- [15] J. H. Mangez, J. P. Issi, and J. Heremans. Transport properties of bismuth in quantizing magnetic fields. *Physical Review B*, 14(10) :4381–4385, 1976.
- [16] K.i Hiruma, G. Kido, and N. Miura. Magnetoresistance study of Bi and BiSb alloys in high magnetic fields. I. enhancement of Shubnikov-de Haas oscillation amplitude in BiSb alloys. *Journal of the Physical Society of Japan*, 51(10) :3278–3284, 1982.
- [17] K. Hiruma and N. Miura. Magnetoresistance study of Bi and BiSb alloys in high magnetic fields. II. Landau levels and semimetal-semiconductor transition. *Journal of the Physical Society of Japan*, 52(6) :2118–2127, 1983.
- [18] J P. Michenaud, J. Heremans, M. Shayegan, and C. Haumont. Magnetostriction of bismuth in quantizing magnetic fields. *Physical Review B*, 26(5) :2552–2559, 1982.
- [19] S. G. Bompadre, C. Biagini, D. Maslov, and A. F. Hebard. Unambiguous determination of the g factor for holes in bismuth at high B/T. *Physical Review B*, 64(7) :073103, 2001.
- [20] Y. Liu and R. E. Allen. Electronic structure of the semimetals Bi and Sb. *Physical Review B*, 52(3) :1566–1577, 1995.
- [21] M.H. Cohen and E.I. Blount. The g-factor and de Haas-van Alphen effect of electrons in bismuth. *Philosophical Magazine*, 5, 1960.
- [22] Wolff. Matrix elements and selection rules for the two-band model of bismuth. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 25 :1057–1068, 1964.
- [23] Z. Zhu, B. Fauqué, Y. Fuseya, and K. Behnia. Angle-resolved Landau spectrum of electrons and holes in bismuth. *Physical Review B*, 84, 2011.
- [24] G. A. Baraff. Magnetic energy levels in the bismuth conduction band. *Physical Review*, 137(3A) :A842–A853, 1965.
- [25] M. P. Vecchi and M. S. Dresselhaus. Magnetic energy levels of bismuth in the low-quantum-number limit. *Physical Review B*, 9(8) :3257–3265, 1974.

- [26] M. P. Vecchi, J. R. Pereira, and M. S. Dresselhaus. Anomalies in the magnetoreflection spectrum of bismuth in the low-quantum-number limit. *Physical Review B*, 14(2) :298–317, 1976.
- [27] W. G. Baber. The contribution to the electrical resistance of metals from collisions between electrons. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A - Mathematical and Physical Sciences*, 158(894) :383–396, 1937.
- [28] Z. Zhu, A. Collaudin, B. Fauqué, W. Kang, and K. Behnia. Field-induced polarization of Dirac valleys in bismuth. *Nature Physics*, 8(1) :89–94, 2012.
- [29] B. Fauqué, B. Vignolle, C. Proust, J. P. Issi, and K. Behnia. Electronic instability in bismuth far beyond the quantum limit. *New Journal of Physics*, 11(11) :113012, 2009.
- [30] A. A. Abrikosov. Quantum linear magnetoresistance ; solution of an old mystery. *Journal of Physics A : Mathematical and General*, 36(35) :9119, 2003.
- [31] S. Mase, S. von Molnar, and A. W. Lawson. Galvanomagnetic tensor of bismuth at 20.4K. *Physical Review*, 127(4) :1030–1045, 1962.
- [32] G.S. Nolas, J. Sharp, and H.J.. Goldsmid. *Thermoelectrics*. Springer, 1962.
- [33] G.J. Snyder and E.S. Toberer. Complex thermoelectric materials. *Nature Materials*, 7 :105–114, 2008.
- [34] R. Wolfe and G. E. Smith. Effects of a magnetic field on the thermoelectric properties of a bismuth-antimony alloy. *Applied Physics Letters*, 1(1) :5–7, 1962.
- [35] Y. C. Akgöz and G. A. Saunders. Space-time symmetry restrictions on the form of transport tensors. II. thermomagnetic effects. *Journal of Physics C : Solid State Physics*, 8(18) :2962, 1975.
- [36] J. P. Michenaud, J. M. Streydio, J. P. Issi, and A. Luyckx. ‘Umkehreffekt’ and crystal symmetry of bismuth. *Solid State Communications*, 8 :455–458, 1970.
- [37] Z Sumengen and G A Saunders. The thermomagnetic tensor and the Umkehr effect in bismuth. *Journal of Physics C : Solid State Physics*, 5(4) :425–434, 1972.
- [38] R. Wolfe and G. E. Smith. Experimental verification of the Kelvin relation of thermoelectricity in a magnetic field. *Physical Review*, 129(3) :1086–1087, 1963.
- [39] B. Lenoir, A. Dauscher, M. Cassart, Yu.I. Ravich, and H. Scherrer. Effect of antimony content on the thermoelectric figure of merit of Bi_{1-x}Sb_x alloys. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 59(1) :129–134, 1998.
- [40] B. Abeles and S. Meiboom. Galvanomagnetic effects in bismuth. *Physical Review*, 101(2) :544–550, 1956.

- [41] R. N. Zitter. Small-field galvanomagnetic tensor of bismuth at 4.2K. *Physical Review*, 127(5) :1471–1480, 1962.
- [42] Robert Hartman. Temperature dependence of the low-field galvanomagnetic coefficients of bismuth. *Physical Review*, 181(3) :1070–1086, 1969.
- [43] H. J. Juretschke. Symmetry of galvanomagnetic effects in antimony. *Acta Crystallographica*, 8 :716–722, 1955.
- [44] C. Herring and E. Vogt. Transport and deformation-potential theory for many-valley semiconductors with anisotropic scattering. *Physical Review*, 101(3) :944–961, 1956.
- [45] T. Okada. The measurements of the galvanomagnetic tensors of bismuth. *Journal of the Physical Society of Japan*, 12 :1327–1337, 1957.
- [46] J. E. Aubrey. Magnetoconductivity tensor for semimetals. *Journal of Physics F : Metal Physics*, 1(4) :493, 1971.
- [47] Z. Sumengen, N. Turetken, and G. A. Saunders. The angular dependence of the magnetoresistivity of bismuth. *Journal of Physics C : Solid State Physics*, 7(12) :2204, 1974.
- [48] M. P. Vecchi and M. S. Dresselhaus. Temperature dependence of the band parameters of bismuth. *Physical Review B*, 10(2) :771–774, 1974.
- [49] N. B. Brandt, V. A. Kul’bachinskii, N. Ya. Minina, and V. D Shirokikh. Change of the band structure and electronic phase transitions in Bi and Bi_{1-x}Sb_x alloys under uniaxial tension strains. *Journal of Experimental and Theoretical Physics*, 51, 1980.
- [50] R. Küchler, L. Steinke, R. Daou, M. Brando, K. Behnia, and F. Steglich. Thermodynamic evidence for valley-dependent density of states in bulk bismuth. *Nature Materials*, 13 :461–465, 2014.
- [51] D. A. Abanin, S. A. Parameswaran, S. A. Kivelson, and S. L. Sondhi. Nematic valley ordering in quantum hall systems. *Physical Review B*, 82(3) :035428, 2010.
- [52] G. P. Mikitik and Yu V. Sharlai. Spontaneous symmetry breaking of magnetostriction in metals with multi-valley band structure. *arXiv :1405.6566 [cond-mat]*, 2014. arXiv : 1405.6566.
- [53] E. Fradkin, S. A. Kivelson, M. J. Lawler, J. P. Eisenstein, and A. P. Mackenzie. Nematic Fermi fluids in condensed matter physics. *Annual Review of Condensed Matter Physics*, 1 :153–178, 2009.

- [54] Lu Li, J. G. Checkelsky, Y. S. Hor, C. Uher, A. F. Hebard, R. J. Cava, and N. P. Ong. Phase transitions of Dirac electrons in bismuth. *Science*, 321(5888) :547–550, 2008.
- [55] B. Fauqué, H. Yang, I. Sheikin, L. Balicas, J. P. Issi, and K. Behnia. Hall plateaus at magic angles in bismuth beyond the quantum limit. *Physical Review B*, 79, 2009.
- [56] C. F. Gallo, B. S. Chandrasekhar, and P. H. Sutter. Transport properties of bismuth single crystals. *Journal of Applied Physics*, 34(1) :144–152, 1963.
- [57] G. E. Smith and R. Wolfe. Thermoelectric properties of bismuth-antimony alloys. *Journal of Applied Physics*, 33(3) :841–846, 1962.
- [58] W.M. Yim and A. Amith. BiSb alloys for magneto-thermoelectric and thermo-magnetic cooling. *Solid-State Electronics*, 15(10) :1141–1165, 1972.
- [59] A. Popescu and L. M. Woods. Valleytronics, carrier filtering and thermoelectricity in bismuth : Magnetic field polarization effects. *Advanced Functional Materials*, 22 :3945–3949, 2012.