



HAL
open science

Propriétés du semi-conducteur InSb

Miichel Rodot

► **To cite this version:**

Miichel Rodot. Propriétés du semi-conducteur InSb. Journal de Physique et le Radium, 1958, 19 (2), pp.140-150. 10.1051/jphysrad:01958001902014000 . jpa-00235790

HAL Id: jpa-00235790

<https://hal.science/jpa-00235790>

Submitted on 4 Feb 2008

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

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

PROPRIÉTÉS DU SEMI-CONDUCTEUR InSb

Par M. MICHEL RODOT,

Laboratoire du Magnétisme. C. N. R. S., Bellevue.

Résumé. — On fait le point des propriétés du composé semi-conducteur InSb en mettant en lumière l'incertitude qui existe sur deux points importants : la valeur exacte de la masse efficace des électrons d'une part, et leur mode de dispersion d'autre part.

On expose la théorie des effets thermoélectriques et thermomagnétiques dans InSb et on donne des résultats expérimentaux qui tendent à prouver que le mécanisme prédominant de dispersion est la dispersion par les vibrations optiques du réseau.

Abstract. — The properties of the semi-conductor InSb are reviewed, paying special attention to the uncertainty prevailing about two important features : the exact value of the electron effective mass and the mechanism of scattering of the electrons.

The theory of the thermoelectric and thermomagnetic effects in InSb is then given and experimental results are presented which support the idea that scattering by the optical lattice vibrations is the predominant mechanism.

Depuis la découverte par Welker [1] du caractère semi-conducteur de l'antimoniure d'indium, InSb, un grand nombre d'études sur ce composé ont vu le jour. Cet intérêt s'explique par deux raisons. L'une est le besoin qu'ont les physiciens d'élargir le champ des substances semi-conductrices connues, de façon à éprouver les théories précises et assez complètes mises au point sur les semi-conducteurs élémentaires, germanium et silicium, à établir la portée générale de ces théories ou au contraire leur caractère spécifique, à découvrir de nouvelles propriétés. D'autre part, sans concurrencer en aucune manière le germanium et le silicium, des dispositifs à base d'antimoniure d'indium présentent un intérêt pratique non négligeable dû à leur sensibilité soit aux champs magnétiques, soit au rayonnement infra-rouge.

InSb, composé équimoléculaire de deux éléments des colonnes III et IV du tableau de Mendéléev, se rapproche des éléments semi-conducteurs de la colonne IV (Si, Ge, Sn gris). Il a la même structure de diamant et la même distance entre plus proches voisins que l'étain gris (2,80 Å). Mais les liaisons entre atomes ne sont pas exclusivement homopolaires comme dans les éléments ; il y entre une part ionique qui renforce l'énergie de liaison. Ce fait entraîne des conséquences importantes sur le schéma de bande de InSb. Séraphin [2] a montré sur un modèle de Kronig à une dimension que la largeur de bande interdite ΔE doit être accrue, c'est ce que l'expérience confirme ; la masse efficace des électrons est également altérée, et tandis que les études théoriques sur ce sujet [2], [3], [4] donnent des résultats quelque peu divergents, un grand nombre de mesures diverses conduisent à des valeurs de l'ordre du 1/100 de la masse de l'électron au repos, ce qui entraîne pour InSb des propriétés particulières.

Une autre différence avec le silicium et le germanium a été suggérée par certaines expériences : la présence dans le réseau de deux atomes différents pourrait y faire apparaître un autre mécanisme de dispersion (scattering) des porteurs de charge que dans les éléments, à savoir la dispersion par les vibrations optiques du réseau (dispersion « polaire »).

Dans les première et deuxième sections de cet article sont passés en revue, d'une part les propriétés de InSb, d'autre part les différents modes de dispersion dans les semi-conducteurs. On y montrera que la valeur exacte de la masse efficace et le mode de dispersion prépondérant des électrons sont à l'heure actuelle controversés. La troisième et la quatrième section traitent ensuite des propriétés thermo-électriques et thermomagnétiques de InSb, et en particulier des recherches récentes dans ces domaines effectuées aux Laboratoires de Bellevue du C. N. R. S., où sont préparés et étudiés, tant les monocristaux [75] que les films minces [84] d'antimoniure d'indium.

Section I. — Propriétés de l'antimoniure d'indium.

1-a. LA LACUNE D'ÉNERGIE ΔE . — Par rapport à la lacune d'énergie de l'étain gris $\Delta E = 0,08$ eV, celle de l'antimoniure d'indium est accrue par la présence de la liaison ionique supplémentaire. Des mesures électriques et optiques permettent de lui attribuer une valeur $\Delta E_0 = 0,27$ eV au zéro absolu, $\Delta E = 0,17$ eV à 300 °K, et une dépendance avec la température (entre 100 et 300 °K) :

$$\frac{d(\Delta E)}{dT} = -2,9 \cdot 10^{-4} \text{ eV/}^\circ\text{C.} \quad (1.1)$$

L'interprétation précise des mesures optiques est compliquée par la présence de transitions indirectes

qui entraînent une queue d'absorption au delà de la limite fondamentale [5]. La figure 1 montre le

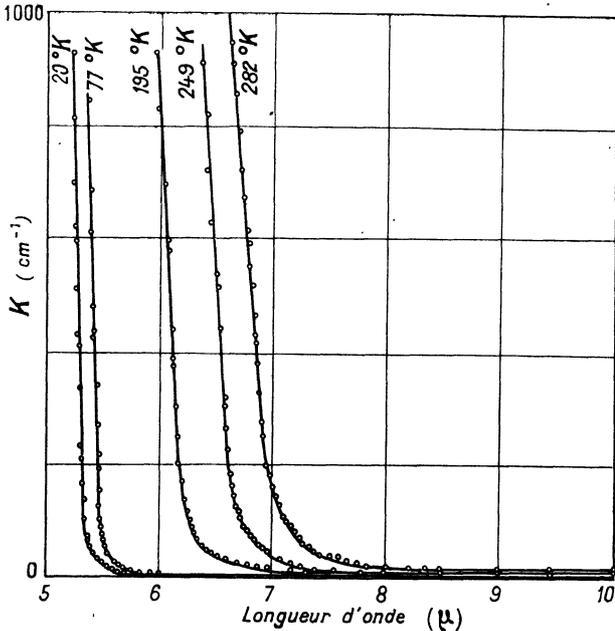


FIG. 1. — Coefficient d'absorption de InSb [5].

coefficient d'absorption pour un échantillon très pur. Pour des échantillons de type *n* plus impurs, la limite d'absorption évolue vers les faibles longueurs d'onde (effet Burstein, voir paragraphe 1-b). La limite d'absorption fondamentale relativement élevée (7,1 μ à la température ambiante) est un avantage sérieux dans l'emploi de InSb comme détecteur d'infra-rouge ; on peut utiliser, pour cette détection, différents effets : la photoconductivité [6], [7], l'effet photo-magnéto-électrique [8], ou l'effet photovoltaïque [9]. Sous ce rapport, une conséquence importante de la valeur faible de Δ*E* est que la recombinaison des porteurs de charge hors d'équilibre se fait sans intervention de trappes [10], [11], [12].

Quand la température croît, la lacune d'énergie Δ*E* décroît rapidement ; il en résulte que, pour *T* > 400 °K, le gaz d'électrons dans l'antimoniure d'indium est dégénéré. Comme il est également dégénéré aux basses températures, si $T < 2.10^{-9} n^{2/3}$ (*n* = nombre de porteurs de charge), on peut dire que des échantillons ayant plus de 5.10^{16} porteurs par cm² dans la zone d'exhaustion sont dégénérés quelle que soit la température, et ne peuvent être traités qu'avec la statistique de Fermi-Dirac.

1-b. LES MASSES EFFICACES *m_n* ET *m_p*. — Dès les premières mesures de conductivité et d'effet Hall [1], [13], [14], il apparut que la mobilité des électrons dans InSb était très grande. Harman, Willardson et Beer [15] citent des valeurs de

74 000 cm²/V.s à 300 °K et de 500 000 cm²/V.s à 80 °K. Tanenbaum et Maita [14] attribuèrent les premiers ce fait à une faible valeur de *m_n*.

La densité d'états dans la bande de conduction

$$N_c = 2(2m_n kT)^{3/2} h^{-3} \quad (1.2)$$

est faible si *m_n* est faible. Quand le nombre d'électrons libres augmente, ces électrons occupent dans la bande de conduction des niveaux de plus en plus élevés. C'est ainsi que Burstein [16] expliqua la variation anormale [17], signalée plus haut, de la limite d'absorption avec la pureté des échantillons.

La valeur élevée de μ_n a des conséquences pratiques importantes. L'antimoniure d'indium allie

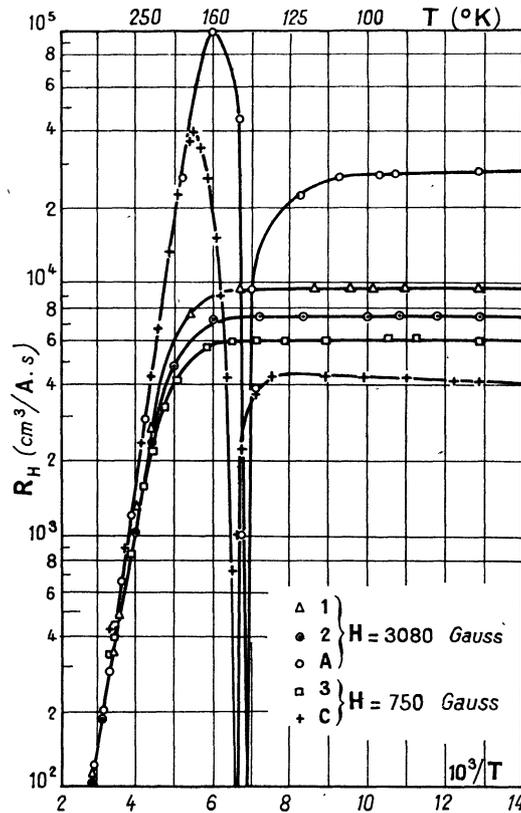


FIG. 2. — Coefficient de Hall en fonction de la température [26]. Les échantillons 1, 2 et 3 sont de type *n*, de pureté décroissante ; A et C sont de type *p*, de pureté décroissante.

une forte constante de Hall et une faible résistivité, d'où son application comme élément « générateur de Hall » [18], [19] qui peut avoir des fonctions d'amplificateur, de multiplicateur, etc... Une utilisation intéressante de cet élément dans un circuit à réaction a été étudiée récemment par Dumontel [85]. Un autre effet galvanomagnétique utilisable est la magnéto-résistance.

Celle-ci, proportionnelle dans le cas le plus simple à (μ*H*)² (*H* = champ magnétique), est très grande pour InSb. Elle a été mesurée par de nombreux

chercheurs [13], [20] à [25] ; Weiss et Welker [21] ont étudié sa dépendance très particulière vis-à-vis de la géométrie de l'échantillon. D'autres ont recherché des renseignements sur la structure de bande qui seront exposés au paragraphe 1-d.

Il est beaucoup plus difficile d'estimer la mobilité des trous μ_p que celle des électrons, car les effets dus aux trous sont masqués par ceux dus aux électrons même si ceux-ci sont beaucoup moins nom-

sa valeur R_s , on déduit le nombre n_s de porteurs libres à l'exhaustion,

$$n_s = \pm \frac{\lambda}{eR_s} \quad (1.3)$$

(e est la charge de l'électron, les signes $+$ et $-$ s'appliquent respectivement aux échantillons de type p et n . La constante λ vaut l'unité si le champ magnétique est suffisamment élevé ; s'il est faible, la valeur de λ dépend du mode de dispersion des porteurs de charge).

La constante de Hall des échantillons de type n décroît régulièrement quand la température croît ; celle des échantillons de type p décroît, change de signe, passe par un maximum R_{\max} puis rejoint la courbe caractéristique du régime intrinsèque. De R_s et R_{\max} on peut tirer b par la formule

$$\frac{R_{\max}}{R_s} = \frac{b^2}{4(b-1)} \quad (1.4)$$

mais cette formule suppose b indépendant de la température.

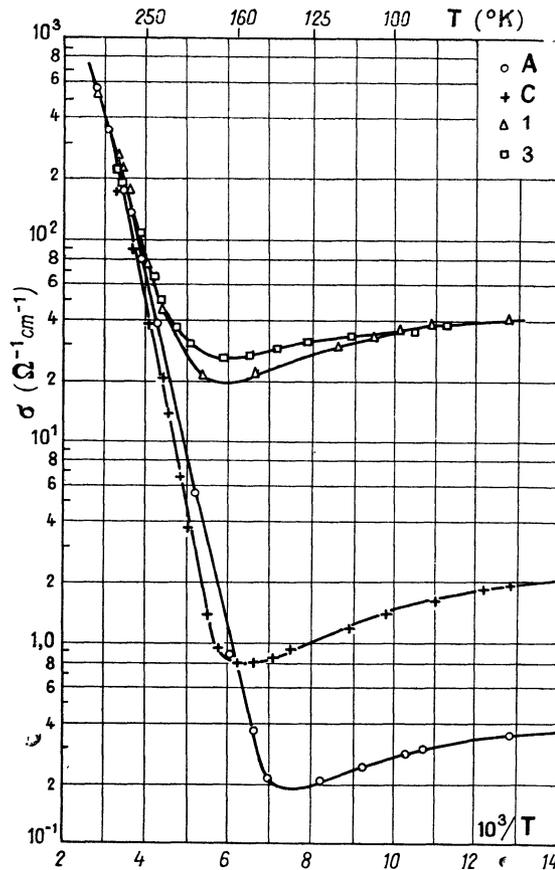


Fig. 3. — Conductivité en fonction de la température [26]. Les échantillons 1, 2 et 3 sont de type n , de pureté décroissante ; A et C sont de type p , de pureté décroissante.

breux. μ_p est de l'ordre de $9\,000\text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ [26] à 80 °K dans les échantillons les plus purs, soit 55 fois plus faible que μ_n . Le nombre $b = \mu_n/\mu_p$ dépend probablement de la température. Sa grande valeur est cause de l'allure particulière caractéristique des courbes représentant la conductivité σ et l'effet de Hall R_H en fonction de la température. Ces propriétés ont été étudiées en détail par Madelung et Weiss [27] qui ont donné le principe de l'interprétation, et par Hrostowski et al. [26] qui ont fait les mesures les plus précises sur des échantillons de pureté diverse, mesures illustrées par les figures 2 et 3.

Aux basses températures, R_H est constant ; de

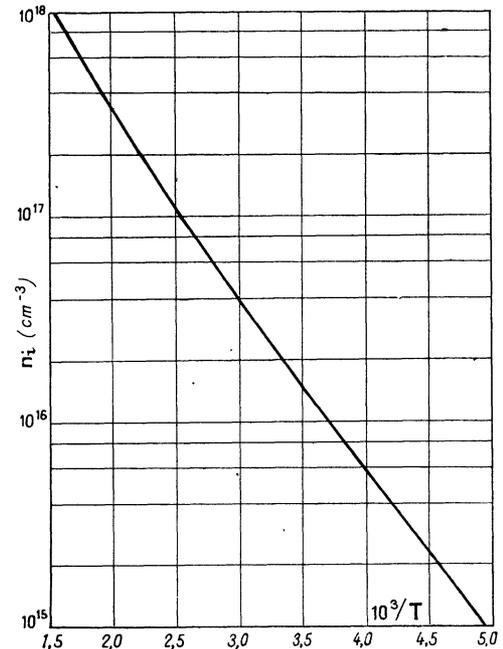


Fig. 4. — Représentation de $n_i(T)$ dans le domaine intrinsèque [26].

Dans le domaine intrinsèque

$$np = n_i^2 = \frac{\lambda}{eR} \left(\frac{\lambda}{eR} \pm n_s \right). \quad (1.5)$$

On sait que, pour un semi-conducteur non dégénéré,

$$n_i^2 = 4k^{-6} (2\pi kT)^3 (m_n \cdot m_p)^{3/2} e^{-\Delta E/kT}. \quad (1.6)$$

Tenant compte de la variation de ΔE avec T (formule 1.1) qui est fournie par l'étude de l'absorption optique, on obtient, ainsi, à partir de la courbe expérimentale $n_i(T)$ (fig. 4), $\Delta E_0 = 0,27\text{ eV}$ et

et $m_n, m_p \neq 0,007 m_0$ ($m_0 =$ masse de l'électron au repos).

On ne saurait déduire des mesures de σ et R_H plus que le produit ($m_n \cdot m_p$). Pour avoir m_n et m_p il faut avoir recours à d'autres expériences.

Des résultats approchés peuvent être obtenus de différentes façons. Au moyen de la susceptibilité magnétique [28], on obtient $m_n \neq 0,028 m_0$. On peut [14], [26] analyser selon la théorie de Brooks-Herring la dépendance observée de μ vis-à-vis de la concentration en impuretés ionisées, dans la région où ces impuretés sont la cause principale de la dispersion des porteurs de charge, soit $T < 100$ °K environ ; par cette méthode, on a pu obtenir [26] :

$$m_n \neq 0,015 m_0 \text{ et } m_p \neq 0,15 m_0.$$

Cependant l'expérience la plus directe est celle de *résonance de cyclotron*, qui a pu être réalisée de deux façons : en hyperfréquences à 4 °K [29], [30], et dans l'infra-rouge à 300 °K [31], [32]. On a déduit de ces mesures une valeur de la masse efficace des électrons $m_n \neq 0,013 m_0$. Vu le caractère particulièrement direct de ces mesures, il y a lieu de considérer actuellement cette valeur comme la plus probable, et de chercher à la confirmer par d'autres mesures. De nombreuses tentatives ont eu lieu pour tirer m_n et m_p de mesures combinées d'effet Hall et de pouvoir thermo-électrique ; mais leur analyse nécessite une hypothèse sur le mode de dispersion des porteurs de charge. Anticipant sur le paragraphe 3-b où ces mesures sont décrites, disons simplement que l'on obtient ainsi, avec l'hypothèse « classique » de la dispersion par les phonons acoustiques, une valeur de m_n de l'ordre de $0,030 m_0$ à 300 °K, donc différente de celle obtenue par résonance de cyclotron, et de plus variable avec la température de façon peu satisfaisante. Ce fait oblige à tenir pour suspecte l'hypothèse « classique » et montre l'intérêt de mesures complémentaires (voir section 4) pour pouvoir définir, entre tous les modes de dispersion possibles, celui ou ceux qui sont prédominants dans InSb.

1-c. PROPRIÉTÉS DE InSb AUX TRÈS BASSES TEMPÉRATURES. — Dans InSb de type *n*, on calcule [26] une énergie d'ionisation des donneurs de 10^{-3} eV ; cette ionisation n'a jamais été observée faute d'échantillons assez purs ; dans InSb de type *p*, on a observé [26] une énergie d'ionisation des accepteurs de $7 \cdot 10^{-3}$ eV, et de plus, le phénomène de *conduction dans la bande d'impureté* [33], [34], [26] au-dessous de 40 °K. Dans cette zone de température, l'effet Hall passe par un maximum, la conductivité change de pente et la magnétorésistance devient négative. Ce dernier fait a été expliqué par C. Rigaux et J.-M. Thuillier [35] sur la base du dédoublement des niveaux d'énergie dans un champ magnétique. Le fait que cette magnétorésistance négative est bien liée à la con-

duction dans la bande d'impureté avait été prouvé par Bray [36] par l'étude du phénomène de *claquage réversible* dans InSb : à 4 °K, InSb n'est plus un conducteur ohmique au delà d'un certain champ électrique dit « de claquage », champ qui est capable de fournir suffisamment d'énergie pour faire passer des trous de la bande d'impureté à la bande de valence ; les trous deviennent ainsi beaucoup plus mobiles, d'où une élévation de la conductivité ; d'autre part ils produisent la magnétorésistance positive normale, qui se substitue, pour des champs électriques supérieurs au champ de claquage, à la magnétorésistance négative caractérisant la bande d'impureté. Dans InSb de type *n* impur, on présume que la bande d'impureté et la bande de conduction chevauchent. D'autres effets particuliers aux basses températures ont été signalés : le « gel » (diminution de concentration) des électrons dans les forts champs magnétiques [37], la magnétorésistance oscillatoire [38], la magnéto-absorption oscillatoire [39], [40].

1-d. STRUCTURE DE BANDE DE L'ANTIMONIURE D'INDIUM. — Par la résonance de cyclotron, on sait que la *bande de conduction* a la symétrie sphérique et que son minimum est au centre de la première zone de Brillouin. La symétrie sphérique avait déjà été démontrée par Pearson et Tanenbaum [20] par l'étude de la magnétorésistance longitudinale, qu'ils ont trouvée négligeable. Il est à noter que la magnétorésistance longitudinale devient comparable à la magnétorésistance transversale dans le cas de la conduction par bande d'impureté et que cette anomalie est levée si le champ électrique appliqué est supérieur au champ de claquage.

Par suite de la faible valeur de m_n , les électrons libres ne sont pas confinés au bas de la bande de conduction, mais peuvent en occuper une zone étendue, comme le montre l'effet Burstein ; ce fait permet d'étudier cette bande de façon détaillée. Analysant l'effet Burstein, Hrostowski et al. [41] suggèrent que la bande de conduction n'était pas parabolique, c'est-à-dire que la relation entre l'énergie et le nombre d'ondes des électrons différait de la relation classique :

$$\varepsilon = \frac{\hbar^2 k^2}{2m_n} \quad (1.7)$$

Cette idée a été reprise par Barrie et Edmond [42] puis Kane [43] a montré sa validité en faisant une théorie approchée de la structure de bande de InSb au voisinage de $k = 0$. A la formule (1.7), Kane substitue la formule :

$$\varepsilon = \frac{\hbar^2 k^2}{2m_0} + \frac{1}{2} \left[\left(\Delta E^2 + 2\hbar^2 k^2 \Delta E \frac{m_0 - m_n}{m_0 m_n} \right)^{1/2} - \Delta E \right]. \quad (1.8)$$

En ce qui concerne la *bande de valence*, un modèle

plus complexe a été proposé à la suite des spéculations théoriques de Herman [44] et de divers faits expérimentaux : la résonance de cyclotron [30] des anomalies de magnéto-résistance [45], l'existence probable de transitions optiques indirectes [6], [46], la piézorésistance [47]. On croit actuellement [48], [49], que la bande de valence a plusieurs maxima près du point $k = 0$, le long des huit directions (111), et Potter [46] a estimé à 0,015 eV l'écart énergétique entre ces points et le point $k = 0$. Il y a deux sortes de trous, les plus nombreux auxquels Kane [43] attribue la masse efficace $m_p = 0,18 m_0$, et un petit nombre de trous plus légers de masse 0,015 m_0 .

Une telle structure de bande de InSb semble à l'heure actuelle ne contredire aucun résultat expérimental.

Section 2. — Les modes de dispersion dans les semi-conducteurs. — Avant d'aborder (paragraphe 2-c) le cas particulier de InSb, nous dirons quelques mots sur les mécanismes de dispersion en général. Les auteurs des premières théories sur la conduction dans les solides pensaient que les électrons libres subissaient des chocs de la part des atomes du réseau. Bloch [50] montra le premier que les électrons se déplacent librement, sans résistance, dans un cristal parfait et que leur libre parcours moyen l est d'un ordre de grandeur beaucoup plus grand que la dimension de la cellule élémentaire. Ce sont les imperfections qui déterminent l et limitent la mobilité. Parmi les mécanismes liés aux diverses imperfections, les plus simples à étudier sont ceux pour lesquels il existe un temps de relaxation τ tel que la probabilité qu'un électron ne subisse aucun choc pendant le temps t soit $\exp(-t/\tau)$. On peut souvent admettre que τ est isotrope et ne dépend que de l'énergie, suivant là loi

$$\tau \sim \varepsilon^r \quad (2.1)$$

ce qui équivaut à

$$l \sim \varepsilon^{r+1/2} \quad (2.2)$$

si la bande est parabolique

Nous énumérerons brièvement les principaux mécanismes possibles.

2-a. DISPERSION PAR LES VIBRATIONS THERMIQUES DU RÉSEAU. — Dans un solide, l'agitation thermique se ramène à la présence de deux sortes de vibrations : les vibrations acoustiques, qui agissent seules si le cristal est composé d'un seul type d'atome, et les vibrations optiques.

Les vibrations acoustiques, de grande longueur d'onde, dispersent les électrons selon un mécanisme étudié par Davydov et Shmuckevitch [51] et par Shockley et Bardeen [52]. Il existe un temps de relaxation τ_L :

$$\frac{1}{\tau_L} = \frac{8\pi^3}{h^4} \frac{(2m_n)^{3/2} \varepsilon^{1/2} kTE_1^2}{\rho u_i^2} \quad (2.3)$$

(ρ = densité ; u_i = vitesse des phonons ; E_1 = constante, de l'ordre de 10 eV dans le germanium et le silicium). On peut en déduire pour la mobilité correspondante, dite « de réseau » :

$$\mu_L = \frac{2(2\pi)^{1/2} e\hbar \rho u_i^2}{3(m_n)^{5/2} (kT)^{3/2} E_1^2} \quad (2.4)$$

r vaut ici $-1/2$, et la mobilité est proportionnelle à $T^{-3/2}$.

Le cas du germanium de type n est bien couvert par cette théorie si l'on tient compte de la structure exacte de la bande de conduction.

La dispersion par les phonons optiques est un mécanisme beaucoup moins simple ([53] à [57]). Il n'existe pas de temps de relaxation ; cependant on peut admettre les approximations suivantes :

si $\varepsilon \ll h\nu_i$: $\tau \sim \varepsilon^0$; $r = 0$;

$$\mu = \frac{Ma^3(k\theta_i)^{3/2}}{2\sqrt{2}\pi e(e^*)^2 m_n^{3/2}} \exp\left(\frac{\theta_i}{T} - 1\right) \quad (2.5)$$

si $\varepsilon \gg h\nu_i$: $\tau \sim \varepsilon^{1/2}$; $r = 1/2$; $\mu \sim T^{-1/2}$. (2.6)

Ici M est la moyenne géométrique des masses des ions, a la constante du réseau, $\nu_i = k\theta_i/h$ est la fréquence des vibrations optiques de nombre d'onde nul, qui est reliée à la fréquence des rayons restants ν_i par la formule :

$$\nu_i = \sqrt{\frac{\kappa}{\kappa_0}} \nu_i \quad (2.7)$$

où κ et κ_0 sont les constantes diélectriques statique et optique.

Enfin

$$e^* = [2\pi Ma^3 \nu_i^2 (\kappa_0^{-1} - \kappa^{-1})]^{1/2} \quad (2.8)$$

s'appelle la charge ionique effective.

La loi (2.5) s'applique aux cas de ZnO et de Cu²O.

Signalons aussi que dans les cristaux piézoélectriques, les ondes acoustiques elles-mêmes peuvent polariser le réseau et donner lieu à un mécanisme supplémentaire de dispersion [58] pour lequel

$$\mu \sim \frac{\kappa^2}{(m_n)^{1/2} \omega^2} T^{-1/2} \quad (2.9)$$

ω étant la constante piézoélectrique.

2-b. AUTRES MÉCANISMES DE DISPERSION. — La dispersion par les impuretés ionisées s'observe à basse température dans le germanium, le silicium, InSb, etc... Elle est caractérisée, selon Conwell et Weisskopf [59], par

$$\tau \sim \varepsilon^{3/2} ; \quad r = 3/2 ; \quad \tau = \frac{2^{7/2} \kappa^2 (kT)^{3/2}}{N_I \pi^{3/2} e^3 m_n^{1/2}} A \quad (2.10)$$

où N_I est le nombre d'impuretés ionisées et A un facteur dépendant peu de la température.

D'autres mécanismes de dispersion des porteurs de charge ont été proposés : la dispersion par les impuretés neutres [60], par les dislocations [61],

par les collisions électron-trou [62], et, dans le cas des alliages, par le désordre des atomes constituants.

2-c. CAS DE L'ANTIMONIURE D'INDIUM. — Tous les travaux antérieurs à 1956 considéraient implicitement ou explicitement que la dispersion était produite par les phonons acoustiques aux températures élevées ($T > 200$ °K), et en particulier dans le régime intrinsèque, et par les impuretés ionisées aux températures plus basses.

Les lois expérimentales $\mu(T)$ dans le domaine de la dispersion de réseau ont été déterminées par Madelung et Weiss [27] et par Hrostowski et al. [26] qui ont obtenu

$$\mu_n \sim T^{-1.68}; \quad \mu_p \sim T^{-2.1}. \quad (2.11)$$

Ces chiffres ne sont pas en désaccord évident avec l'hypothèse de dispersion acoustique, car on sait qu'une structure de bande un peu compliquée peut conduire à une loi différente de la loi « classique » (2.4), comme c'est le cas du germanium ($\mu_n \sim T^{-1.66}$; $\mu_p \sim T^{-2.3}$).

À l'appui de l'hypothèse de dispersion acoustique on doit mentionner le travail de Howarth, Jones et Putley [63] sur la variation de la constante de Hall avec le champ magnétique dans le domaine 77-300 °K.

Cependant cette hypothèse conduit, on l'a vu, à une difficulté dans l'interprétation de l'effet thermoélectrique.

De plus Keyes [47] a déduit de mesures sous pression que, dans le cas de la dispersion « acoustique » (théorie du potentiel de déformation), la mobilité des électrons devrait être de 10^7 cm²/V.s à 300 °K, ce qui est 150 fois trop grand. Ce désaccord est nettement plus grave que ceux constatés pour le germanium et le silicium [64].

À la recherche d'un autre mécanisme de dispersion, Ehrenreich [65], [66] calcula l'effet sur la mobilité des trois mécanismes suivants : dispersion par les phonons optiques, par les phonons acoustiques, par les chocs électron-trou. Il utilisa, pour la première fois dans un tel calcul, la structure de bande non parabolique de Kane [43]. Sa conclusion est que la dispersion « classique » est toujours négligeable, la dispersion « polaire » est seule dominante, sauf aux hautes températures où intervient aussi la dispersion « électron-trou » (fig. 5).

En conclusion, le mode de dispersion prédominant des électrons dans InSb n'est actuellement pas déterminé avec certitude.

Section 3. — L'effet thermoélectrique dans InSb.

— 3-a. GÉNÉRALITÉS. — Parmi les effets de transport, l'effet thermoélectrique (effet Seebeck) est un des plus faciles à mesurer.

Le calcul de cet effet dans le cas le plus général d'un semi-conducteur à deux types de porteurs de charge soumis à la statistique de Fermi-Dirac est

assez complexe. (On trouvera un exposé de cette question dans un article de Johnson [67].) On peut résoudre d'abord l'équation de transport pour un seul type de porteurs de charge (électrons) soumis à un champ électrique, calculer les courants électrique et thermique, puis la chaleur de Thomson, et calculer l'effet Seebeck Q_n au moyen de la relation de Thomson (Seitz [68]). On obtient :

$$Q_n = -\frac{k}{e} \left[-\eta + \frac{1}{kT} \frac{\int_0^\infty \varepsilon^2 l(\partial f_0 / \partial \varepsilon) d\varepsilon}{\int_0^\infty \varepsilon l(\partial f_0 / \partial \varepsilon) d\varepsilon} \right] \quad (3.1)$$

où $\eta = \zeta/kT$ (ζ = niveau de Fermi) et f_0 est la fonction de distribution. En remplaçant f_0 par la fonction de Fermi-Dirac, ε par x/kT et l par $\varepsilon^{r+1/2}$ [formule (2.2)], on trouve :

$$Q_n = -\frac{k}{e} \left[-\eta + \frac{(5/2 + r) F_{3/2+r}(\eta)}{(3/2 + r) F_{1/2+r}(\eta)} \right] \quad (3.2)$$

où

$$F_i = \int_0^\infty \frac{x^i dx}{\exp(x - \eta)}. \quad (3.3)$$

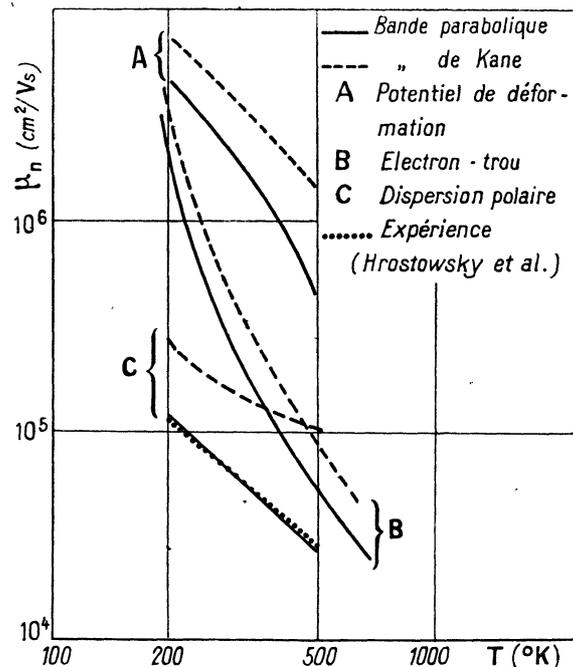


FIG. 5. — Mobilité des électrons dans InSb [65].

On peut expliciter l'expression (3.2) dans le cas des différents mécanismes de dispersion. Dans le tableau I on envisage le cas général, le cas « classique » (distribution de Boltzmann) et le cas « très dégénéré » (approximation métallique).

Si l'on utilise le modèle de bande non parabolique de Kane [43], les moyennes doivent être faites en

TABLEAU I

EFFET SEEBECK ÉLECTRONIQUE ($-eQ_n/k$) POUR DIFFÉRENTS MODES DE DISPERSION

DISPERSION	r	GAZ D'ÉLECTRONS CLASSIQUE ($\eta \ll 1$)	CAS GÉNÉRAL	GAZ D'ÉLECTRONS TRÈS DÉGÉNÉRÉ ($\eta \gg 1$)
Classique (phonons acoustiques) ..	$-1/2$	$2 - \eta$	$2 \frac{F_1(\eta)}{F_0(\eta)} - \eta$	$\frac{1}{3} \frac{\pi^2}{\eta}$
Polaire ($\epsilon \gg \hbar v_i$) (phonons optiques)	$+1/2$	$3 - \eta$	$\frac{3}{2} \frac{F_2(\eta)}{F_1(\eta)} - \eta$	$\frac{2}{3} \frac{\pi^2}{\eta}$
Par impuretés ionisées	$+3/2$	$4 - \eta$	$\frac{4}{3} \frac{F_3(\eta)}{F_2(\eta)} - \eta$	$\frac{\pi^2}{\eta}$

employant, au lieu de la formule classique

$$dn = -\frac{8\pi}{3\hbar^3} (2m_n)^{3/2} \epsilon^{3/2} \frac{\partial f_0}{\partial \epsilon} d\epsilon \quad (3.4)$$

la formule

$$dn = -\frac{8\pi}{3\hbar^3} (2m_n)^{3/2} (\epsilon^{3/2} + \gamma^* \epsilon^{5/2} + \dots) \frac{\partial f_0}{\partial \epsilon} d\epsilon \quad (3.5)$$

avec

$$\gamma^* = \left(\frac{5}{2} - 5 \frac{m_n}{m_0}\right) \frac{kT}{\Delta E^*} \quad (3.6)$$

ΔE^* différant légèrement de ΔE en ce que sa dépendance avec T est due seulement à la dilatation du réseau. Dans ce cas, la formule (3.2.) devient :

$$Q_n = -\frac{k}{e} \left[-\eta + \frac{(5/2 + r)F_{3/2+r}(\eta) + (7/2 + r)\gamma^*F_{5/2+r}(\eta) + \dots}{(3/2 + r)F_{1/2+r}(\eta) + (5/2 + r)\gamma^*F_{3/2+r}(\eta) + \dots} \right] \quad (3.7)$$

La contribution des trous est, en supposant le même mode de dispersion pour les deux types de porteurs de charge et dans le cas où (3.2) s'applique:

$$Q_p = +\frac{k}{e} \left[-\eta' + \frac{(5/2 + r)F_{3/2+r}(\eta')}{(3/2 + r)F_{1/2+r}(\eta')} \right] \quad (3.8)$$

où

$$\eta' = -\eta - \frac{\Delta E}{kT} \quad (3.9)$$

Selon Chambers [69], l'effet total pour un semi-conducteur mixte est

$$Q = \frac{\sigma_n Q_n + \sigma_p Q_p}{\sigma_n + \sigma_p} \equiv \frac{bs}{1 - bs} Q_n + \frac{1}{1 - bs} Q_p \quad (3.10)$$

où σ_n et σ_p sont les contribution à la conductivité des n électrons et des p trous, $b = \mu_n/\mu_p$ et $s = n/p$.

En particulier dans le cas intrinsèque ($n = p = n_i$) non dégénéré avec bandes paraboliques :

$$Q = -\frac{k}{e} \left[\frac{bs - 1}{bs + 1} \left(\frac{5}{2} + r + \frac{\Delta E}{2kT} \right) + \text{Log} \sqrt{s \left(\frac{m_n}{m_p} \right)^{3/2}} \right] \quad (3.11)$$

Il existe enfin une contribution des phonons, ou

effet Gurevitch [70]. Ce terme est notable et peut être prépondérant aux basses températures. Johnson [67] en fournit une expression dans le cas de la dispersion par les phonons acoustiques :

$$Q_{ph} = -\frac{k}{e} \frac{(2m)^{1/2} u_l}{kT} \frac{\int_0^\infty l_\varphi \epsilon^{3/2} (\partial f_0 / \partial \epsilon) d\epsilon}{\int_0^\infty l \epsilon (\partial f_0 / \partial \epsilon) d\epsilon} \quad (3.12)$$

où l_φ est le libre parcours moyen des phonons. Selon Herring [71], Q_{ph} est proportionnel à $T^{-7/2}$.

3-b. CAS DE L'ANTIMONIURE D'INDIUM. — Les premières mesures ont été faites par Frederikse et

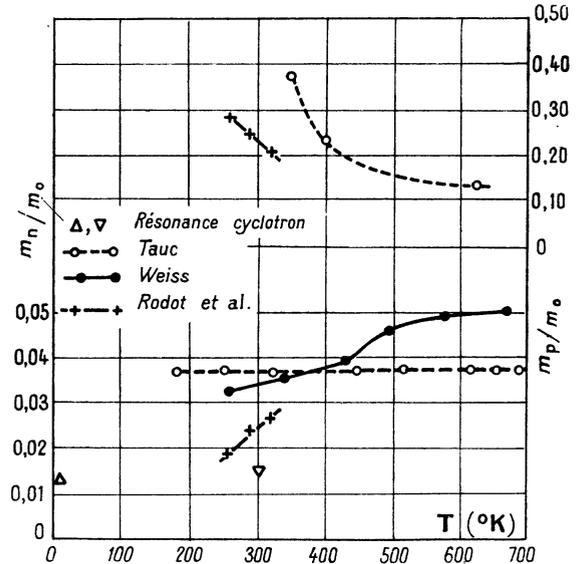


FIG. 6. — m_n/m_0 et m_p/m_0 en fonction de la température dans l'hypothèse $r = -1/2$.

- — Tauc [73].
- — Weiss [74].
- + — Rodot et al. [75].
- Δ Résonance de cyclotron en hyperfréquence [30].
- ▽ Résonance de cyclotron en infra-rouge [31].

Mielczarek [72] qui ont trouvé un important effet Gurevitch dans InSb de type p si $T < 150$ °K.

Nous avons fait une étude [75] de l'effet thermo-électrique, dans le but de déterminer, par la for-

mule (3.11), la valeur du rapport m_n/m_p , d'où m_n et m_p puisque le produit $(m_n m_p)$ est fourni par l'étude de la conductivité et de l'effet Hall. Cette étude est basée, de même que celles de Tauc [73] et de Weiss [74] sur l'hypothèse $r = -1/2$; les résultats sont donnés sur la figure 6. m_n diffère de la valeur donnée par la résonance de cyclotron, et m_n et m_p varient avec la température. Il a été suggéré [76] que la valeur $m_n = 0,013 m_0$ trouvée par résonance de cyclotron à 4 °K pouvait se rapporter à la bande d'impureté, mais la valeur récente obtenue par résonance infra-rouge à 300 °K est sensiblement la même, ce qui détruit cette explication.

On a vu (paragraphe 2-c) le caractère douteux de l'hypothèse $r = -1/2$; il fallait tenter de lui substituer une autre hypothèse pour réduire le désaccord. Ehrenreich [65] a calculé l'effet Seebeck dans le domaine intrinsèque avec la dispersion « polaire » (au lieu de la dispersion « acoustique ») la structure non parabolique de Kane et $m_n = 0,013 m_0$. L'accord avec l'expérience est assez bon, et plutôt meilleur si l'on calcule seulement le niveau de Fermi ζ avec la structure de Kane, au moyen de (3.5), calculant ensuite Q_n d'après (3.2). Nous avons fait la même observation sur un échantillon de type *n* (fig. 7). D'autre part

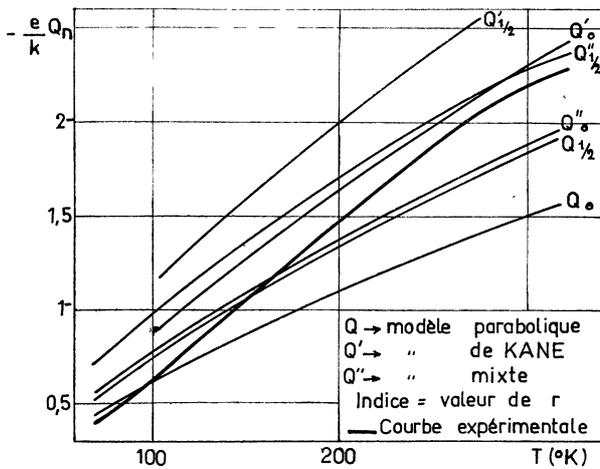


FIG. 7. — Effet thermoélectrique théorique et expérimental d'un échantillon de *n*-InSb.

l'introduction de la seule structure de Kane en gardant $r = -1/2$ ne semble pas devoir réduire l'écart entre les valeurs calculées de m_n et la valeur $m_n = 0,013 m_0$.

En conclusion, l'étude du seul effet Seebeck est insuffisante pour indiquer clairement quel est le mode de dispersion prédominant, donc aussi pour obtenir une confirmation de la valeur $m_n = 0,013 m_0$ de la masse efficace des électrons.

Section 4. — Effets thermomagnétiques dans InSb. — En vue de préciser ces questions, nous avons fait appel à un autre effet de transport. Nous

avons montré [77] que l'altération ΔQ de Q dans un champ magnétique transversal — « effet Seebeck magnétique » ou « effet magnétothermoélectrique » (MTE) ou « effet Nernst longitudinal » — peut fournir des renseignements en ce sens. L'effet MTE a été étudié pour les métaux par Sondheimer [78], pour le germanium par Herring et Geballe [79], Erdmann et al. [80], Motchan et al. [81]. Dans le cas d'un seul type de porteurs de charge, ces derniers donnent la formule suivante :

$$\Delta Q(H) \equiv Q(H) - Q(0) = \frac{k}{e} \frac{F_{11}[F_{12} - F_{12}(0) F_{11}] + \frac{9}{4} \left(\frac{\mu H}{c}\right)^2 F_{21}[F_{22} - F_{12}(0) F_{21}]}{(F_{11})^2 + \frac{9}{4} \left(\frac{\mu H}{c}\right)^2 (F_{21})^2} \quad (4.1)$$

avec

$$F_{ij} = \frac{(kT)^{i-j}}{\langle \tau \epsilon \rangle^i} \left\langle \frac{\tau^i \epsilon^j}{1 + \frac{9}{4} \left(\frac{\mu H}{c}\right)^2 \frac{(kT)^2 \tau^2}{\langle \tau \epsilon \rangle^2}} \right\rangle \quad (4.2)$$

Une telle formule conduit dans le cas général à des intégrales non calculables ; elle peut être réduite, pour des champs très faibles ou très forts, à une combinaison des fonctions calculables F_i , données par la formule (3.3).

4-a. CONTRIBUTION DES ÉLECTRONS A L'EFFET MTE. — Nous ferons d'abord un calcul direct dans le cas « très dégénéré », et en supposant la bande parabolique.

La méthode exposée au paragraphe 3-a conduit à

$$Q = -\frac{k}{e} \left[-\eta + \frac{1}{kT} \frac{M_2}{M_1} \right] \quad (4.3)$$

avec

$$M_i = \int_0^\infty \frac{\tau \epsilon^{i+1/2} \partial f_0}{1 + y^2} \frac{\partial f_0}{\partial \epsilon} d\epsilon \equiv \int_0^\infty \beta(\epsilon) \frac{\partial f_0}{\partial \epsilon} d\epsilon \quad (4.4)$$

$$y = \frac{e \tau}{mc} H. \quad (4.5)$$

Si $\zeta \gg 1$, on peut remplacer M_i par l'approximation :

$$M_i \sim \beta(\zeta) + \frac{\pi^2}{6} (kT)^2 \beta''(\zeta) \quad (4.6)$$

ce qui conduit à

$$Q = -\frac{k \pi^2}{e 2\eta} \left[1 - \frac{2}{3} \zeta \frac{\tau'(\zeta) y^2(\zeta) - 1}{\tau(\zeta) y^2(\zeta) + 1} \right], \quad (4.7)$$

Si $\tau \sim \epsilon^r$, et posant $y(\zeta) = Y = \mu H / c$, on obtient :

$$Q = -\frac{k \pi^2}{e 2\eta} \left(1 - \frac{2}{3} r \frac{Y^2 - 1}{Y^2 + 1} \right) \quad (4.8)$$

ou encore

$$\left\{ \begin{array}{l} \Delta Q(H) = \frac{Y^2}{1 + Y^2} \Delta Q(\infty) \quad (4.9a) \\ \Delta Q(\infty) = \frac{k}{e} \frac{2\pi^2}{3\eta} r. \quad (4.9b) \end{array} \right.$$

Cette formule montre que ΔQ est, pour les électrons, du signe de r , et nul si $r = 0$.

La loi de variation de l'effet MTE en fonction du champ — formule (4.9a) — est confrontée avec

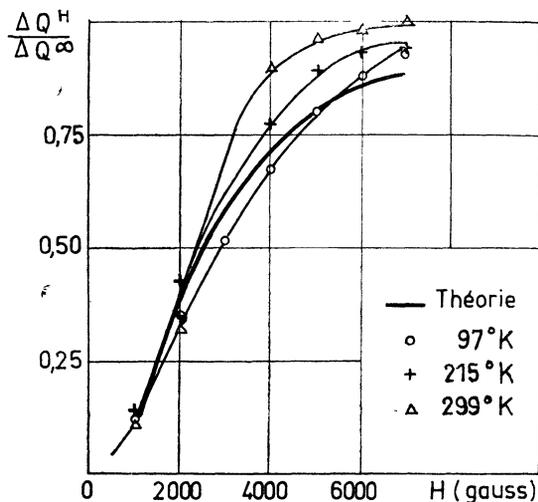


FIG. 8. — Effet magnétothermoélectrique en fonction du champ (InSb dégénéré).

l'expérience sur la figure 8 ; l'accord est assez bon. Quant à la valeur absolue de l'effet MTE, on ne peut comparer l'expérience qu'avec une théorie plus poussée.

Nous avons élaboré cette théorie avec les mêmes hypothèses que celles conduisant, pour l'effet thermoélectrique $Q_n(0)$, à la formule (3.7), à savoir :

1. Contribution électronique seule.
2. Statistique de Fermi-Dirac, mais échantillon non complètement dégénéré.
3. Bande de conduction conforme au modèle de Kane [43].

Dans ces conditions, seul l'effet limite $\Delta Q(\infty)$ peut être exprimé au moyen des intégrales F_i . Le raisonnement du paragraphe 3-a conduit, pour l'effet thermoélectrique limite $Q(\infty)$, à l'expression :

$$Q_n(\infty) = -\frac{k}{e} \left[-\eta + \frac{(5/2 - r)F_{3/2-r}(\eta) + (7/2 - r)\gamma^*F_{5/2-r}(\eta) + \dots}{(3/2 - r)F_{1/2-r}(\eta) + (5/2 - r)\gamma^*F_{3/2-r}(\eta) + \dots} \right] \quad (4.10)d$$

qui se ramène, dans l'approximation précédente (bande parabolique, échantillon dégénéré), à l'expression (4.8) où Y est fait infini.

Le signe de l'effet $\Delta Q(\infty)$ est celui de r , et l'effet

MTE positif mesuré pour l'échantillon $n = 1,4 \cdot 10^{17}$ (fig. 9) est donc une indication en faveur de la dispersion polaire. La valeur absolue de l'effet est environ six fois plus faible que ne l'indique la formule (4.10) où $r = 1/2$, ce qui peut s'interpréter en supposant le mode de dispersion tel que r varie avec l'énergie de l'électron, et soit égal, en moyenne sur toute la distribution électronique, à une valeur positive faible, de l'ordre de 0,1 ; ceci est compatible avec l'hypothèse de dispersion polaire.

4-b. CAS DES ÉCHANTILLONS PURS A CONDUCTION MIXTE. — La figure 9 montre les effets MTE (ΔQ)

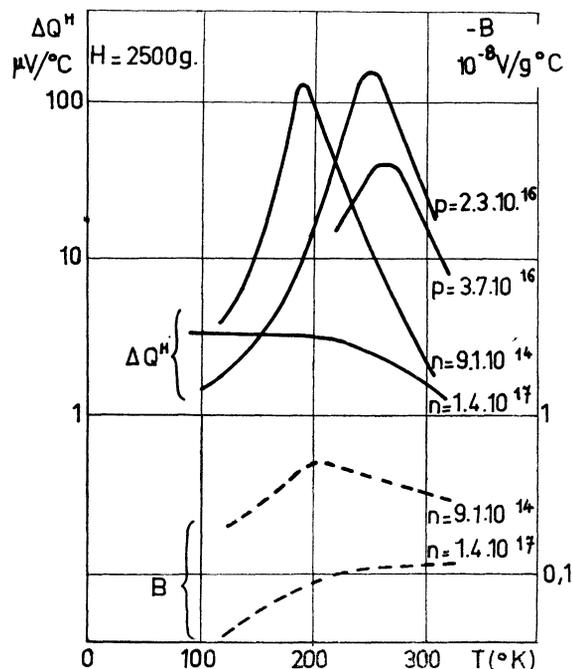


FIG. 9. — Effets magnétothermoélectrique et Nernst en fonction de la température.

et Nernst (B) observés sur divers échantillons pour $H = 2500$ gauss. En outre, on n'a pas trouvé de différence entre un polycristal et deux monocristaux d'orientation différente, à pureté et mobilité égales. La comparaison avec la théorie est très difficile pour les raisons suivantes :

La loi $\Delta Q(H)$ et la loi $B(H)$ théoriques font intervenir des intégrales non calculables. La théorie serait plus facile aux champs très faibles ou très forts, mais aux champs très faibles les effets sont minimes ; quant aux champs assez forts pour qu'on observe un début de saturation, ils sont plus grands que 10 000 gauss sur les échantillons autres que celui, dégénéré, de la figure 8. La théorie et les mesures ne peuvent donc être confrontées pour les mêmes valeurs du champ magnétique.

2. Pour des échantillons purs, à l'effet des électrons, s'ajoutent l'effet des trous et l'effet « ambi-

polaire ». Price [82] a calculé ces effets aux champs très faibles et donne les formules suivantes pour le coefficient de Nernst B et l'effet MTE ΔQ :

$$\left\{ \begin{array}{l} B = B_n + B_{np} + B_p \quad (4.10a) \\ B_n = \frac{k}{e} \frac{\mu_{Hn}}{c} \gamma_n \left(\frac{\lambda_{Hn}}{\mu_{Hn}} - 1 \right) \frac{\sigma_n}{\sigma} ; \\ B_p = \frac{k}{e} \frac{\mu_{Hp}}{c} \gamma_p \left(\frac{\lambda_{Hp}}{\mu_{Hp}} - 1 \right) \frac{\sigma_p}{\sigma} \quad (4.10b) \\ B_{np} = \frac{k}{e} \frac{\mu_{Hn} + \mu_{Hp}}{c} \frac{\sigma_n \sigma_p}{\sigma^2} \left[T \frac{d(\text{Log } n_i^2)}{dT} + \gamma_n + \gamma_p \right] \quad (4.10c) \end{array} \right.$$

$$\Delta Q = \Delta Q_n + \Delta Q_{np} + \Delta Q_p \quad (4.11a)$$

$$\Delta Q_{np} = \frac{k}{e} \frac{\sigma_n \sigma_p}{\sigma^2} \left[T \frac{d(\text{Log } n_i^2)}{dT} + \gamma_n + \gamma_p \right] \frac{\Delta b}{b}. \quad (4.11b)$$

Dans ces formules γ_n , λ_{Hn} , μ_{Hn} sont des expressions contenant les intégrales $F_4(\eta)$ de la formule (3.3) relatives aux électrons γ_p , λ_{Hp} , μ_{Hp} sont des expressions contenant les intégrales $F_4(\eta')$ relatives aux trous. $\Delta b/b$ est la variation relative dans le champ magnétique du rapport des mobilités.

L'incertitude qui pèse sur la valeur de b et de $\Delta b/b$ (qu'on peut obtenir par des mesures d'effet Hall [83]) rend assez aléatoire la séparation de l'effet total en ses composantes électronique; ambipolaire et lacunaire, d'autant plus que ces effets dépendent du champ de façon diverse.

3. Enfin il peut s'ajouter aux effets précédents un effet du type Gurevitch (paragraphe 3-a). Gurevitch et Obratsov (cités dans réf. [81] indiquent que

$$\frac{B_{nh}}{B} \sim \eta \frac{Q_{ph}}{Q} \quad (4.12)$$

où les numérateurs sont les contributions du type

Gurevitch, et les dénominateurs les effets normaux. On pourrait s'attendre pour InSb à un effet Gurevitch important aux basses températures ; cependant les courbes de la figure 9 ne paraissent pas indiquer que cet effet soit important.

Pour ces raisons, nous nous abstenons de tirer, des mesures sur les échantillons purs, d'autre conclusion que celle-ci : le signe toujours positif des effets MTE observés constitue une indication en faveur de la prédominance du mode de dispersion polaire.

Conclusions. — Nous retiendrons de cette étude les conclusions suivantes :

1° Les particularités des propriétés de l'antimoniure d'indium, les applications nouvelles qu'il a entraînées, les effets nouveaux qu'il a permis de découvrir soulignent qu'il est hautement souhaitable de voir s'élargir le champ des matériaux semi-conducteurs étudiés avec précision, champ trop étroitement restreint, dans un passé récent, aux éléments germanium et silicium.

2° Les principales lacunes de nos connaissances sur l'antimoniure d'indium concernent la valeur des masses efficaces et le mode de dispersion prédominant des porteurs de charge. Il est actuellement vraisemblable que la dispersion par les phonons optiques (dispersion polaire) est prédominante entre 200 et 500 °K ; si ce fait était confirmé, on pourrait probablement obtenir, par les diverses méthodes de mesure, des valeurs des masses efficaces comparables entre elles.

3° L'étude de l'effet magnéto-thermoélectrique fournit dès maintenant une indication nette en faveur de la prédominance de la dispersion polaire.

Manuscrit reçu le 9 décembre 1957.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] WELKER (H.), *Z. Naturf.*, 1952, **7a**, 744.
- [2] SERAPHIN (B.), *Z. Naturf.*, 1954, **9a**, 450.
- [3] GUBANOV (A. I.), *J. Tekh. Fiz.*, 1956, **26**, 2170.
- [4] ADAWI (I.), *Phys. Rev.*, 1957, **105**, 789.
- [5] ROBERTS (V.) et QUARRINGTON (J. E.), *J. Electr.*, 1955, **1**, 152-160.
- [6] AVERY (D. G.), GOODWIN (D. W.), LAWSON (W. D.) et MOSS (T. S.), *Proc. Phys. Soc.*, B 1954, **67**, 761-767.
- [7] TAUC (J.) et ABRAHAM (A.), *Czech. J. Phys.*, 1954, **4**, 478-485.
- [8] HILSUM (C.), OLIVIER (D. J.) et RICKAYZEN (G.), *J. Electr.*, 1955, **1**, 134-137.
- [9] MITCHELL (G. R.), GOLDBERG (A. E.) et KURNICK (S. W.), *Phys. Rev.*, 1955, **97**, 239-240.
- [10] AVERY (D. G.) et JENKINS (D. P.), *J. Electr.*, 1955, **1**, 145-151.
- [11] MOSS (T. S.) et HAWKINS (T. H.), *Phys. Rev.*, 1956, **101**, 1609.
- [12] WERTHEIM (G. K.), *Phys. Rev.*, 1956, **104**, 662.
- [13] WEISS (H.), *Z. Naturf.*, 1953, **8a**, 463-469.
- [14] TANENBAUM (M.) et MAITA (J. P.), *Phys. Rev.*, 1953, **91**, 1009-1010.
- [15] HARMAN (J. C.), WILLARDSON (R. K.) et BEER (A. G.), *Bull. Amer. Phys. Soc.*, 1955, **30**, 2, 9.
- [16] BURSTEIN (E.), *Phys. Rev.*, 1954, **93**, 632.
- [17] TANENBAUM (M.) et BRIGGS (H. B.), *Phys. Rev.*, 1953, **91**, 1561.
- [18] WELKER (H.), *Elektrotech. Z.*, 1955, **76**, 513.
- [19] DUMONTEL (M.), *J. Recherches C. N. R. S.* Juin 1957.
- [20] PEARSON (G. L.) et TANENBAUM (M.), *Phys. Rev.*, 1953, **90**, 153.
- [21] WEISS (H.) et WELKER (H.), *Z. Physik*, 1954, **138**, 322.
- [22] MANSFIELD (R.), *J. Electr.*, 1955, **1**, 175.
- [23] KANAI (Y.), *J. Phys. Soc. Japan*, 1955, **10**, 718.
- [24] GREEN (M.), *Bull. Amer. Phys. Soc.*, 1956, **1**, 227.
- [25] FREDERIKSE (R. P.) et HOSLER (W. R.), *Bull. Amer. Phys. Soc.*, 1956, **1**, 298.
- [26] HROSTOWSKI (H. J.), MORIN (F. J.), GEBALLE (T. H.) et WHEATLEY (G. H.), *Phys. Rev.*, 1955, **100**, 1672-1676.
- [27] MADELUNG (O.) et WEISS (H.), *Z. Naturf.*, 1954, **9a**, 527-534.
- [28] STEVENS (D. K.) et CRAWFORD (J. H.), *Phys. Rev.*, 1955, **99**, 487-488.
- [29] DEXTER (R. N.) et LAX (D.), *Bull. Amer. Phys. Soc.*, 1955, **30**, 3, 35.

- [30] DRESSELHAUS (G.), KIP (A. F.), KITTEL (C.) et WAGONER (C.), *Phys. Rev.*, 1955, **98**, 556. *
- [31] BURSTEIN (E.), PICUS (G. S.) et GEBBIE (H. A.), *Phys. Rev.*, 1956, **103**, 825.
- [32] KEYES (R. J.), ZWERDLING (S.), FONER (S.), KOLM (H. H.) et LAX (B.), *Phys. Rev.*, 1956, **104**, 1804-1805.
- [33] FRITZSCHE (H.) et LARK-HOROVITZ (K.), *Phys. Rev.*, 1955, **99**, 400-405.
- [34] ROLLIN (B. V.) et PETFORD (A. D.), *J. Electr.*, 1955, **1**, 171-174.
- [35] RIGAUX (C.) et THUILLIER (J. M.), *C. R. Acad. Sc.*, 1956, **242**, 2710-2712.
- [36] BRAY (R.), *Bull. Amer. Phys. Soc.*, 1955, **30**, 7, 35.
- [37] KEYES (R. W.) et SLADEK (R. J.), *Bull. Amer. Phys. Soc.*, 1955, **30**, 7, 35.
- [38] FREDERIKSE (R. P.) et HOSLER (W. R.), *Canad. J. Phys.*, 1956, **34**, 1377.
- [39] LAX (B.), ZWERDLING (S.) et ROTH (L. M.), *Bull. Amer. Phys. Soc.*, 1957, **2**, 3, 141.
- [40] KAHN (A. H.), *Bull. Amer. Phys. Soc.*, 1957, **2**, 5, 266.
- [41] HROSTOWSKI (H. J.), WHEATLEY (G. H.) et FLOOD (W. F.), *Phys. Rev.*, 1954, **95**, 1683.
- [42] BARRIE (R.) et EDMOND (J. T.), *J. Electr.*, 1955, **1**, 161-170.
- [43] KANE (E. O.), *J. Phys. Chem. Solids*, 1957, **1**, 249.
- [44] HERMAN (F.), *J. Electr.*, 1955, **1**, 103-114.
- [45] HATTON (J.) et ROLLIN (B. V.), *Proc. Phys. Soc.*, A, 1954, **67**, 385.
- [46] POTTER (R. F.), *Phys. Rev.*, 1956, **103**, 861.
- [47] KEYES (R. W.), *Phys. Rev.*, 1955, **99**, 490-495.
- [48] DRESSELHAUS (G.), *Phys. Rev.*, 1955, **100**, 580.
- [49] PARMENTER (R. H.), *Phys. Rev.*, 1955, **100**, 573.
- [50] BLOCH (F.), *Z. Physik*, 1928, **52**, 555.
- [51] DAVYDON (B. J.) et SHMUCHKEVITCH (I. M.), *Ousp. Fiz. Nauk*, 1940, **24**, 21.
- [52] SHOCKLEY (W.) et BARDEEN (J.), *Phys. Rev.*, 1949, **77**, 407.
- [53] FRÖHLICH (H.), *Proc. Phys. Soc.*, A, 1937, **160**, 230.
- [54] MOTT (N. F.) et GURNEY (R. W.), *Electronic processes in ionic crystals*, p. 104.
- [55] DAVYDOV (B. I.) et SHMUCHKEVITCH (I. M.), *J. Exp. Théor. Fiz.*, 1940, **10**, 1043.
- [56] HOWARTH (D. J.) et SONDEHEIMER (E. H.), *Proc. Roy. Soc.*, A, 1953, **219**, 53.
- [57] CALLEN (H. B.), *Phys. Rev.*, 1949, **76**, 1394.
- [58] MEIJER (P. H.) et POLDER (D.), *Physica*, 1953, **19**, 255.
- [59] CONWELL (E.) et WEISSKOPFF (V. F.), *Phys. Rev.*, 1950, **77**, 388.
- [60] ERGINSOY (C.), *Phys. Rev.*, 1950, **79**, 1013.
- [61] READ (W. T.), *Phil. Mag.*, 1955, **46**, 111-131.
- [62] PRINCE (M. D.), *Phys. Rev.*, 1953, **92**, 681.
- [63] HOWARTH (D. J.), JONES (R. H.) et PUTLEY (E. H.), *Proc. Phys. Soc.*, 1957, **70**, 124-135.
- [64] BROOKS (H.), Electrical properties of Ge and Si, dans MARTON (L.), *Advances in Electronics*, 1955, **7**, 164.
- [65] EHRENREICH (H.), *J. Phys. Chem. Solids*, 1957, **2**, 131-149.
- [66] EHRENREICH (H.), *Bull. Amer. Phys. Soc.*, 1957, **2**, 313.
- [67] JOHNSON (V. A.), Theory of the Seebeck effect in semi-conductors, dans GIBSON (A. F.), *Progress in semi-conductors*, 1956, **1**, 65.
- [68] SEITZ (F.), *Modern theory of solids*, 1940, 168.
- [69] CHAMBERS (R. G.), *Proc. Phys. Soc.*, A, 1952, **65**, 903.
- [70] GUREVITCH (L.), *J. Phys.*, Moscou, 1945, **9**, 477.
- [71] HERRING (C.), *Phys. Rev.*, 1954, **96**, 1163-1187.
- [72] FREDERIKSE (H. P. R.) et MIELCZAREK (E. V.), *Phys. Rev.*, 1955, **99**, 1889.
- [73] TAUC (J.) et MATYAS (M.), *Czech. J. Phys.*, 1955, **5**, 369.
- [74] WEISS (H.), *Z. Naturf.*, 1956, **11a**, 131.
- [75] RODOT (M.), DUCLOS (P.), KÖVER (F.) et RODOT (H.), *C. R. Acad. Sc.*, 1956, **242**, 2522-2525.
- [76] CHASMAR (R. P.) et STRATTON (R.), *Phys. Rev.*, 1956, **102**, 1686.
- [77] RODOT (M.), *C. R. Acad. Sc.*, 1956, **243**, 129-132.
- [78] SONDEHEIMER (E. H.), *Proc. Roy. Soc.*, A, 1948, **193**, 484.
- [79] HERRING (C.) et GEBALLE (T. H.), *Bull. Amer. Phys. Soc.*, 1956, **1**, 117.
- [80] ERDMANN, SCHULTZ et APPEL, *Z. Naturf.*, 1957, **12a**, 171.
- [81] MOTCHAN (I. V.), OBRAZTSOV (I. N.) et KRYLOVA (T. V.), *J. Tech. Fiz.*, 1957, **27**, 242-259.
- [82] PRICE (P. J.), *Phys. Rev.*, 1956, **102**, 1245 ; 1956, **104**, 1223.
- [83] TAVERNIER (J.), *C. R. Acad. Sc.*, 1956, **242**, 2707.
- [84] PAPANODITIS (C.), *C. R. Acad. Sc.*, 1957, **245**, 1526.
- [85] DUMONTEL (M.), Pii cacheté n° 13.561 déposé à l'Académie des Sciences le 30 avril 1956.