

Numéro ordre C.N.R.S.
A.O

UNIVERSITE DE GRENOBLE
TRÈS BAS ET TRÈS ÉCLAIRÉ
Avenue des Martyrs
B.P. 100 Centre de Tri
38042 GRENOBLE CEDEX

THÈSE

présentée à

L'UNIVERSITE SCIENTIFIQUE ET MEDICALE ET L'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE GRENOBLE

pour obtenir le grade

DOCTEUR DE 3^{ème} CYCLE

Spécialité : Physique du Solide et Thermodynamique

par

JOSÉ MIGUEL VEGAS CASTEJON

SUJET

L'EFFET MAGNETOTHERMIQUE QUANTIQUE

ET

"SPIN-SPLITTING" DANS LE GRAPHITE PYROLYTIQUE

Soutenue le 19 Décembre 1974 devant la commission d'Examen

MM. A. LACAZE

Président

J. CHEEKE

A. DE COMBARIEU Examineurs

A. BRIGGS



M. Michel SOUTIF
M. Gabriel CAU

Présidents M. Louis NEEL
Vice-Présidents MM. Lucien BONNETAIN
Jean BENOIT

MEMBRES DU CORPS ENSEIGNANT DE L'U.S.M.G.

PROFESSEURS TITULAIRES

MM.	ANGLES D'AURIAC Paul	Mécanique des fluides
	ARNAUD Georges	Clinique des maladies infectieuses
	ARNAUD Paul	Chimie
	AUBERT Guy	Physique
	AYANT Yves	Physique approfondie
Mme	BARBIER Marie-Jeanne	Electrochimie
MM.	BARBIER Jean-Claude	Physique expérimentale
	BARBIER Reynold	Géologie appliquée
	BARJON Robert	Physique nucléaire
	BARNOUD Fernand	Biosynthèse de la cellulose
	BARRA Jean-René	Statistiques
	BARRIE Joseph	Clinique chirurgicale
	BEAUDOING André	Pédiatrie
	BERNARD Alain	Mathématiques Pures
Mme	BERTRANDIAS Françoise	Mathématiques Pures
MM.	BEZES Henri	Chirurgie générale
	BLAMBERT Maurice	Mathématiques Pures
	BOLLIET Louis	Informatique (IUT B)
	BONNET Georges	Electrotechnique
	BONNET Jean-Louis	Clinique ophtalmologique
	BONNET-EYMARD Joseph	Pathologie médicale
	BOUCHERLE André	Chimie et Toxicologie
	BOUCHEZ Robert	Physique nucléaire
	BOUSSARD Jean-Claude	Mathématiques Appliquées
	BRAVARD Yves	Géographie
	CABANEL Guy	Clinique rhumatologique et hydrologie
	CALAS François	Anatomie
	CARRAZ Gilbert	Biologie animale et pharmacodynamie
	CAU Gabriel	Médecine légale et Toxicologie
	CAUQUIS Georges	Chimie organique
	CHABAUTY Claude	Mathématiques Pures
	CHARACHON Robert	Oto-Rhino-Laryngologie
	CHATEAU Robert	Thérapeutique
	CHIBON Pierre	Biologie animale
	COEUR André	Pharmacie chimique et chimie analytique
	CONTAMIN Robert	Clinique gynécologique
	COUDERC Pierre	Anatomie Pathologique
	CRAYA Antoine	Mécanique
Mme	DEBELMAS Anne-Marie	Matière médicale
MM.	DEBELMAS Jacques	Géologie générale
	DEGRANGE Charles	Zoologie
	DEPORTES Charles	Chimie minérale
	DESRE Pierre	Métallurgie
	DESSAUX Georges	Physiologie animale
	DODU Jacques	Mécanique appliquée
	DOLIQUE Jean-Michel	Physique des plasmas
	DREYFUS Bernard	Thermodynamique
	DUCROS Pierre	Cristallographie
	DUGOIS Pierre	Clinique de Dermatologie et Syphillographie
	FAU René	Clinique neuro-psychiatrique

MM.	GAGNAIRE Didier	Chimie physique
	GALLISSOT François	Mathématiques Pures
	GALVANI Octave	Mathématiques Pures
	GASTINEL Noël	Analyse numérique
	GAVEND Michel	Pharmacologie
	GEINDRE Michel	Electroradiologie
	GERBER Robert	Mathématiques Pures
	GERMAIN Jean-Pierre	Mécanique
	GIRAUD Pierre	Géologie
	KAHANE André	Physique générale
	KLEIN Joseph	Mathématiques Pures
	KOSZUL Jean-Louis	Mathématiques Pures
	KRAVTCHENKO Julien	Mécanique
	KUNTZMANN Jean	Mathématiques Appliquées
	LACAZE Albert	Thermodynamique
	LACHARME Jean	Biologie végétale
	LAJZEROWICZ Joseph	Physique
	LATREILLE René	Chirurgie générale
	LATURAZE Jean	Biochimie pharmaceutique
	LAURENT Pierre	Mathématiques Appliquées
	LEDRU Jean	Clinique médicale B
	LLIBOUTRY Louis	Géophysique
	LONGEQUEUE Jean-Pierre	Physique nucléaire
	LOUP Jean	Géographie
Mie	LUTZ Elisabeth	Mathématiques Pures
	MALGRANGE Bernard	Mathématiques Pures
	MALINAS Yves	Clinique obstétricale
	MARTIN-NCEL Pierre	Séméiologie médicale
	MAZARE Yves	Clinique médicale A
	MICHEL Robert	Minéralogie et Pétrographie
	MOURIQUAND Claude	Histologie
	MOUSSA André	Chimie nucléaire
	NEEL Louis	Physique du Solide
	OZENDA Paul	Botanique
	PAYAN Jean-Jacques	Mathématiques Pures
	PEBAY-PEYROULA Jean-Claude	Physique
	RASSAT André	Chimie systématique
	RENARD Michel	Thermodynamique
	REULOS René	Physique industrielle
	RINALDI Renaud	Physique
	ROGET Jean	Clinique de pédiatrie et de puériculture
	DE ROUGEMONT Jacques	Neuro-chirurgie
	SEIGNEURIN Raymond	Microbiologie et Hygiène
	SENGEL Philippe	Zoologie
	SOUTIF Michel	Physique générale
	TANCHE Maurice	Physiologie
	TRAYNARD Philippe	Chimie générale
	VAILLANT François	Zoologie
	VALENTIN Jacques	Physique Nucléaire
	VAUQUOIS Bernard	Calcul électronique
Mme	VERAIN Alice	Pharmacie galénique
M.	VERAIN André	Physique
MM.	VEYRET Paul	Géographie
	VIGNAIS Pierre	Biochimie médicale
	YOCOZ Jean	Physique nucléaire théorique

PROFESSEURS ASSOCIES

MM.	ASCARELLI Gianni	Physique
	CHEEKE John	Thermodynamique
	GILLESPIE John	I.S.N.
	ROCKAFELLAR Ralph	Mathématiques appliquées
	WOHLFARTH Erich	Physique du solide

PROFESSEURS SANS CHAIRE

Mlle	AGNIUS-DELORD Claudine	Physique pharmaceutique
	ALARY Josette	Chimie analytique
MM.	BELORIZKY Eile	Physique
	BENZAKEN Claude	Mathématiques appliquées
	BERTRANDIAS Jean-Paul	Mathématiques appliquées
	BIAREZ Jean-Pierre	Mécanique
Mme	BONNIER Jane	Chimie générale
MM.	BRUGEL Lucien	Energétique
	CARLIER Georges	Biologie végétale
	CONTE René	Physique
	DÉPASSEL Roger	Mécanique des Fluides
	GAUTHIER Yves	Sciences biologiques
	GAUTRON René	Chimie
	GIDON Paul	Géologie et Minéralogie
	GLENAT René	Chimie organique
	HACQUES Gérard	Calcul numérique
	HOLLARD Daniel	Hématologie
	HUGONOT Robert	Hygiène et Méd. Préventive
	IDELMAN Simon	Physiologie animale
	JANIN Bernard	Géographie
	JOLY Jean-René	Mathématiques pures
	JULLIEN Pierre	Mathématiques appliquées
Mme	KAHANE Josette	Physique
MM.	KUHN Gérard	Physique
	LUU-DUC-Cuong	Chimie Organique
	MAYNARD Roger	Physique du solide
	MULLER Jean-Michel	Thérapeutique
	PERRIAUX Jean-Jacques	Géologie et minéralogie
	PFISTER Jean-Claude	Physique du solide
Mlle	PIERY Yvette	Physiologie animale
MM.	REBECQ Jacques	Biologie (CUS)
	REVOL Michel	Urologie
	REYMOND Jean-Charles	Chirurgie générale
	ROBERT André	Chimie papetière
	SARRAZIN Roger	Anatomie et chirurgie
	SARROT-REYNAULD Jean	Géologie
	SIBILLE Robert	Construction Mécanique
	SIROT Louis	Chirurgie générale
Mme	SOUTIF Jeanne	Physique générale
MM.	VIALON Pierre	Géologie
	VAN CUTSEM Bernard	Mathématiques appliquées

MAITRES DE CONFERENCES ET MAITRES DE CONFERENCES AGREGES

MM.	AMBLARD Pierre	Dermatologie
	AMBROISE-THOMAS Pierre	Parasitologie
	ARMAND Yves	Chimie
	BEGUIN Claude	Chimie organique
Mme	BERIEL Héliène	Pharmacodynamique
M.	BILLET Jean	Géographie
	BOUCHARLAT Jacques	Psychiatrie adultes
Mme	BOUCHE Liane	Mathématiques (CUS)
MM.	BOUCHET Yves	Anatomie
	BRODEAU François	Mathématiques (IUT B)
	BUISSON Roger	Physique
	BUTEL Jean	Orthopédie
	CHAMBAZ Edmond	Biochimie médicale
	CHAMPETIER Jean	Anatomie et organogénèse
	CHERADAME Hervé	Chimie papetière
	CHIAVERINA Jean	Biologie appliquée (EFR)

MM.	COHEN-ADDAD Jean-Pierre	Spectrométrie physique
	COLOMB Maurice	Biochimie médicale
	COULOMB Max	Radiologie
	CROUZET Guy	Radiologie
	CYROT Michel	Physique du solide
	DELOBEL Claude	M.I.A.G.
	DUSSAUD René	Mathématiques (CUS)
Mme	ETERRADOSSI Jacqueline	Physiologie
MM.	FAURE Jacques	Médecine légale
	FONTAINE Jean-Marc	Mathématiques Pures
	GENSAC Pierre	Botanique
	GIDON Maurice	Géologie
	GRIFFITHS Michaël	Mathématiques Appliquées
	GROS Yves	Physique (stag.)
	GROULADE Joseph	Biochimie médicale
	GUITTON Jacques	Chimie
	IVANES Marcel	Electricité
	JALBERT Pierre	Histologie
	KRAKOWIAK Sacha	Mathématiques appliquées
Mme	LAJZEROWICZ Jeannine	Physique
MM.	LEROY Philippe	Mathématiques
	LOISEAUX Jean-Marie	Physique Nucléaire
	MACHE Régis	Physiologie végétale
	MAGNIN Robert	Hygiène et Médecine préventive
	MARECHAL Jean	Mécanique
	MARTIN-BOUYER Michel	Chimie (CUS)
	MICHOULIER Jean	Physique (I.U.T. "A")
Mme	MINIER Colette	Physique
MM.	MICCOUD Max	Maladies infectieuses
	NEGRE Robert	Mécanique
	PARAMELLE Bernard	Pneumologie
	PECCOUD François	Analyse (IUT B)
	PEFFEN René	Métallurgie
	PELMONT Jean	Physiologie animale
	PERRET Jean	Neurologie
	PHELIP Xavier	Rhumatologie
	RACHAIL Michel	Médecine Interne
	RACINET Claude	Gynécologie et obstétrique
	RAYNAUD Hervé	M.I.A.G.
	RENAUD Maurice	Chimie
Mme	RENAUDET Jacqueline	Bactériologie
M.	RICHARD Lucien	Botanique
Mme	RINAUDO Marguerite	Chimie macromoléculaire
MM.	ROMIER Guy	Mathématiques (IUT B)
	SHOM Jean Claude	Chimie Générale
	STIEGLITZ Paul	Anesthésiologie
	STOEBNER Pierre	Anatomie pathologique
	VROUSOS Constantin	Radiologie

MAITRES DE CONFERENCES ASSOCIES

MM.	CRABBE Pierre	C.E.R.M.O.
	CABOT	Mathématiques appliquées
	CURRIE Jan	Mathématiques appliquées

CHARGES DE FONCTIONS DE MAITRES DE CONFERENCES

MM.	BARGE Michel	Neuro-chirurgie
	CONTAMIN Charles	Chirurgie thoracique et cardio-vasculaire
	CORDONNIER Daniel	Néphrologie
	DENIS Bernard	Cardiologie
	KOLODIE Lucien	Hématologie
	PAMBAUD Pierre	Pédiatrie
	ROCHAT Jacques	Hygiène et hydrologie

MEMBRES DU CORPS ENSEIGNANT DE L'I.N.P.G.

PROFESSEURS TITULAIRES

MM.	BENOIT Jean	Radioélectricité
	BESSON Jean	Electrochimie
	BONNETAIN Lucien	Chimie Minérale
	BONNIER Etienne	Electrochimie, Electrometallurgie
	BRISSONNEAU Pierre	Physique du solide
	BUYLE-BODIN Maurice	Electronique
	COUMES André	Radioélectricité
	FELICI Noël	Electrostatique
	PAUTHENET René	Physique du solide
	PERRET René	Servomécanismes
	SANTON Lucien	Mécanique
	SILBER Robert	Mécanique des Fluides

PROFESSEUR ASSOCIE

M.	BOUDOURIS Georges	Radioélectricité
----	-------------------	------------------

PROFESSEURS SANS CHAIRE

MM.	BLIMAN Samuel	Electronique
	BLOCH Daniel	Physique du solide et Cristallographie
	COHEN Joseph	Electrotechnique
	DURAND Francis	Métallurgie
	MOREAU René	Mécanique
	POLOUJADOFF Michel	Electrotechnique
	VEILLON Gérard	Informatique fondamentale et appliquée
	ZADWORNÝ François	Electronique

MAITRES DE CONFERENCES

MM.	BOUVARD Maurice	Génie mécanique
	CHARTIER Germain	Electronique
	FOULARD Claude	Automatique
	GUYOT Pierre	Chimie minérale
	JOUBERT Jean Claude	Physique du solide
	LACOME Jean Louis	Géophysique
	LANCIA Roland	Physique atomique
	LESPINARD Georges	Mécanique
	MORET Roger	Electrotechnique nucléaire
	ROBERT François	Analyse numérique
	SABONNADIÈRE Jean Claude	Informatique fondamentale et appliquée
Mme	SAUCIER Gabrièle	Informatique fondamentale et appliquée

MAITRE DE CONFERENCES ASSOCIE

M.	LANDAU Ioan Doré	Automatique
----	------------------	-------------

CHARGE DE FONCTIONS DE MAITRES DE CONFERENCES

M.	ANCEAU François	Mathématiques appliquées
----	-----------------	--------------------------

Fait à St Martin d'Hères JANVIER 1974



A MA MERE, MON EPOUSE
ET MA FILLE,

A LA MEMOIRE DE MON PERE,

Le travail exposé dans ce mémoire a été effectué au Centre de Recherches sur les Très Basses Températures de Grenoble, dirigé par Monsieur le Professeur A. LCAZE. Qu'il veuille bien trouver ici l'expression de ma gratitude pour m'avoir accueilli dans son laboratoire et pour l'honneur qu'il me fait en présidant le Jury de cette Thèse.

Je tiens à remercier Monsieur De COMBARIEU pour avoir accepté de faire partie de mon Jury de Thèse.

Il m'est particulièrement agréable de remercier Monsieur le Professeur J. CHEEKE. L'intérêt qu'il a toujours porté à mes recherches et ses encouragements ont été d'une valeur inestimable.

Ce travail a été proposé par Monsieur A. BRIGGS, Chargé de Recherches au C. N. R. S. ; avec enthousiasme et générosité il m'a initié aux méthodes de recherche dans le domaine des basses températures. Qu'il me soit permis de lui exprimer mon amitié et gratitude pour la formation scientifique qu'il m'a donnée.

Je remercie Monsieur J. P. JAY-GERIN pour son encadrement amical et formateur ; une partie importante de ce travail est le fruit de sa présence constante au cours de fructueuses discussions.

C'est avec la même pensée amicale que je remercie tous mes camarades du Laboratoire, chercheurs et techniciens, qui ont contribué à l'accomplissement de ce travail ; en particulier Messieurs PEREIRA, VALLIER et BOULBES. Aussi, à tous ceux qui

m'ont aidé à combler mes lacunes dans la langue française, en particulier Messieurs THOLENCE, HEBRAL, GENICON, SCHUMACKER et FROSSATI.

Je remercie également Monsieur EBERHARD qui s'est occupé avec beaucoup d'intérêt et de rapidité de l'analyse des résultats expérimentaux à l'ordinateur du Centre Interuniversitaire de Calcul de Grenoble.

Messieurs BASSI et SIEGFRIED m'ont apporté une aide très utile dans la réalisation des programmes de traitement des données. Qu'ils veuillent bien trouver ici l'expression de ma reconnaissance.

Madame BENAYOUN a assumé avec bienveillance, rapidité et compétence la tâche de dactylographier ce mémoire ; je l'en remercie sincèrement.

Enfin, je remercie le Ministerio de Educacion de Venezuela qui m'a accordé une bourse et permis de mener ce travail à son terme.

TABLE DES MATIERES

	<i>Pages</i>
<u>INTRODUCTION</u>	1
<u>CHAPITRE I : L'EFFET MAGNETOTHERMIQUE EN REGIME QUANTIQUE</u>	3
1-1- Généralités	3
1-2- Les niveaux de Landau	4
1-3- Oscillations de l'énergie libre dans un champ magnétique 9 variable	
1-4- Le coefficient magnétothermique $(\frac{\partial T}{\partial H})_s$	23
<u>CHAPITRE II : TECHNIQUE EXPERIMENTALE</u>	17
2-1- Introduction	17
2-2- Méthode de modulation du champ	18
2-2-A - Principe	18
2-2-B - Réalisation	21
2-3- Cryostat	22
2-4- Thermomètres - Mesure de températures	24
2-5- Champ magnétique	25
2-6- Etalonnage de la bobine supraconductrice	25
2-7- Circuit électronique	30
2-7-A - Généralités	30
2-7-B - Etalonnage du système de mesure	32
2-8- Nouveau système automatique d'acquisition des données	33
2-8-A - Description	33
2-8-B - Détermination des fréquences des oscillations magnétothermiques	38
2-8-C - Conclusion	38
<u>CHAPITRE III : QUELQUES PROPRIETES ELECTRONIQUES DU GRAPHITE</u>	41
3-1- Structure cristallographique	41
3-2- Structure de bandes d'énergie	44

3-2-A - Le modèle de bandes de Slonczewski-Weiss	45
3-2-B - L'approximation de quatre paramètres	50
3-2-C - La surface de Fermi	53
3-3- Déformation trigonale due à γ_3	54
3-4- Effets de l'interaction spin-orbite	57
<u>CHAPITRE IV : RESULTATS EXPERIMENTAUX</u>	59
4-1- L'échantillon	59
4-2- Mesures	60
4-3- Analyse des résultats	61
<u>CHAPITRE V : DISCUSSION</u>	67
5-1- Les deux fréquences dominantes	67
5-1-A - "Spin-splitting"	69
5-2- La troisième et la quatrième fréquence	76
<u>CONCLUSION</u>	79
<u>PUBLICATION</u>	81
<u>APPENDICE A</u>	92
<u>APPENDICE B</u>	93
<u>APPENDICE C</u>	110
<u>REFERENCES</u>	118

I N T R O D U C T I O N

La quantification du mouvement orbital des porteurs dans un champ magnétique donne lieu à une variation périodique de l'énergie libre dont la fréquence des oscillations est proportionnelle à la section transversale extrême, perpendiculaire à la direction du champ, de la surface de Fermi. Des phénomènes d'équilibre résultant de cette quantification, la variation périodique de la susceptibilité magnétique (effet De Haas - Van Alphen) a été fréquemment utilisée dans les études de la surface de Fermi. Mais bien que l'effet oscillatoire magnétothermique soit plus difficile à détecter, son plus grand contenu harmonique à basses températures et à fort champ magnétique fait qu'il est particulièrement approprié pour les études du "spin-splitting".

Depuis plusieurs années, le graphite est devenu l'objet d'une étude intensive, tant du point de vue théorique qu'expérimental. Dans le présent travail, la méthode de modulation du champ pour l'observation de l'effet oscillatoire magnétothermique a été utilisée pour étudier la séparation des niveaux de spin des niveaux quantiques de Landau dans le graphite. Notre étude étant la première à avoir mis en évidence la séparation des niveaux de spin dans le graphite grâce à des expériences sur les effets magnétothermiques.

Dans un premier chapitre, nous traiterons les effets de quantification sur les électrons dans un cristal en présence du champ magnétique, en particulier l'effet oscillatoire magnétothermique.

Le second chapitre traitera de la technique expérimenta-

Le utilisée et de la mise au point d'un nouveau système automatique d'acquisition de données. Ceci nous a permis de réaliser une étude systématique de l'effet oscillatoire magnétothermique dans le graphite.

Le troisième chapitre a pour objet de donner un résumé de quelques propriétés électroniques du graphite, qui sont utiles pour la compréhension des résultats expérimentaux. Ces résultats seront exposés dans le quatrième chapitre.

Enfin, dans le cinquième chapitre, nous discuterons les résultats de nos expériences et nous donnerons ensuite les conclusions.

C H A P I T R E I

L'EFFET MAGNETOTHERMIQUE EN REGIME QUANTIQUE

1-1 - GENERALITES

Les expériences sur les effets magnétothermiques mettent en évidence la variation adiabatique de la température d'un échantillon en présence d'un champ magnétique variable. En particulier, l'effet oscillatoire magnétothermique, lié à la variation périodique de l'énergie libre d'un système d'électrons, entraîne le comportement oscillatoire de la température d'un échantillon en fonction de l'inverse du champ appliqué. La quantité mesurée fréquemment dans ce type d'expérience est le coefficient magnétothermique : $(\frac{\partial T}{\partial H})_S$.

Ce phénomène a été observé pour la première fois dans le bismuth par Kunzler et al ⁽¹⁾ en utilisant une technique de mesure directe de la température. Plus récemment, Mc Combe et Seidel ⁽²⁾ et Pereira ⁽³⁾, en utilisant une technique de modulation du champ ont observé des oscillations magnétothermiques dans le bismuth et l'antimoine et dans le graphite, respectivement.

Le comportement des électrons dans un cristal est profondément modifié par l'application d'un champ magnétique. A cause des effets de quantification, la structure des niveaux d'énergie, en négligeant le "spin-splitting" est constituée d'un ensemble de niveaux magnétiques (niveaux de Landau) séparés en énergie par $\hbar\omega_H$ (ω_H est la fréquence de cyclotron). La composante oscillatoire de l'énergie libre vient de ces effets

quantiques ; elle est due à la discontinuité de la densité d'états au niveau de Fermi quand le champ varie. Cependant, au fur et à mesure que le champ magnétique augmente, les électrons se concentrent sur un nombre de moins en moins grand de niveaux de Landau ; les effets de "spin-splitting" apparaissent alors.

Le mouvement des électrons dans un cristal en présence d'un champ magnétique n'a pas été résolu avec exactitude. Toutefois, le traitement semi-classique du comportement des électrons apparaît suffisant pour illustrer ces effets ⁽⁴⁾. Nous donnons ci-après un résumé des résultats de ce traitement.

1-2 - LES NIVEAUX DE LANDAU

Soit un système d'électrons dans un potentiel tridimensionnel parfaitement périodique. En l'absence de champ magnétique, les états électroniques sont distribués quasi uniformément dans l'espace réciproque et sont remplis jusqu'à la surface de Fermi, chaque état d'une direction de spin occupant un volume $8\pi^3/L^3$ (L^3 est le volume du cristal).

L'effet d'un champ magnétique \vec{H} sur un état électronique est donné par

$$\frac{d\vec{K}}{dt} = \frac{e}{\hbar^2 c} \vec{v}_{\vec{K}^E} \times \vec{H} \quad (1.1)$$

où \vec{K} : vecteur d'onde
e : charge de l'électron
c : vitesse de la lumière
 \hbar : constante de Planck divisée par 2π
 $\frac{1}{\hbar} \vec{v}_{\vec{K}^E} = \vec{V}$: vitesse du paquet d'ondes
 $\epsilon(\vec{K})$: énergie en champ magnétique nul.

Ainsi le mouvement de l'électron dans l'espace \vec{K} a lieu le long d'une trajectoire fermée. L'orbite est définie par l'intersection d'un plan perpendiculaire à \vec{H} avec une surface d'énergie constante. La valeur de la projection de \vec{K} sur \vec{H} , est arbitraire mais constante pendant le mouvement. Sur la figure 1.1,

nous montrons un exemple d'orbite pour une surface de Fermi sphérique.

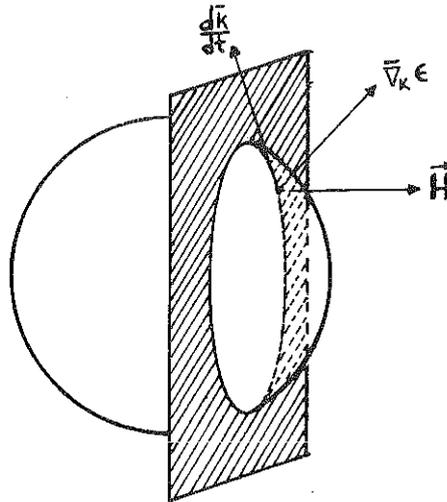


FIG. 1.1 : Orbite de l'électron en présence d'un champ magnétique.

La fréquence correspondante, ω_H , est appelée la fréquence de cyclotron et est donnée par :

$$\omega_H = \frac{eH}{m_H^* c} \quad (1.2)$$

L'électron dans un potentiel périodique est accéléré par rapport au réseau, en présence d'un champ magnétique, comme si sa masse était égale à m_H^* , masse effective de cyclotron. Celle-ci est une propriété de l'orbite et peut être définie de la façon suivante :

$$\text{L'électron fait un tour en un temps } \frac{2\pi}{\omega_H} = \frac{c\hbar}{eH} \oint \frac{dK}{v_{\perp}}$$

où $v_{\perp} = \frac{1}{\hbar} \frac{d\epsilon}{dK_{\perp}}$ est la composante de \vec{v} dans le plan perpendiculaire à \vec{H} , au point \vec{K} et dK_{\perp} est un accroissement de K , dans ce plan, perpendiculaire à la surface d'énergie constante (figure 1.2).

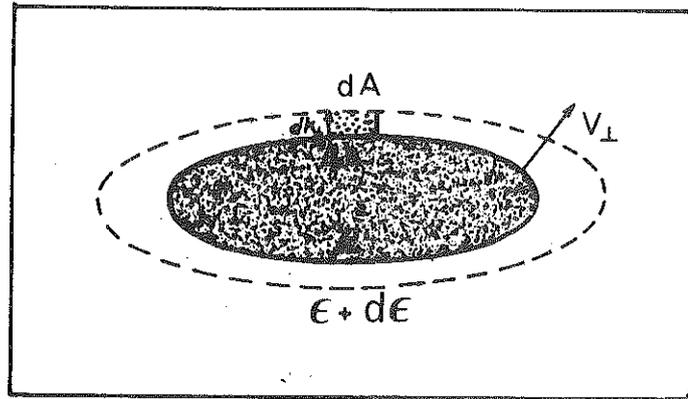


FIG. 1.2 : Orbite de l'électron dans un plan perpendiculaire au champ magnétique.

Nous avons donc

$$m_H^* = \frac{\hbar^2}{2\pi} \frac{\partial A}{\partial \epsilon} \quad (1.3)$$

où A est l'aire limitée par l'orbite dans le plan perpendiculaire à \vec{H} .

Les orbites peuvent être quantifiées selon la condition de quantification de Bohr-Sommerfeld

$$\oint \vec{P} \cdot d\vec{r} = (n+\nu)2\pi\hbar \quad (1.4)$$

Dans cette équation n est un nombre entier ≥ 0 , et ν est une correction de phase indéfinie ($0 \leq \nu \leq 1$) qui dépend de la relation de dispersion $\epsilon(\vec{K})$, dont la valeur typique est $\frac{1}{2}$. Le moment conjugué de \vec{r} , position de l'électron, est $\vec{P} = \hbar\vec{K} + \frac{e}{c}\vec{A}$, où \vec{A} est le vecteur potentiel.

Le résultat est que l'aire de l'orbite dans l'espace \vec{K} est quantifiée

$$A_n = \frac{2\pi e H}{\hbar c} (n+\nu) \quad (1.5)$$

Cette relation, initialement obtenue par Onsager (5) a été retrouvée par Lifshitz et Kosevitch (6) d'une manière plus rigoureuse. Elle est valable pour des orbites de formes quelconques.

Le mouvement de l'électron dans la direction du champ magnétique n'est pas influencée par ce dernier. La contribution à l'énergie cinétique est

$\frac{\hbar^2 K_H^2}{2m_0}$, où m_0 est la masse de l'électron libre et K_H est la valeur de la projection de \vec{K} sur \vec{H} . Au contraire, l'énergie correspondant au mouvement cyclotronique dans le plan perpendiculaire au champ est quantifiée:

$$\epsilon_n = (n+\nu)\hbar\omega_H = 2(n+\nu)\mu_B^*H \quad (1.6)$$

où $\mu_B^* = \frac{e\hbar}{2m_H^*c}$ est le magnéton de Bohr effectif.

Les niveaux d'énergie quantifiés (équation (1.6)) sont connus sous le nom de niveaux de Landau. Sur la figure 1.3, on les représente pour la surface de Fermi correspondante à celle de la figure 1.1.

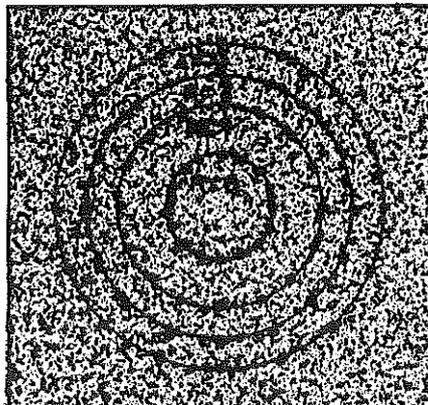


FIG. 1.3. : Niveaux d'énergie dans un plan perpendiculaire au champ magnétique.

Les états électroniques ne sont plus décrits par le vecteur d'onde \vec{k} mais par le nombre quantique magnétique n . Le nombre d'états sur un niveau d'énergie (représentés par des points sur la figure 1.3) est constant et égal à l'aire, ΔA , entre niveaux successifs (séparés par l'énergie $\Delta\varepsilon = \hbar\omega_H = 2\mu_B^*H$) multipliée par le nombre d'états par unité d'aire, $(\frac{L}{2\pi})^2$, dans l'espace \vec{k} .

Avec
$$\Delta A = \frac{2\pi m^* H}{\hbar^2} \Delta\varepsilon$$

on voit que les niveaux de Landau sont λ fois dégénérés, avec

$$\lambda = \frac{L^2 eH}{2\pi\hbar c} \quad (1.7)$$

sans tenir compte du spin de l'électron.

Dans l'espace réciproque à trois dimensions, ces niveaux de Landau sont représentés par des tubes concentriques, de nombre quantique magnétique constant, dont l'axe est parallèle à \vec{H} . Un exemple est représenté sur la figure 1.4 pour une surface de Fermi quelconque.

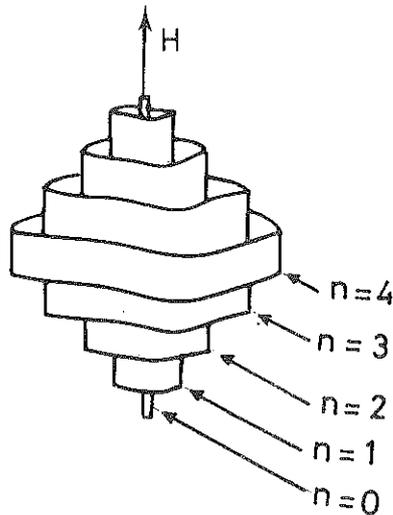


FIG. 1.4. : "Tubes" de Landau.

Les tubes s'étendent indéfiniment, mais dans la figure ils sont tronqués pour montrer les régions occupées par les électrons. Les états électroniques de chaque tube de Landau sont peuplés jusqu'à une valeur K_H qui correspond à l'énergie de Fermi. Les trajectoires semi-classiques des électrons sont déterminées par les intersections des surfaces équiénergétiques et des tubes.

Ainsi, l'effet du champ magnétique est de redistribuer les états électroniques existant lorsque le champ est nul en niveaux dégénérés d'énergie stationnaire appelés niveaux de Landau.

1-3 - OSCILLATIONS DE L'ENERGIE LIBRE DANS UN CHAMP MAGNETIQUE VARIABLE

Au fur et à mesure que le champ magnétique augmente, l'aire orbitale de chaque tube augmente selon l'équation (1.5) et l'énergie,

$$\varepsilon(n, K_H) = \frac{\hbar^2 K_H^2}{2m_0} + (n+\nu)\hbar\omega_H,$$

des niveaux magnétiques change jusqu'à l'énergie de Fermi. Pour un niveau n déterminé et pour une valeur particulière, H_n , du champ, il existe des valeurs K_H telles que la condition $\varepsilon(n, K_H) = \varepsilon_F$ est satisfaite (ε_F est l'énergie de Fermi).

A mesure que les niveaux de Landau passent à travers la surface de Fermi, les électrons se redistribuent dans des états ayant une énergie inférieure et l'énergie libre change brusquement. Les coïncidences successives des niveaux de Landau avec le niveau de Fermi déterminent la variation périodique de l'énergie libre. La période des oscillations est liée à l'aire de la section transversale extrême A_0 , perpendiculaire à la direction du champ, dans la surface de Fermi. A_0 est déterminée par la géométrie de la surface de Fermi et la direction du champ. Un exemple est montré sur la figure 1.5.

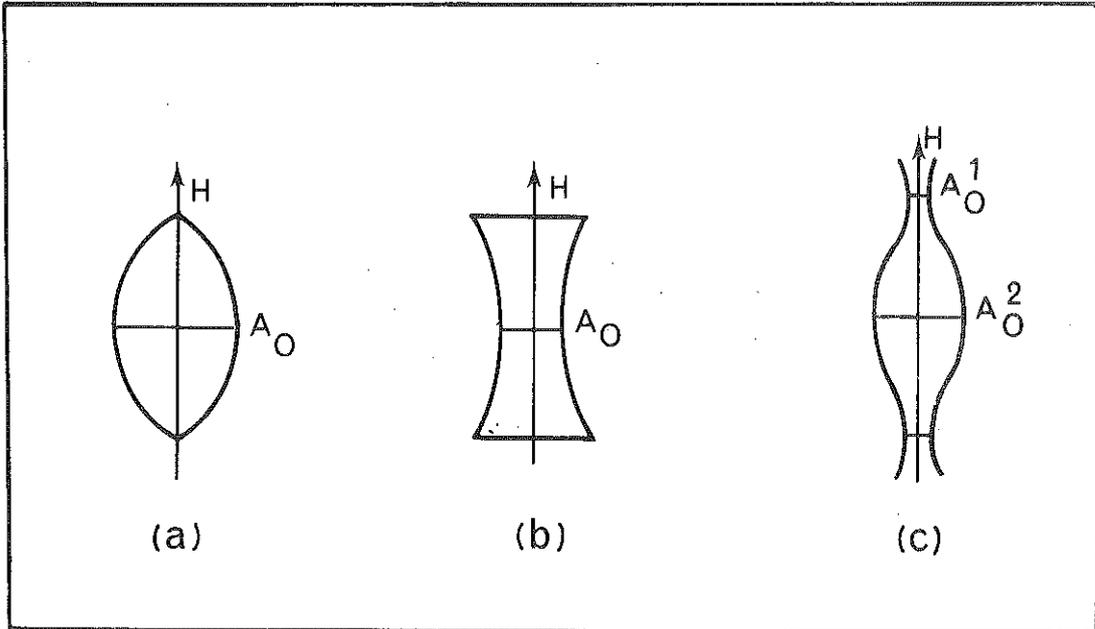


FIG. 1.5 : Sections extrémales de la surface de Fermi, perpendiculaires au champ magnétique.

Pour des surfaces de Fermi convexes (figure 1.5 (a)) A_0 représente la section transversale maximale, alors qu'il représente la section transversale minimale pour des surfaces de Fermi concaves (figure 1.5 (b)).

A partir de l'équation (1.5), on voit que les oscillations de l'énergie libre ont lieu à des intervalles égaux de $1/H$. La période, P , est donnée par :

$$P \equiv \Delta\left(\frac{1}{H}\right) = \frac{2\pi e}{\hbar c A_0} \quad (1.8)$$

Dans l'équation (1.8), A_0 représente l'aire d'une section transversale extrême perpendiculaire à la direction du champ, pour des surfaces de Fermi arbitraires (figure 1.5 (c)).

A partir de ces considérations, dues à Onsager (5), on voit que les mesures de la période P pour différentes orientations du champ magnétique permettent de déduire les sections transversales extrémales A_0 . A partir de 1.8, on peut obtenir

des informations sur la forme et les dimensions de la surface de Fermi (7).

Les mesures de la surface de Fermi présentent l'intérêt de permettre la détermination très précise de la structure des bandes à une certaine énergie, l'énergie de Fermi. Ces études constituent une méthode unique pour vérifier les résultats des calculs de la théorie des bandes, lesquels sont fondamentaux pour comprendre les propriétés électroniques des métaux et semi-métaux (8).

Jusqu'ici, nous n'avons pas pris en considération l'influence sur les électrons des vibrations du réseau et des atomes d'impuretés. En principe, les collisions avec les atomes du réseau ou des impuretés peuvent empêcher les électrons de parcourir des orbites fermées. Si τ est le temps de relaxation des électrons (temps écoulé entre deux collisions), l'incertitude d'énergie correspondante est donnée par $\Delta E \cdot \tau \gtrsim \hbar$. Le comportement des électrons ne sera pas influencé par ces collisions si $\Delta E \ll \Delta \epsilon$ ($\Delta \epsilon = \hbar \omega_H$ est la différence d'énergie entre les niveaux de Landau). Cette condition requiert une grande pureté du cristal pour que le temps de relaxation τ soit aussi grand que possible. Selon Dingle (9) l'influence des collisions peut être prise en considération en définissant une température X , dite température de Dingle (ou de "scattering"), par

$$K_B X = \frac{2\hbar}{\pi\tau} \quad (1.9)$$

où K_B est la constante de Boltzmann.

Aussi, pour que l'élargissement de la surface de Fermi, $K_B T$, n'empêche pas la discontinuité d'occupation des états au niveau de Fermi, l'énergie thermique doit être plus petite que la séparation en énergie des niveaux de Landau. Donc la condition de basse température $K_B T \ll \Delta \epsilon$ doit être satisfaite. Dans le cas contraire, les niveaux voisins de la section transversale extrême, A_0 , ne peuvent plus se vider brusquement sous l'effet de la variation du champ magnétique.

Un calcul de l'énergie libre d'un système d'électrons plongés dans un champ magnétique a été fait par Lifshitz et Kosevitch (6). La composante oscillatoire de l'énergie libre : F_{osc} , seule composante d'intérêt dans cette discussion, est donnée par l'expression suivante :

$$F_{osc} = -2K_B T L^3 \left(\frac{eH}{c\hbar}\right)^{3/2} \left(\frac{\partial^2 A_0}{\partial K_H^2}\right)^{-1/2} \sum_{r=1}^{\infty} \frac{\exp\left(-\frac{rX}{T_H}\right) \cos\left(\frac{\pi r g m_H^*}{2m_0}\right)}{r^{3/2} \sinh(rT/T_H)} \cos\left(\frac{2\pi Y}{HP} - 2\pi r \nu + \frac{\pi}{4}\right) \quad (1.10)$$

avec $T_H = \frac{\mu_B^* H}{\pi^2 K_B}$ et T la température absolue.

Outre les effets de la température et des impuretés, cette expression montre l'influence du spin des électrons. En fait, l'énergie des niveaux de Landau est donnée par l'équation (1.6), mais cette expression est incomplète puisqu'on n'a pas considéré le moment magnétique intrinsèque des électrons. Le spin produit un dédoublement des niveaux, avec une composante correspondant au spin parallèle à \vec{H} et l'autre au spin anti-parallèle. Le décalage en énergie entre les deux composantes est $g\mu_B H$, avec

$$\mu_B = \frac{e\hbar}{2m_0 c}, \text{ le magnéton de Bohr}$$

g : facteur de Landé

Ainsi, on écrit l'expression pour l'énergie des niveaux comme suit :

$$\epsilon(n, K_H) = \frac{\hbar^2 K_H^2}{2m_0} + (n+\nu)\hbar\omega_H + g m_s \mu_B H \quad (1.11)$$

$$\text{où } m_s = \pm \frac{1}{2}$$

Dans l'équation (1.11), nous avons ajouté la contribution d'énergie dans la direction du champ magnétique.

Cette modification de l'énergie se traduit par une modification de l'amplitude des oscillations à travers le facteur

$$\cos\left(\frac{\pi r g m_H^*}{2 m_0}\right)$$

dans l'expression (1.10), mais la période des oscillations ne subit aucune modification. En fait le $\cos\left(\frac{2\pi r}{HP} - 2\pi r v \mp \frac{\pi}{4}\right)$ entraîne le caractère oscillatoire et on voit que la période P est celle donnée par l'équation (1.8). De plus l'amplitude des oscillations dépend du rayon de courbure de la surface de Fermi, dans un plan parallèle à \vec{H} . Ceci est exprimé par le facteur

$$\left(\frac{\partial^2 A_0}{\partial k_H^2}\right)^{-1/2}$$

Dans notre discussion, nous avons négligé l'interaction coulombienne électron-électron. Cette interaction ne semble pas avoir une influence essentielle sur l'effet oscillatoire de l'énergie libre ⁽¹⁰⁾.

1-4 - LE COEFFICIENT MAGNETOTHERMIQUE $\left(\frac{\partial T}{\partial H}\right)_s$

D'autres propriétés du système présentent aussi un comportement oscillatoire dû à la variation de la densité effective d'états au niveau de Fermi en fonction du champ. C'est le cas du coefficient magnétothermique $\left(\frac{\partial T}{\partial H}\right)_s$ et d'autres propriétés physiques liées à l'énergie libre, telle la susceptibilité magnétique $\left(\frac{\partial^2 F}{\partial H^2}\right)_T$.

Le coefficient magnétothermique $\left(\frac{\partial T}{\partial H}\right)_s$ est lié à l'énergie libre par la relation suivante ⁽¹¹⁾ :

$$\left(\frac{\partial T}{\partial H}\right)_s = -\frac{T}{C_H} \left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_H \quad (1.12)$$

où s est l'entropie et C_H la capacité thermique totale dans un champ magnétique ($C_H = C_H^e + C_H^r$, où C_H^e est la capacité thermique des électrons et C_H^r la capacité thermique du réseau). L'influence du champ magnétique sur le réseau est considéré comme négligeable. D'autre part, le réseau se met en équilibre thermique avec les électrons dans un temps très court. T peut donc être

considérée comme étant la température de l'échantillon.

L'aimantation peut être obtenue par la relation thermodynamique $M = -\frac{\partial F}{\partial H}$. A partir de l'équation (1.10) et en considérant seulement la contribution prépondérante due à la dérivée du cosinus, le moment magnétique oscillatoire, parallèle au champ magnétique appliqué peut être écrit comme suit :

$$M_{osc} = \left(\frac{2\pi F}{H}\right) H^{1/2} T \sum_{r=1}^{\infty} \frac{P_r \exp\left(-\frac{rX}{T}\right)}{r^{1/2} \sinh(rT/TH)} \sin\left(\frac{2\pi r F}{H} - 2\pi r v \mp \frac{\pi}{4}\right) \quad (1.13)$$

$$\text{où } P_r = -2L^3 K_B \left(\frac{e}{\hbar c}\right)^{3/2} \left(\frac{\partial^2 A_0}{\partial K_H^2}\right)^{-1/2} \cos\left(\frac{\pi r g m_H^*}{2m_0}\right) \quad (1.14)$$

et $F = \frac{\hbar c A_0}{2\pi e}$ (fréquence de De Haas-Van Alphen)

En utilisant l'équation (1.13), nous pouvons écrire la variation adiabatique différentielle de la température, $\left(\frac{\partial T}{\partial H}\right)_s$, comme suit :

$$\left(\frac{\partial T}{\partial H}\right)_s = -\frac{1}{C_H} \left(\frac{2\pi F}{H}\right) H^{1/2} T \sum_{r=1}^{\infty} \frac{1}{r^{1/2}} \left[1 - \frac{rT}{TH} \coth\left(\frac{rT}{TH}\right)\right] \frac{P_r \exp\left(-\frac{rX}{T}\right)}{\sinh\left(\frac{rT}{TH}\right)} \sin\left(\frac{2\pi r F}{H} - 2\pi r v \mp \frac{\pi}{4}\right) \quad (1.15)$$

Donc le coefficient magnétothermique est périodique. La fréquence F des oscillations étant donnée par la relation (1.14), est indépendante de la température. Les signes positif et négatif dans le $\sin\left(\frac{2\pi r F}{H} - 2\pi r v \mp \frac{\pi}{4}\right)$, responsable du caractère oscillatoire, correspondent à A_0 minimale et maximale, respectivement.

On voit que l'amplitude des oscillations magnétothermiques diminue lorsque le champ magnétique décroît. De plus, les remarques concernant les effets de température, des impuretés, du spin et de la courbure de la surface de Fermi que nous avons fait pour l'effet oscillatoire de l'énergie libre, restent valables pour le coefficient magnétothermique.

L'effet oscillatoire magnétothermique dépend en amplitude et période de l'orientation du champ magnétique par rapport aux

axes cristallographiques, car la forme de la surface de Fermi dépend de la structure cristallographique de l'échantillon.

L'étude de l'effet oscillatoire magnétothermique permet de déterminer les sections extrémales de la surface de Fermi en fonction d'un paramètre quelconque. Par exemple, l'orientation de l'échantillon par rapport au champ magnétique, ou de faibles concentrations d'impuretés pour une orientation donnée.

La principale contribution à la composante oscillatoire de la susceptibilité magnétique, $(\frac{\partial M}{\partial H})_T$, vient de la dérivée du sinus dans l'équation (1.13) :

$$\chi_{osc} = -\left(\frac{2\pi F}{H}\right)^2 H^{-1/2} T \sum_{r=1}^{\infty} r^{1/2} \frac{\text{Pr} \exp(-\frac{rX}{TH})}{\sinh(rT/TH)} \cos\left(\frac{2\pi rF}{H} - 2\pi r\nu + \frac{\pi}{4}\right) \quad (1.16)$$

Donc, la susceptibilité présente aussi des oscillations, dont la fréquence, F, est liée à la section transversale extrémale, A_0 , suivant la relation (1.14). C'est l'effet De Haas - Van Alphen.

Une comparaison entre les amplitudes relatives de chaque terme des expressions (1.15) et (1.16) montre que l'on peut tirer plus d'information de l'effet oscillatoire magnétothermique à basses températures et en fort champ magnétique que de l'effet de De Haas - Van Alphen. En particulier, le fort contenu harmonique du coefficient magnétothermique fait que les oscillations individuelles sont assymétriques et très pointues augmentant ainsi la résolution. L'analyse en harmoniques des oscillations magnétothermiques que l'on peut effectuer avec beaucoup de précision, permet d'étudier le "spin-splitting" des niveaux de Landau ⁽²⁾.

Les valeurs de T/H correspondant au maximum d'amplitude décroissent avec l'ordre de l'harmonique. Pour une valeur de H suffisamment élevée, l'amplitude d'un harmonique quelconque devient plus importante que celles des harmoniques d'ordre inférieur, y compris le fondamental (r=1). A cause de ce com-

portement, les oscillations n'ont pas une allure sinusoïdale, mais présentent des pics. Le fait que les porteurs correspondant à un même nombre quantique n et de spins antiparallèles ont des énergies différentes se traduit par l'existence de pics dédoublés, permettant de mesurer directement le facteur de Landé (g).

La forme des oscillations magnétothermiques peut être complexe si la surface de Fermi n'est pas simple. Par exemple, si la surface de Fermi consiste en plusieurs surfaces fermées séparées, les contributions à l'énergie libre de ces différentes parties sont superposées. Comme en général leurs orientations par rapport au champ magnétique sont différentes, la superposition a lieu avec plusieurs fréquences différentes. Ceci peut donner lieu à un comportement oscillatoire complexe et difficile à analyser (12).

C H A P I T R E I I

TECHNIQUE EXPERIMENTALE

2-1 - INTRODUCTION

Nous observons l'effet oscillatoire magnétothermique par la méthode de modulation du champ en utilisant un montage mis au point auparavant (3).

L'effet oscillatoire magnétothermique peut aussi être observé par la méthode adiabatique (1), qui consiste à isoler l'échantillon du bain d'hélium et à enregistrer les oscillations de température qu'il subit. Mais, il est difficile d'éviter des problèmes provenant d'échauffements parasites, dus principalement aux courants de Foucauld. Ces courants introduisent des dérives gênantes au cours de l'enregistrement de la température. De plus, la magnéto-résistance du thermomètre entraîne une dérive de la courbe d'enregistrement des oscillations de température qui devient importante pour les valeurs du champ les plus élevées. Dans la méthode de modulation du champ, que nous avons utilisée, l'échantillon est couplé au bain d'hélium avec un temps de relaxation thermique relativement court, et les problèmes expérimentaux peuvent être résolus de manière plus systématique.

Pour l'observation de l'effet oscillatoire magnétothermique il est nécessaire d'avoir :

- a) Des échantillons monocristallins très purs

- b) Des basses températures ($<4^{\circ}\text{K}$)
- c) Des champs magnétiques de grande homogénéité (meilleure que 0.5%).

De plus, l'amplitude de ces oscillations de température étant de l'ordre de 10^{-4}K , les thermomètres utilisés doivent être spécialement sensibles et stables et avoir une capacité thermique beaucoup plus petite que celle de l'échantillon.

Enfin, il faut bien connaître l'orientation des axes cristallins de l'échantillon par rapport au champ magnétique appliqué, pour l'exploitation des résultats.

Pour nos expériences, nous avons mis au point un nouveau système automatique d'acquisition des données expérimentales, ce qui constitue une amélioration considérable par rapport aux mesures antérieures du même genre.

Ci-après, nous présentons quelques détails sur la méthode de modulation du champ, le montage et l'appareillage de mesure et nous décrirons le nouveau système automatique d'acquisition de données.

2-2 - METHODE DE MODULATION DU CHAMP

2-2-A - PRINCIPE

Dans la méthode de modulation du champ, on peut utiliser deux configurations différentes :

- 1°) Champ de modulation parallèle au champ magnétique continu,
- 2°) Champ de modulation perpendiculaire au champ magnétique continu.

Dans notre travail, le montage retenu utilise la première configuration.

Considérons un échantillon en présence d'un champ magné-

tique continu $\bar{H}(t)$ et soumis à une température à laquelle l'effet oscillatoire magnétothermique peut être observé.

Soit \bar{h} un champ magnétique oscillant qui est superposé à \bar{H} , avec :

$$\begin{aligned} h &= |\bar{h}| \ll |\bar{H}| \\ h &= h_m \sin \omega t \\ \omega &= 2\pi f \end{aligned} \quad (2.1)$$

Une variation oscillante de la température de l'échantillon, ΔT_{osc} , apparaît sous l'effet de \bar{h} . Elle se superpose aux oscillations magnétothermiques, comme on voit sur la figure 2.1.

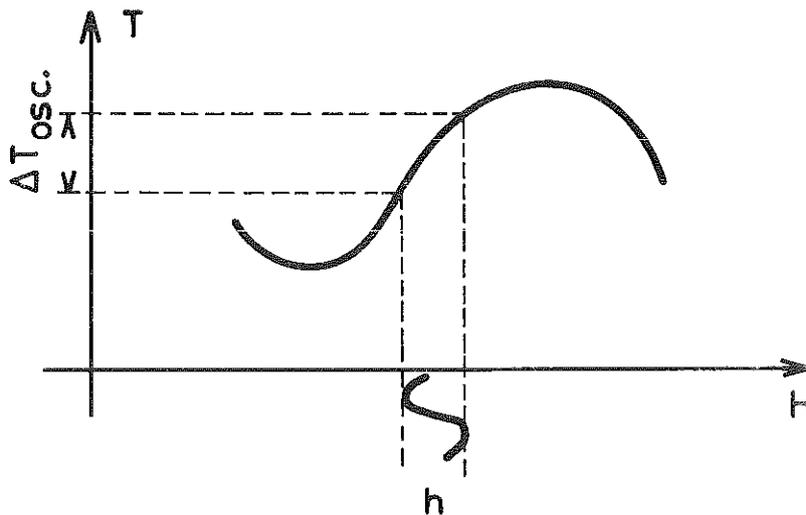


FIG. 2.1 : Illustration de la méthode de modulation.

Afin de ne pas atténuer le signal, le temps de relaxation thermique entre l'échantillon et le bain d'hélium, τ_{Be} , doit être long comparé à l'inverse du fondamental de la fréquence de modulation. De plus, il doit permettre de maintenir la température moyenne de l'échantillon très voisine de celle du bain. Donc la condition nécessaire pour observer l'oscillation ΔT_{osc} de la température est :

$$\frac{2\pi}{\omega} < \tau_{Be}.$$

En outre, le temps de relaxation thermique entre l'échantillon et le thermomètre, τ_{TE} , doit être beaucoup plus petit que l'inverse de cette même fréquence pour assurer que la température du thermomètre suivra celle de l'échantillon à la fréquence de détection. Il faut donc, que le thermomètre ait une faible capacité thermique et qu'il soit en bon contact avec l'échantillon.

Ainsi, la variation oscillante de la température de l'échantillon, ΔT_{osc} , sera détecté par le thermomètre si la condition :

$$\frac{2\pi}{\omega} > \tau_{TE}$$

est vérifiée.

Alors, pour bien produire et bien détecter ces oscillations, on doit satisfaire la double inégalité :

$$\tau_{TE} < \frac{2\pi}{\omega} < \tau_{BE} \quad (2.2)$$

Si $h_m \ll \Delta H_{osc}$, où ΔH_{osc} est la fréquence d'une oscillation magnétothermique, la quantité mesurée en première approximation est :

$$\Delta T_{osc} = h_m \left(\frac{\Delta T}{\Delta H} \right) \quad (2.3)$$

Ce signal, provenant du thermomètre, est détecté par une méthode de détection synchrone. On voit que pour un champ de modulation suffisamment petit, le signal détecté est proportionnel à la dérivée, par rapport au champ magnétique, de la température de l'échantillon, ceci à entropie constante. Cette quantité peut être écrite comme suit (équation (1.12))

$$\left(\frac{\partial T}{\partial H} \right)_{S, \theta} = - \frac{T}{C_{H, \theta}} \left(\frac{\partial M}{\partial T} \right)_{H, \theta} \quad (2.4)$$

avec :

T : température absolue

H : intensité du champ magnétique continu

S : entropie

M : moment magnétique total oscillatoire,

parallèle au champ magnétique H
 C_H : capacité thermique totale

L'angle θ indique l'orientation d'un axe cristallin particulier de l'échantillon par rapport à la direction du champ magnétique. Cet angle est maintenu constant pour chaque mesure.

2-2-B - REALISATION

Pour étudier l'effet oscillatoire magnétothermique, l'échantillon est placé dans un calorimètre dans le cryostat et soumis au champ magnétique.

L'échantillon est en contact thermique avec le bain par l'intermédiaire de gaz résiduel d'hélium à l'intérieur du calorimètre. Le temps de relaxation thermique T_{BE} (de l'ordre de 1 sec.) est ajusté par la pression de l'hélium gazeux. Ainsi, la quantité de chaleur due aux courants parasites est constamment dégagée vers le bain et la température moyenne de l'échantillon se stabilise. La température du bain d'hélium est réglée et mesurée par un thermomètre à résistance de carbone.

Le champ de modulation de basse fréquence (ω) et de faible amplitude est superposé parallèlement au champ magnétique continu, qui varie linéairement.

Le thermomètre (une résistance de carbone) en bon contact thermique avec l'échantillon, est alimenté par une source de courant continu stable qui peut fournir de $1\mu A$ à $10\mu A$. Les oscillations de la température de l'échantillon, en synchronisme avec le champ de modulation, produisent des variations de la résistance du thermomètre.

Donc une tension alternative de fréquence ω dont l'amplitude est proportionnelle à la résistance, apparaît aux bornes du thermomètre. Cette tension, amplifiée par l'amplificateur de faible niveau, est détectée par une détection synchrone au fondamental (premier harmonique) de la fréquence de modulation ω . Ce signal est, ensuite, enregistré sur un enregistreur à deux voies

et par le système automatique d'acquisition de données.

Les effets d'éventuelles fluctuations thermiques dans le bain d'hélium et des bruits d'autres sources, sont réduits en grande partie par le système de détection synchrone.

Un signal proportionnel au courant dans la bobine supraconductrice est enregistré sur la deuxième voie de l'enregistreur et par le système automatique. Pour connaître la valeur du courant électrique qui passe dans la bobine supraconductrice, on dispose d'une résistance étalonnée. La valeur du champ magnétique est donnée par l'intermédiaire du rapport H/I de la bobine.

2-3 - CRYOSTAT

Les températures nécessaires pour l'observation de l'effet oscillatoire magnétothermique sont obtenues par pompage sur le bain d'hélium 4 liquide, avec un montage dont une vue générale est représentée sur la figure 2.2.

Etant donné les caractéristiques de la nouvelle bobine supraconductrice que nous utilisons pour la production du champ magnétique (plus élevé que précédemment), nous avons utilisé de nouveaux vases d'hélium et d'azote. Le siphonnage se fait maintenant par le bas pour utiliser au mieux la capacité frigorifique de l'hélium.

Sur la figure 2.2, on a représenté le moteur extérieur du système qui permet la rotation de l'échantillon, dans les deux sens, autour d'un axe perpendiculaire à la direction du champ magnétique. Pour connaître les déplacements angulaires, le système de rotation dispose d'une échelle circulaire dont la division minimale est de 1 degré et d'un compte-tours. A une rotation de 1 degré de l'échantillon correspond une rotation de 4 degrés sur l'échelle circulaire et 16.5 unités dans le compte-tours. Ces deux éléments ne sont pas montrés sur la figure 2.2.

Le porte-échantillon est placé dans une pièce cylindrique

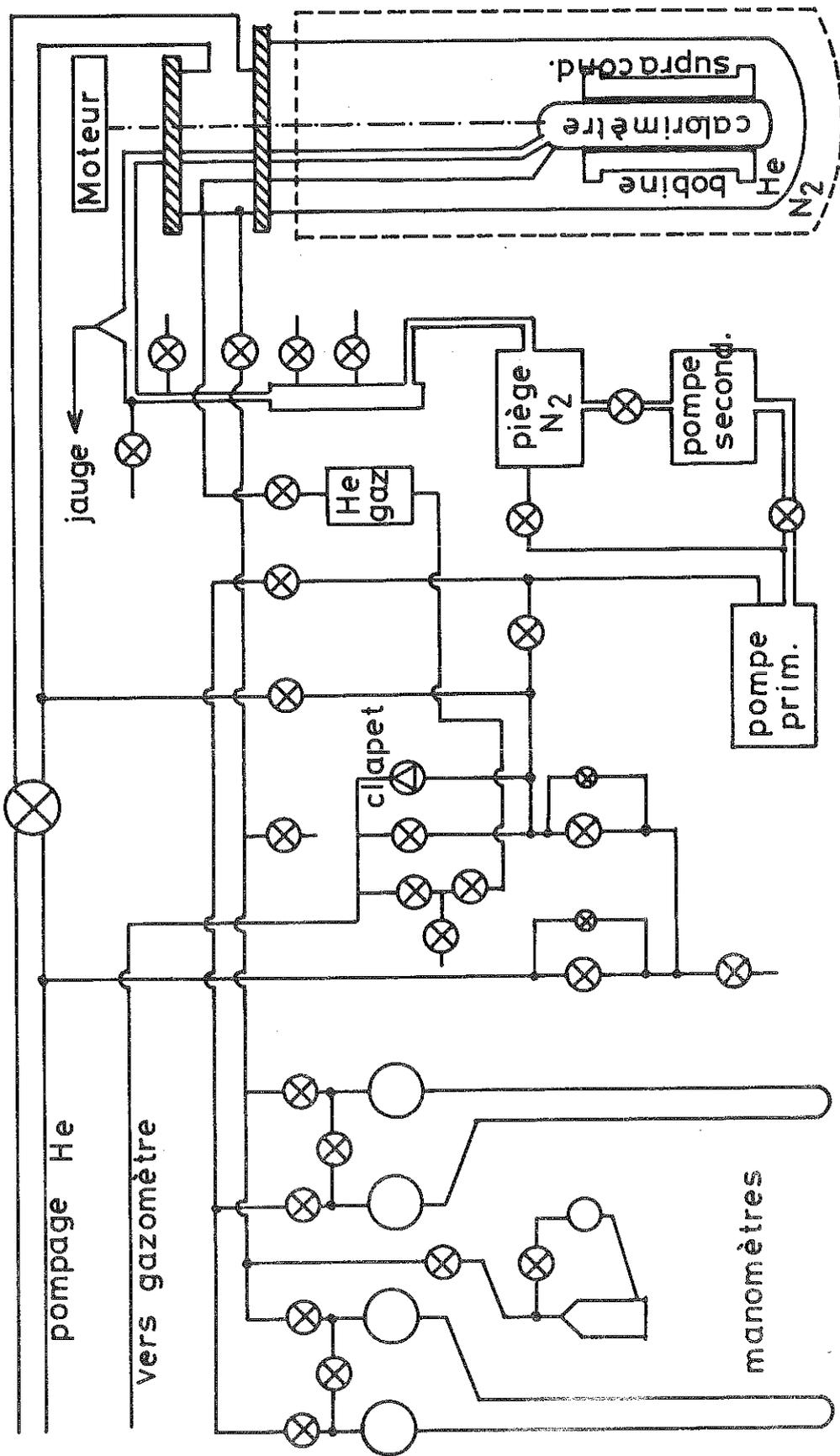


FIG. 2.2 : Diagramme de l'ensemble cryogénique

du système de rotation à l'intérieur du calorimètre. Cette pièce possède une échelle circulaire graduée tous les 2 degrés, sur une étendue de 360 degrés. Ceci nous a permis de vérifier que les déplacements angulaires de l'échantillon à partir de l'extérieur sont connus à ± 1 degré.

2-4 - THERMOMETRES - MESURE DE TEMPERATURES

Les résistances de carbone qui servent de thermomètre sont des Allen-Bradley, de 68Ω et 0.1 W. Afin d'augmenter la sensibilité de mesures, les résistances ont été amincies avec beaucoup de précautions jusqu'à une épaisseur de ~ 0.5 mm environ.

Dans ces conditions, la capacité thermique du thermomètre est diminuée et le contact thermique avec l'échantillon peut être réalisé plus facilement. La résistance est collée à la surface de l'échantillon avec du vernis "General Electric" et reliée aux fils de mesure par des soudures à l'étain. La résistance est mesurée à l'aide d'un pont de Wheastone alternatif (200 Hz) type S.E.I.N.

L'étalonnage a été fait à partir de la tension de vapeur de l'hélium 4, entre 1.25K et 4.2K. Pour l'interpolation entre les points d'étalonnage, on a utilisé la relation $T = T(R)$ suivante :

$$\frac{1}{T} = A \ln R + B + \frac{C}{T \ln R} \quad (2.5)$$

qui donne :

$$\frac{dR}{dT} = -\frac{1}{T^2} \frac{1}{\frac{A}{R} - \frac{C}{R(\ln R)^2}} \quad (2.6)$$

Les valeurs de A, B, C sont fixées à partir des points expérimentaux.

La courbe caractéristique $R(T)$ et la courbe de sensibilité $\frac{dR}{dT}(T)$, correspondant au thermomètre collé à l'échantillon,

sont représentées sur les figures 2.3 et 2.4

La sensibilité de la mesure de température est de $\frac{dR}{dT} \approx 2 \times 10^6 \Omega/^{\circ}K$ aux environs de 1.3K et la résistance correspondante est de $R \approx 0.46 \times 10^6 \Omega$.

2-5 - CHAMP MAGNETIQUE

Nous avons utilisé une nouvelle bobine supraconductrice qui a été calculée pour produire un champ magnétique élevé de bonne homogénéité dans la région centrale occupée par l'échantillon. Théoriquement, le rapport champ sur courant est de $H/I = 973$ gauss/amp et le champ maximal que l'on peut obtenir avec cette bobine est de l'ordre de 63 KGauss.

Le bobinage est en fil de 61/40 mm de diamètre (fabrication Thomson-Brandt) ; il est constitué de 15000 spires réparties sur 40 couches. Il est possible de court-circuiter cette bobine et d'avoir, ainsi, un champ magnétique d'une grande stabilité.

L'alimentation utilisée est du type LAFEL. Elle peut fournir un courant continu maximum de 70 amp. et permet de faire varier linéairement le champ magnétique.

2-6 - ETALONNAGE DE LA BOBINE SUPRACONDUCTRICE

On a procédé à l'étalonnage de cette bobine afin de vérifier son rapport champ sur courant, H/I , et de déterminer sa région d'homogénéité. Nous l'avons fait pour des températures comprises entre 4.2°K et 2.1°K au laboratoire et au Service National des Champs Intenses (S.N.C.I.). Pour cela, on a utilisé deux sondes, l'une donne 1.66 volts pour 6060 gauss et l'autre 16.4 volts pour 28.5 Kgauss.

Ces sondes ont été testées au S.N.C.I., dans un champ magnétique d'une bobine dont le rapport champ sur courant, $H/I = 10.6$ gauss/amp est connu avec une précision de 0.1%. La précision des sondes est de 0.3%.

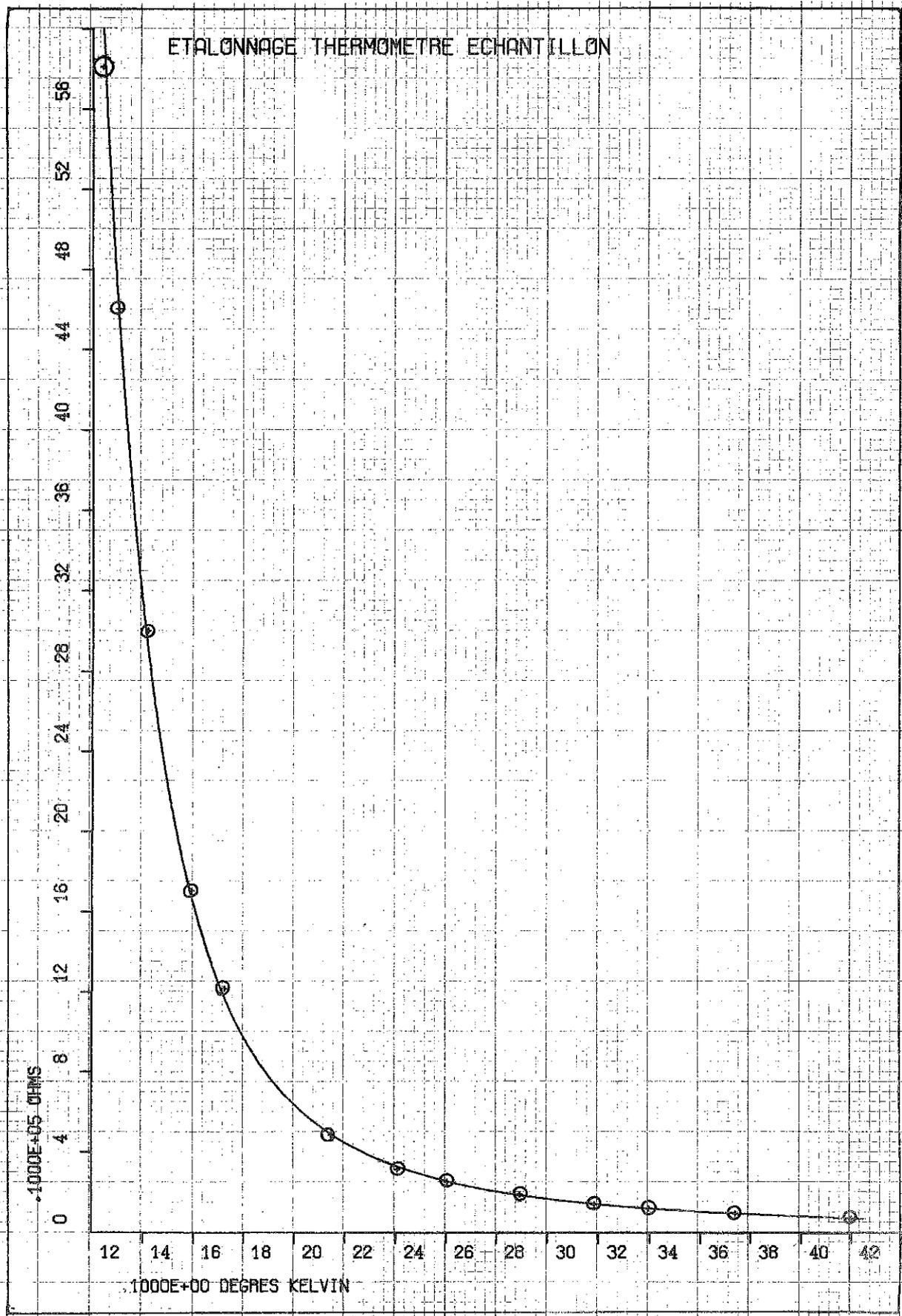


FIG. 2.3 : Courbe caractéristique du thermomètre

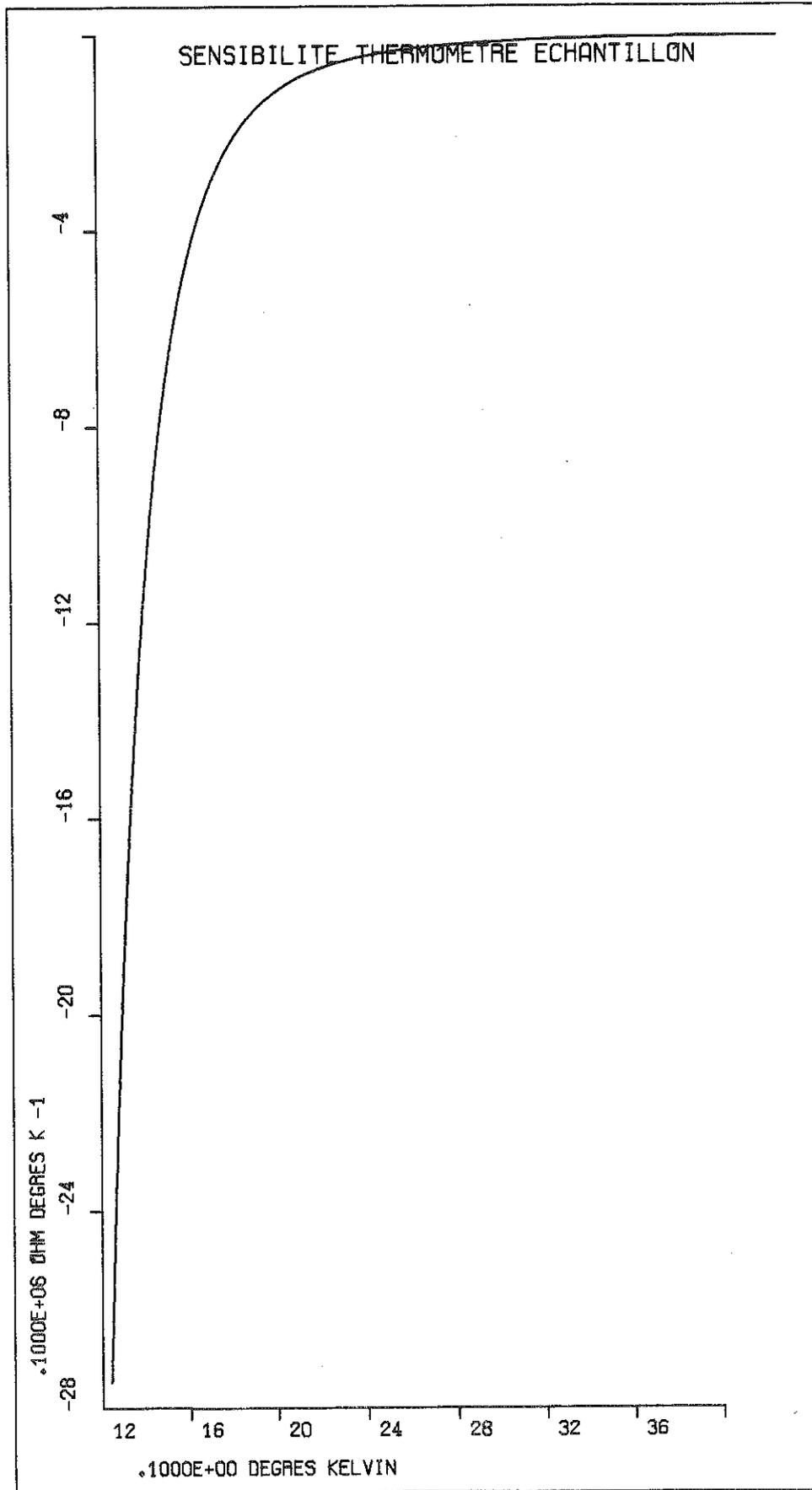


FIG. 2.4 : Courbe de sensibilité du thermomètre

Pour l'étalonnage de la bobine supraconductrice, la sonde est branchée à un magnétomètre (type J marque Newport). La tension, V_s , produite aux bornes de la sonde est :

$$V_s = HS \frac{1}{(R+r)C} \quad (2.7)$$

avec

- S : surface totale de la sonde
- H : champ magnétique produit par la bobine supraconductrice
- R : 450 K Ω
- r : résistance de la sonde
- C : 1 μ F.

La résistance de la sonde vaut 4.11 Ω à 4.2°K. Dans ces conditions

$$V_s \approx \frac{1}{0.45} HS \text{ (en volts)} \quad (2.8)$$

Donc pour les deux sondes que nous avons utilisées, on a respectivement

$$H = (3650.6 \frac{\text{gauss}}{\text{volts}}) V_s \quad (2.9)$$

et

$$H = (1737.8 \frac{\text{gauss}}{\text{volts}}) V_s$$

Pour vérifier le rapport champ sur courant de la bobine supraconductrice, on place la sonde dans sa région centrale et on mesure H pour plusieurs valeurs du courant I. Pour connaître la valeur du courant, on mesure la tension aux bornes d'une résistance étalonnée, à l'aide d'un voltmètre digital. Les résultats de ces mesures, indiquées sur la figure 2.5, donnent un rapport $H/I \approx 970 \frac{\text{gauss}}{\text{amp}}$. La précision sur la valeur mesurée a été estimée être de l'ordre de 0.5%.

Pour déterminer la région d'homogénéité de la bobine supraconductrice, on mesure en des points de son axe symétriques par rapport au centre, la différence ΔH entre le champ en ces points et le champ H_c au centre, pour plusieurs valeurs du courant I. La tension aux bornes de la sonde est lue avec un enre-

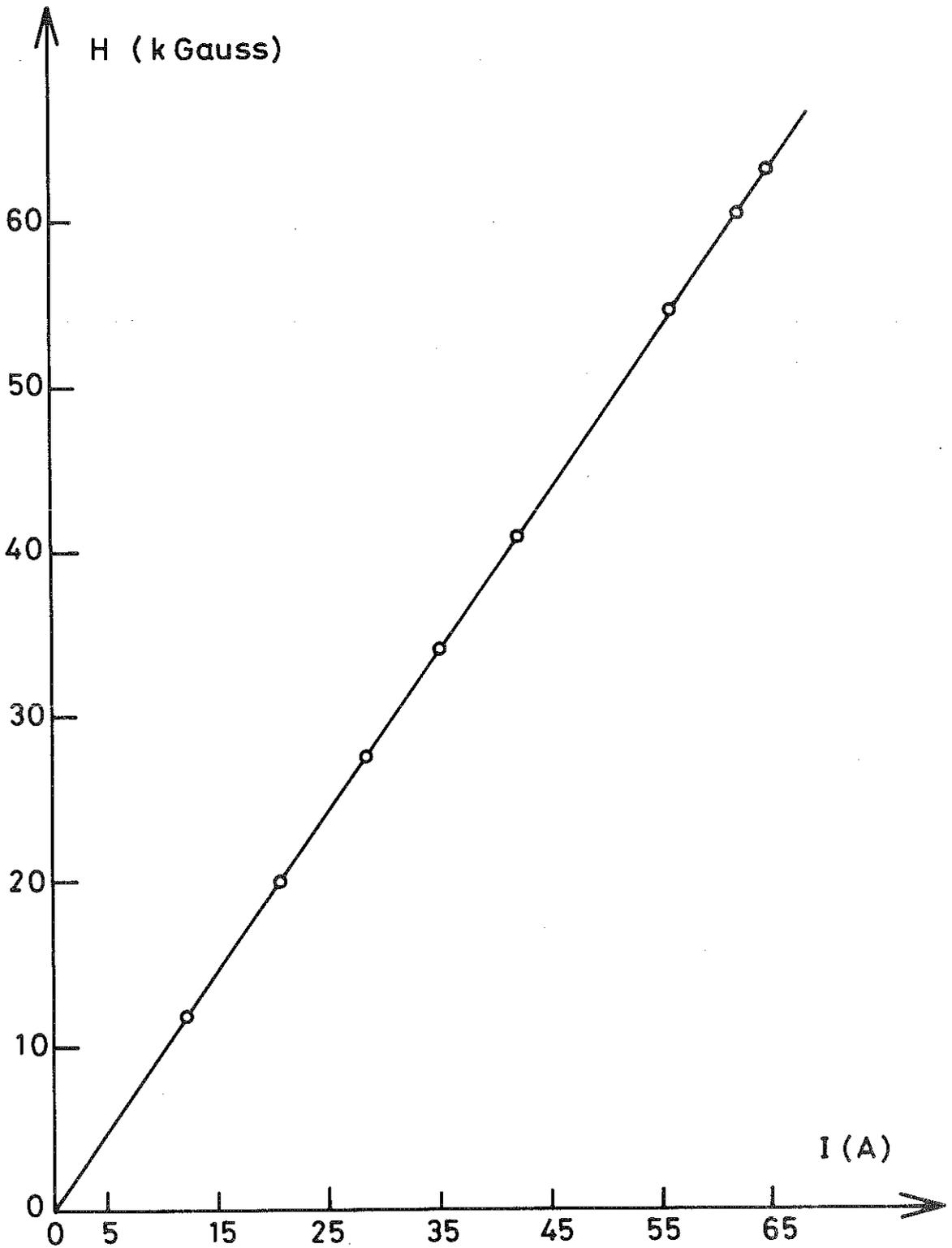


FIG.2.5 : Etalonnage de la bobine supraconductrice

registreur graphique. Le rapport $\frac{\Delta H}{H}$ nous permet d'établir que la région d'homogénéité s'étend sur 4 cm avec $\pm 0.3\%$ ou sur 1 cm avec $\pm 0.1\%$.

2-7 - CIRCUIT ELECTRONIQUE

2-7-A - GENERALITES

On a utilisé le montage électronique schématisé sur la figure 2.6. La signification des différentes notations utilisées dans le diagramme est la suivante :

- A : oscillateur (G.B.F.)
- B : amplificateur
- C : source de courant continu stable
- D : amplificateur à faible niveau (A.B.N.)
- E : détection synchrone (D.S.)
- F : enregistreur servotrace à 2 voies
- G : alimentation de bobine supraconductrice
- H : bobine supra-conductrice
- I : bobine de modulation
- J : échantillon
- K : thermomètre
- L : cryostat
- M : résistance étalonnée
- N : voltmètre digital
- O : perforatrice de bande
- P : Unité de transfert de données
- Q : filtre de basses fréquences

Les composantes A, B, C, D et E constituent le pont de mesure de la variation de température avec le champ magnétique. En raison de l'utilisation d'une source de courant continu stable, le signal provenant du thermomètre est proportionnel aux variations de température de l'échantillon (équation (2.3)).

L'oscillateur impose une même fréquence à la détection du signal et au courant qui alimente la bobine de modulation. Cette bobine est ajustée extérieurement à la bobine supraconduc-

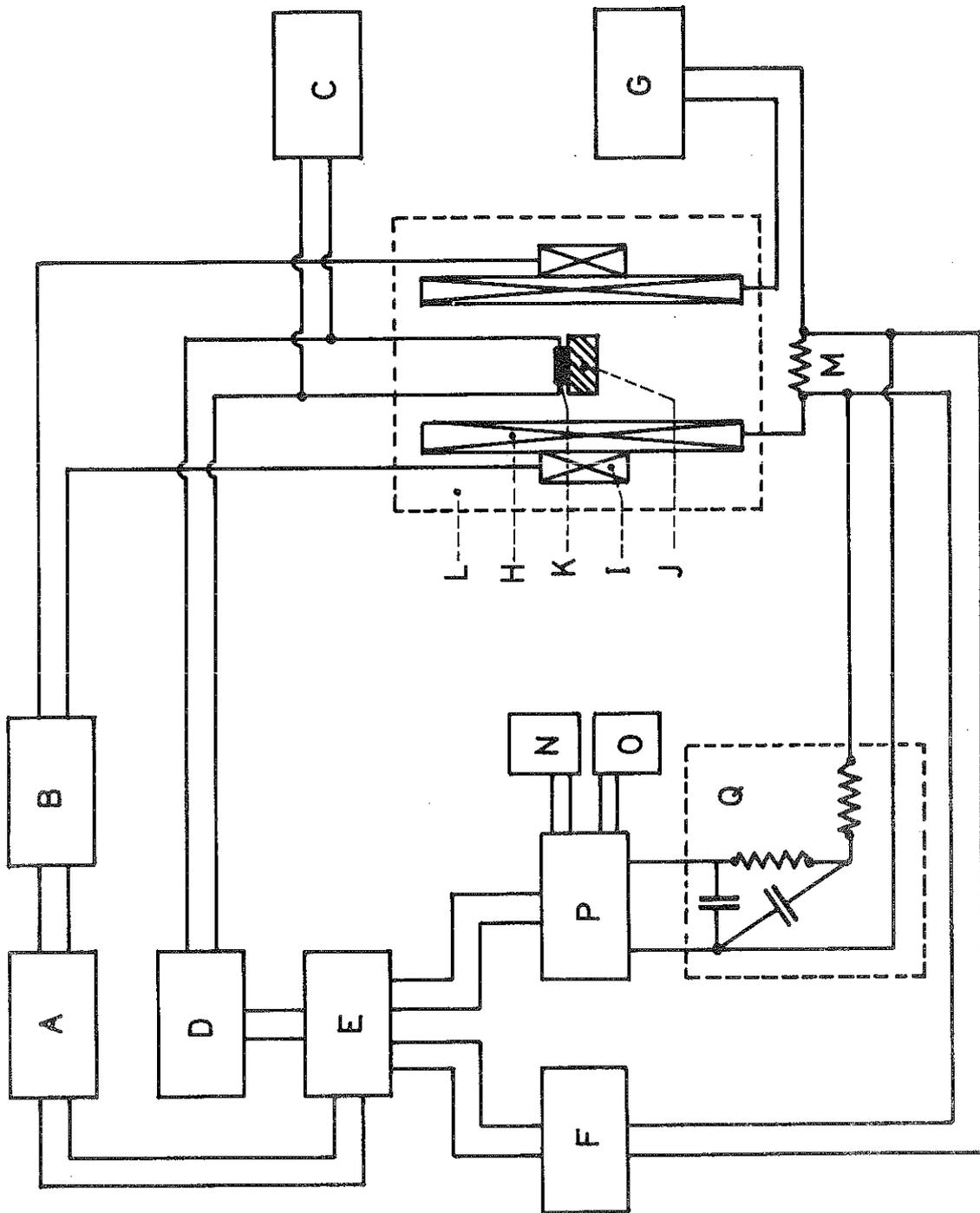


FIG. 2.6 : Diagramme en bloc du montage électronique

trice, leurs centres de symétrie étant confondus. La bobine de modulation est constituée de 626 spires de fil de cuivre de diamètre 45/100 mm, réparties sur 4 couches.

Un filtre (non montré sur le diagramme de la figure 2.6) placé avant la sortie du pont atténue les fréquences différentes de celles du spectre des oscillations magnétothermiques, sans modifier celui-ci. Le filtre utilisé permet de fixer quatre constantes de temps électronique différentes

$$\begin{aligned} \tau_e^1 &= 0.3 \text{ sec} & \tau_e^3 &= 3 \text{ sec} \\ \tau_e^2 &= 1 \text{ sec} & \tau_e^4 &= 10 \text{ sec} \end{aligned}$$

Si la valeur de τ_e est mal adaptée, des détails de l'enregistrement ne seront plus détectés.

Les composantes N, O et P du montage (figure 2.6) constituent le nouveau système automatique d'acquisition de données expérimentales. Ce nouveau système sera décrit dans le paragraphe 2-8.

2-7-B - ETALONNAGE DU SYSTEME DE MESURE

Soit $V_E = i\Delta R$ le signal qui est produit aux bornes du thermomètre collé à l'échantillon, lors de la variation oscillante de la température, ΔT_{osc} , de celui-ci. ΔR est la variation de la résistance du thermomètre et i est le courant fourni par la source de courant continu stable.

A la sortie de la détection synchrone, on aura un signal

$$V_S = gV_E = gi\Delta R \quad (2.10)$$

où g est le gain réel du système de détection.

Or,

$$\frac{\Delta R}{h_m} = \left(\frac{\partial R}{\partial T}\right)_H \left(\frac{\partial T}{\partial H}\right)_S \quad (2.11)$$

D'où la tension de sortie du système de détection est liée à $(\frac{\partial T}{\partial H})_{S,exp}$ par la relation suivante :

$$(\frac{\partial T}{\partial H})_{S,exp} = \frac{V_S}{h_m i g (\frac{\partial R}{\partial T})_H} \quad (2.12)$$

Pour connaître l'ordre de grandeur de $(\frac{\partial T}{\partial H})_{S,exp}$, il faut donc savoir la valeur de chacune des quantités qui apparaissent dans la relation (2.12). V_S est le signal enregistré sur l'une des deux voies de l'enregistreur servotrace et, simultanément, par le système automatique d'acquisition de données. L'étalement des thermomètres nous donne la sensibilité du thermomètre $(\frac{\partial R}{\partial T})_H$ et le courant i est choisi de façon à ne pas perturber les mesures (par réchauffement du thermomètre).

Nous avons déterminé expérimentalement le gain réel du système g en fonction du gain affiché sur l'amplificateur à faible niveau. Nous avons également déterminé l'amplitude du champ de modulation, $h_m \approx 1$ gauss, au niveau de l'échantillon en fonction du courant dans la bobine de modulation.

Une correction des valeurs des fréquences affichées sur l'oscillateur a été effectuée à l'aide d'un fréquencesmètre FERISOL, type HB230 N° 217. Avec le thermomètre dont nous disposons, nous avons trouvé que la fréquence convenable est de l'ordre de 7.5 Hz.

2-8 - NOUVEAU SYSTEME AUTOMATIQUE D'ACQUISITION DE DONNEES

2-8-A - DESCRIPTION

Afin de simplifier le relevé des paires de valeurs expérimentales $[(\frac{\partial T}{\partial H})_{S,i}, (H)_i]$ pour l'analyse, un système automatique d'acquisition de données a été mis au point. Auparavant, ce relevé a été fait à la main, millimètre par millimètre sur les enregistrements graphiques. Compte tenu du nombre important de paires de valeurs nécessaires (de l'ordre de 1000) on voit l'utilité d'automatiser cette opération.

Le système automatique permet aussi d'augmenter la

précision des mesures et de faire plus rapidement le traitement des données, en utilisant les possibilités d'un ordinateur. Ces avantages ont été déjà utilisés pour d'autres types de mesures⁽¹³⁾.

Ce système est composé d'un voltmètre digital (LM1604, SOLARTRON) et une perforatrice de bande (ADD0), les deux étant branchés à l'unité de transfert de données (U.T.D. SCHLUMBERGER). Ce sont les composantes N, O, P du montage électronique schématisé sur la figure 2.6.

C'est la U.T.D. qui contrôle le travail de la perforatrice, permettant d'enregistrer les valeurs de tensions proportionnelles à $(\frac{\partial T}{\partial H})_S$ et H sur une bande de perforation à 8 canaux. Ces valeurs sont perforées à intervalles de temps égaux, en cycles successifs de 10 valeurs dans l'ordre suivant :

00-H ; 01- $(\frac{\partial T}{\partial H})_S$; 02-H ; 03- $(\frac{\partial T}{\partial H})_S$; 04-H ; 05- $(\frac{\partial T}{\partial H})_S$;
06-H ; 07- $(\frac{\partial T}{\partial H})_S$; 08-H ; 09- ΔT ; 00-H ; 01- $(\frac{\partial T}{\partial H})_S$; ...

avec ΔT une valeur correspondante à l'écart de la température du bain d'hélium.

Ces valeurs sont lues simultanément sur le voltmètre digital, facilitant l'intervention de l'opérateur pour le contrôle de la vitesse de balayage du champ magnétique.

Il est possible d'utiliser trois vitesses de perforation : lente, moyenne et rapide. Mais après plusieurs essais, nous nous sommes aperçus que la perforation ne pouvait travailler correctement qu'avec la vitesse lente. Ainsi, elle ne peut enregistrer les valeurs expérimentales qu'aux intervalles de 3 secondes, environ.

Les données dans chaque bande perforée correspondent à une mesure de l'effet oscillatoire magnétothermique pour une orientation déterminée de l'échantillon dans le champ magnétique. A la fin de chaque bande, on perfore un code pour indiquer la fin de l'ensemble de données. Ce code donne la possibilité

d'analyser les résultats de plusieurs mesures avec une seule élaboration de programmes à l'ordinateur.

Nous avons fait un programme (" CALCUL ") qui détermine les valeurs de H , $1/H$ et l'amplitude $(\frac{\partial T}{\partial H})_S$ à partir des données sur la bande perforée et les fait enregistrer sur une bande magnétique. Ce programme fait correspondre la valeur moyenne entre deux valeurs successives de H à celle de $(\frac{\partial T}{\partial H})_S$ entre celles-ci. Pour ce travail, nous utilisons l'ordinateur CAE 510 du Centre de Calcul du C.N.R.S. Avec le programme "TRA" gardé dans la mémoire de cet ordinateur, on peut obtenir des graphiques de $(\frac{\partial T}{\partial H})_S$ en fonction de H ou de $1/H$, à partir des données de la bande magnétique.

Dans l'appendice A, nous montrons les instructions du programme "CALCUL" et les instructions pour transférer à l'ordinateur ce programme et les données enregistrées sur les bandes perforées.

De façon à illustrer ceci, nous donnons deux exemples de courbes de $(\frac{\partial T}{\partial H})_S$ en fonction de H et de $1/H$ respectivement (figures 2.7 et 2.8). Ces deux courbes ont été obtenues pour une orientation de l'axe C de l'échantillon parallèle au champ magnétique ($\theta = (\vec{H}, \vec{C}) = 0^\circ$).

L'amplitude maximale des oscillations de température, déterminée d'après la relation (2.3) correspond à $\Delta T = 5 \times 10^{-4} K$. On remarque que les pics sont pratiquement équidistants dans la courbe des oscillations magnétothermiques en fonction de $1/H$.

La coupure que l'on peut remarquer sur les courbes est due aux limitations de capacité de la "zone scientifique" de l'unité opérationnelle de l'ordinateur. Le nombre de données correspondant à chaque bande perforée excède la capacité de cette zone et nous avons été amenés à programmer le tracé des courbes en "deux morceaux" (voir programme "CALCUL" dans l'appendice A).

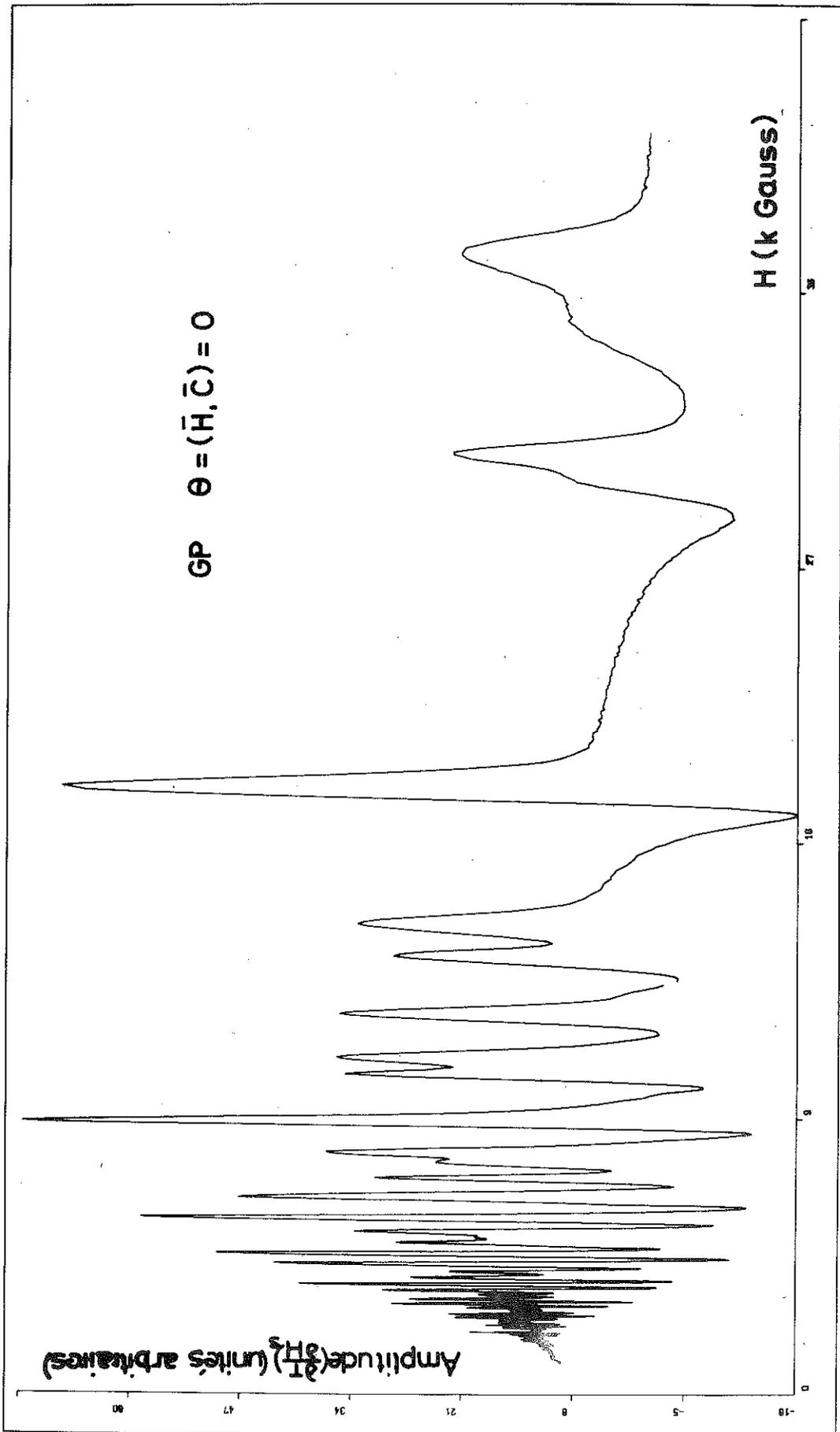


FIG. 2.7: $(\frac{\partial I}{\partial H})_z$ en fonction du champ magnétique appliqué H

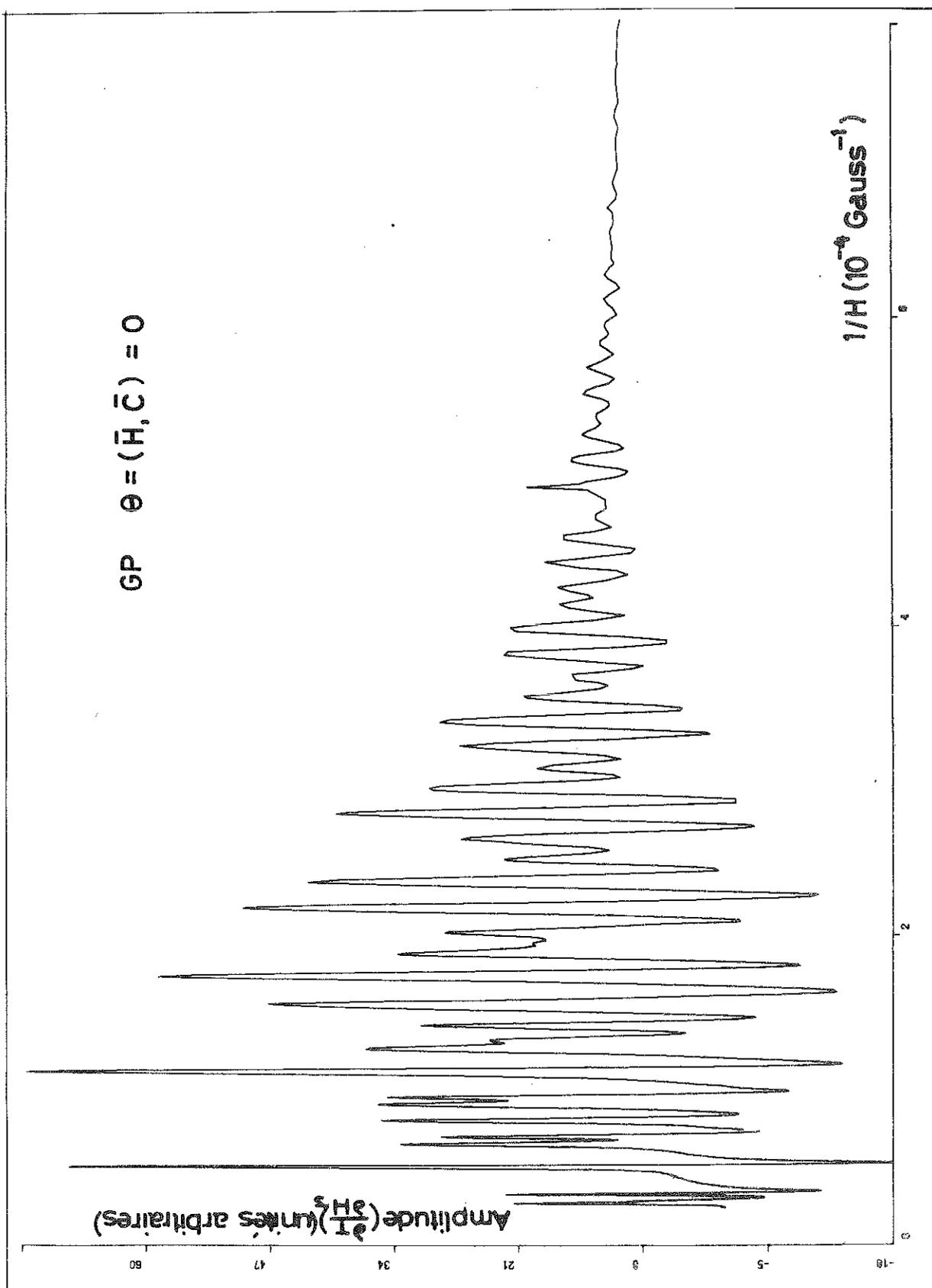


FIG.2.8 : $(\frac{\partial I}{\partial H})_s$ en fonction de l'inverse ($\frac{1}{H}$) du champ magnétique appliqué

2-8 - B - DETERMINATION DES FREQUENCES DES OSCILLATIONS MAGNETOTHERMIQUES

Etant donné les limitations de l'ordinateur CAE 510, l'analyse de Fourier des données expérimentales doit être faite à l'ordinateur IBM 360/67 du Centre Universitaire de Calcul de Grenoble.

On utilise le programme "RAB", gardé dans la mémoire de l'ordinateur CAE 510, pour transférer les données (enregistrées en langage "ALGOL" sur la bande perforée) à une bande magnétique. Ceci permet de traiter les données en langage "FORTRAN" à l'autre ordinateur.

Par interpolation, on obtient 2^N paires de valeurs $\left[\left(\frac{\partial T}{\partial H} \right)_{S,j}, \left(\frac{1}{H} \right)_j \right]$ avec un écart constant entre les valeurs de $1/H$, où N dépend du nombre de données de départ dans la bande magnétique. Ces données sont prises comme indiqué auparavant, c'est-à-dire, en faisant correspondre la valeur moyenne entre deux valeurs successives de H à celle de $\left(\frac{\partial T}{\partial H} \right)_S$ entre celles-ci.

Une transformation de Fourier est effectuée sur ces 2^N points et on détermine l'intensité spectrale. Cela peut être effectué d'une manière optimale à partir du produit de convolution $|\Delta * f|^2$. La forme de Δ est discutée en référence (14) et f est une série trigonométrique à laquelle les données expérimentales sont adaptées :

$$f(t) = \sum_r a_r \cos(2\pi Ft + \phi_r) \quad (2.13)$$

avec $t = \frac{r}{H}$ et $F = \frac{hcA_0}{2\pi e}$ (fréquence de De Haas-Van Alphen)

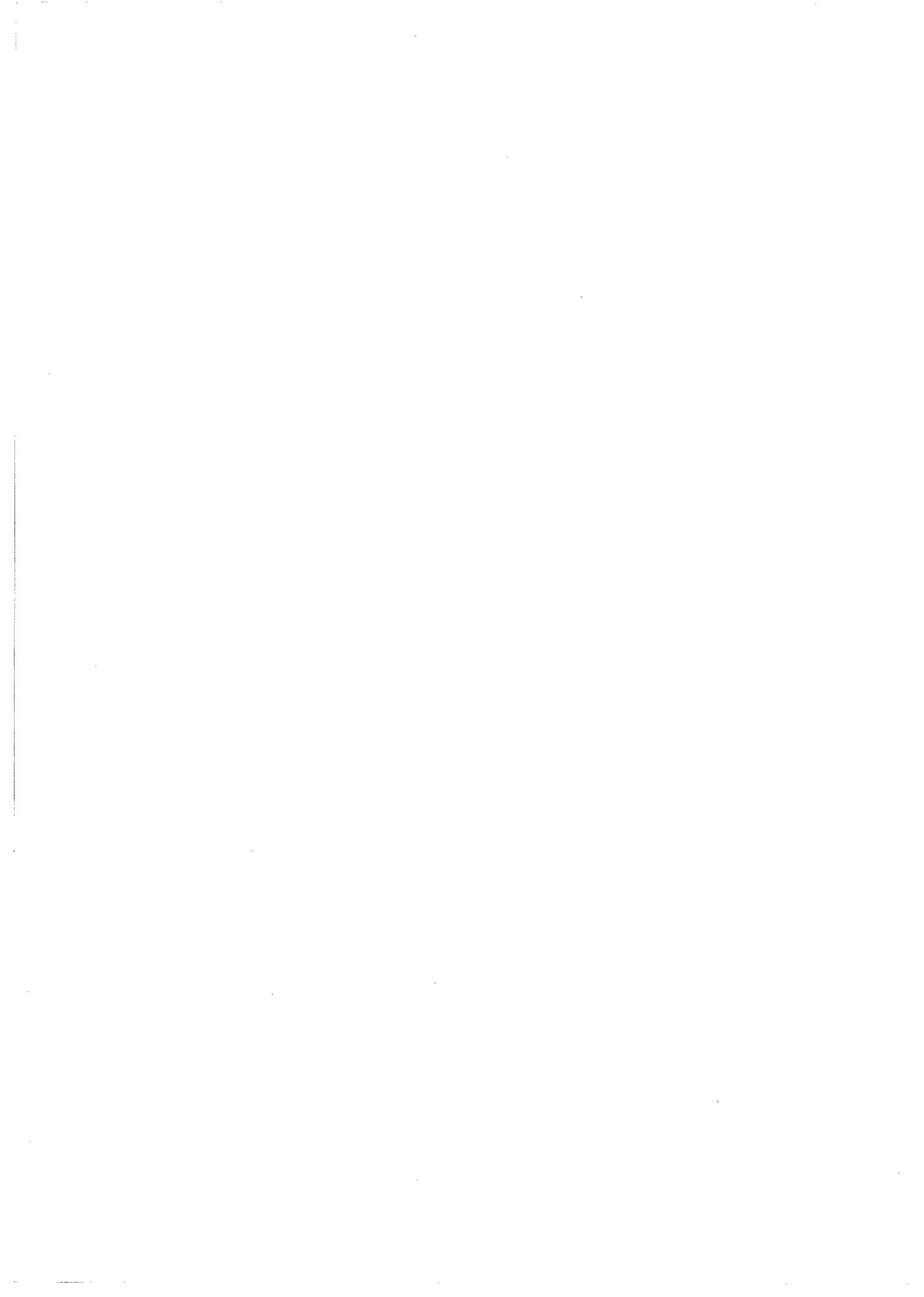
2-8-C - CONCLUSION

Bien qu'il reste encore des détails à améliorer, telle que l'utilisation d'une vitesse de perforation plus grande et d'une meilleure précision pour la mesure du champ magnétique (par exemple, au moyen de l'effet Hall ou de la calibration du

courant dans la bobine supraconductrice par l'intermédiaire de la RMN), le système automatique d'acquisition de données qui a été mis au point donne entière satisfaction.

La meilleure sensibilité de ce système par rapport à celle de l'enregistreur graphique permet une meilleure résolution des oscillations magnétothermiques. De plus, la longueur des graphiques donnés par l'ordinateur est plus appropriée pour une étude systématique de l'évolution des oscillations en fonction de l'orientation de l'échantillon par rapport à la direction du champ magnétique.

En éliminant l'intervention de l'opérateur pour le relevé et le transfert des données expérimentales, le système diminue les possibilités d'erreurs additionnelles.



C H A P I T R E I I I

QUELQUES PROPRIETES ELECTRONIQUES DU GRAPHITE

Le graphite est probablement le semi-métal pour lequel la structure de bandes d'énergie a été la plus analysée à partir de nombreux travaux, tant expérimentaux que théoriques. Les données expérimentales servent non seulement à établir les relations de dispersion et la surface de Fermi, mais aussi à déterminer ses paramètres de bande. A partir de ces travaux, il apparaît que les bandes de conduction et de valence se recouvrent légèrement, près du niveau de Fermi ^(15,16) ; cela se produit au voisinage immédiat des arêtes verticales de la zone de Brillouin. Cette structure de bandes traduit le caractère semi-métallique du graphite ; en même temps, elle montre l'existence simultanée de deux types de porteurs à $T = 0K$: les électrons et les trous.

Dans ce chapitre, nous présentons un résumé de quelques propriétés électroniques du graphite, et en particulier des résultats du traitement de Slonczewski et Weiss ⁽¹⁶⁾ pour l'étude de sa structure de bandes. Le modèle est tridimensionnel et considère en détail les caractéristiques des bandes introduites par la symétrie du réseau cristallin.

3-1 - STRUCTURE CRISTALLOGRAPHIQUE

Le graphite est un composé polymorphe, dont la structure cristallographique est bien connue depuis longtemps ^(17,18).

En particulier, la structure du graphite rhomboédrique a été proposée par Debye et Scherrer ⁽¹⁹⁾ en 1917.

La structure proposée par Bernal ⁽²⁰⁾ est la plus répandue. Elle peut être décrite comme une succession de feuillets — plans parallèles dans la séquence ABABA...., les atomes de carbone formant un réseau d'hexagones réguliers dans chacun de ces plans.

La structure du graphite rhomboédrique n'est différente de celle du graphite ordinaire que par la séquence des feuillets plans : ABCABCA... ; il y a répétition tous les trois plans au lieu de tous les deux plans comme dans la structure de Bernal. Ce changement dans la séquence des plans affecte de manière appréciable la structure de bandes, comme cela a été montré par des calculs ^(21,22). Le graphite rhomboédrique est moins stable que le graphite ordinaire ⁽²³⁾. Des traitements chimiques ou thermiques ⁽²⁴⁾ peuvent redonner la structure ordinaire proposée par Bernal. Nous nous limiterons d'ailleurs ici à cette structure, représentée sur la figure 3.1.

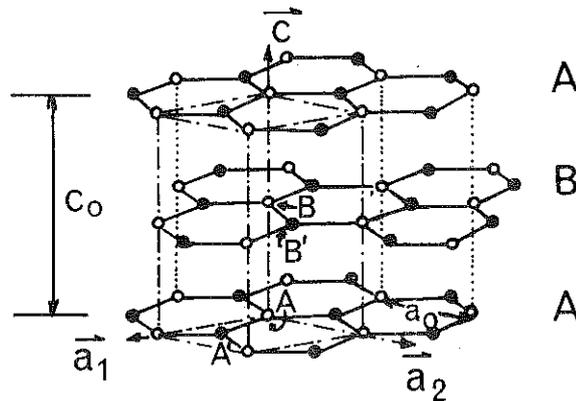


FIG. 3.1 : Structure cristallographique du graphite (Bernal)

La maille élémentaire de la structure contient quatre

atomes (indiqués A,B,A',B' dans la figure), deux dans chacun de deux feuillets plans adjacents de la maille.

Notons dès maintenant que ces atomes sont de deux sortes : ceux qui ont un voisin immédiat dans le plan suivant (on les appelle du type α et ils sont indiqués par des cercles blancs) et ceux qui n'en ont pas (on les appelle du type β et ils sont indiqués par des cercles pleins).

L'angle entre les axes \bar{a}_1 et \bar{a}_2 est de 120° . La hauteur de la maille élémentaire est $c_0 = 6.708 \text{ \AA}$ et son volume est de $\frac{\sqrt{3}}{2} a_0^2 c_0$, avec $a_0 = 2.46 \text{ \AA}$. La distance AA', entre deux atomes les plus proches dans un feuillet plan, est de 1.46 \AA (25).

On voit que la distance entre les plans est environ 2.3 fois supérieure à celle existant entre deux atomes voisins. Il existe une anisotropie des forces interatomiques, qui sont de nature covalente à l'intérieur d'un feuillet et du type de Van de Waals entre ceux-ci. On comprend facilement l'existence d'un clivage parfait du graphite parallèlement au plan des feuillets. Dans un feuillet, chaque atome de carbone n'est lié par covalence qu'à trois autres (hybridation). On doit donc considérer que c'est un composé moléculaire dans lequel la molécule est un feuillet complet. Les électrons du carbone qui, dans le graphite, ne sont pas des électrons de valence sont délocalisés le long d'un feuillet. Ils possèdent des propriétés très semblables aux électrons libres des métaux. Le graphite est donc un conducteur de l'électricité mais de façon très anisotrope (conductibilité facile le long d'un feuillet, difficile perpendiculairement à cette direction). Le rapport des conductibilités électriques ($\sigma_{\parallel}/\sigma_{\perp}$) est de l'ordre de 8×10^4 (26). En général, les propriétés mécaniques et thermiques du graphite ont aussi une grande anisotropie. Par exemple, le rapport des conductibilités thermiques (K_{\parallel}/K_{\perp}) est de l'ordre de 10^2 (27).

La première zone de Brillouin est un prisme hexagonal aplati tel que celui représenté sur la figure 3.2.

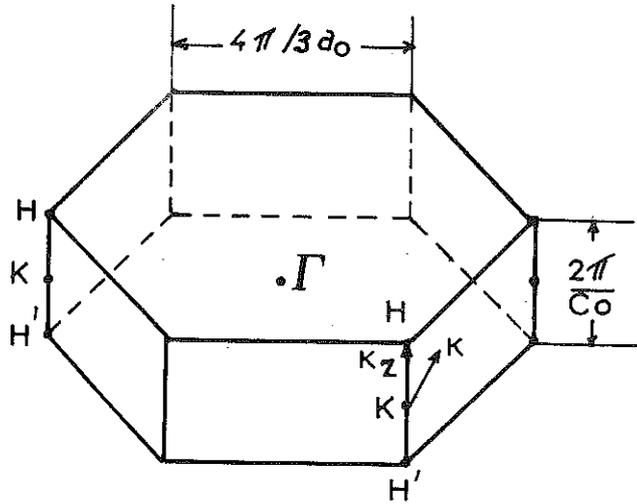


FIG. 3.2 : Zone de Brillouin du graphite

Cette zone de Brillouin symétrique a une hauteur de $\frac{2\pi}{c_0}$ et une distance de $\frac{4\pi}{3a_0}$ entre le centre, Γ , et le point K au milieu d'une arête verticale. Le volume de cette zone est $\frac{16}{\sqrt{3}} \frac{\pi^3}{a_0^2 c_0}$. Comme chaque état d'une direction de spin occupe un volume de $8\pi^3/L^3$ (L^3 est le volume du cristal), la zone de Brillouin contient

$$N = \frac{4L^3}{\sqrt{3}a_0^2 c_0}$$

états par bande. Le volume atomique étant $\frac{\sqrt{3}}{8}a_0^2 c_0$, le nombre d'électrons est

$$\frac{L^3}{\frac{\sqrt{3}}{8}a_0^2 c_0} = 2N.$$

Il faudra donc deux bandes pour contenir tous ces électrons. Les états électroniques d'intérêt se trouvent près de l'arête verticale HKH', occupant seulement environ 1% de la distance entre cette arête et le centre de la zone (17).

3-2 - STRUCTURE DE BANDES D'ENERGIE

La distance entre plans graphitiques étant grande, il est tout-à-fait raisonnable, dans une première approximation, de

négliger l'interaction entre atomes appartenant à des plans différents. On est alors conduit à un modèle plan qui a été traité par de nombreux auteurs (28,29,30). Un tel modèle n'est pas un modèle bidimensionnel, car, si les noyaux sont répartis dans un plan, les électrons peuvent se mouvoir dans un espace à trois dimensions. Mais ce modèle ne peut expliquer ni le caractère semi-métallique du graphite, ni la présence simultanée d'électrons et de trous ayant des masses effectives différentes (16).

3-2-A - LE MODELE DE BANDES DE SLONCZEWSKI-WEISS

Le traitement le plus général pour l'établissement du spectre d'énergie du graphite a été donné par Slonczewski et Weiss (16). Ce modèle est basé sur l'approximation à un électron ; on suppose que l'électron se déplace dans un potentiel périodique, statique, dû aux électrons des couches internes complètes qui entourent le noyau et à l'effet moyen des autres électrons de conduction.

Slonczewski et Weiss se sont concentrés seulement sur les états d'énergie près des arêtes verticales de la zone de Brillouin, et ont trouvé la variation d'énergie le long des axes de la zone par une méthode équivalente à un calcul de liaisons fortes pour un cristal unidimensionnel. La variation avec la composante $K(K^2 = K_x^2 + K_y^2)$ du vecteur d'onde, dans le plan, a été trouvée par une méthode des perturbations. En fait la seule partie importante de la structure de bandes, qui détermine les propriétés électroniques du graphite, est le voisinage de la surface de Fermi.

Dans un modèle tridimensionnel, si on néglige les interactions entre plans, la surface de Fermi se compose des six arêtes HH' du prisme hexagonal représentant la zone de Brillouin. Des interactions, même très faibles, vont alors pouvoir modifier qualitativement la surface de Fermi et des phénomènes qui dépendent beaucoup de sa forme (effet De Haas - Van Alphen, résonance cyclotron, effet oscillatoire magnétothermique,...) ne pourront être expliqués que par un modèle à trois dimensions tenant compte de ces interactions. Le rôle de la théorie sera

alors essentiellement de déterminer qualitativement les modifications que ces interactions doivent apporter, et d'introduire des constantes permettant de décrire cette structure de bandes. C'est donc un modèle phénoménologique auquel on est conduit, les paramètres introduits devant être, ultérieurement, déduits des données expérimentales (31). Etant donné que les détails des bandes sont très sensibles à ces paramètres, ces mesures devront être faites avec beaucoup de précision.

Souvent, quelques coefficients de Fourier du potentiel seulement, permettent de déterminer la structure de bande du cristal avec une bonne approximation. Le modèle de Slonczewski et Weiss exprime la relation de dispersion électronique au moyen de sept paramètres ($\gamma_0, \gamma_1, \gamma_2, \gamma_3, \gamma_4, \gamma_5, \Delta$). La signification et les valeurs couramment acceptées de ces paramètres sont données dans le tableau 3.1 (17).

Pour le moment, il n'y a pas un ensemble définitif de valeurs donnant un accord avec tous les résultats expérimentaux, et en particulier, la valeur du paramètre γ_3 est la plus incertaine. Sur la figure 3.3, nous représentons schématiquement ces différents coefficients d'interaction (30).

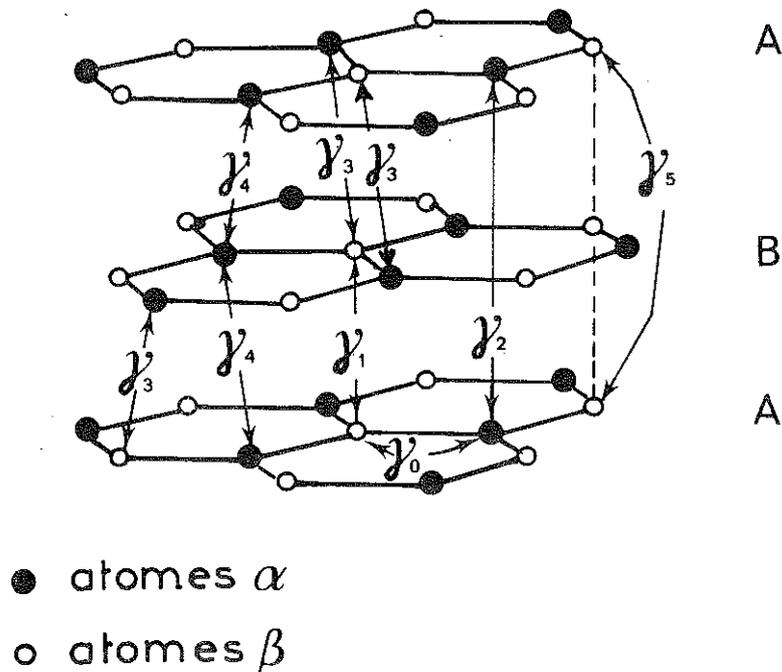


FIG. 3.3 : Schéma indiquant la nature des interactions dans le graphite.

TABLEAU 3.1

Paramètres qui décrivent les bandes d'énergie du graphite

<u>Paramètre</u>	<u>Description</u>	<u>valeurs mesurées</u> (eV)
γ_0	Interaction entre atomes voisins dans un plan graphitique.	3.18
γ_1	Interaction entre atomes du type α appartenant à des plans voisins, le vecteur joignant ces deux atomes étant parallèle à l'axe C.	de 0.2 à 0.4
γ_2	Interaction entre atomes du type β appartenant à des plans seconds voisins, la droite qui les joint étant toujours parallèle à l'axe C.	de -0.02 à +0.02
γ_3	Interaction entre atomes des types α et β appartenant à des plans voisins, produisant la déformation trigonale.	de 0.1 à 0.4
γ_4	Interaction entre plans voisins, responsable des différences de propriétés entre les bandes de valence et de conduction.	de 0 à 0.25
γ_5	Interaction entre atomes du type α appartenant à des plans seconds voisins, la droite qui les joint étant toujours parallèle à l'axe C. Ce paramètre est responsable du déplacement relatif des bandes.	de -0.02 à + 0.02
Δ	Variation d'énergie résultant de la différence entre les sites cristallographiques des atomes des types α et β	de 0 à 0.1

Les résultats du calcul de Slonczewski et Weiss peuvent être décrits en utilisant l'hamiltonien

$$(H) = \begin{pmatrix} \epsilon_1^0 & 0 & H_{13} & H_{13}^* \\ 0 & \epsilon_2^0 & H_{23} & -H_{23}^* \\ H_{13}^* & H_{23}^* & \epsilon_3^0 & H_{33} \\ H_{13} & -H_{23} & H_{33}^* & \epsilon_3^0 \end{pmatrix} \quad (3.1)$$

où :

$$\begin{aligned} \epsilon_1^0 &= \Delta + 2\gamma_1 \cos\phi + 2\gamma_5 \cos^2\phi \\ \epsilon_2^0 &= \Delta - 2\gamma_1 \cos\phi + 2\gamma_5 \cos^2\phi \\ \epsilon_3^0 &= 2\gamma_2 \cos^2\phi \\ H_{13} &= \frac{\sqrt{3}}{2\sqrt{2}} (2\gamma_4 \cos\phi - \gamma_0) a_0 k e^{i\phi} \\ H_{23} &= \frac{\sqrt{3}}{2\sqrt{2}} (2\gamma_4 \cos\phi + \gamma_0) a_0 k e^{i\phi} \\ H_{33} &= \sqrt{3} (\gamma_3 \cos\phi) a_0 k e^{i\phi} \\ \phi &= \frac{k_z c_0}{2} ; K = (k_x^2 + k_y^2)^{1/2} \end{aligned}$$

et ϕ étant l'angle fait par la composante k du vecteur d'onde dans le plan et la ligne qui joint le point K (de l'arête verticale de la zone de Brillouin) et le centre Γ de la zone (figure 3.2).

Les valeurs propres d'énergie de cet hamiltonien sont les solutions de l'équation séculaire (de quatrième ordre)

$$\text{Det} |H_{ij} - \epsilon \delta_{ij}| = 0 \quad (3.2)$$

La figure 3.4 représente la variation des niveaux d'énergie simples ϵ_1^0 et ϵ_2^0 et du niveau d'énergie doublement dégénéré ϵ_3^0 le long de l'arête $H'KH$. ϵ_1^0 et ϵ_2^0 ne sont pas dégénérés, sauf aux points H' et H où ils constituent un niveau deux fois dégénéré.

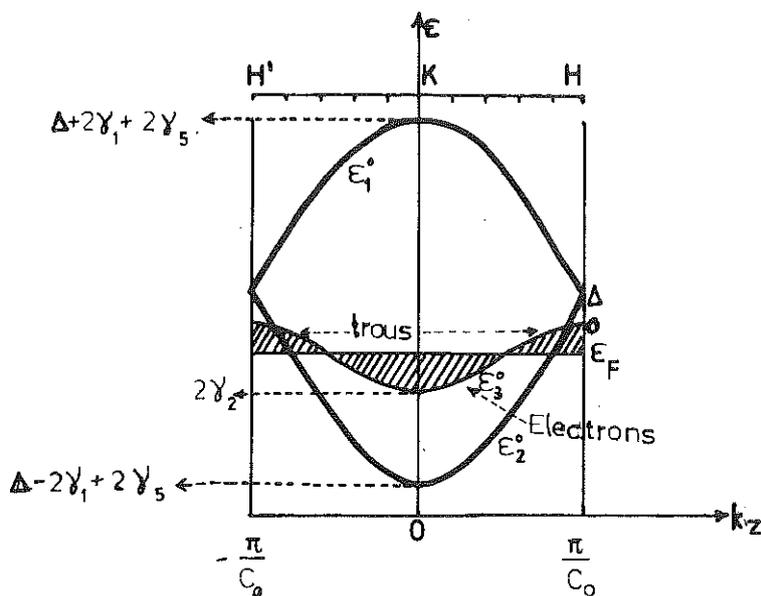


FIG. 3.4 : Variation de l'énergie le long de l'arête HKH'

Sur la figure, les valeurs de γ_1 et Δ sont positifs, mais γ_2 est négatif, en accord avec des résultats récents (32,33). Le paramètre Δ , qui représente la séparation des deux niveaux doublement dégénérés au point H, traduit la différence de nature cristallographique entre les atomes du type α et du type β . Le paramètre γ_1 produit la séparation des niveaux non dégénérés.

Les bandes de conduction et de valence se recouvrent légèrement près du niveau de Fermi et au voisinage immédiat des arêtes verticales de la zone de Brillouin, si bien que les porteurs de charge libres occupent une très petite fraction de cette zone. Le maximum de recouvrement est de $2|\gamma_2| \sim 36$ meV. le graphite est ainsi un semi-métal : à $T = 0K$ un petit nombre d'électrons libres occupent la bande de conduction, correspondant à un nombre égal de trous dans la bande de valence. Sans agitation thermique, des électrons de la bande de valence remplissent des états de la bande de conduction jusqu'au niveau de Fermi.

Le paramètre γ_2 contrôle le recouvrement des bandes et son signe détermine si la masse effective moyenne des trous est plus grande que celle des électrons (γ_2 positive) ou vice-versa (γ_2 négative). Une valeur négative de γ_2 implique que les électrons occupent des états autour du point K et les trous, des états autour du point H, dans la zone de Brillouin du graphite. Puisque les propriétés dynamiques des porteurs dépendent de leur position le long de l'arête de la zone, l'assignation des porteurs est importante dans l'interprétation de beaucoup de phénomènes, tels que l'effet Hall et la magnétoreflexion.

3-2-B - L'APPROXIMATION DE QUATRE PARAMETRES

Une approximation peut être faite dans le modèle de Slonczewski-Weiss, si le paramètre γ_3 est égal à zéro. Il est raisonnable de supposer que les paramètres γ_4 et γ_5 , qui sont beaucoup plus petits que γ_0 et γ_1 respectivement, produisent seulement une petite perturbation au modèle avec $\gamma_4 = \gamma_5 = 0$. Le modèle qui en résulte contient les paramètres γ_0 , γ_1 , γ_2 et Δ ; il est connu sous le nom de "modèle de bande à quatre paramètres".

Dans ces conditions, l'équation (3.2) peut être séparée en deux équations du deuxième ordre

$$\begin{aligned} \epsilon_{1\pm} &= \frac{\epsilon_1^0 + \epsilon_3^0}{2} \pm \left[\left(\frac{\epsilon_1^0 - \epsilon_3^0}{2} \right)^2 + \frac{3\gamma_0^2 a_0^2}{4} k^2 \right]^{1/2} \\ \epsilon_{2\pm} &= \frac{\epsilon_2^0 + \epsilon_3^0}{2} \pm \left[\left(\frac{\epsilon_2^0 - \epsilon_3^0}{2} \right)^2 + \frac{3\gamma_0^2 a_0^2}{4} k^2 \right]^{1/2} \end{aligned} \quad (3.3)$$

donnant des surfaces d'énergie constante qui sont figures de révolution autour de l'axe HKH'.

A partir des équations (3.3), on voit pour les niveaux d'énergie que :

a) $\epsilon_{1+}(k)$ s'accroît lorsque $|k|$ augmente et
 $\epsilon_{1+}(k=0) \equiv \epsilon_1^0$

- b) $\epsilon_{1-}(k)$ décroît lorsque $|k|$ décroît et
 $\epsilon_{1-}(k=0) \equiv \epsilon_3^0$
- c) $\epsilon_{2+}(k)$ s'accroît lorsque $|k|$ croît et
 $\epsilon_{2+}(k=0) \equiv \epsilon_3^0$
- d) $\epsilon_{2-}(k)$ décroît lorsque $|k|$ décroît et
 $\epsilon_{2-}(k=0) \equiv \epsilon_2^0$.

Par convention dans l'étude du graphite, on dit que les états avec $\frac{\partial \epsilon}{\partial k}$ positif sont du type électron et ceux avec $\frac{\partial \epsilon}{\partial k}$ négatif sont du type trou. Ainsi, les états ϵ_{1+} et ϵ_{2+} sont du type électron et les états ϵ_{1-} et ϵ_{2-} sont du type trou.

La forme des surfaces d'énergie constante peut être trouvée par inversion des relations (3.3)

$$k^2 = \frac{4}{3\gamma_0^2 a_0^2} \left[\epsilon^2 - \epsilon(\epsilon_{1,2}^0 + \epsilon_3^0) + \epsilon_{1,2}^0 \epsilon_3^0 \right] \quad (3.4)$$

avec $\epsilon = \epsilon_{1\pm}$ ou $\epsilon_{2\pm}$
 et $\epsilon_{1,2}^0 = \epsilon_1^0$ ou ϵ_2^0

respectivement.

Sur la figure 3.5, nous représentons ces surfaces d'énergie constante pour les états des électrons et des trous.

Les surfaces sont dessinées seulement pour la moitié de la zone ($\phi > 0$). Celles des trous sont représentées avec les états près du point H pénétrant dans la prochaine zone de Brillouin, par convenance. Pour les électrons, ϵ' mesure l'énergie au dessus du bas de la bande de conduction ($\epsilon' = \epsilon - 2\gamma_2$).

Sur la figure 3.6, on voit que la section transversale maximale pour les électrons a lieu au point K ($\phi=0$) et pour les trous à une valeur de ϕ tel que $\cos \phi \approx \left(\frac{\epsilon}{6\gamma_2} \right)^{1/2}$. Sur la figure 3.6, les surfaces ne sont pas dessinées à l'échelle. Les valeurs de l'aire de la section transversale extrême pour $\epsilon = \epsilon_F$ sont obtenues directement à partir des expériences (31, 33, 34, 35).

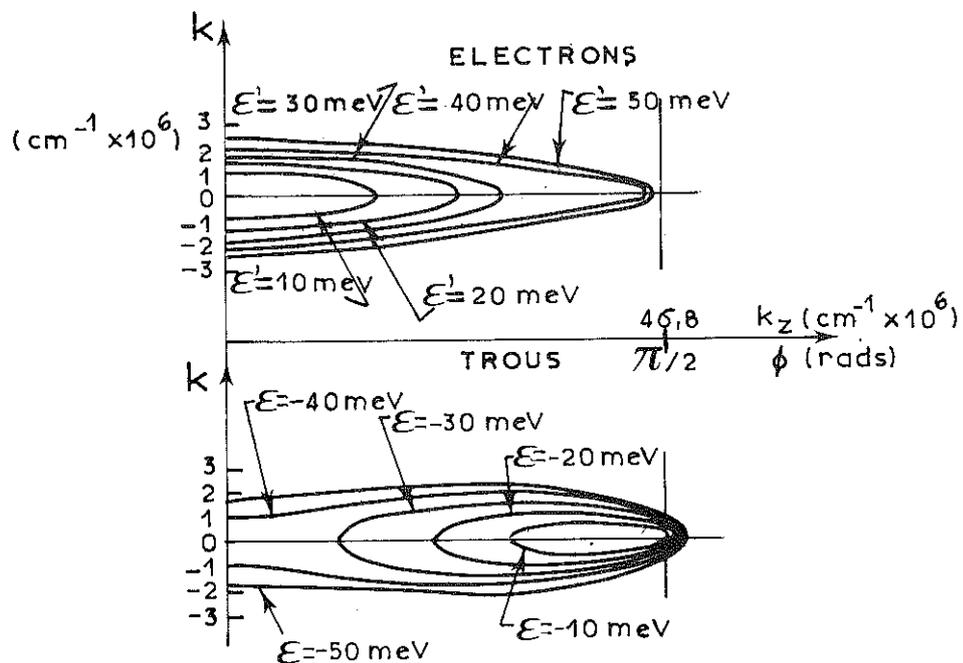


FIG. 3.5 : Surfaces d'énergie constante dans le modèle à quatre paramètres.

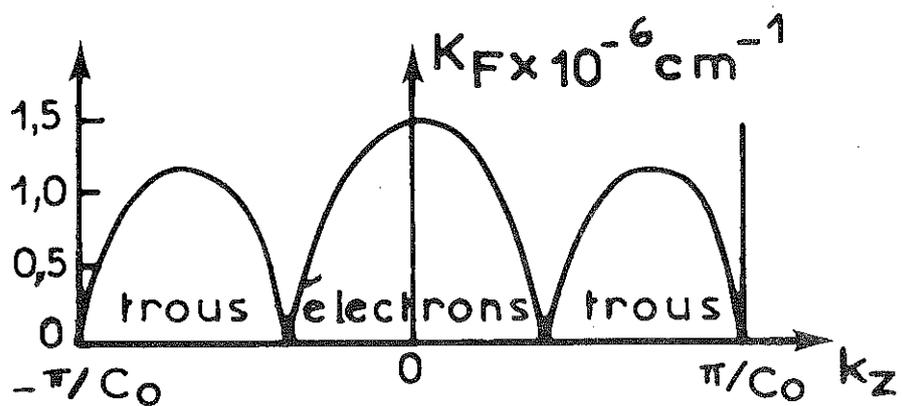


FIG. 3.6 : Variation dans le plan $(k = (k_x^2 + k_z^2)^{1/2})$ de la surface de Fermi, en fonction de ϕ .

3-2-C - LA SURFACE DE FERMI

La surface de Fermi du graphite consiste en trois branches de surfaces de révolution dont l'axe est l'arête verticale de la zone de Brillouin, comme représentée schématiquement sur la figure 3.7.

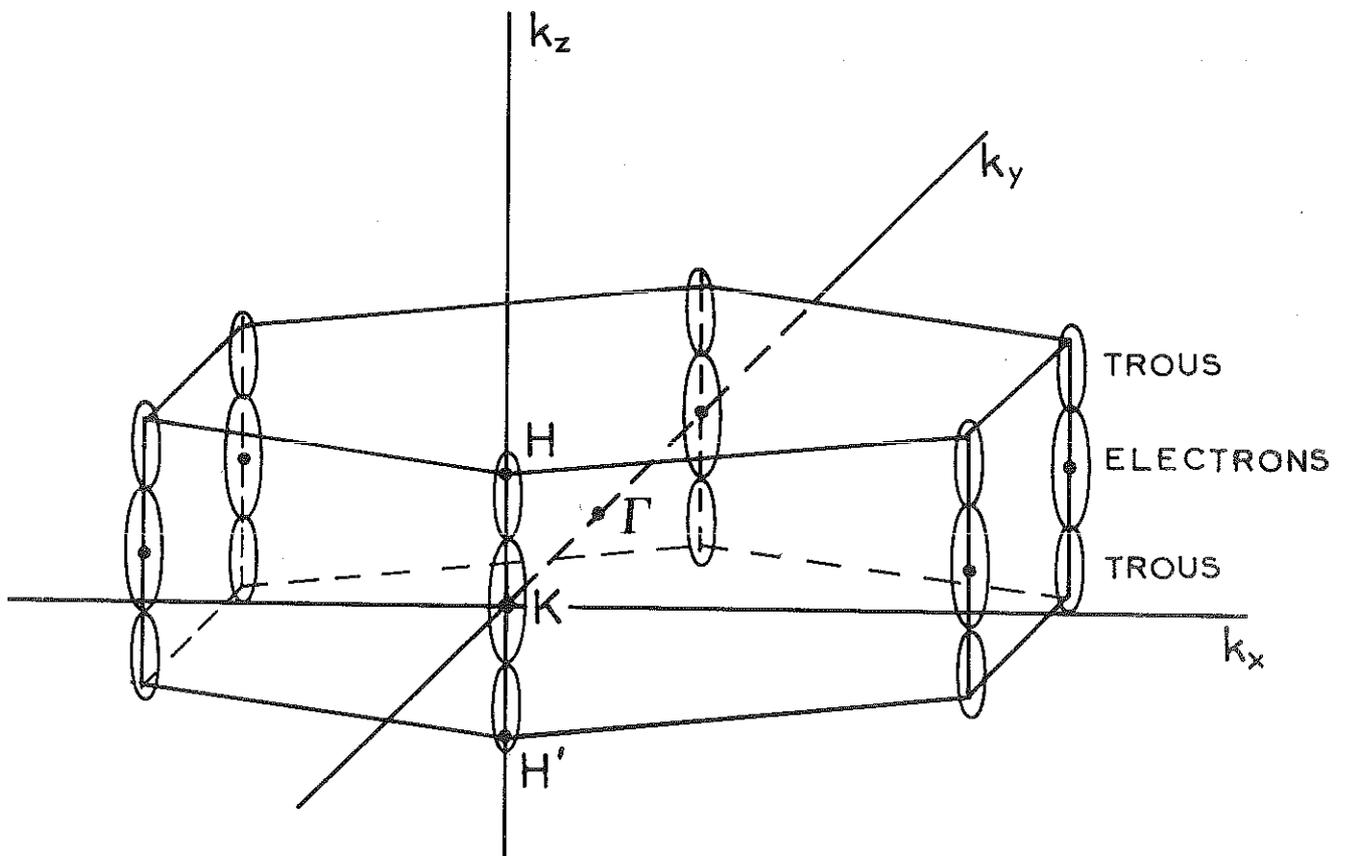


FIG. 3.7 : Zone de Brillouin du graphite, montrant la localisation des surfaces de Fermi des électrons et des trous.

Sur la figure 3.7, les surfaces de Fermi des électrons et des trous ont l'aspect de "solides" le long des arêtes verticales de la zone, de telle façon que certains états se trouvent en dehors de la première zone de Brillouin (schéma de zone étendue). Afin de compter les états, six surfaces dans la pre-

mière zone sont équivalents à deux surfaces "solides" ; c'est-à-dire, qu'il y a deux surfaces de Fermi équivalentes contenues dans chaque zone de Brillouin.

Les surfaces de Fermi de ces porteurs, dits majoritaires, présentent l'allure d'ellipsoïdes très allongés, mis à part une déformation de symétrie trigonale autour de k_z , due à l'existence de γ_3 . Les surfaces dépassent aussi les faces hexagonales de la zone de Brillouin, en accord avec les valeurs des paramètres de recouvrement couramment acceptées. Aux extrémités des surfaces qui pénètrent dans la zone de Brillouin suivante, peuvent être associés des porteurs, dits minoritaires. Par convenance, on dessine les surfaces de Fermi du graphite avec les surfaces des électrons et des trous majoritaires dans la première zone, et celles des minoritaires en dehors de cette zone (17).

3-3 - DEFORMATION TRIGONALE DUE A γ_3

L'effet de considérer une valeur différente de zéro pour le paramètre γ_3 introduit principalement une modulation des surfaces d'énergie constante, avec l'angle ϕ . Cette déformation trigonale (c'est-à-dire, déviation de la symétrie cylindrique) de la surface de Fermi peut être incluse initialement comme une perturbation (15).

Sur la figure 3.8, on peut voir les sections transversales de la surface de Fermi, avec indication de la variation trigonale, pour une valeur de $\gamma_3 \approx 0.2$ eV (36).

On peut voir que la variation trigonale est plus prononcée pour le cas (a) : $\cos\phi = 1$, c'est-à-dire, près du point K. Pour le cas (j) : $\cos\phi = 0$, c'est-à-dire au point H, les surfaces ont une section transversale circulaire.

La surface de Fermi affecte alors la forme représentée sur la figure 3.9.

La surface de Fermi est montrée seulement pour les valeurs positives de ϕ , avec l'extrémité de la surface corres-

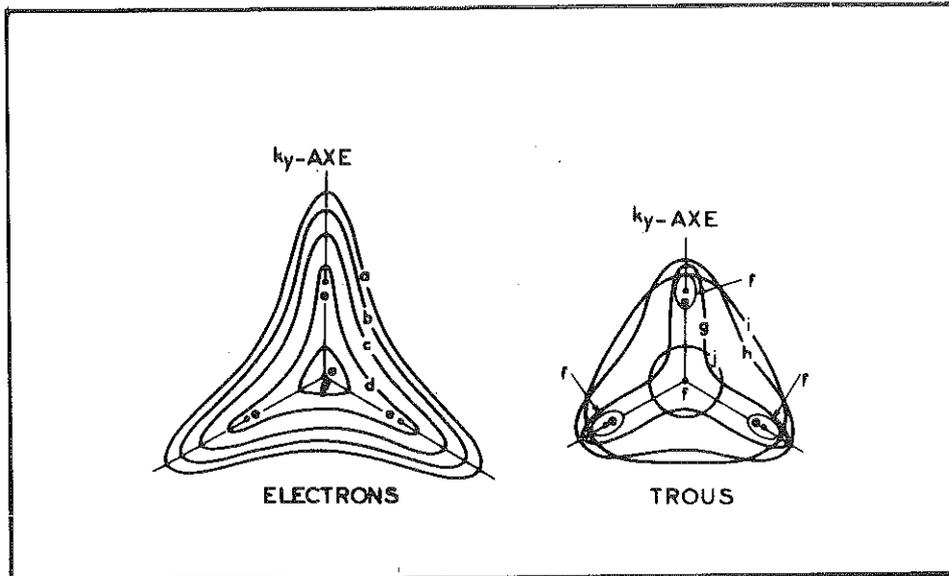


FIG. 3.8 : En unités de $\frac{\hbar^2}{2m}$, Φ prend les valeurs : (a)0, (b)0.18, (c)0.27, (d)0.36, (e)0.408, (f)0.447, (g)0.5, (h)0.625, (i)0.75, (j)1.0.

pondant aux trous sortant de la première zone de Brillouin par convenance.

La présence de la variation trigonale a été raisonnablement établie par des expériences de magnétoréflexion et de résonance cyclotronique (38,39). Plus récemment, Sharma, Johnson et McClure (40), en utilisant la mesure expérimentale de la susceptibilité diamagnétique, χ , ont estimé la valeur de γ_3 à 0.3 eV, environ.

Malgré la modification introduite par Gupta et Wallace (41), la méthode de perturbation ne décrit pas correctement la grande variation trigonale. La valeur de γ_3 est peut être telle que cette variation est plus grande que montrée dans les figures 3.8 et 3.9. Dans ce cas, l'effet de γ_3 ne peut plus être traité comme une perturbation et le calcul des surfaces d'énergie et des propriétés dynamiques des porteurs devient

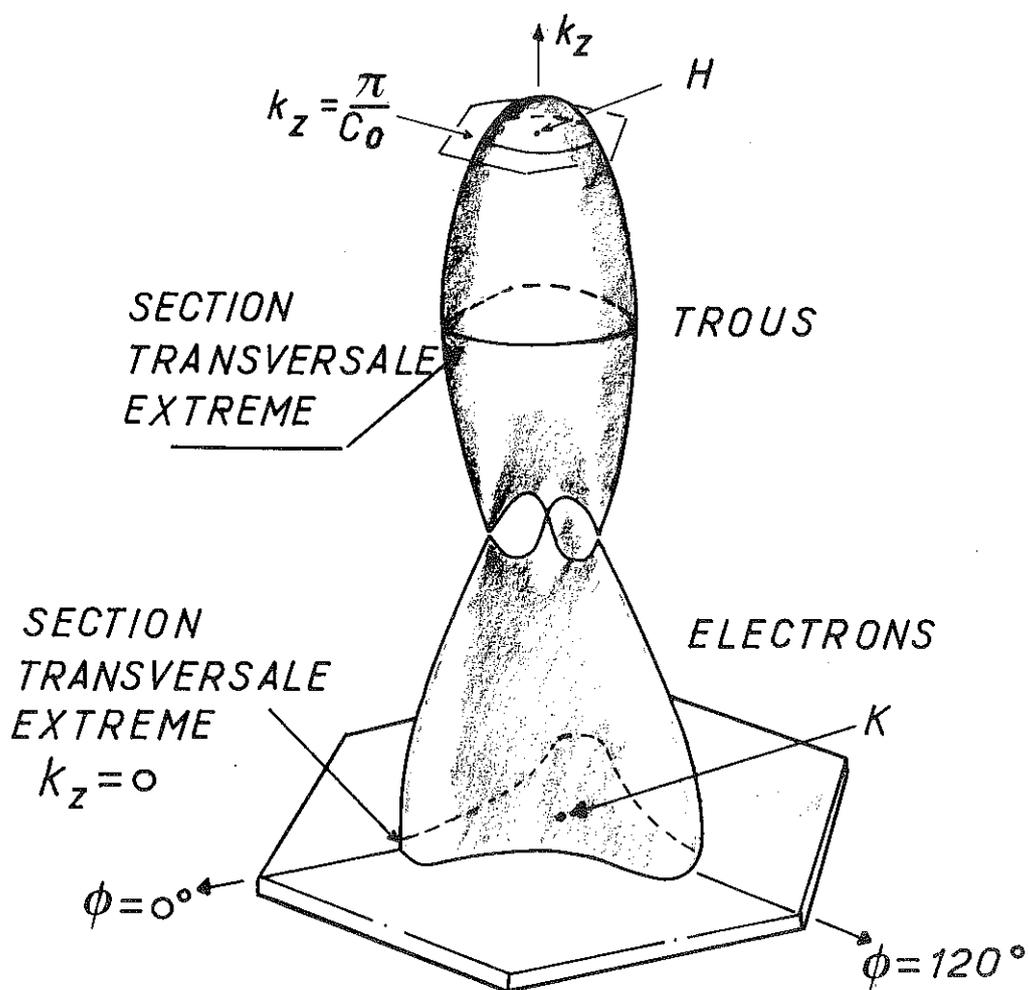


FIG. 3.9 : Modification de la surface de Fermi due à la variation trigonale (37).

très complexe.

G. Dresselhaus (42) a utilisé la quantification de

Bohr-Sommerfeld pour calculer deux nouveaux types de niveaux d'énergie magnétique dus à la variation trigonale. Cette méthode est valable quelque soit la valeur de γ_3 .

3-4 - EFFETS DE L'INTERACTION SPIN-ORBITE

Un couplage existe entre le champ magnétique produit par le mouvement orbital des électrons et le moment magnétique électronique. L'hamiltonien contenant aussi l'interaction spin-orbite a été calculé (43).

Dans l'atome de carbone, la grandeur de cette interaction serait de l'ordre de 8×10^{-3} eV, ce qui est comparable au recouvrement des bandes. Cependant, Mc Clure et Yafet (44) ont montré que l'effet de la maille du graphite réduit l'interaction à 2×10^{-4} eV, environ, et ainsi, le modèle de bande de Slonczewski-Weiss sans interaction spin-orbite est une très bonne première approximation.

Une étude théorique sur la structure des bandes, portant sur l'interaction spin-orbite, a été faite par Dresselhaus et Dresselhaus (43) à partir des résultats du modèle Slonczewski-Weiss. Le principal effet de l'interaction est de lever la dégénérescence dans les bandes.

La levée de cette dégénérescence a un effet particulièrement important sur la forme de la surface de Fermi près du point H, à l'arête de la zone de Brillouin ; la surface de porteurs minoritaires est séparée de la surface des porteurs majoritaires comme on peut voir sur la figure 3.10.

Les deux surfaces, des porteurs majoritaires (section transversale plus grande) et minoritaires, sont extrémales dans le plan $\Phi = \frac{\pi}{2}$. A partir de mesures de l'effet De Haas-Van Alphen sur un monocristal de graphite, Soule (45) a trouvé une période environ dix fois plus importante que celle correspondant aux porteurs majoritaires ; il l'a attribuée aux porteurs minoritaires. Ce résultat a été confirmé par Williamson, Foner et Dresselhaus (31), à l'aide des mesures de l'effet De Haas-

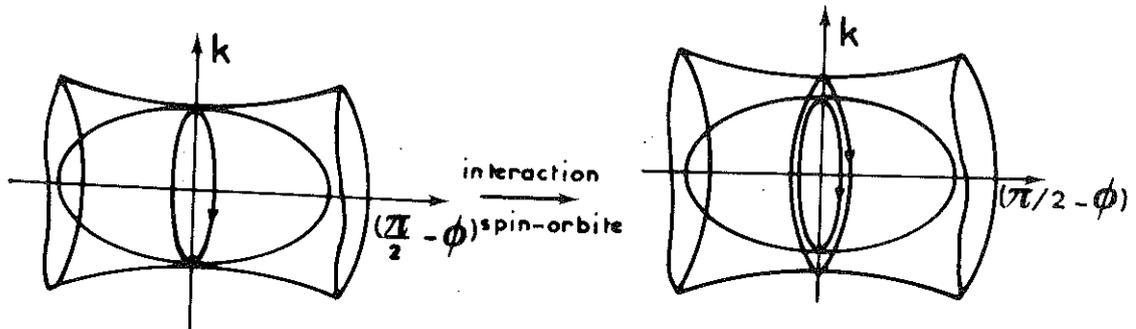


FIG. 3.10 : La surface de Fermi près du point H

Van Alphen sur des échantillons monocristallin et pyrolitique.

Il n'y a pas d'accord définitif quant à la forme de la surface de Fermi, et la localisation dans la zone de Brillouin des porteurs minoritaires. Il n'est pas certain que les grandes périodes trouvées dans les mesures de l'effet de Haas-Van Alphen et dans les mesures d'oscillations magnétothermiques ⁽³⁾ puissent être attribuées aux porteurs près du point H. Il est possible que ces porteurs soient localisés dans la région de la déformation trigonale entre les surfaces des électrons et des trous majoritaires ⁽¹⁷⁾.

Une autre remarque sur le modèle de bandes de Slonczewski-Weiss a été faite par Mc Clure ⁽⁴⁶⁾, en considérant que les corrélations entre les électrons dues à leur interaction coulombienne est peut être importante dans le graphite. Le traitement théorique de tels effets est difficile et a été seulement abordé ces dernières années. Actuellement, la modification des propriétés des porteurs près de l'énergie de Fermi, par les effets de corrélation, n'est pas bien connue. Il est possible que de tels effets soient importants pour l'explication de la conductivité suivant l'axe C ⁽¹⁷⁾.

C H A P I T R E I V

RESULTATS EXPERIMENTAUX

A l'aide du montage décrit dans le deuxième chapitre, nous avons entrepris une série de mesures de l'effet oscillatoire magnétothermique dans le graphite, pour étudier le "spin-splitting" des niveaux de Landau.

Dans une expérience effectuée antérieurement sur un échantillon de graphite pyrolitique ⁽⁴⁷⁾, l'effet oscillatoire magnétothermique a été observé pour des champs magnétiques compris entre 3 et 100 kgauss. Apparemment, le "spin-splitting" des niveaux de Landau les plus bas n'a pas été observé.

Nos mesures ont été faites d'une façon systématique pour plusieurs orientations d'un échantillon de graphite pyrolitique dans le champ magnétique. Nous avons observé le spin-splitting des niveaux de Landau $n = 2$ (électron) et $n = 1$ (trou). Nous avons également observé des oscillations magnétothermiques (de faibles amplitude) pour des champs magnétiques compris entre 200 et 500 gauss.

4-1 - L'ECHANTILLON

La difficulté de trouver des monocristaux naturels, libres de défauts et d'impuretés, a gêné pendant longtemps l'étude des propriétés du graphite. C'est seulement depuis

quelques années que l'on peut fabriquer, par traitement thermique et sous pression, des échantillons de graphite pyrolytique, voisins de l'état monocristallin. Selon les conclusions de Cooper et al⁽⁴⁸⁾, la structure de bandes du graphite pyrolytique et du graphite monocristallin est la même, au moins au voisinage de l'énergie de Fermi.

Le graphite pyrolytique est un polycristal pour lequel les cristallites qui le constituent présentent un haut degré d'ordre selon l'axe C. Les qualités cristallographiques peuvent être améliorées par une compression perpendiculaire au plan de base de l'échantillon à une température supérieure à 2800°C⁽⁴⁹⁾.

Pour les mesures, nous avons disposé d'un échantillon de graphite pyrolytique fourni par la "UNION CARBIDE CORPORATION", lequel a un rapport de résistivité

$$\frac{\rho_{300}}{\rho_{4.2}} = 3$$

(ρ_{300} et $\rho_{4.2}$ sont les résistivités à 300°K et 4.2°K respectivement).

L'échantillon est un parallélépipède de dimensions approximatives 8mm x 4mm x 1mm. La bonne qualité cristallographique a été vérifiée aux rayons X, la dispersion de l'axe C étant 0.3°. Les faces parallèles au plan de base sont bien définies et elles présentent un bon aspect réfléchissant.

4-2 - MESURES

Les mesures ont été faites à une température de 1.3K et dans un champ magnétique balayé linéairement jusqu'à 54 kGauss.

Chaque mesure a été faite pour une orientation différente de l'axe C de l'échantillon par rapport à la direction fixe du champ. Les déplacements angulaires ont été de 5° pour des angles $\theta = (\vec{H}, \vec{C})$ compris entre 0° et 82.5°

On a la possibilité de faire un double balayage pour chaque mesure, en montant et en descendant le champ, les oscillations magnétothermiques sont alors symétriques. Mais dans le but de systématiser nos mesures, nous avons choisi les courbes correspondant à la montée du champ pour l'analyse des résultats.

Il est nécessaire de changer la vitesse de balayage au fur et à mesure que le champ magnétique monte. Cela pour obtenir une meilleure résolution des courbes des oscillations magnétothermiques, surtout de celles de faible amplitude qui se produisent à champ très faible et aussi pour obtenir des temps raisonnables pour la durée totale du balayage du champ. La vitesse de balayage est limitée par les caractéristiques de la bobine supraconductrice, mais les conditions de travail imposées pour la résolution des courbes tiennent compte déjà de cette limitation.

4-3 - ANALYSE DES RESULTATS

A l'aide du nouveau système automatique d'acquisition de données, les résultats expérimentaux ont été analysés à l'ordinateur. La figure 4.1 représente l'ensemble des courbes des oscillations magnétothermiques pour les différentes orientations de l'échantillon. Pour chaque courbe l'axe des abscisses correspond au champ magnétique, de 0 à 54 kGauss, et en ordonnée est rapporté le coefficient magnétothermique $(\frac{\delta T}{\delta H})_S$, en unités arbitraires. On remarque à l'aide de cette figure, que l'on peut suivre l'évolutions des oscillations magnétothermiques au fur et à mesure que l'orientation de l'échantillon par rapport au champ magnétique est modifiée. La mesure correspondant à $\theta=82.5^\circ$ n'est pas montrée. A cette orientation, les oscillations magnétothermiques commencent à être observées à partir d'un champ magnétique de l'ordre de 30 kGauss avec une faible amplitude.

Dans l'appendice B, nous donnons chacune des courbes du montage de la figure 4.1, agrandies pour faciliter l'observation détaillée.

Le spectre de fréquences présent dans le signal

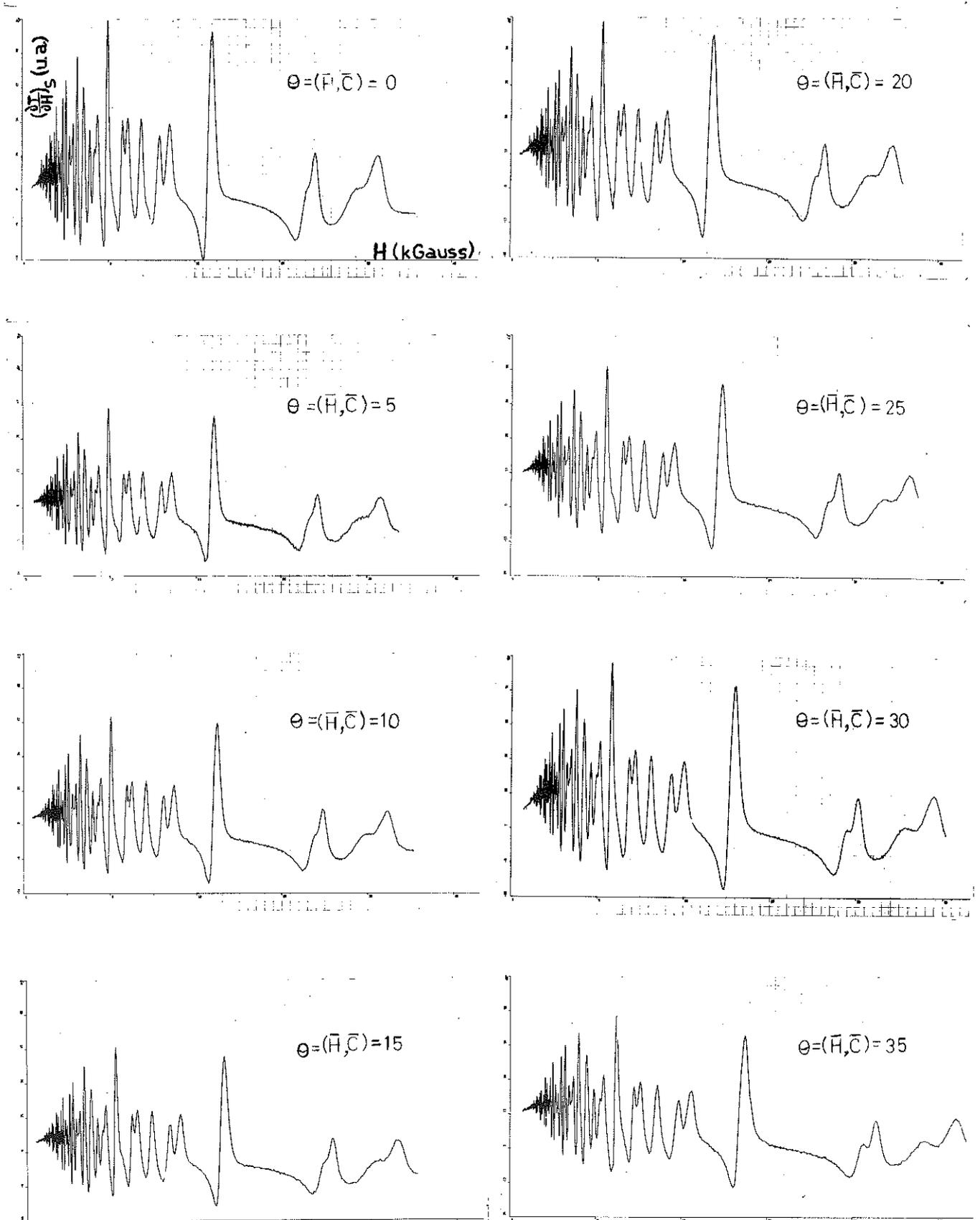


FIG. 4.1: Oscillations magnétothermiques dans le graphite pyrolytique.

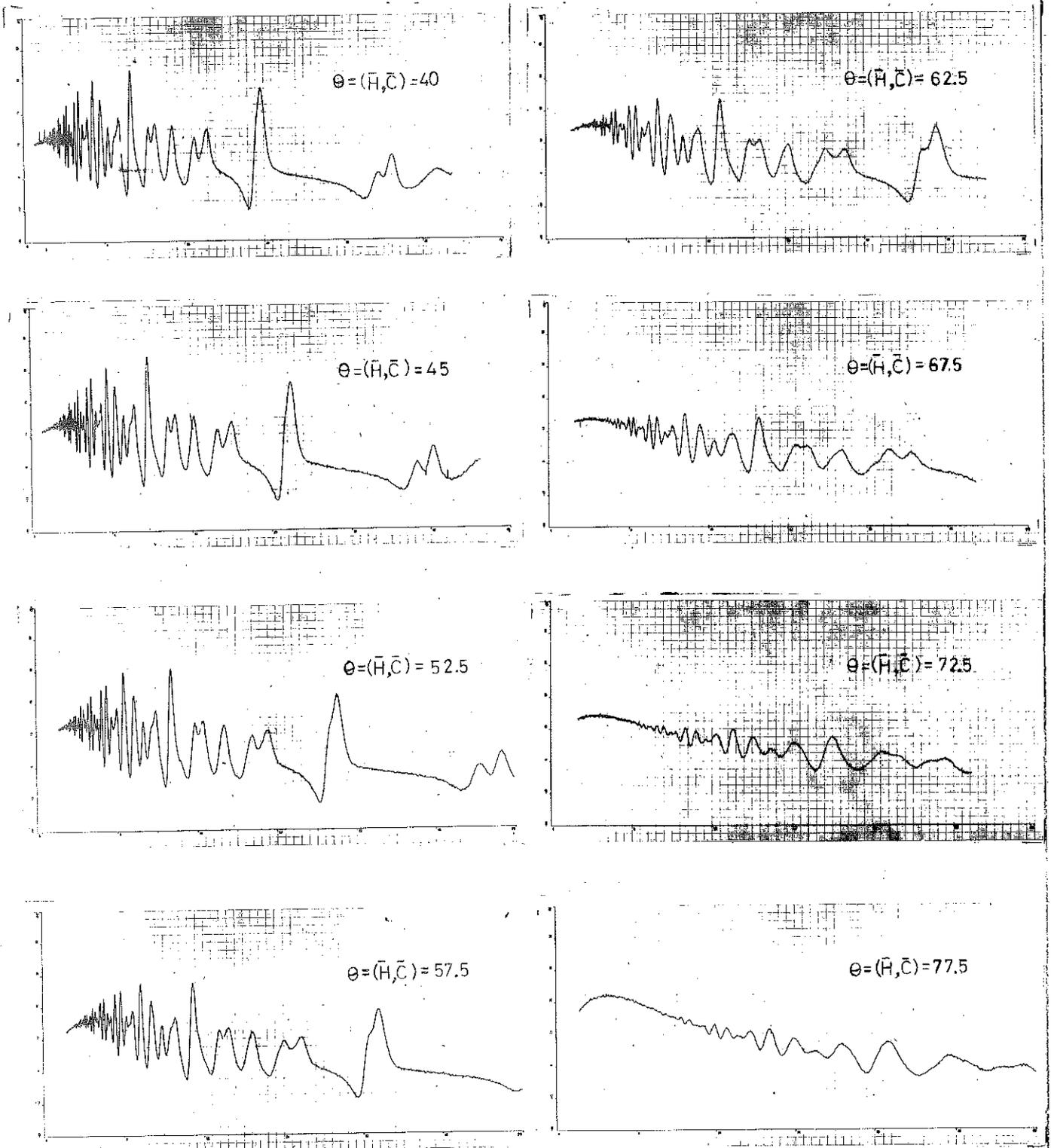


FIG. 4.1: Sul te.

oscillatoire magnétothermique a été obtenu à l'ordinateur par la méthode indiquée dans le paragraphe 2-8-B, pour chacune des mesures. Sur la figure 4.2, nous montrons le résultat de cette analyse pour la mesure correspondante à l'orientation de $\theta = (\vec{H}, \vec{C}) = 0^\circ$. Trois fréquences différentes ont été mises en évidence ; elles sont indiquées dans la figure 4.2 par des flèches. Les valeurs de ces trois fréquences sont données dans le tableau 4.1 pour les différentes orientations $\theta = (\vec{H}, \vec{C})$ de l'échantillon dans le champ magnétique.

TABLEAU 4.1

Valeurs correspondant aux trois fréquences fondamentales dans le spectre du signal oscillatoire magnétothermique.

$\theta = (\vec{H}, \vec{C})$	F_1 (kGauss)	F_2 (kGauss)	F_3 (kGauss)
0	65.73	48.49	8.49
5	66.35	48.51	9.15
10	67.29	48.60	9.34
15	68.70	50.32	9.67
20	70.99	51.12	9.47
25	73.23	53.37	9.93
30	79.26	57.77	10.27
35	82.52	59.89	11.31
40	88.39	63.05	12.18
45	96.75	70.36	13.82
52.5	112.67	81.94	15.36
57.5	123.65	90.66	19.23
62.5	144.20	105.14	21.03
67.5	175.31	129.17	27.68
72.5	231.71	171.40	43.92

Une autre méthode possible pour obtenir le spectre de fréquences consiste à utiliser la condition

$$\frac{F}{H} = n + \nu - \frac{1}{8} \quad (4.1)$$

pour un maximum de l'oscillation. Pour cette relation n est le nombre quantique des niveaux de Landau, ν est une constante de phase qui pour les électrons libres a une valeur de 0.5 et H

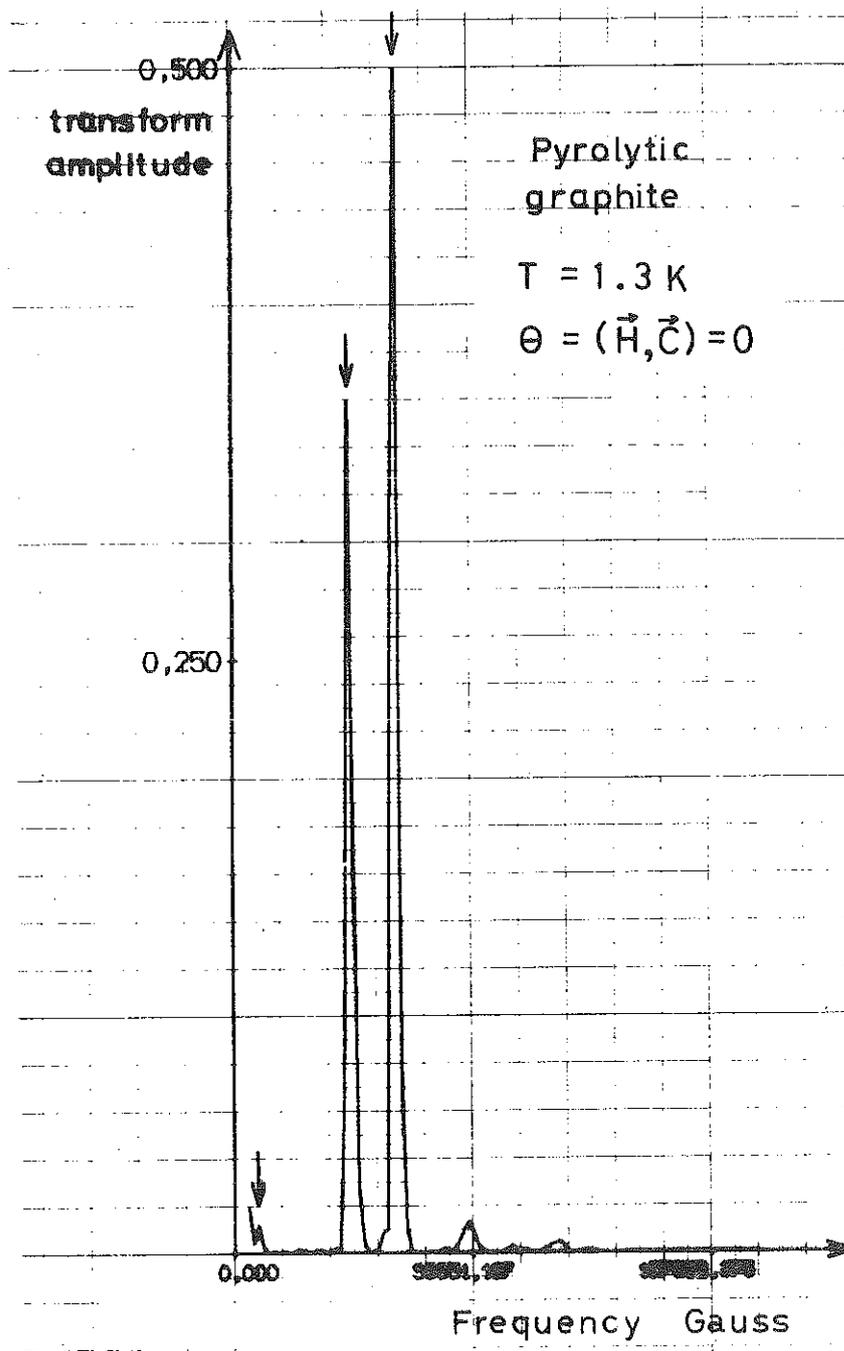


FIG.4.2: Spectre de fréquences

est la valeur du champ magnétique correspondant à ce maximum. Cette relation n'est pas valable près de la limite quantique.

Quand plusieurs fréquences sont présentes, les maxima peuvent être difficiles à localiser. Nous utilisons ici cette condition pour déterminer ν pour les fréquences trouvées à partir de l'analyse à l'ordinateur dont les maxima ont été bien localisés.

Une quatrième fréquence de petite amplitude a été observée pour des champs magnétiques compris entre 200 gauss et 500 gauss. Les oscillations magnétothermiques correspondantes ont été observées pour des orientations $\theta = (\vec{H}, \vec{C})$ compris entre 0° et 30° .

Les valeurs de cette quatrième fréquence sont données dans le tableau 4.2.

TABLEAU 4.2
Valeurs correspondant à la quatrième fréquence dans le signal oscillatoire magnétothermique

$\theta = (\vec{H}, \vec{C})$	F_4 (kGauss)
0	3.66
5	3.73
10	3.92
15	4.22
20	4.48

Entre 500 et 900 Gauss, nous n'avons pas pu observer d'oscillations magnétothermiques : celles-ci étaient masquées dans un signal dû à un effet magnétothermique, provenant d'une faible quantité de matériau supraconducteur (étain) utilisé pour la soudure des fils du thermomètre.

Dans l'appendice C, nous donnons un résumé de l'étude que nous avons entreprise afin de mettre en évidence l'origine de cet effet.

C H A P I T R E V

DISCUSSION

Les trois fréquences fondamentales du spectre de fréquences présentes dans le signal oscillatoire magnétothermique sont indiquées sur la figure 4.2 par des flèches, pour l'orientation $\theta = (\vec{H}, \vec{C}) = 0$. Pour les différentes orientations de l'échantillon dans le champ magnétique, les valeurs de ces trois fréquences sont données dans le Tableau 4.1.

5-1 - LES DEUX FREQUENCES DOMINANTES

Les deux fréquences dominantes (F_1 et F_2) apparaissent aux sections maximales des surfaces de Fermi d'électrons et de trous. Leurs valeurs absolues ainsi que leur variation avec l'orientation de l'échantillon dans le champ magnétique sont en accord avec les résultats obtenus dans d'autres mesures (31,35).

La figure 5.1 montre la courbe des oscillations magnétothermiques $(\frac{\partial T}{\partial H})_S$ en fonction de H pour l'orientation $\theta = (\vec{H}, \vec{C}) = 0$. Les nombres sur chaque pic dans la courbe indiquent les nombres quantiques de Landau, correspondants aux deux fréquences dominantes. Ces nombres sont assignés en faisant des diagrammes $n = f(\frac{1}{H})$ dont les pentes donnent les fréquences en accord avec celles obtenues par l'analyse de Fourier à

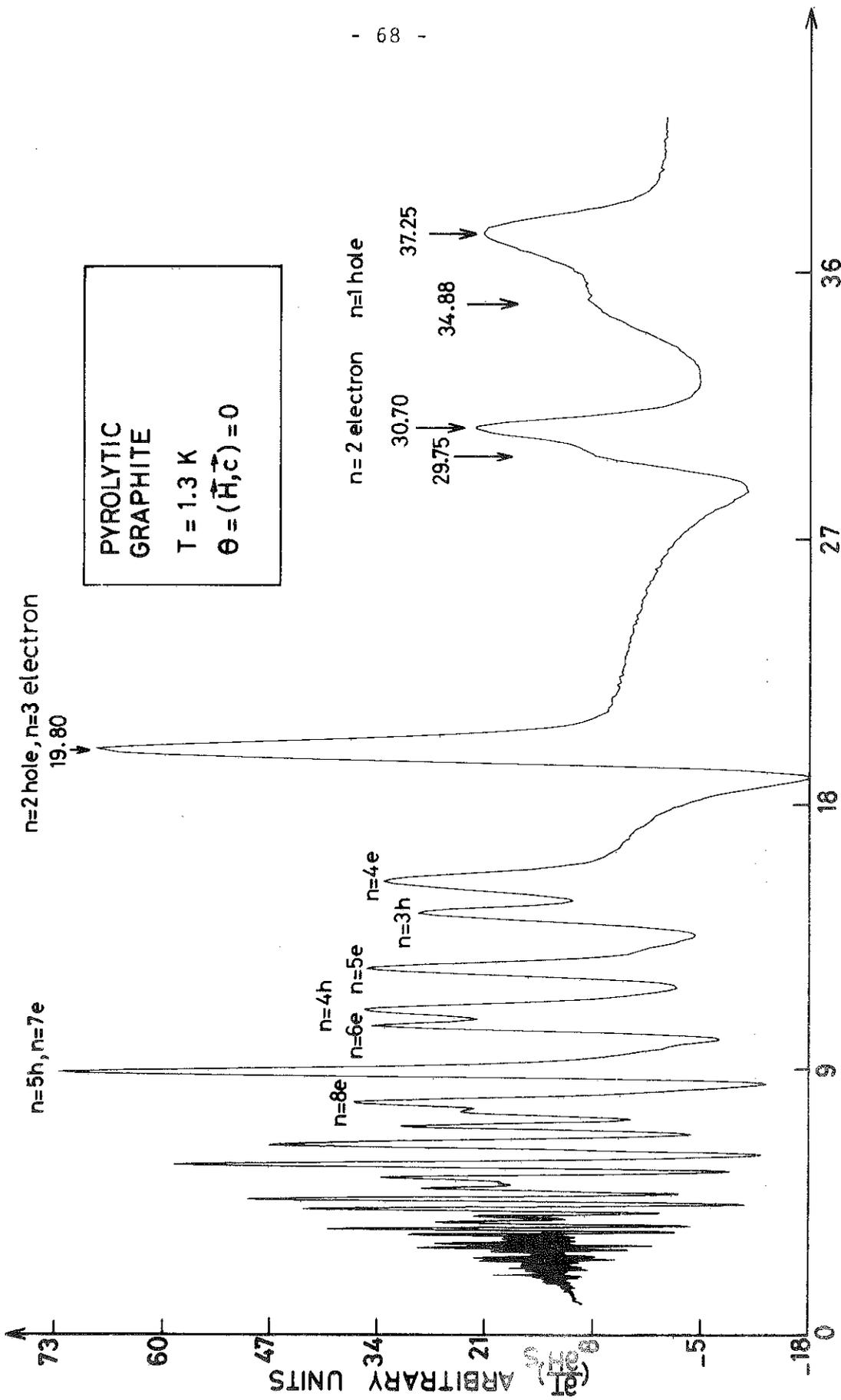


FIG. 5.1: Oscillations magnétothermiques dans le graphite pyrolytique

l'ordinateur. Selon cette assignation, les niveaux $n = 2$ (trou) et $n = 3$ (électron) traversent le niveau de Fermi à la même valeur du champ magnétique. Une mesure à $T = 0.4K$ a résolu les deux maxima et a montré que le niveau $n = 2$ (trou) traverse le niveau de Fermi à une valeur du champ juste avant le niveau $n = 3$ (électron).

Dans la mesure à $T = 1.3K$, cette jointure maximum commence à être distordue à une orientation $\theta = (\vec{H}, \vec{C})$ de 40° environ, comme on peut le voir dans la figure 4.1 ; à une orientation de 57.5° les deux maxima sont résolus. La séparation peut être due à une variation de la constante ν avec le champ magnétique, qui est différente pour les deux types de porteurs. Afin de vérifier ceci, nous avons déterminé la valeur de ν pour les électrons et pour les trous, à partir de la condition (4.1), en fonction de l'orientation de l'échantillon dans le champ magnétique. Pour des angles $\theta = (\vec{H}, \vec{C})$ jusqu'à 72.5° , ν reste constante à une valeur égale à 0.5 ± 0.05 pour les trous et 0.35 ± 0.05 pour les électrons. La séparation des deux niveaux implique, par conséquent, que la surface de Fermi des électrons a une "ellipticité" un peu plus grande que la surface de Fermi des trous.

5-1-A - "SPIN-SPLITTING"

La structure des maxima $n = 2$ (électron) et $n = 1$ (trou) (figure 5.1) est due au "spin-splitting" de ces niveaux. A l'aide de la figure 4.1, la séparation des niveaux de spin a été observée comme une fonction de l'orientation de l'échantillon dans le champ magnétique, pour des angles $\theta = (\vec{H}, \vec{C})$ jusqu'à 52.5° pour les électrons et 40° pour les trous. Au delà de ces orientations, les niveaux $n = 2$ (électron) et $n = 1$ (trou) traversent le niveau de Fermi aux champs magnétiques plus grands que 54 kGauss.

Afin de calculer le facteur de Landé (g) à partir des données expérimentales, la variation de l'énergie de Fermi avec le champ magnétique doit être prise en considération ⁽⁵⁰⁾. Mc Clure ⁽⁵¹⁾ et Inoue ⁽⁵²⁾ ont obtenu à partir du modèle de Slonczewski et Weiss ⁽¹⁶⁾ (paragraphe 3-2-A) une expression

pour les niveaux d'énergie dans un champ magnétique parallèle à l'axe C, sans prendre en compte la variation trigonale ($\gamma_3=0$). Donc, nous avons calculé seulement le facteur g pour l'orientation $\theta = (\vec{H}, \vec{C}) = 0$.

L'expression obtenue par McClure et Inoue est :

$$(n+\frac{1}{2}) \frac{3a_0^2 \gamma_0^2 eH}{2\hbar c} = \frac{\epsilon - \epsilon_3^0}{2} \left(\frac{\epsilon - \epsilon_1^0}{(1-\Omega)^2} + \frac{\epsilon - \epsilon_2^0}{(1+\Omega)^2} \right) \pm \left[\left(\frac{\epsilon - \epsilon_3^0}{2} \left(\frac{\epsilon - \epsilon_1^0}{(1-\Omega)^2} - \frac{\epsilon - \epsilon_2^0}{(1+\Omega)^2} \right) \right)^2 + \left(\frac{3a_0^2 \gamma_0^2 eH}{2\hbar c} \right)^2 \right]^{\frac{1}{2}} \quad (5.1)$$

où n est le nombre des niveaux quantiques de Landau et $\Omega = \left(\frac{2\gamma_4}{\gamma_0} \right) \cos\phi$. Tous les autres symboles de cette équation sont définis dans le troisième chapitre.

Nous avons utilisé l'expression (5.1) pour calculer à l'ordinateur, à partir de nos résultats expérimentaux, les énergies auxquelles les différents niveaux de Landau traversent la surface de Fermi. Les valeurs du champ correspondantes à la coïncidence des niveaux de Landau avec le niveau de Fermi sont données dans le Tableau 5.1 pour l'orientation $\theta = (\vec{H}, \vec{C}) = 0$. Pour les niveaux $n = 1$ (trou) et $n = 2$ (électron) les valeurs du champ magnétique sont prises comme la valeur moyenne des valeurs correspondantes à leurs niveaux de spin séparés (figure 5.1).

Les valeurs des paramètres des bandes d'énergie sont :

$$\left. \begin{array}{l} \gamma_0 = 3.18 \text{ eV} \\ \gamma_1 = 0.4 \text{ eV} \\ \gamma_2 = -0.0185 \text{ eV} \\ \gamma_4 = 0.25 \text{ eV} \\ \gamma_5 = -0.0185 \text{ eV} \\ \Delta = 0.025 \text{ eV} \end{array} \right\} \quad (5.2)$$

TABLEAU 5.1

Valeurs du champ magnétique correspondantes à la coïncidence des niveaux de Landau avec le niveau de Fermi

niveaux de Landau	H(KGauss)	
	électrons	trous
n = 1		36.07
n = 2	30.23	19.80
n = 3	19.80	14.31
n = 4	15.35	11.00
n = 5	12.42	8.91
n = 6	10.47	7.58
n = 7	8.91	6.46
n = 8	7.90	5.79
n = 9	7.08	5.15

En utilisant les valeurs de H données dans le Tableau 5.1, nous avons trouvé les valeurs de l'énergie de Fermi en fonction du champ magnétique (Tableau 5.2). Pour les électrons, $\phi = 0$ et pour les trous $\phi = 0.7\frac{\pi}{2}$.

TABLEAU 5.2

Valeurs de l'énergie de Fermi calculées à partir de l'équation (5.1)

niveaux de Landau	ϵ_F (eV)	
	électrons	trous
n = 1		-0.0230010
n = 2	-0.0195626	-0.0224236
n = 3	-0.0208588	-0.0227738
n = 4	-0.0208633	-0.0226789
n = 5	-0.0210143	-0.0225721
n = 6	-0.0210591	-0.0226707
n = 7	-0.0213318	-0.0224446
n = 8	-0.0212552	-0.0226770
n = 9	-0.0212231	-0.0225985

L'énergie de Fermi ainsi calculée ne varie pas de façon monotone avec le champ magnétique mais a des maxima et des

minima où les trous et électrons, respectivement, traversent le niveau de Fermi. Sauf pour le niveau $n = 1$ (électron), la forme de la variation au voisinage de ces maxima et minima est d'une importance primordiale pour la détermination des énergies auxquelles les niveaux de spin séparés traversent le niveau de Fermi.

Puisque la variation de l'énergie de Fermi avec le champ magnétique calculée à partir de nos données expérimentales ressemble à celle calculée par Sugihara et Ono ⁽⁵³⁾ pour $N_{\text{électron}} - N_{\text{trou}} = -0.2 \times 10^{18}$ (le niveau $n = 2$ (trou) traverse le niveau de Fermi à une valeur du champ juste avant le niveau $n = 3$ (électron), nous avons dessiné à travers les points expérimentaux une courbe qui ressemble autant que possible à l'allure de leur courbe théorique (figure 5.2).

Or, à partir de l'équation (1.11), les niveaux d'énergie dans un champ magnétique sont donnés par

$$\epsilon(n, k_z) = \frac{\hbar^2 k_z^2}{2m_0} + (n+\nu)\hbar\omega_H \pm \frac{1}{2}g \mu_B H \quad (5.3)$$

Dans cette équation ϵ se réfère à l'énergie mesurée à partir du fond de la bande de conduction ($\epsilon_3^0 = 2\gamma_2$) pour les électrons et à partir du haut de la bande de valence ($\epsilon_3^0 = 2\gamma_2 \cos^2(0.35\pi)$) pour les trous.

Pour $k_z = 0$:

$$\epsilon_n = (n+\nu)\hbar\omega_H \pm \frac{1}{2}g\mu_B H$$

et pour les valeurs du champ magnétique H_n auxquelles les niveaux de Landau n coïncident avec l'énergie de Fermi, nous avons :

$$E_F(n\pm) = (n+\nu \pm \frac{1}{2}g \frac{m_H^*}{2m_0}) \frac{e\hbar H_{n\pm}}{m_H^* c} \quad (5.4)$$

E_F de l'équation (5.4) est lié à ϵ_F calculé à partir de l'équation (5.1) par :

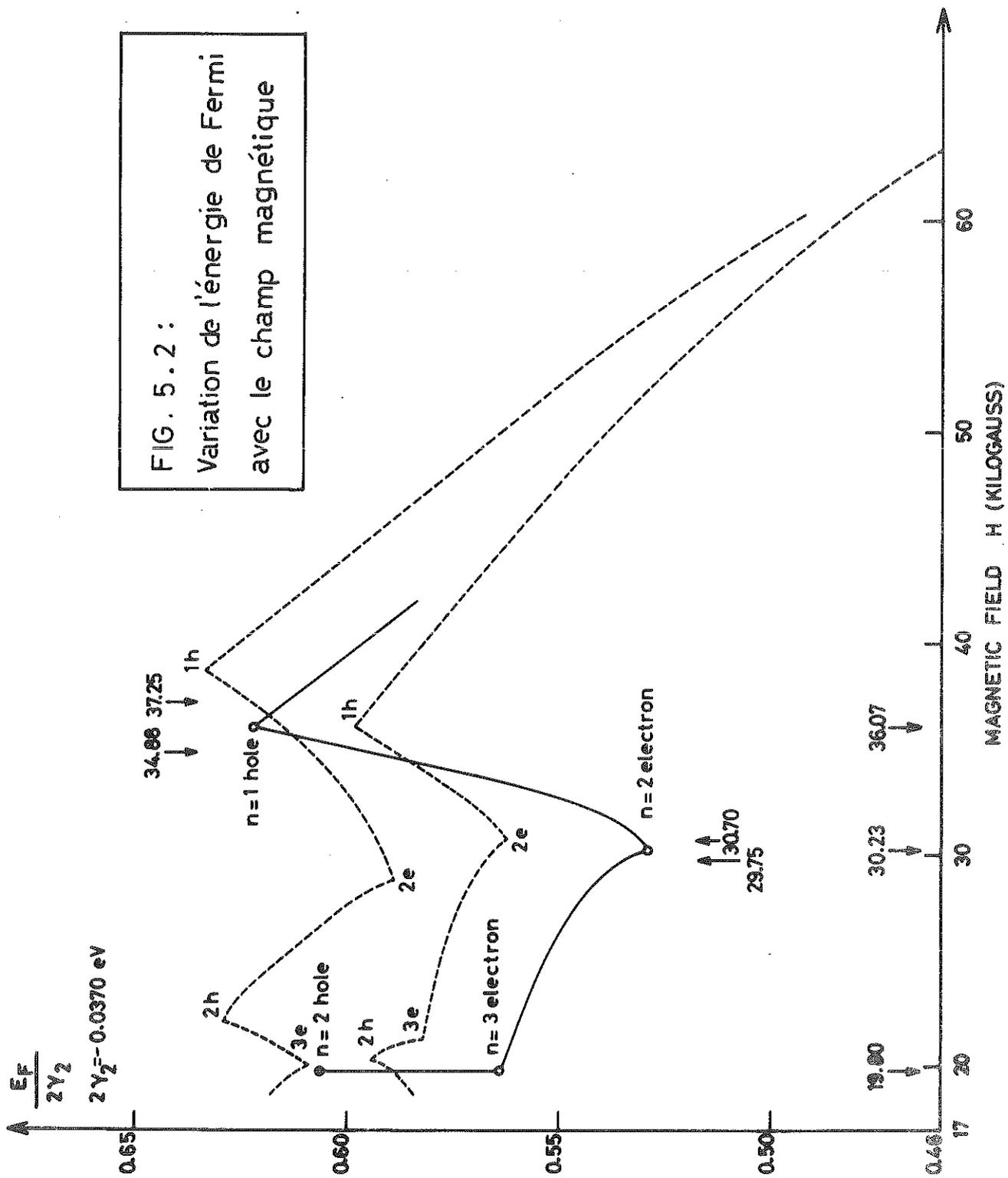


FIG. 5.2 :
Variation de l'énergie de Fermi
avec le champ magnétique

$$\left. \begin{aligned} E_F &= \epsilon_F - 2\gamma_2 \text{ pour les électrons} \\ E_F &= 2\gamma_2 \cos^2(0.35\pi)\epsilon_F \text{ pour les trous} \end{aligned} \right\} \quad (5.5)$$

A partir de l'équation (5.4) on trouve :

$$g = \frac{1}{\mu_B} \frac{E_F(n^+)}{H_{n^+}} - \frac{E_F(n^-)}{H_{n^-}} \quad (5.6)$$

Donc, à partir de la figure 5.2 et utilisant l'équation (5.6), nous trouvons que la valeur du facteur de Landé est

$$\text{et } \left. \begin{aligned} g &= 2.7 \text{ pour le niveau } \underline{n = 2 \text{ (électron)}} \\ g &= 1.7 \text{ pour le niveau } \underline{n = 1 \text{ (trou)}} \end{aligned} \right\} \quad (5.7)$$

Le facteur g pour les électrons libres est 2.002 ce qui signifie que le déplacement de la valeur de g est

$$\text{et } \left. \begin{aligned} \delta g &= +0.7 \pm 0.5 \text{ pour le niveau } \underline{n = 2 \text{ (électron)}} \\ \delta g &= -0.3 \pm 0.3 \text{ pour le niveau } \underline{n = 1 \text{ (trou)}} \end{aligned} \right\} \quad (5.8)$$

Les valeurs que nous avons trouvées pour δg seraient comparées avec celles trouvées par Woollam ⁽⁵⁰⁾, à partir des mesures de l'effet Shubnikov-De Haas à $T = 1.1\text{K}$. Il a utilisé deux échantillons de graphite : monocristallin et pyrolytique. Il a observé le "spin-splitting" des niveaux de Landau $n = 1$ (électron), $n = 2$ (électron) et $n = 1$ (trou) dans le graphite monocristallin. Seulement dans le graphite pyrolytique, il a observé le "spin-splitting" pour le niveau $n = 1$ (électron). Comme on vient de le décrire, nous avons observé pour la première fois le "spin-splitting" dans le graphite pyrolytique pour les niveaux $n = 1$ (trou) et $n = 2$ (électron).

Woollam a trouvé $\delta g = +0.7 \pm 0.4$ et $\delta g = 0.0 \pm 0.3$ pour les niveaux de Landau $n = 1$ (électron) et $n = 2$ (électron), respectivement, et $\delta g = 3.0 \pm 0.5$ pour le niveau de Landau $n = 1$ (trou). Ces valeurs ont été obtenues, apparemment, en supposant une variation monotonique de l'énergie de Fermi avec le champ magnétique, laquelle est seulement valable pour le niveau de Landau $n = 1$ (électron).

Mc Clure et Yafet ⁽⁵⁴⁾ ont calculé le déplacement de la valeur de g dû à l'interaction spin-orbite à partir du modèle de Slonczewski-Weiss ⁽¹⁶⁾ où ils ont inclu la présence d'un champ magnétique et sans considérer la variation trigonale ($\gamma_3 = 0$). Ils trouvent que les électrons ont un déplacement de

la valeur de g négatif et les trous ont un déplacement de la valeur de g positif. En analysant les résultats de Wagoner ⁽⁵⁵⁾, qui a observé le déplacement de la valeur de g pour les électrons en mesures de résonance de spin des électrons de conduction sur un échantillon de graphite monocristallin, Mc Clure et Yafet ⁽⁵⁴⁾ ont obtenu à partir de leur calcul une valeur $\lambda \approx 3 \times 10^{-4}$ eV pour la constante de "spin-orbit-splitting" (le paramètre λ mesure l'intensité de l'interaction spin-orbite). Mais ce résultat a été obtenu sans considérer la variation de l'énergie de Fermi avec le champ magnétique et il y a aussi une possible erreur numérique ⁽⁵⁰⁾.

En prenant la valeur $\lambda = 3 \times 10^{-4}$ eV, nos résultats expérimentaux $\delta g/\lambda$ sont présentés dans la colonne I du Tableau 5.3. On peut comparer ces résultats avec ceux théoriques de Mc Clure et Yafet ⁽⁵⁴⁾ (colonne II du tableau 5.3) et les résultats expérimentaux de Woollam ⁽⁵⁰⁾ (colonne III du Tableau 5.3).

TABLEAU 5.3

Comparaison entre les résultats expérimentaux de $\delta g/\lambda$ et ceux obtenus par Mc Clure et Yafet

niveaux de Landau	$\delta g/\lambda$ (eV ⁻¹)		
	Expérimental I	Théorique II	Expérimental III (Woollam)
$n = 1$ (trou)	$(-0.1 \pm 0.1) \times 10^4$	$+0.06 \times 10^4$	$(+1.0 \pm 0.1) \times 10^4$
$n = 2$ (électron)	$(+0.2 \pm 0.1) \times 10^4$	-0.07×10^4	$(0 \pm 0.1) \times 10^4$

On voit à partir du Tableau 5.3 qu'il existe des différences entre les valeurs théoriques et expérimentales obtenues par Woollam et par nous. Toutefois, comme nous avons dit plus haut la valeur du paramètre $\lambda = 3 \times 10^{-4}$ doit être considérée avec précaution.

Une bonne comparaison entre les résultats expérimentaux et théoriques nécessite un développement plus détaillé de la théorie. Afin de trouver le déplacement de la valeur de g à partir de l'équation (5.6), l'énergie de Fermi a été trouvée en utilisant l'équation (5.1). Cette équation est basée sur le modèle de bandes de Slonczewski-Weiss et dépend des paramètres de bandes (équation (5.2)) qui demande une détermination plus précise (paragraphe 3-3-A). Dans l'équation (5.1), on ne tient pas compte de γ_3 qui peut avoir un effet significatif sur les résultats (17).

Le calcul théorique de Mc Clure et Yafet pour le déplacement de la valeur de g néglige aussi γ_3 , fait en plus d'autres simplifications et il dépend des valeurs du paramètre de bandes. Ainsi, on voit qu'il y a nécessité d'une plus exacte détermination de ces paramètres, valable pour toutes les données disponibles du graphite. Il y a aussi nécessité d'une détermination plus précise de la relation théorique entre le déplacement de la valeur de g et la constante de l'interaction spin-orbite λ .

5-2 - LA TROISIEME ET LA QUATRIEME FREQUENCE

Pour l'orientation $\theta = (\bar{H}, \bar{C}) = 0$ de l'échantillon, la troisième fréquence (F_3) (figure 4.2) a une valeur proche de celle trouvée par Woollam (56) et Soule (45) au moyen d'autres méthodes expérimentales. Les valeurs de cette troisième fréquence, pour les différentes orientations de l'échantillon dans le champ magnétique sont données dans le Tableau 4.1.

Afin de déterminer si cette fréquence correspond à une section transversale maximale ou minimale de la surface de Fermi, nous avons examiné la déviation de la surface de Fermi d'une surface cylindrique. Nos résultats indiquent que cette troisième fréquence apparaît d'une section transversale minimale de la surface de Fermi, ce qui donne une confirmation aux résultats de Pereira (3). Compte tenu de travaux précédents (43) elle est donc probablement associée à la section transversale minimale de la surface de Fermi des trous, qui apparaît au voisinage du point H de l'arête de la zone de Brillouin, à cause

de l'interaction spin-orbite (paragraphe 3-4). Mais Williamson et al (31) ont signalé (56) avoir trouvé, avec un échantillon de graphite pyrolitique, une fréquence d'environ 3.50 KGauss pour une orientation de $\theta = (\vec{H}, \vec{C}) = 0$, qui correspond à la valeur de la fréquence F_4 que nous avons observé pour cette même orientation (Tableau 4.2). Il semble que cette quatrième fréquence soit plus correctement associée à la section transversale minimale de la surface de Fermi des trous, au voisinage du point H de l'arête de la zone de Brillouin (17).

L'écart relatif produit entre les deux sections transversales extrêmes par l'interaction spin-orbite est petit ($\sim 10^{-2}$). D'où, l'expression (16)

$$A_0 = \frac{4\pi\epsilon_F(\epsilon_F - \Delta)}{3\gamma_0^2 a_0^2} \quad (5.9)$$

pour la section transversale au voisinage du point H de la zone de Brillouin peut être utilisée pour estimer la valeur du paramètre Δ . A_0 est l'aire de la section transversale extrême de la surface de Fermi dans un plan perpendiculaire à l'axe C, en l'absence de l'interaction spin-orbite et ϵ_F est l'énergie de Fermi. Les paramètres Δ , γ_0 et a_0 sont définis dans le troisième chapitre. Il y a un bon accord entre les diverses valeurs attribuées à ϵ_F , γ_0 et a_0 dans la littérature. Pour $\epsilon_F = -0.022$ eV, $\gamma_0 = 3.18$ eV, $a_0 = 2.46$ Å et utilisant $A_0 \approx A(0)$ (section transversale extrême perpendiculaire au champ magnétique pour $\theta = (\vec{H}, \vec{C}) = 0$), nous trouvons :

$$\text{et } \left. \begin{array}{l} \Delta = + 0.036 \text{ eV} \quad \text{pour } F_3 \\ \Delta = + 0.013 \text{ eV} \quad \text{pour } F_4 \end{array} \right\} \quad (5.10)$$

les deux résultats en bon accord avec les valeurs mesurées auparavant (17).

Donc, il n'est pas sûr que l'assignation fait jusqu'à aujourd'hui pour la fréquence F_3 soit correcte. Il faut encore des études pour bien établir l'assignation correcte de ces deux fréquences F_3 et F_4 .



C O N C L U S I O N

A l'aide d'un dispositif expérimental permettant l'utilisation de la méthode de modulation du champ magnétique, nous avons entrepris une étude systématique de l'effet oscillatoire magnétothermique dans le graphite. Pour ce faire, nous avons utilisé une nouvelle bobine supraconductrice capable de fournir un champ magnétique continu de grande homogénéité.

Nous avons mis au point un système automatique d'acquisition de données expérimentales et nous l'avons adopté au dispositif de mesure existant. Ce système par perforation sur ruban permet le traitement direct des données à l'ordinateur. Grâce à cette amélioration, nos mesures se sont avérées d'une grande précision.

Les mesures sur un échantillon de graphite pyrolytique de très bonne qualité nous ont permis de montrer l'existence de quatre fréquences différentes dans le spectre de fréquences correspondant. Nous avons pu vérifier les résultats d'autres chercheurs en ce qui concerne deux fréquences mais l'origine physique des deux autres n'est pas certaine. Nous pensons que le fait d'avoir confirmé dans notre travail l'existence d'une quatrième fréquence (observée une seule fois, par une méthode différente) aidera d'une certaine façon à trouver un accord définitif entre les résultats expérimentaux et la théorie.

Notre étude nous a permis aussi d'observer le "spin-splitting" des niveaux quantiques de Landau $n = 2$ (électron) et $n = 1$ (trou) dans le graphite pyrolytique. Nous avons essayé de calculer le facteur de Landé (g) des porteurs, mais nous

n'avons pu faire le calcul que pour le champ magnétique parallèle à l'axe C du cristal. Nos résultats, comparés aux seuls résultats publiés auparavant, ont montré que ces derniers étaient incorrects à cause d'un mauvais calcul de l'influence du champ magnétique sur la variation de l'énergie de Fermi. Nous considérons que toute comparaison avec la théorie demande que celle-ci soit plus développée, surtout à cause de l'incertitude sur la valeur des différents paramètres qui décrivent la structure de bandes d'énergie du graphite, en particulier le paramètre γ_3 .

Les résultats obtenus montrent l'intérêt des mesures de l'effet oscillatoire magnétothermique pour l'étude de la surface de Fermi et pour la détermination du "spin-splitting" des porteurs. Nous pensons qu'il faut entreprendre l'adaptation à l'appareil de mesure existant d'un dispositif permettant les mesures à plus basse température dans des champs magnétiques plus intenses. Ces améliorations donneront la possibilité d'obtenir des résultats permettant une meilleure compréhension de la structure de bandes du graphite et d'autres solides.

MAGNETOTHERMAL OSCILLATIONS AND SPIN-SPLITTING IN
PYROLYTIC GRAPHITE

by

J. VEGAS and A. BRIGGS

Centre de Recherches sur les Très Basses Températures, C.N.R.S., Grenoble

Introduction

The quantisation of the orbital motion of charged carriers in a magnetic field gives rise to a variation of the free energy which is periodic with the inverse magnetic field. The observed $1/H$ periodicity is simply related to the extreme areas of the Fermi surface in a plane perpendicular to the direction of the applied magnetic field by

$$F = \frac{c\hbar A_0}{2\pi e}$$

where F is the fundamental frequency of the oscillations, A_0 is either a maximum or minimum extremal section of the Fermi surface, c, \hbar, e are the usual physical constants.

Of the equilibrium phenomena resulting from this quantization the periodic variation of the susceptibility (de Haas-van Alphen effect) has been most frequently used in Fermi surface studies. The periodic variation of temperature (magnetothermal effect) has been seldom used. This effect has, however, the advantage that the harmonic content of the oscillations at low temperatures and high magnetic fields is higher than that of the susceptibility oscillations. In consequence the oscillations for large values of H are sharper (see Fig. 2) and spin-splitting of the Landau quantum levels may be more easily

- 82 -

resolved.

One experiment has been reported (1) in which magnetothermal oscillations were observed in a sample of pyrolytic graphite in fields between 3 and 100 KG. Apparently spin-splitting of the lowest Landau levels was not observed. We have observed magnetothermal oscillations in pyrolytic graphite and have made measurements for angles between 0 and 80 degrees from the c-axis for magnetic fields between 1 and 55 KG at 1,3 K. Spin-splitting of the $n = 2$ electron and $n = 1$ hole Landau levels has been observed.

Experiment

The measurements were made at 1,3 °K in a fields up to 55 Kilogauss using a field modulation technique with the modulating field of about 1 gauss applied parallel to the main d.c magnetic field. The oscillations of temperature were detected by a small resistance thermometer glued to the specimen. The voltage appearing across the thermometer at the frequency of modulation (12 Hz) was detected using a phase-sensitive detector whose output was proportional to $\frac{dT}{dH}$. Values of magnetic current and detector output were recorded alternately on punched tape by a data acquisition system and also monitored continuously with a double track pen-recorder. The magnetic field was calculated from the current using the known ratio H/I which had been measured experimentally and calculated theoretically. The estimated error in the absolute value of H was 0.5 %. The specimen was a sample of pyrolytic^{graphite} which was obtained from the Union Carbide Corporation and had a resistivity ratio R_{300}/R_4 of 3. The dispersion of the c-axes was stated to be 0.3°.

Figures 1 and 2 show part of a curve recorded between 2 and 50 KG as a function of H and $\frac{1}{H}$ respectively. The largest amplitude in this figure corresponds to a temperature difference of 5×10^{-4} °K.

The spectrum of frequencies present in the signal was obtained by

- 83 -

computer analysis using the Fast Fourier transform. An example of the spectrum obtained by this method is shown in Fig. 3.

An alternative method is to make an integer plot using the condition

$$\frac{F}{H} = n + \nu - \frac{1}{8} \quad (2)$$

(where n is the Landau level quantum number, H is the field at which the corresponding maximum occurs, ν is a phase constant which for free electrons has a value of 0.5) for a maximum. This relation is not valid near the quantum limit. When several frequencies are present the maxima may be difficult to locate. Here integer plots have been used to determine ν for those frequencies found by the computer analysis whose maxima could be well localised.

Discussion

The three fundamental frequencies in the spectrum are indicated on Fig. 3 by arrows. The two dominant frequencies arise from maximum sections of the hole and electron Fermi surfaces. Their absolute values as well as their variation with orientation are in agreement with those obtained from other measurements (2,3).

The numbers above each peak in figure 1 indicate the assignment of quantum level numbers to the maxima corresponding to the two dominant frequencies. These numbers were assigned using integer plots after verifying that their slopes gave frequencies in agreement with those obtained by Fourier analysis. According to this assignation the $n = 2$ hole and $n = 3$ electron levels cross the Fermi level at the same field. A measurement at 0.4 °K resolved the two maxima and showed that the $n = 2$ hole level crosses the Fermi surface just before the $n = 3$ electron level.

In the present measurements at 1.3 °K this joint maximum begins to

- 84 -

be distorted at an angle of about 40 degrees from the c-axis and at an angle of 55 degrees two maxima were resolved. The separation may be due to a variation with magnetic field, which is different for the two sorts of carriers, of the constant ν . In order to check this ν was determined from integer plots for both electrons and holes as a function of orientation. For angles up to 70 degrees from the c-axis ν remains constant at 0.5 ± 0.05 and 0.35 ± 0.05 for the holes and electrons respectively. The separation of the two levels implies, therefore, that the electron surface has a slightly greater ellipticity than the hole surface.

The structure of the $n = 2$ electron and $n = 1$ hole maxima is due to spin-splitting of these levels. The splitting was measured as a function of orientation from the c-axis for angles up to 40 and 50 degrees respectively. At these orientations the levels crossed the Fermi level at fields greater than 55 Kgauss.

In order to calculate the g-factor from the experimental data, the variation of the Fermi energy with magnetic field must be taken into account (4). Mc Clure (5) and Inoue (6) have obtained from the Slonczewski and Weiss model (7) not taking into account trigonal warping an expression for the energy levels in a magnetic field parallel to the c-axis. This expression has been used to compute the energies at which the different Landau levels cross the Fermi level. The Fermi energy so calculated does not vary monotonically with the field but has maxima and minima where the holes and electrons, respectively, cross the Fermi level. Except for the $n = 1$ electron level, the shape of the variation in the neighbourhood of these maxima and minima is extremely important for the determination of the energies at which the spin-split levels cross the Fermi level. Since the variation of the Fermi energy with magnetic field calculated from the experimental data resembles that calculated by Sugihara and Ono (8) for $N_e - N_h = -0.2 \times 10^{18}$ (the $n = 3$ electron level crosses the Fermi level before the $n = 2$ hole level), a curve which resembles as closely as possible

- 85 -

the shape of their theoretical curve has been drawn through the points. The g-factors calculated using this curve are $g = 2.7$ for the $n = 2$ electron and $g = 1.7$ for the $n = 1$ hole. The g-shifts are thus

$$\delta g = + 0.7 \pm 0.5 \text{ for the } n = 2 \text{ electron}$$

$$\delta g = - 0.3 \pm 0.3 \text{ for the } n = 1 \text{ hole}$$

The values should be compared with those found by Woollam (4). He found $\delta g = 0.7 \pm 0.4$ and 0.0 ± 0.3 for the $n = 1$ and $n = 2$ electron Landau levels and $\delta g = 3 \pm 0.5$ for the $n = 1$ hole Landau level. These values were apparently obtained assuming a monotonic variation of the Fermi energy with magnetic field, the which is only valid for the $n = 1$ electron Landau level.

For H parallel to the c-axis, the third frequency had a value close to that found by Woollam (9) and Soule (10) by other techniques. In order to determine whether this frequency corresponds to a maximum or minimum extremal section of the Fermi surface, the deviation of the surface from a cylindrical surface shape was examined. This deviation is represented by

$$\phi = \frac{A(\theta) \cos(\theta)}{A(0)} = \frac{F(\theta) \cos(\theta)}{F(0)}$$

where $F(\theta)$ is the frequency at angle θ from the c-axis and $F(0)$ the frequency at $\theta = 0$.

ϕ as a function of angle is shown in Fig. 4. The fact that ϕ tends towards values greater than 1 for the larger angles indicates that this third frequency arises from a minimum extremal section of the Fermi surface. It is therefore most probably associated with the minimum section of the hole Fermi surface which occurs at the zone boundary under the influence of spin-orbit coupling. The difference between the two extremal sections produced by spin-orbit coupling

- 86 -

is small ($\sim 10^{-2}$). Hence the expression (7)

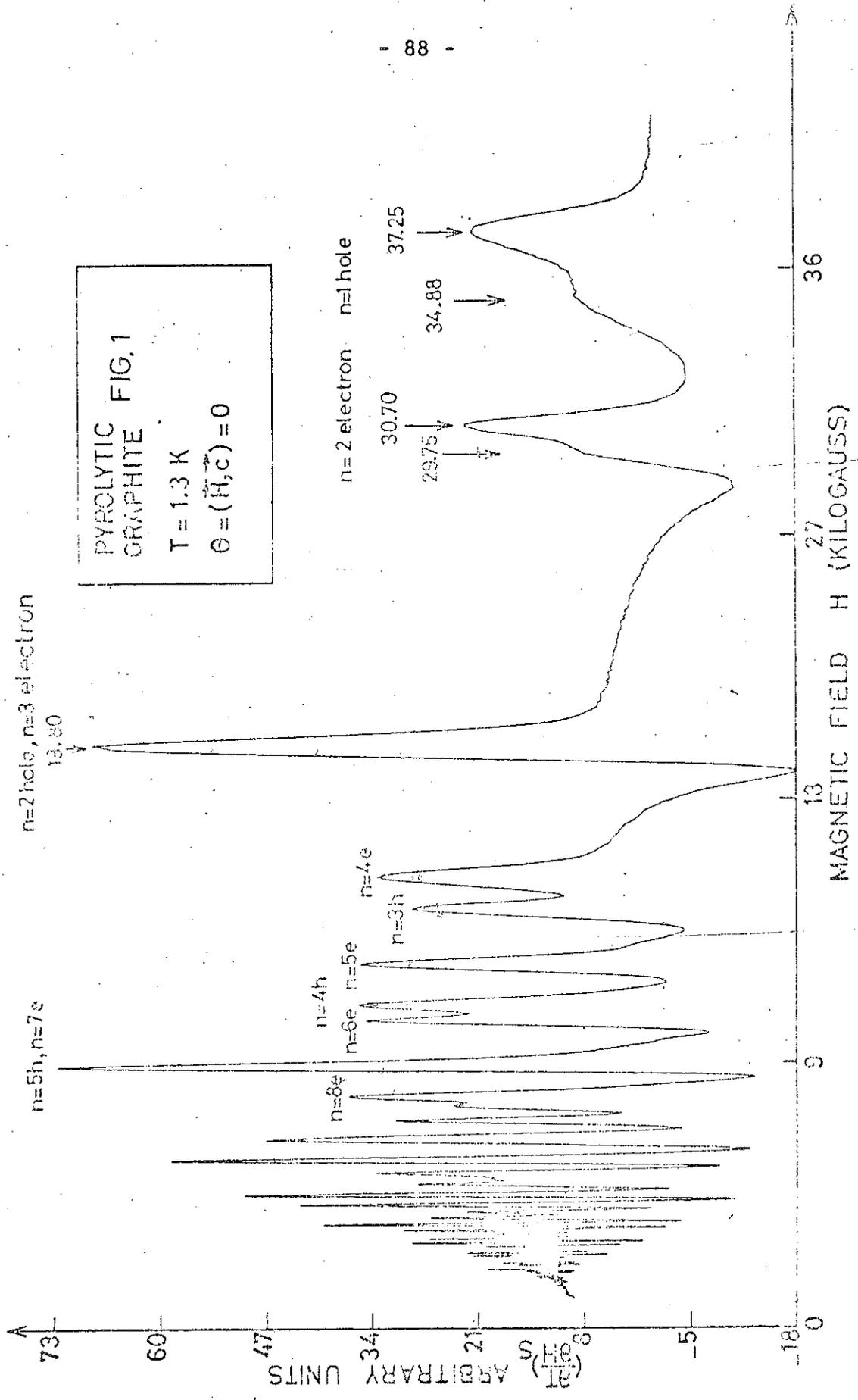
$$A_m = \frac{4\pi E_F(E_F - \Delta)}{3\gamma_0^2 a_0^2}$$

(where E_F is the Fermi energy, γ_0 is the in-plane interaction between nearest neighbours, a_0 is the lattice spacing in the graphitic plane and A_m is the extremal area perpendicular to the c-axis in the absence of spin-orbit coupling) for the section at the zone boundary may be used to estimate Δ . Taking $E_F = -0.022$ eV and $\gamma_0 = 3.18$ eV we find $\Delta = +0.036$ eV.

A fourth frequency of very small amplitude was observed for fields between 200 and 500 gauss. Between 500 gauss and 900 gauss the oscillations were swamped by a magnetothermal effect associated with a minute quantity of superconducting material in the thermometer. The oscillations were observed for orientations between 0 and 30° from the c-axis, and only four maxima were seen. An integer plot using both maxima and minima gave a frequency of 3.7×10^3 gauss for H parallel to the c-axis. Williamson (3) is reported (9) to have found a frequency of about 3.5×10^3 for this orientation in pyrolytic graphite.

References

- 1) FLOOD D.J., Physics Lett., 30A, 3, p 178, 1969.
- 2) SOULE D.E., Mc CLURE J.W. and SMITH L.B., Phys. Rev., 134 2A, p A453, 1964.
- 3) WILLIAMSON S.J, FONER S., DRESSELHAUS M.S., Phys. Rev., 140 4A, p A1429, 1965.
- 4) WOOLLAM J.A., Phys. Rev. Lett., 25 12, p 810, 1970.
- 5) Mc CLURE J.W., Phys. Rev., 119, p 606, 1960.
- 6) INCUE M.J., J. Phys. Soc. Japan, 17, p 808, 1962.
- 7) SLONCZEWSKI J.C. and WEISS P.R., Phys. Rev., 109, p 272, 1958.
- 8) SUGIHARA K. and ONO S., J. Phys. Soc. Japan, 21 4, p 331, 1963.
- 9) WOOLLAM J.A., Phys. Rev., 4B 10, p 3393, 1971.
- 10) SOULE D.E., I.B.M. J. Res. Develop., 8, p 268, 1964.



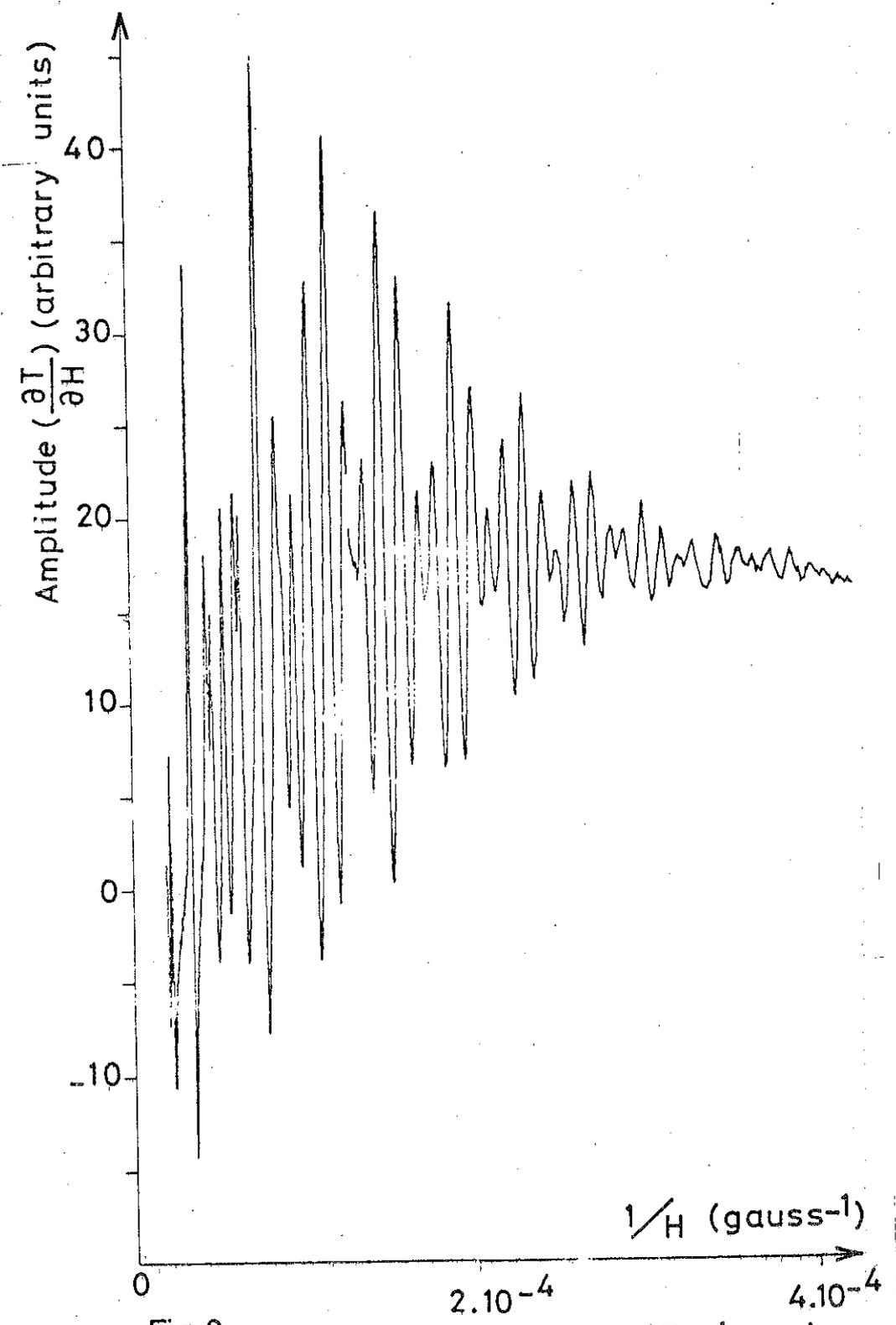
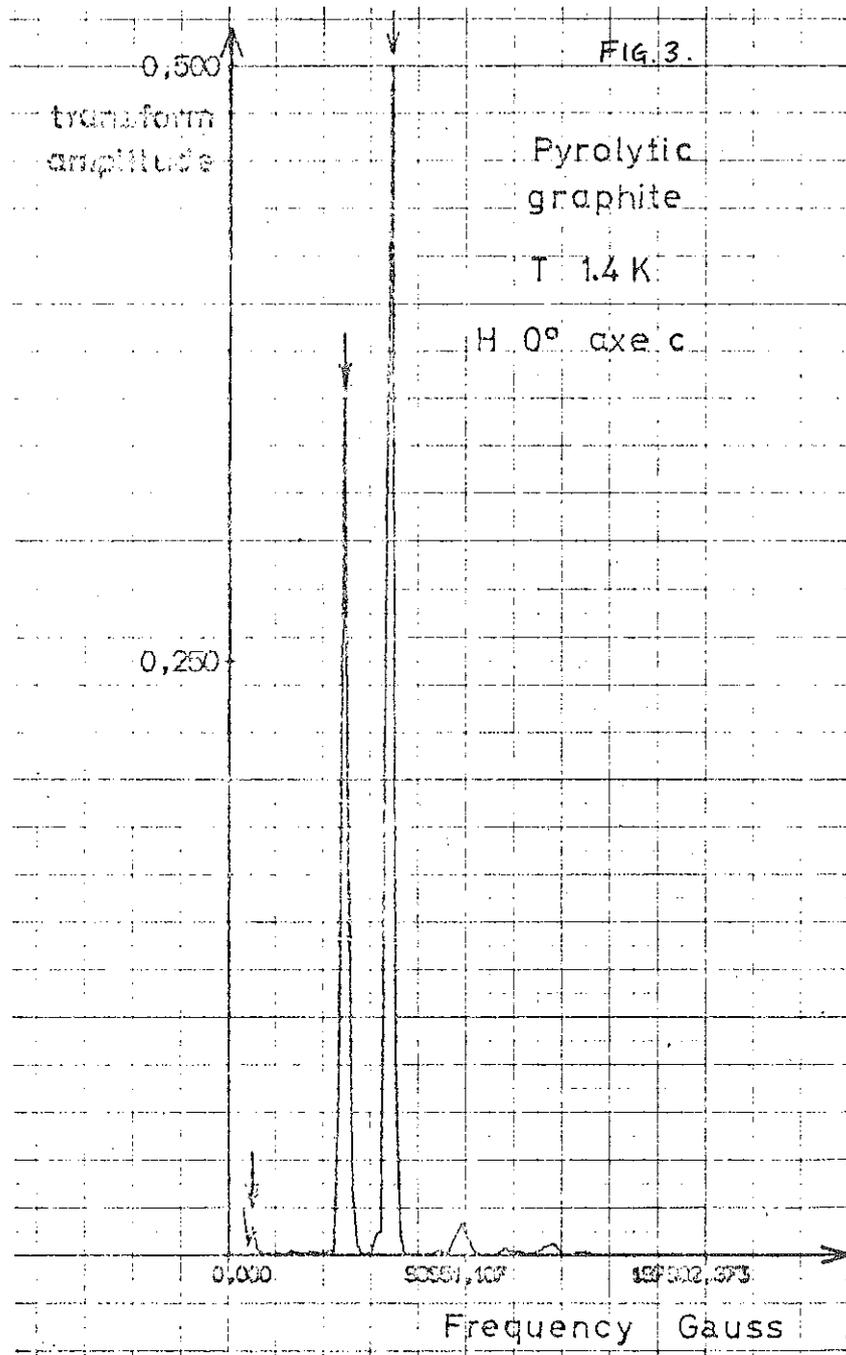
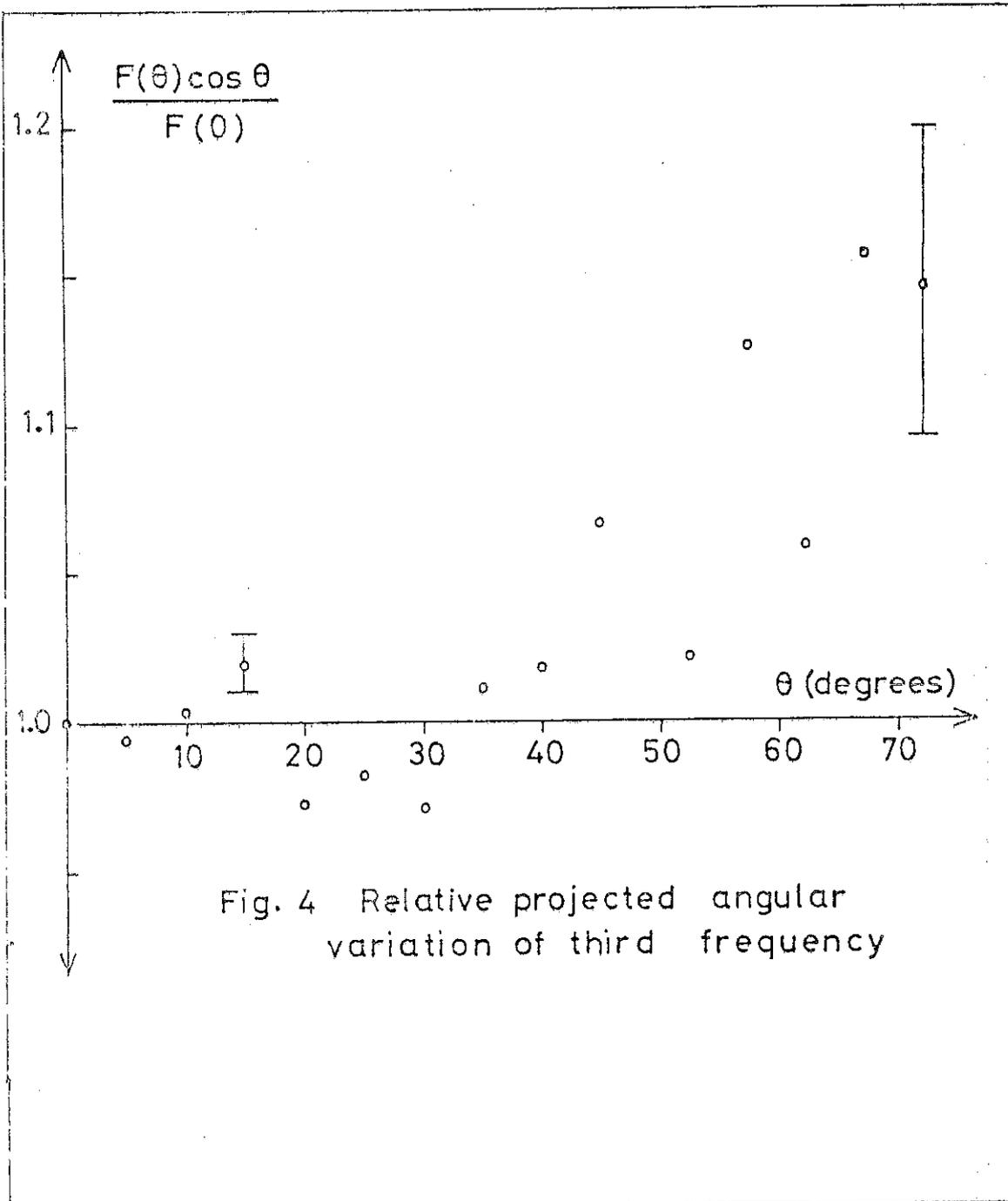


Fig.2 Magnetothermal oscillations in pyrolytic graphite H 45 degrees from c axis T = 1.3 K.





A P P E N D I C E A

PROGRAMME "CALCUL"

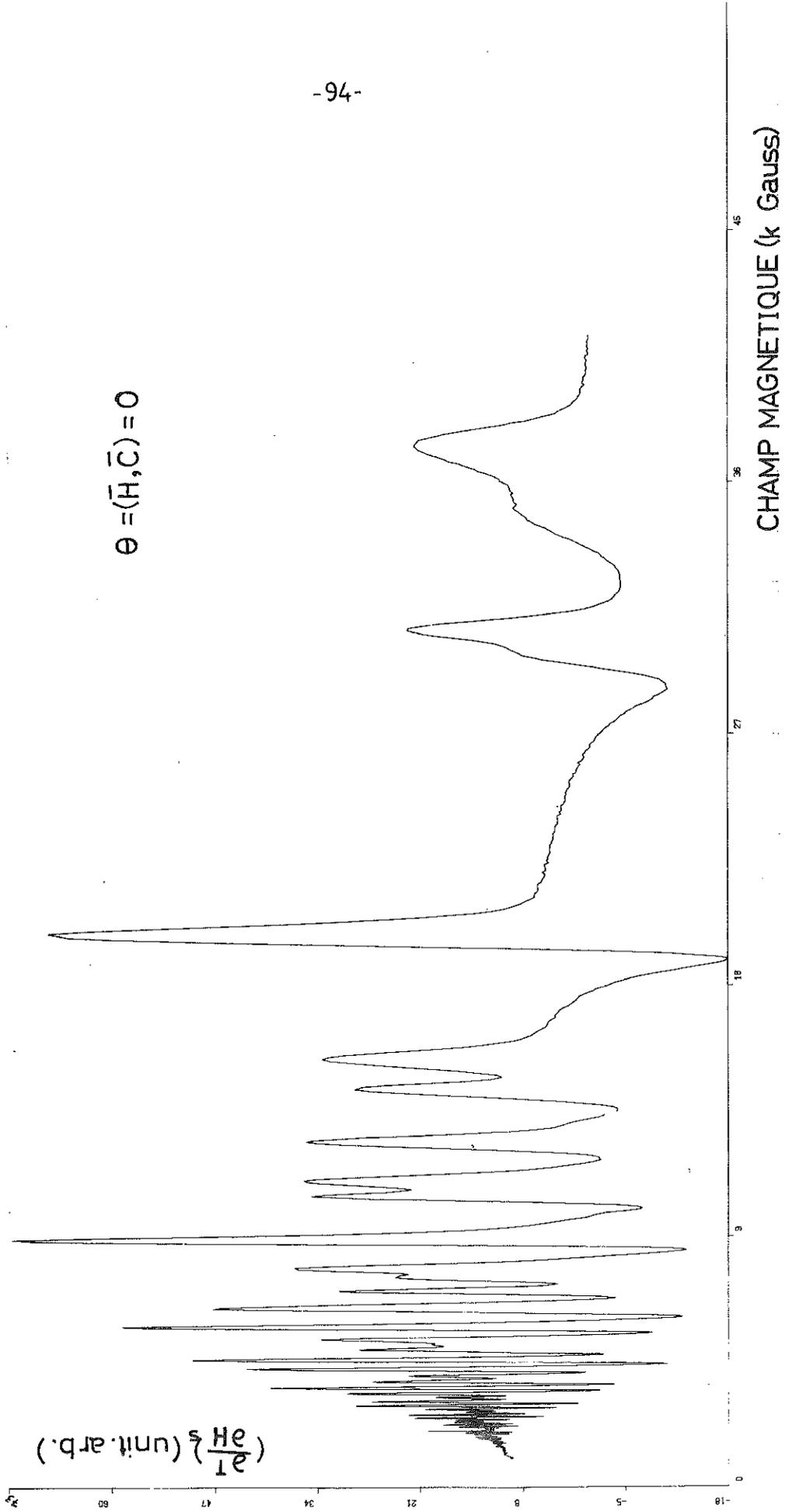
```
'DEBUT'  
'ENTIER' VO,VAL,P,A,C,B,I;  
'ENTIER' 'TABLEAU' FINE.(1:1).;  
'REEL' 'TABLEAU' H,VALF.(0:9).,FON.(1:4).;  
FINE.(1).:=65535;  
ROPT:C:=0;  
REPT: 'POUR' I:=0 'PAS' 1 'JUSQUA' 9 'FAIRE'  
      'DEBUT' LIRE(VO);  
      'SI' VO'EG' 99 'ALORS' 'ALLERA' CHOOSE;  
      LIRE(VAL,P,A,B);  
      VALF.(1).:=VAL*(101(P-3));  
      'FIN';  
      'POUR' I:=0 'PAS' 2 'JUSQUA' 6 'FAIRE'  
      H.(I+1).:=(VALF.(I).+VALF.(I+2).)/2;  
      'POUR' I:=1 'PAS' 2 'JUSQUA' 7 'FAIRE'  
      'DEBUT' FON.(1).:=ABS(H.(1).)*970;  
              FON.(2).:=VALF.(1).;  
              FON.(3).:=VALF.(9).;  
              FON.(4).:=1/FON.(1).;  
              C:=C+1;  
              ECBA(2,FON);  
              'FIN';  
      'SI' C'EG' 500 'ALORS' 'ALLERA' RIPT;  
      'SI' VO'EG' 09 'ALORS' 'ALLERA' REPT;  
CHOOSE: EXL(<POUR RECOMMENCER APPUYER CLE1>); IMPR;  
          EXL(<POUR TERMINER APPUYER CLE2>); IMPR;  
          PAUSE(1);  
          'SI' CLE(1) 'ALORS' 'ALLERA' RAPT;  
          'SI' CLE(2) 'ALORS' 'ALLERA' FINIT;  
RAPT: EXD(5,1,C); IMPR; ECBA(2,FINE); 'ALLERA' ROPT;  
RIPT: EXD(5,1,C); IMPR; ECBA(2,FINE); 'ALLERA' REPT;  
FINIT: EXD(5,1,C); IMPR; ECBA(2,FINE); REBO(2);  
'FIN';  
#
```

```
ALG  
0  
DEMANDEUR  
VEGAS  
EQUIPE  
910  
LISTE SOURCE  
CODIFICATION TERMINEE  
* FF016755 FP010152 DP007441  
GENERATION TERMINEE  
500.0  
POUR RECOMMENCER APPUYER CLE1  
POUR TERMINER APPUYER CLE2  
820.0
```

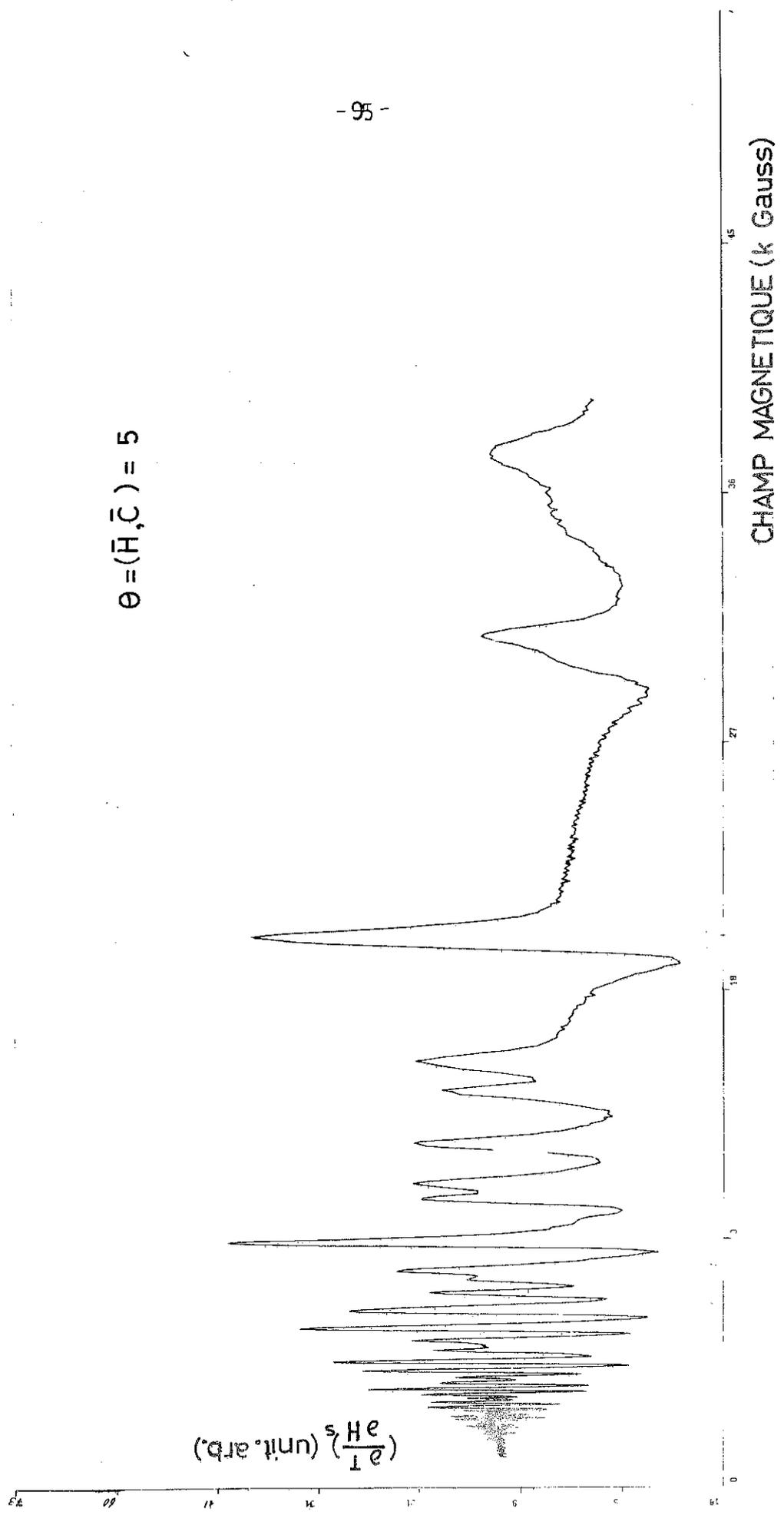
PROGRAMME TERMINE.

A P P E N D I C E - B

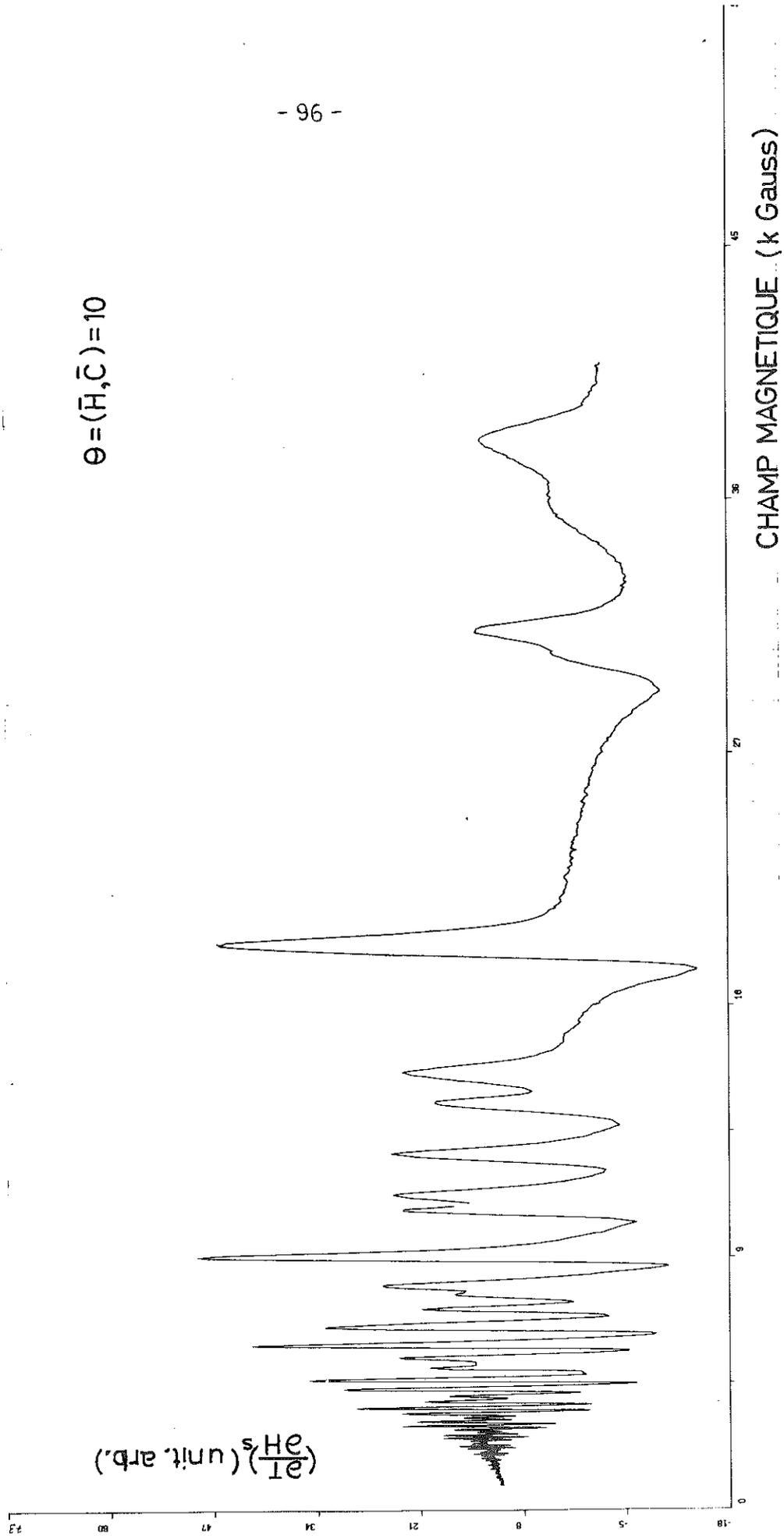
Evolution des oscillations magnétothermiques dans
le graphite pyrolitique en fonction de l'orientation de l'échan-
tillon dans le champ magnétique (correspondant à figure 4.1).



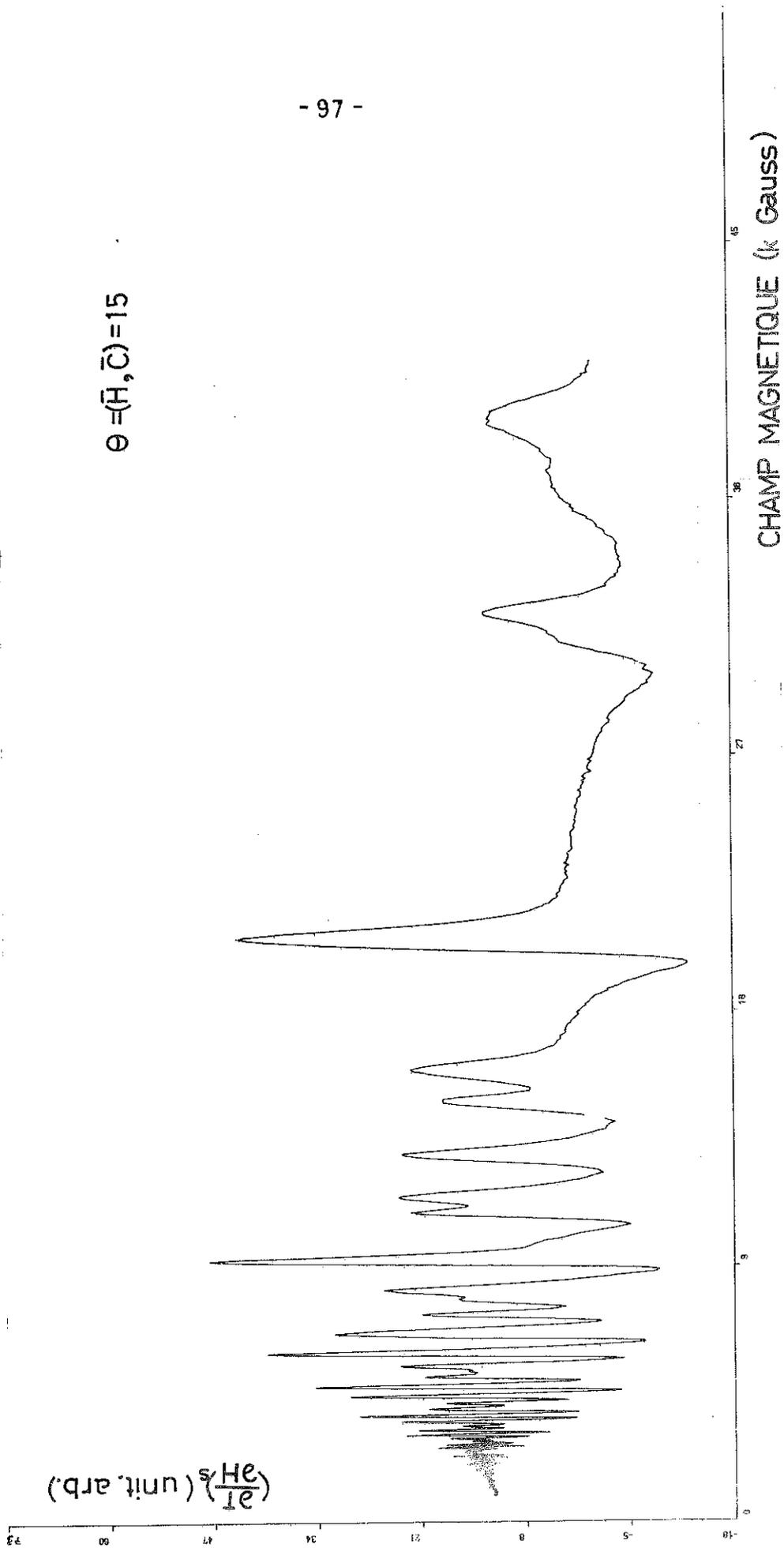
$\theta = (\bar{H}, \bar{C}) = 5$



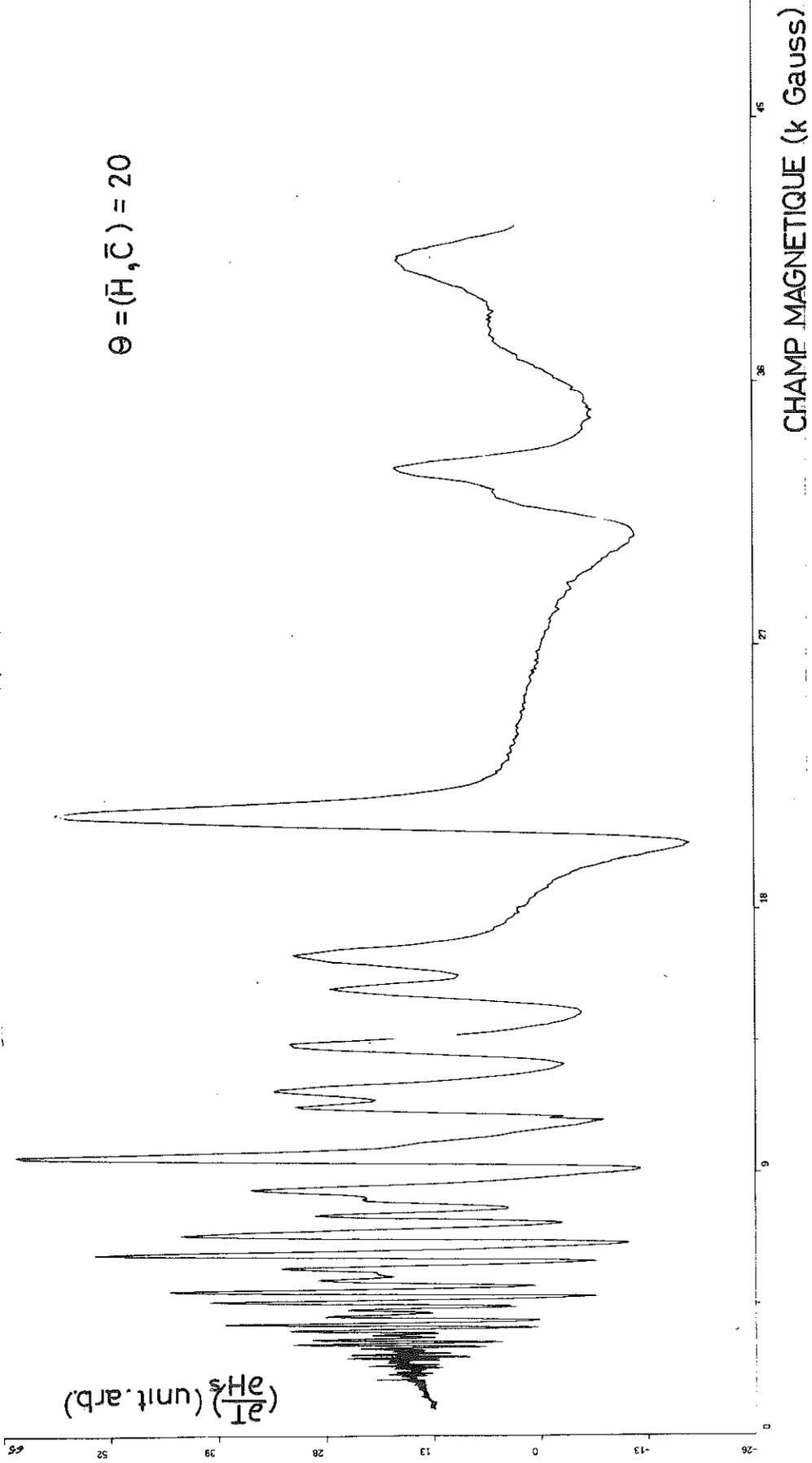
$$\theta = (\vec{H}, \vec{C}) = 10$$

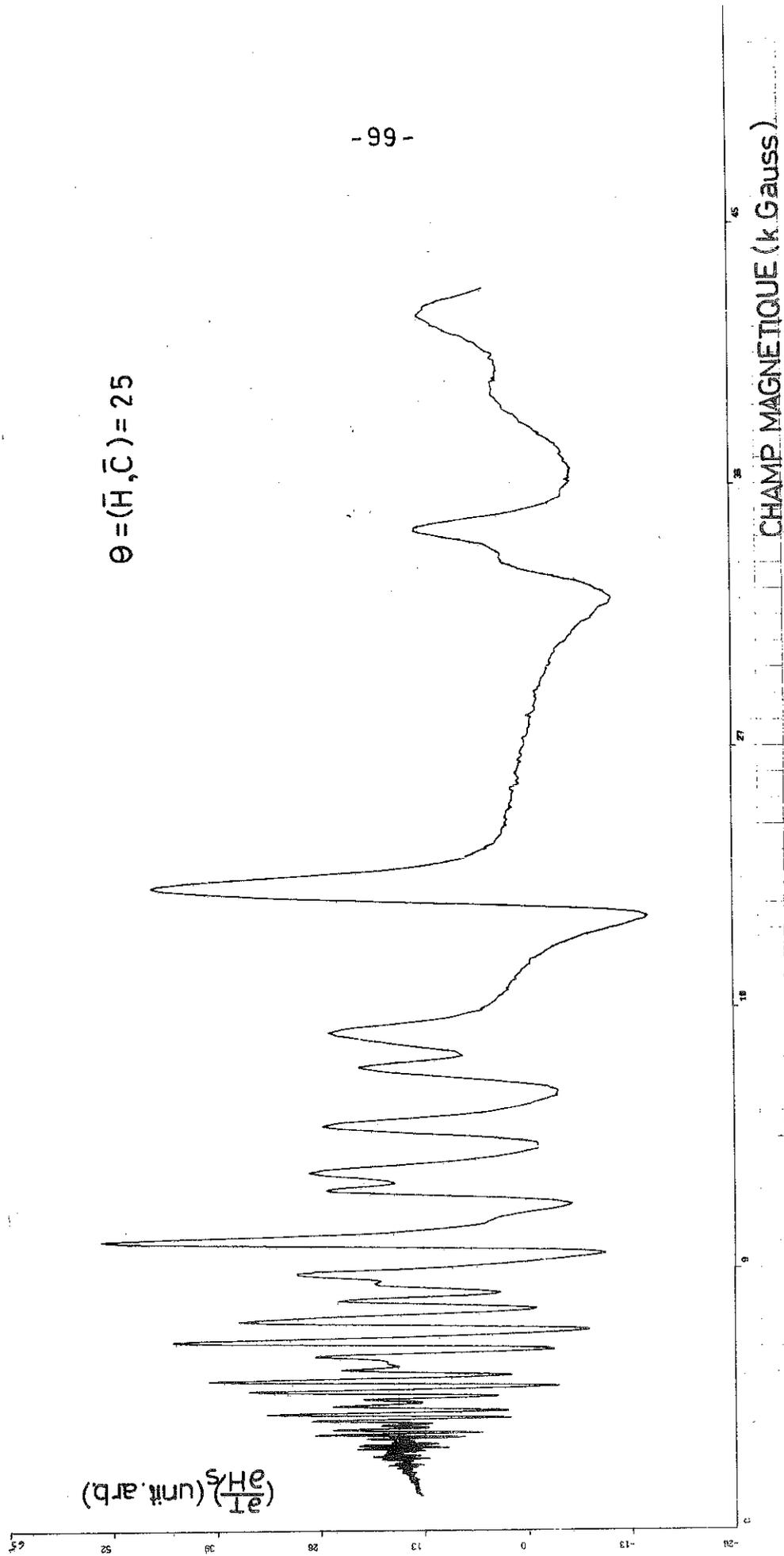


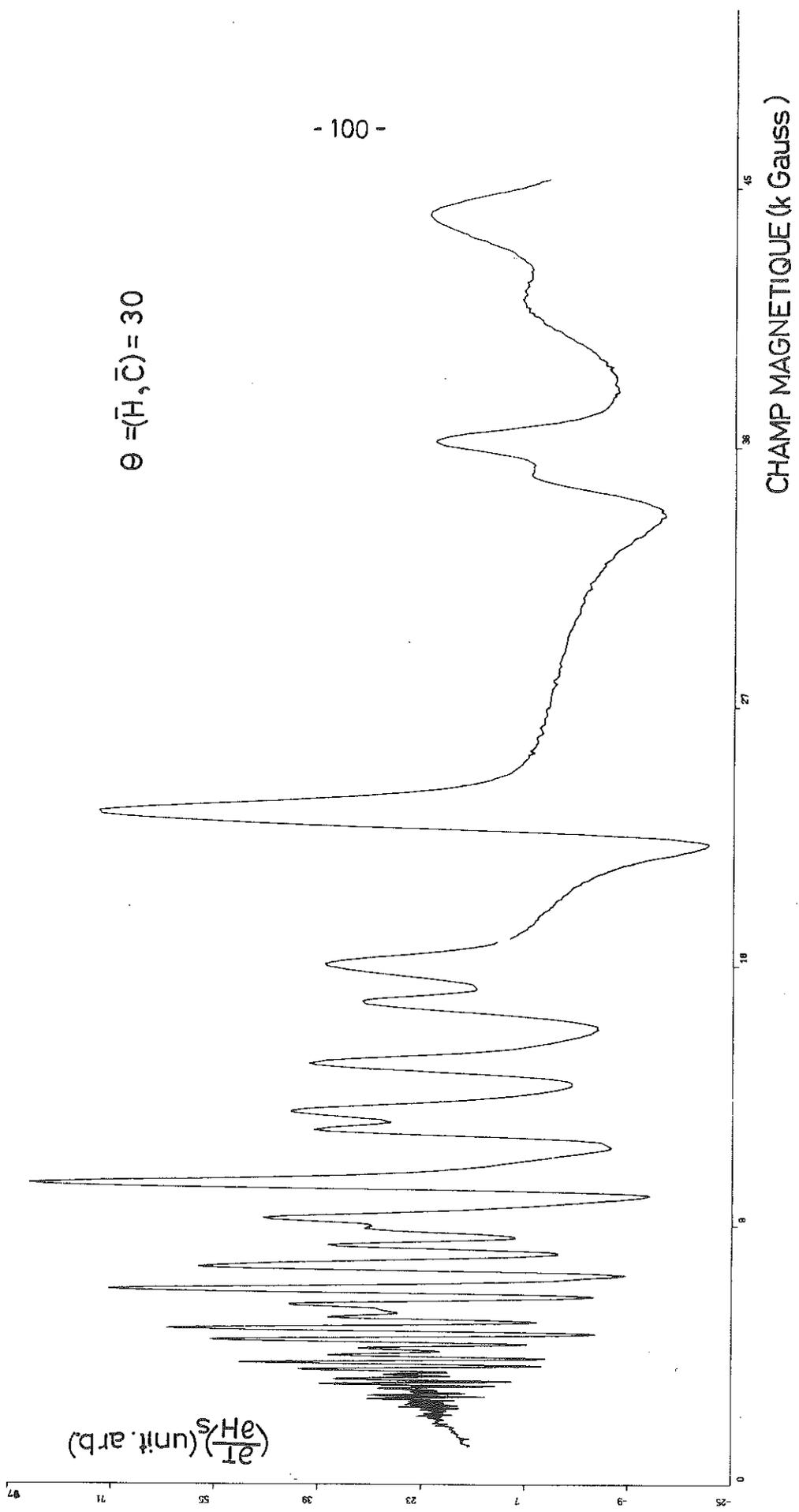
$$\theta = (\vec{H}, \vec{C}) = 15$$



$$\theta = (\bar{H}, \bar{C}) = 20$$

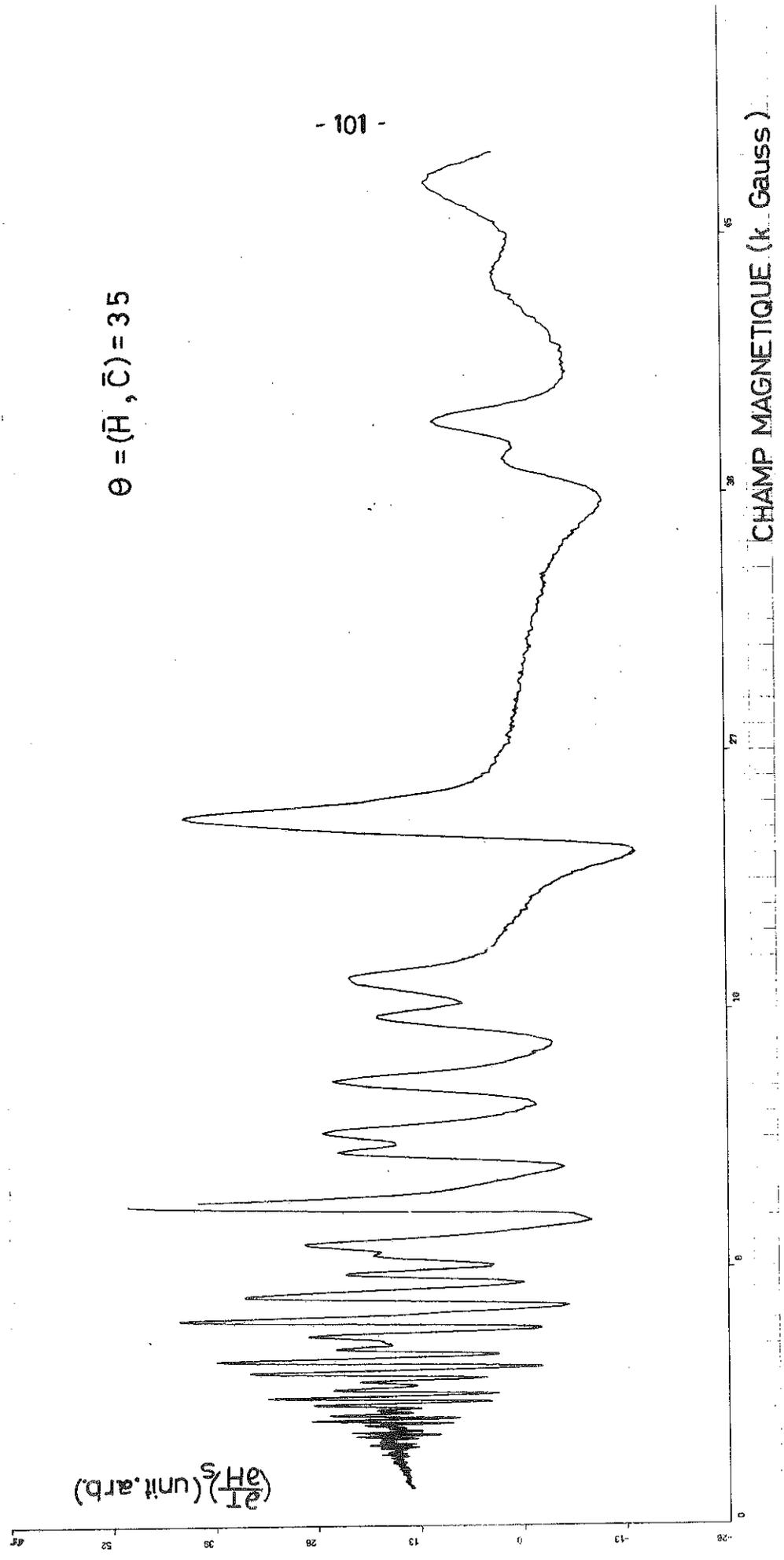


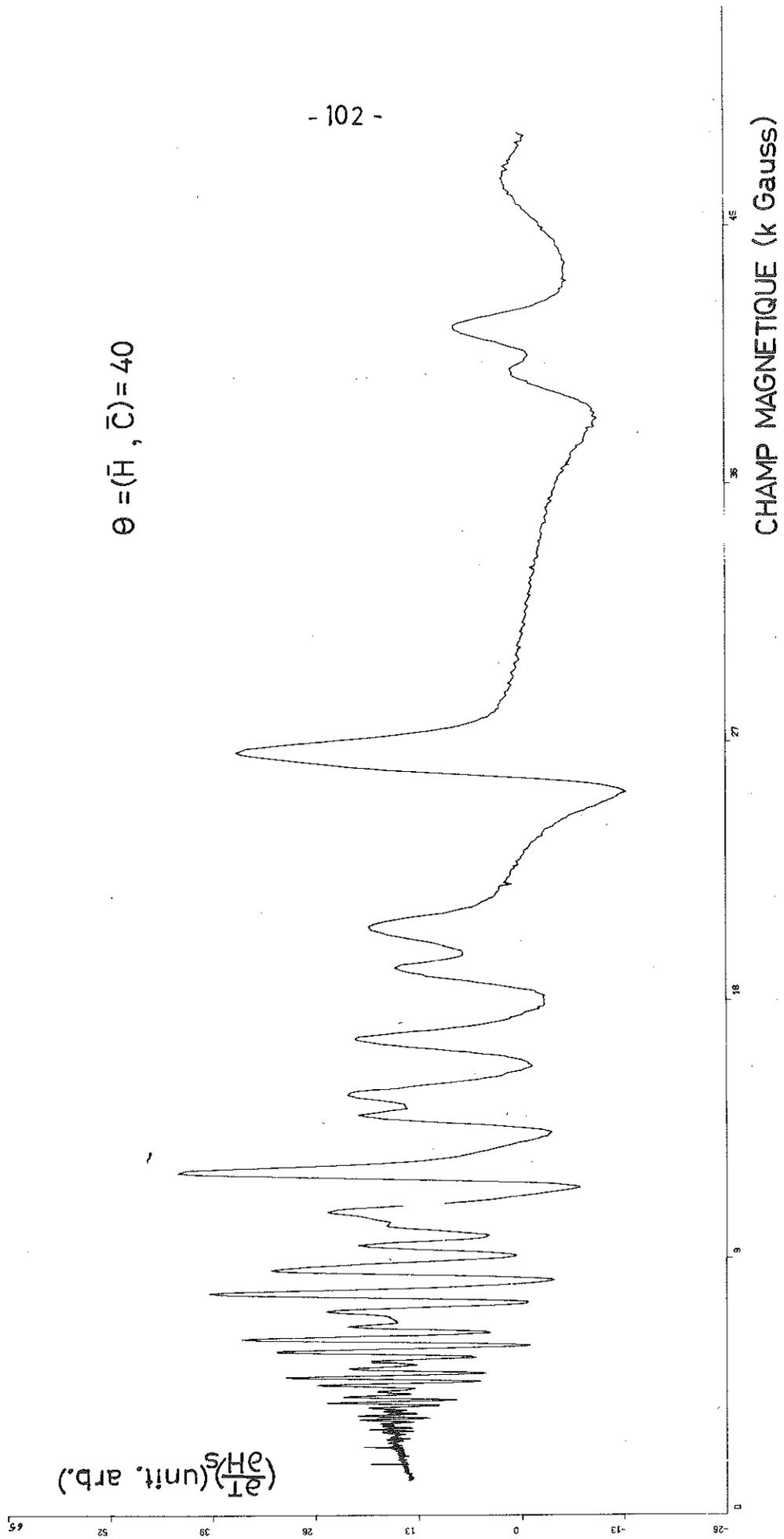




$\theta = (\bar{H}, \bar{C}) = 35$

- 101 -

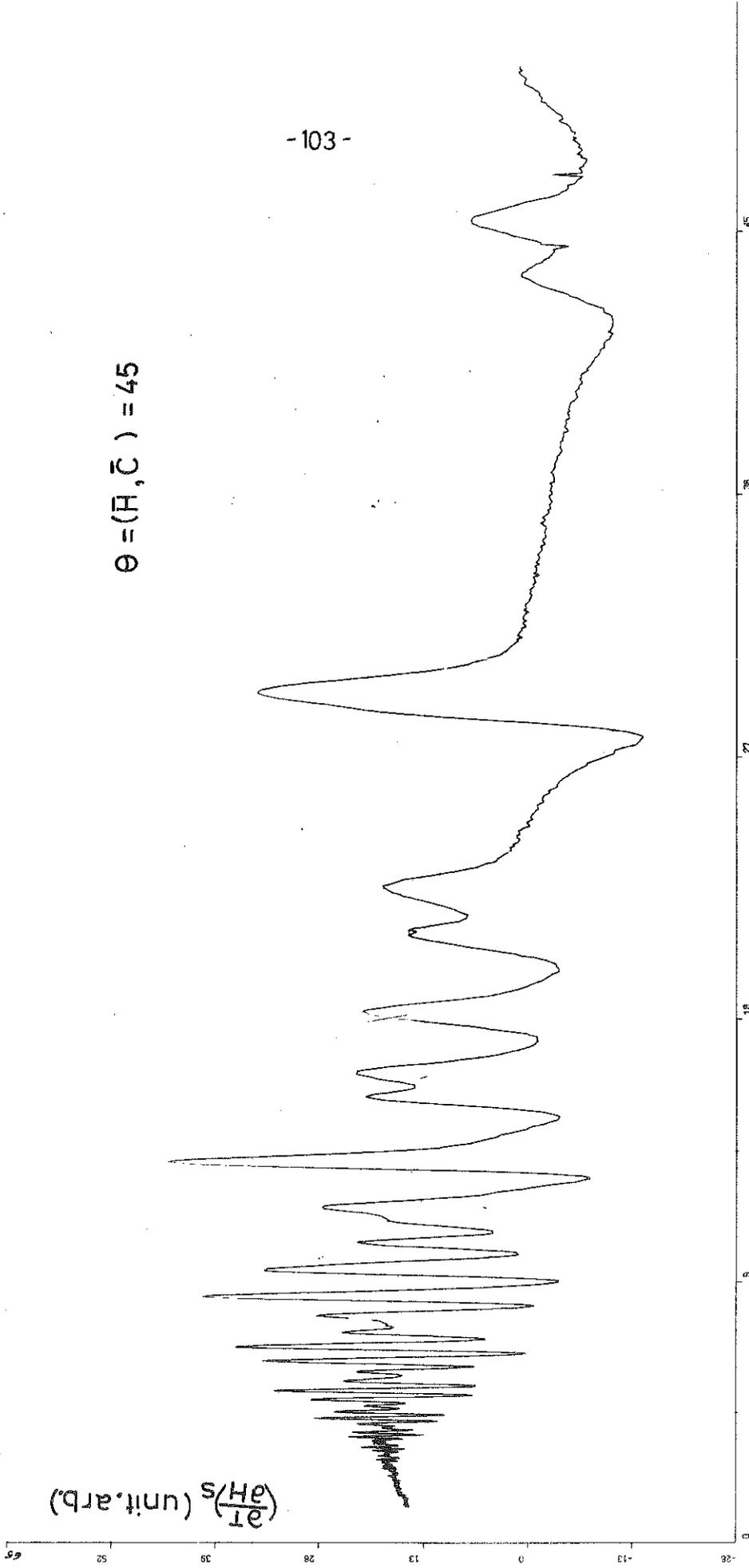


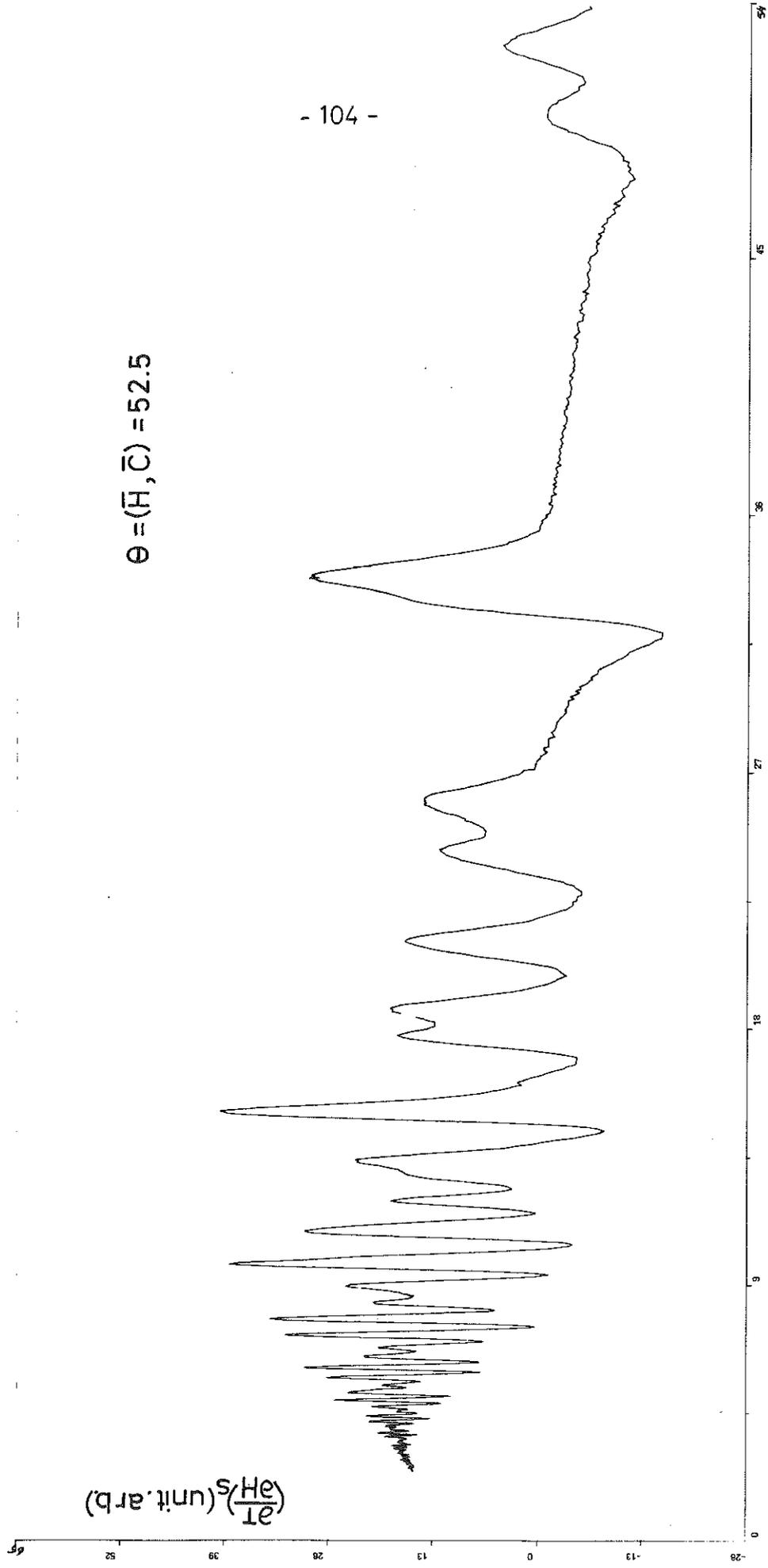


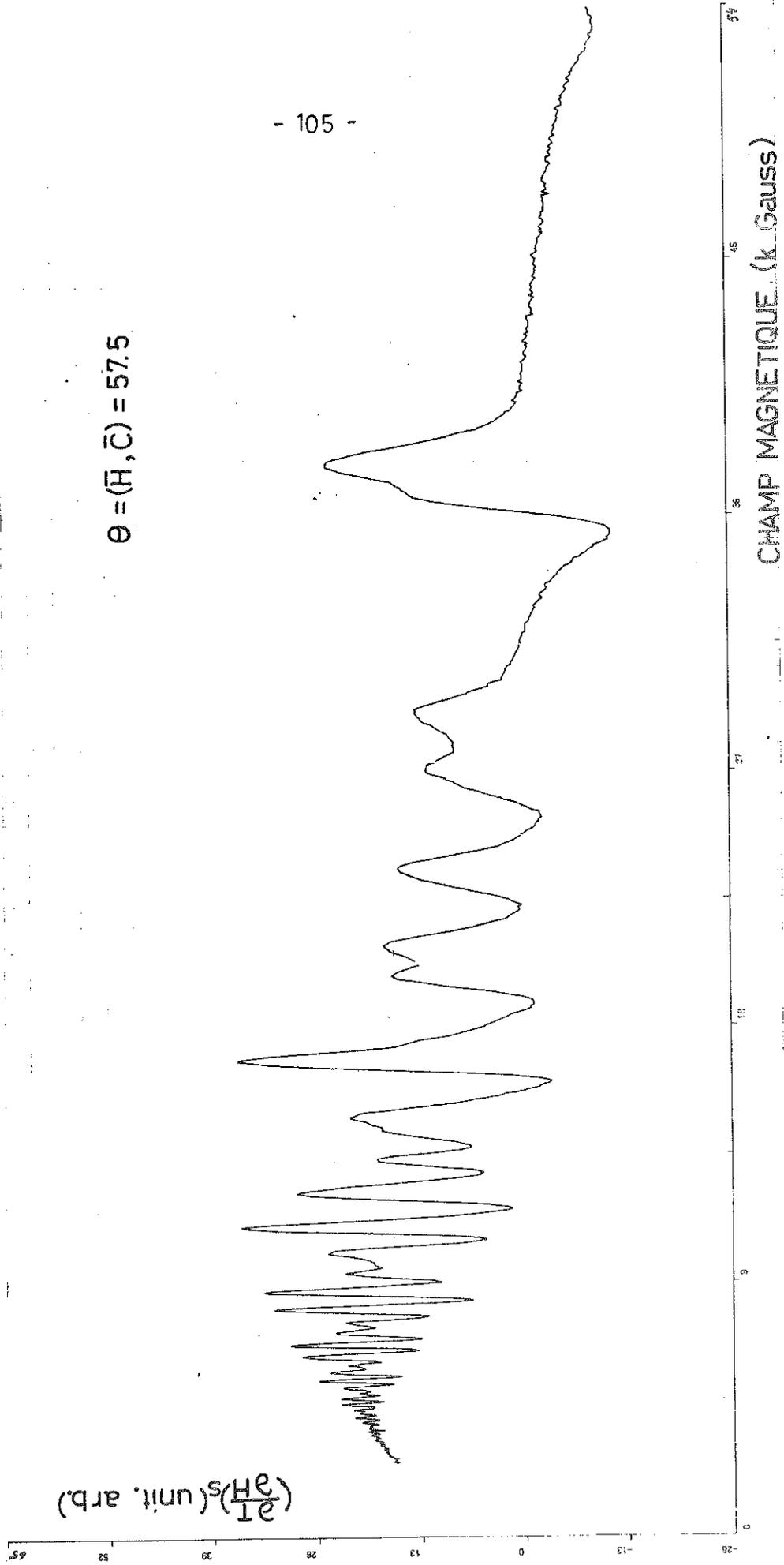
$\frac{\partial I}{\partial H}$ (unit, arb.)

$\theta = (\bar{H}, \bar{C}) = 45$

- 103 -



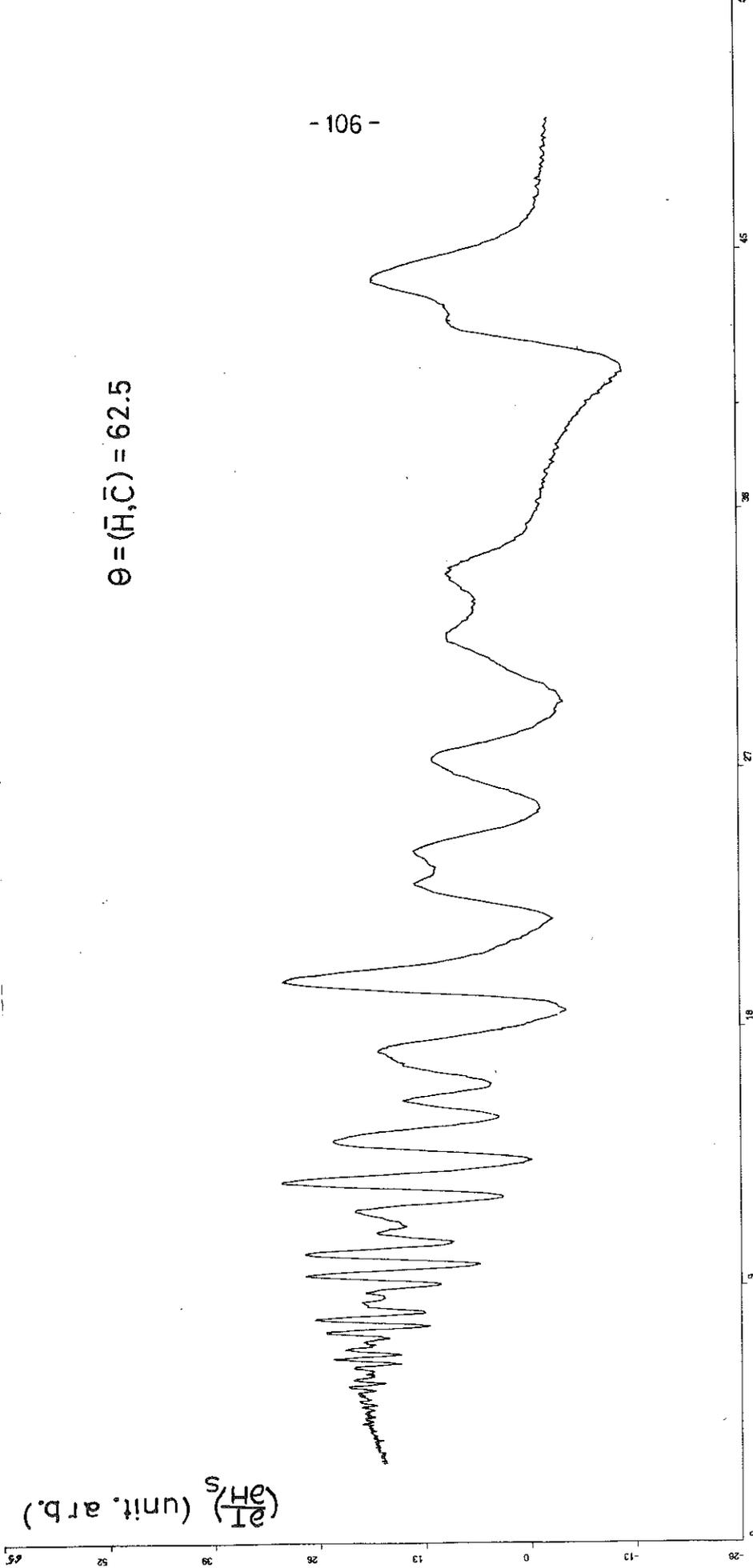




$\frac{\partial I}{\partial H}$ (unit. arb.)

$\theta = (\bar{H}, \bar{C}) = 62.5$

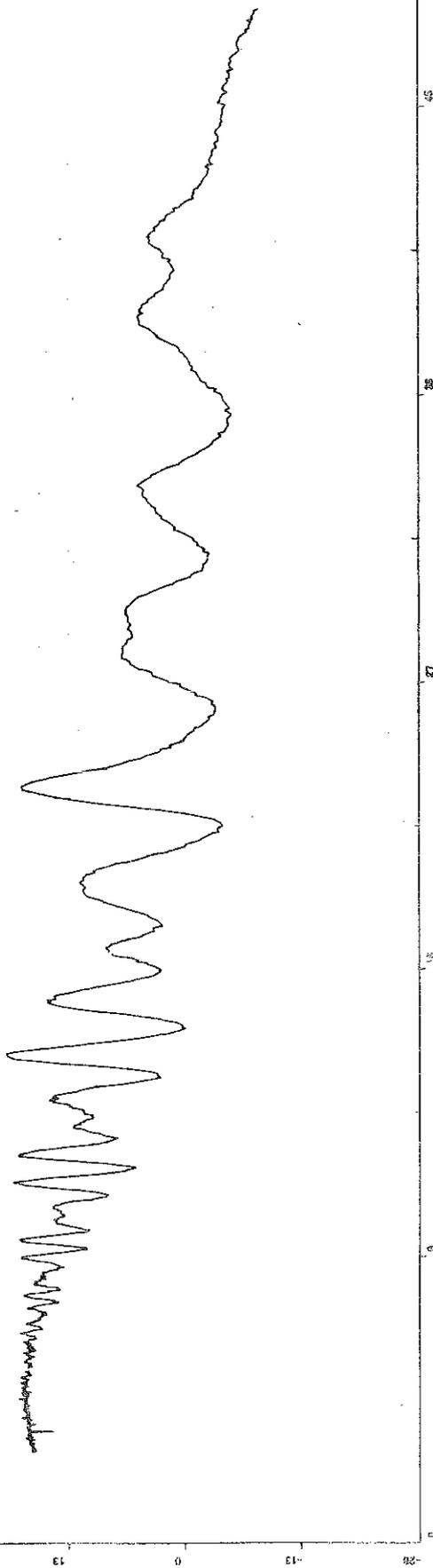
- 106 -



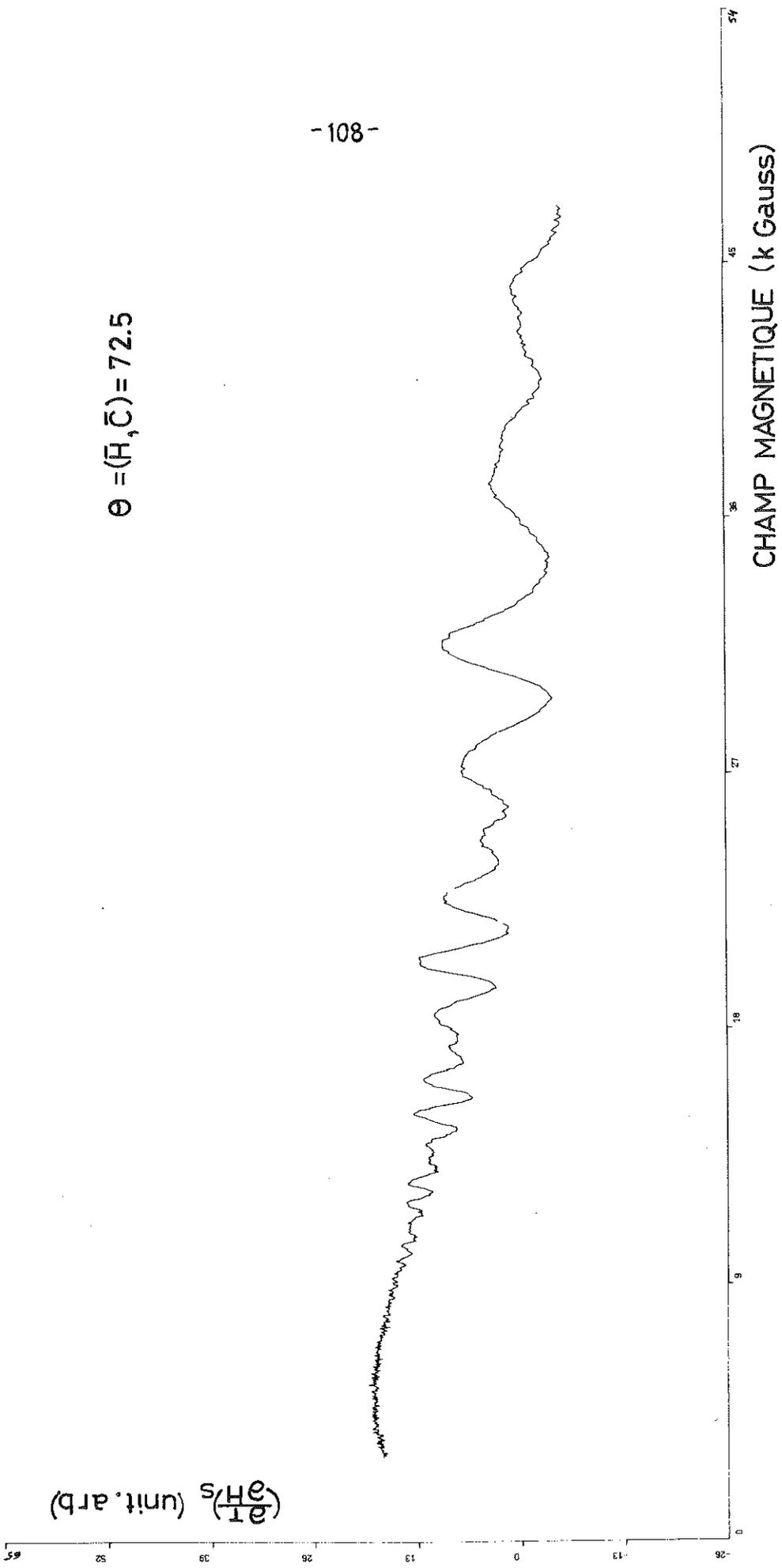
CHAMP MAGNETIQUE (k. Gauss)

$\theta = (\bar{H}, \bar{C}) = 67.5$

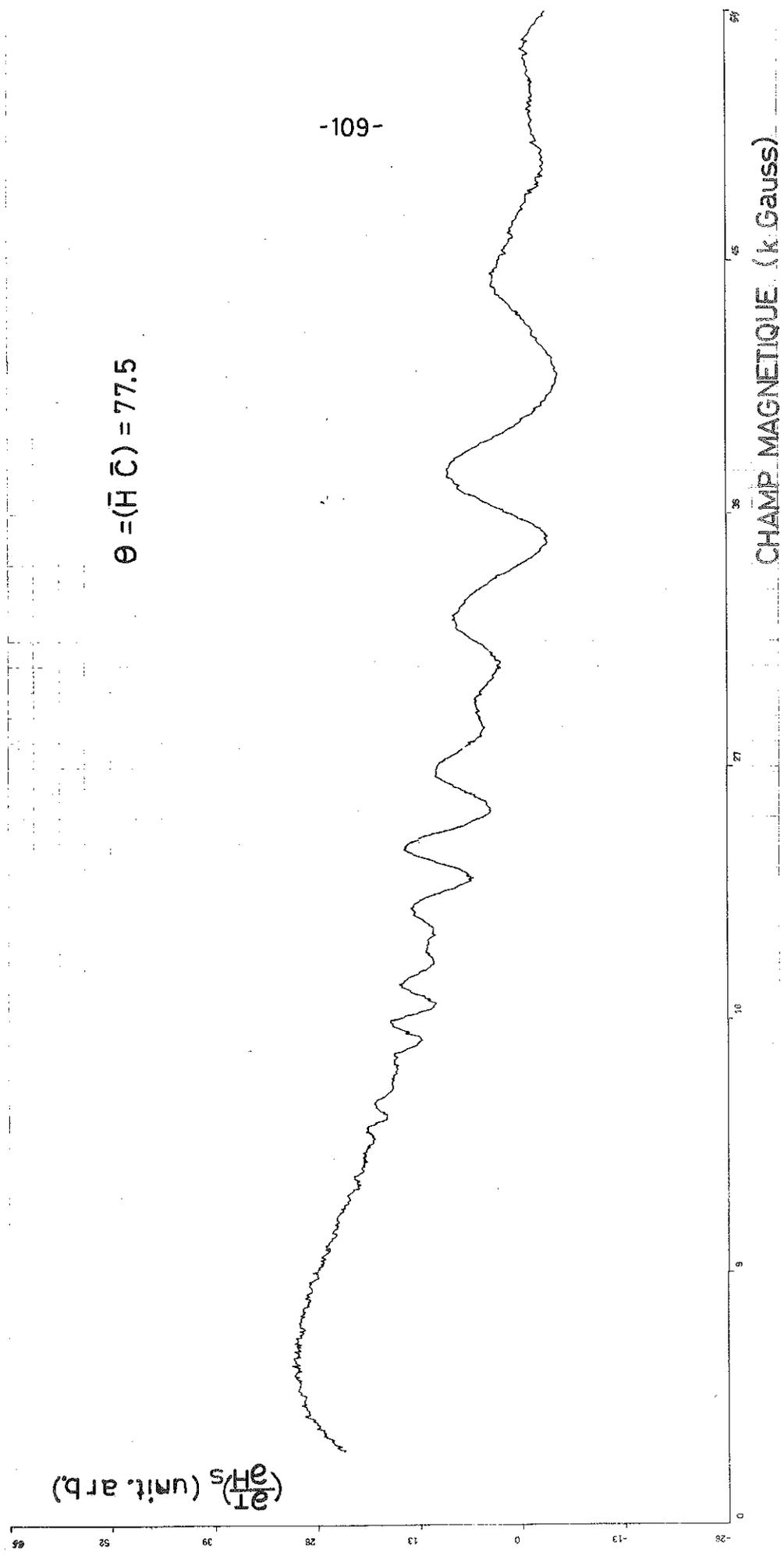
$\left(\frac{\partial I}{\partial H}\right)_C$ (unit. arb.)



CHAMP MAGNETIQUE (k Gauss)



$$\theta = (\bar{H}, \bar{C}) = 72.5$$



A P P E N D I C E C

ETUDE DE L'ANOMALIE EN FAIBLE CHAMP MAGNETIQUE

Nos mesures de l'effet oscillatoire magnétothermique ont toujours laissé apparaître une anomalie ayant la forme d'un pic en très faible champ magnétique. L'apparition systématique de cette anomalie nous a incités à chercher son origine à l'aide d'expériences utilisant le même montage et le même appareillage de mesure.

C-1 - EXPERIENCE AVEC UN ECHANTILLON DE GRAPHITE PYROLITIQUE

On a décidé de commencer l'étude de l'anomalie en faibles champs magnétiques de la manière suivante :

Un échantillon de graphite est placé dans une position telle que le vecteur normal à sa surface soit parallèle au champ magnétique (c'est-à-dire axe C parallèle au champ : $\theta = (\vec{H}, \vec{C}) = 0^\circ$). A $T = 4K$ on a fait varier le champ de 0 à 20 KGauss et on a trouvé, dans le signal correspondant à $(\partial T / \partial H)_S$ un pic au voisinage de 500 gauss. On n'a pas vu d'oscillations magnétothermiques : la température étant trop élevée. En descendant le champ jusqu'à zéro, on a constaté que l'anomalie $(\partial T / \partial H)_S$ a le même signe lorsque le champ croît ou décroît.

On a obtenu le même résultat après avoir tourné l'échantillon de quelques degrés, ainsi que pour des orientations successives de l'échantillon allant jusqu'à 90° . Le pic apparaît toujours à une valeur du champ de 500 gauss environ, avec un léger

décalage entre les valeurs correspondant à un champ croissant ou décroissant.

Enfin, à $T = 1.3K$, on a fait la même expérience que dans le cas précédent et on a trouvé un pic au voisinage de 800 gauss. La figure C.1 montre l'enregistrement obtenue en faible champ.

L'apparition de ce pic dépend donc de la température mais non de l'orientation de l'échantillon dans le champ magnétique (à la différence des oscillations magnétothermiques).

C-2 - EXPERIENCE AVEC UN AUTRE ECHANTILLON DE GRAPHITE ET SOUDURE DE 40% CADMIUM ET 60% BISMUTH

On s'est interrogé sur la possibilité que l'origine de l'anomalie soit due à une transition supraconductrice dans la soudure des fils de mesure du thermomètre placé sur l'échantillon. Pour le vérifier, on a fait une expérience avec un autre échantillon de graphite et un thermomètre dont les fils ont été bien nettoyés des restes de soudure d'étain. On a soudé les fils avec une soudure de 40% Cadmium et 60% Bismuth qui n'est pas supraconductrice à des températures supérieures à 1K. On a fait la même expérience que dans le cas précédent à 4K et 1.3K et on n'a observé aucune anomalie.

C-3 - EXPERIENCE AVEC DES MORCEAUX DE Pb ET In COLLES SUR L'ECHANTILLON DE GRAPHITE

Ainsi l'origine de l'anomalie semblait due aux soudures à l'étain. Nous avons fait une expérience pour faire apparaître l'anomalie d'une manière systématique.

On a collé sur l'échantillon de graphite deux petits morceaux de Pb et In dont les températures de transition sont de 7.25K et 3.37K respectivement. A 4K, nous devons voir un seul pic dû à la transition supraconductrice dans le Pb, mais à des températures inférieures à 3.37K nous devons observer deux pics dus aux deux transitions supraconductrices.

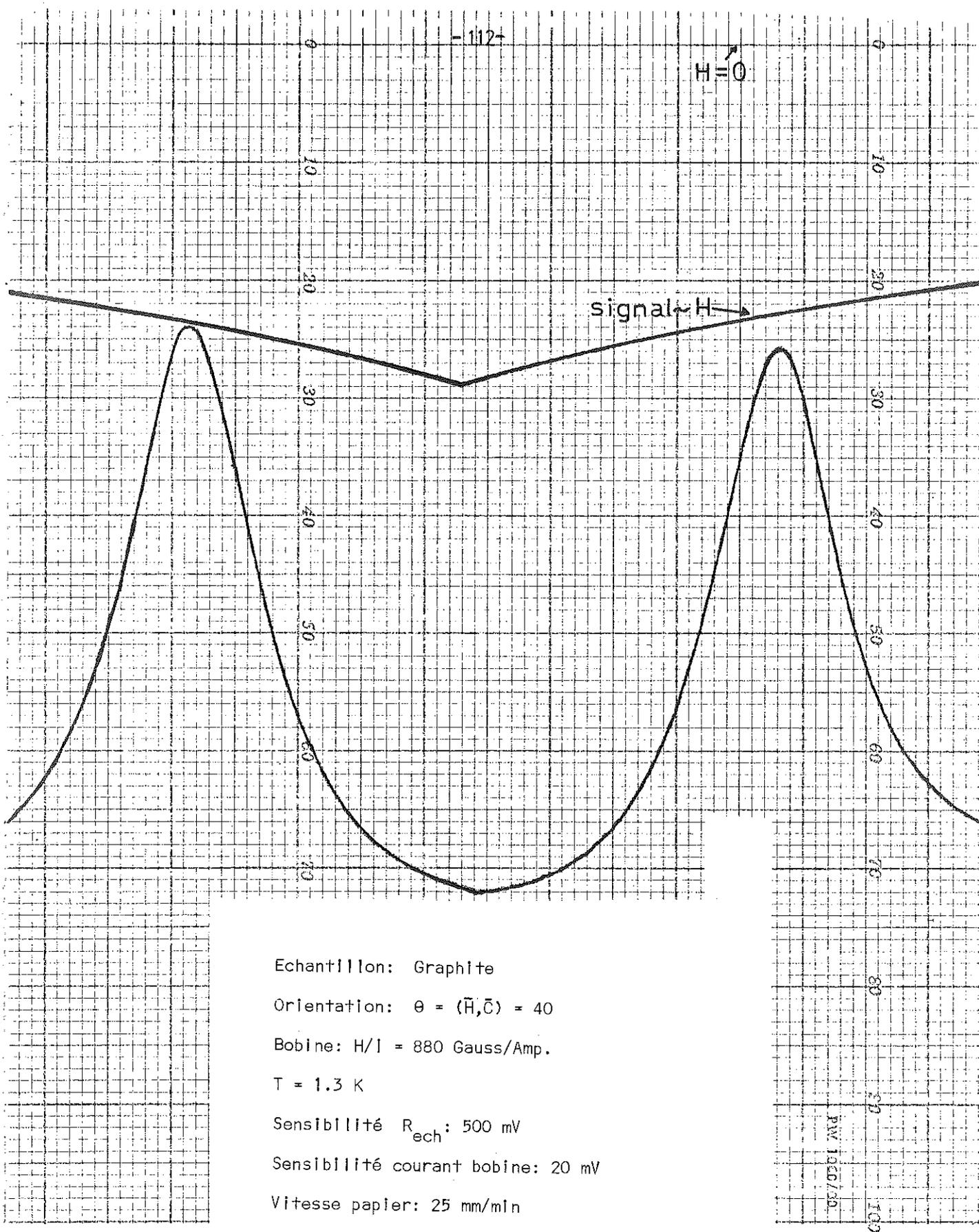


FIGURE C.1

Selon les courbes de H critique en fonction de T (57), celles-ci doivent se situer :

à 4°K à une valeur du champ magnétique de ~ 570 gauss et à 1.3°K à des valeurs du champ de ~ 230 gauss et ~ 775 gauss respectivement.

Il est bien connu que la largeur de la transition S-n dans un supraconducteur de première espèce dépend de la forme de l'échantillon, à cause du champ démagnétisant.

Donc, nous avons choisi un fil de In de 147.3 mgr et $\phi \sim 1$ mm x 4 mm comme échantillon, afin de faire une autre vérification : pour un tel échantillon la largeur de la transition doit dépendre de son orientation par rapport au champ magnétique.

Pour les mêmes raisons, nous aurions voulu utiliser un échantillon de Pb sphérique. L'échantillon que nous avons fait avait malheureusement une forme plutôt demisphérique de $\phi \sim 2$ mm et de 72.7 mgr.

On a fait la même expérience que dans le cas C-1 et on a trouvé :

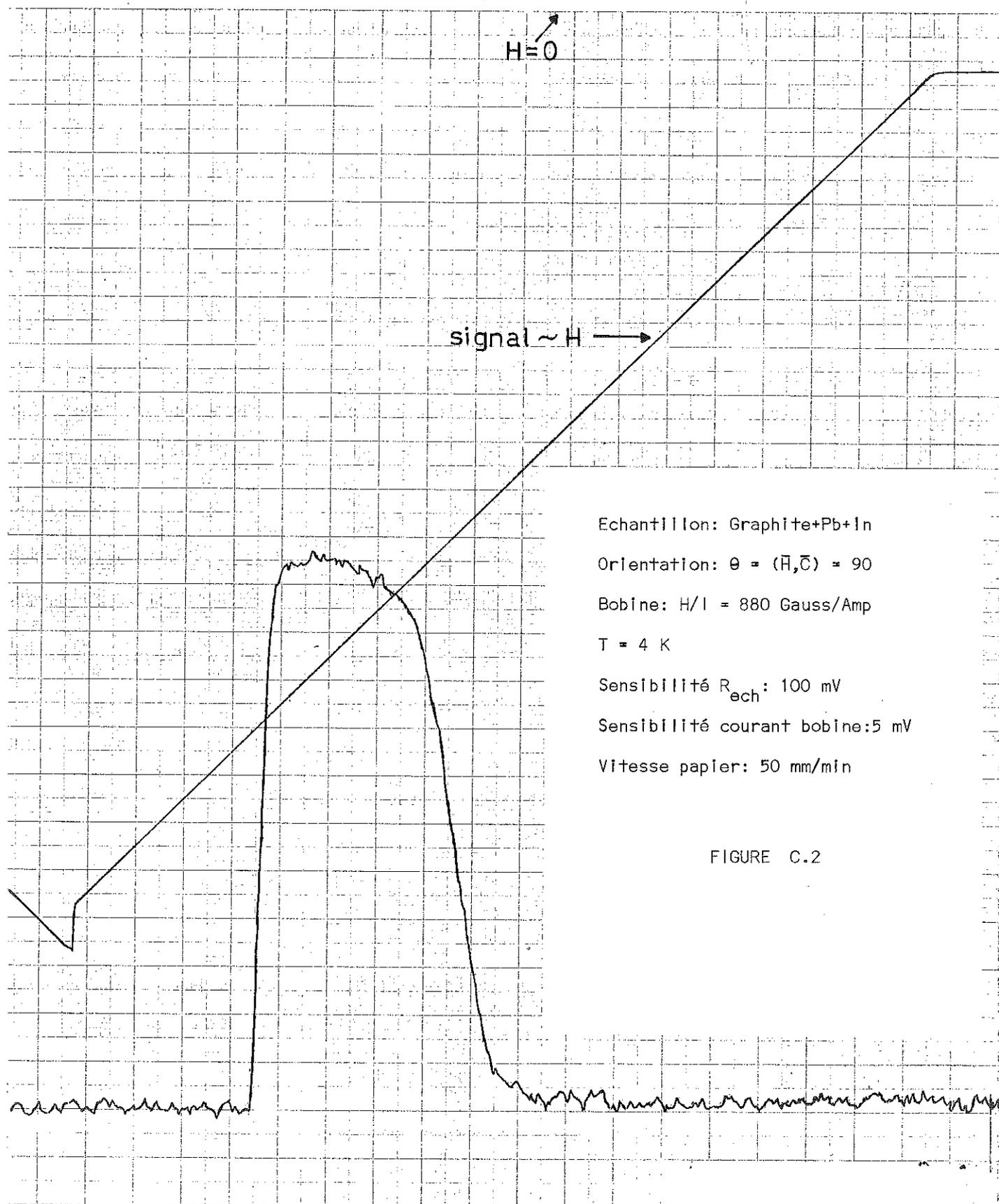
à ~ 4 K un pic à ~ 520 gauss (figure C.2) et
à ~ 1.3 K deux pics à ~ 200 gauss et ~ 740 gauss environ.

comme on peut les voir sur les figures C.3 et C.4.

Les figures C.3 et C.4 montrent les pics obtenus par les deux orientations : H parallèle et H perpendiculaire à l'axe du fil d'In respectivement. On voit que la largeur du pic d'In est plus grande dans le dernier cas.

C-4 - CONCLUSION

Il nous semble que nous avons montré d'une façon définitive que l'anomalie observée à faible champ dans les mesures de l'effet oscillatoire magnétothermique dans le graphite est



Echantillon: Graphite+Pb+In

Orientation: $\theta = (\vec{H}, \vec{C}) = 90$

Bobine: $H/I = 880$ Gauss/Amp

$T = 4$ K

Sensibilité R_{ech} : 100 mV

Sensibilité courant bobine: 5 mV

Vitesse papier: 50 mm/min

FIGURE C.2

Echantillon: Graphite + Pb + In

Orientation: $\theta = (\vec{H}, \vec{C}) = 90$

Bobine: $H/l = 880$ Gauss/Amp

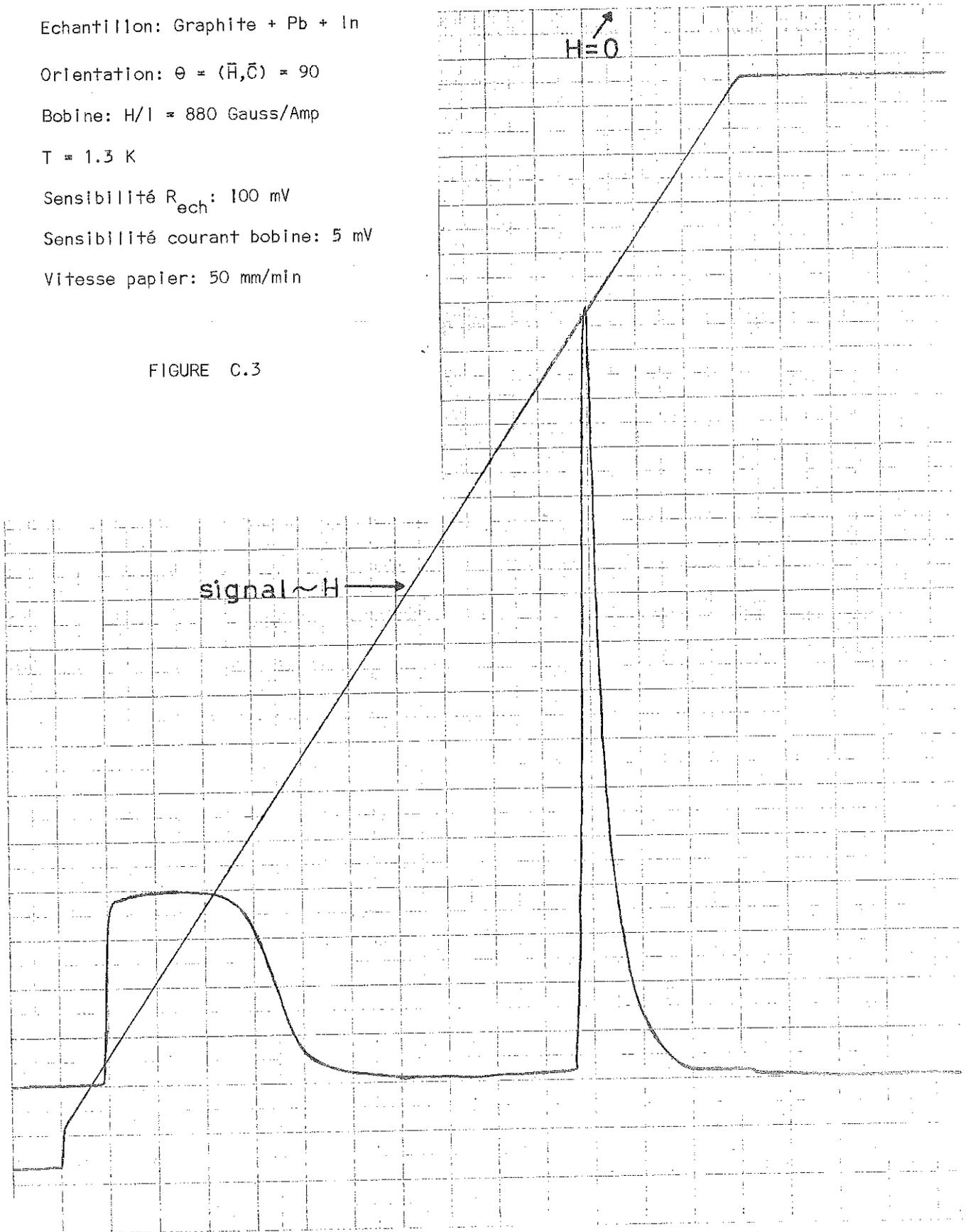
$T = 1.3$ K

Sensibilité R_{ech} : 100 mV

Sensibilité courant bobine: 5 mV

Vitesse papier: 50 mm/min

FIGURE C.3



Echantillon: Graphite + Pb + In

Orientation: $\theta = (\bar{H}, \bar{C}) = 0$

Bobine: $H/I = 880$ Gauss/Amp

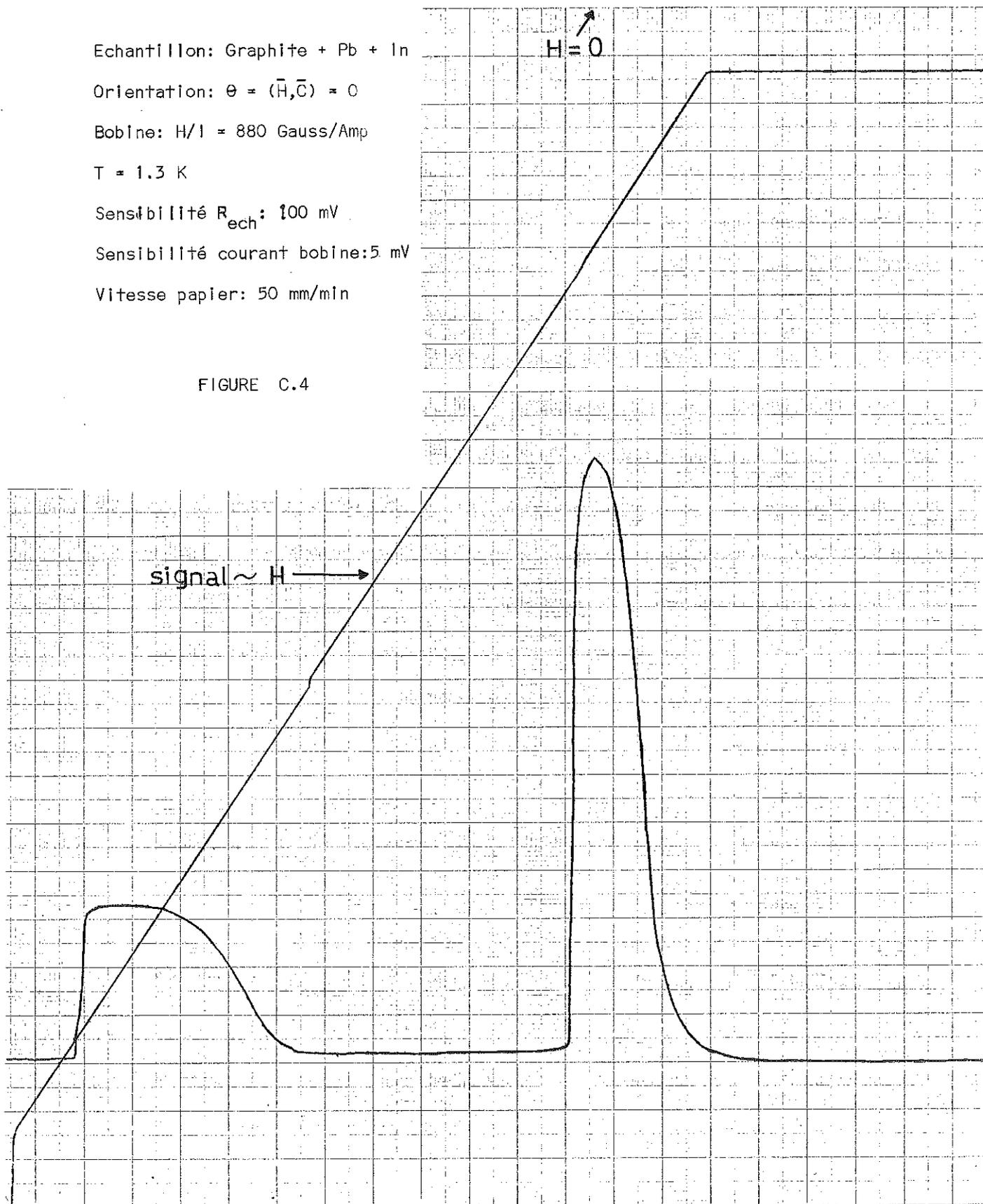
$T = 1.3$ K

Sensibilité R_{ech} : 100 mV

Sensibilité courant bobine: 5 mV

Vitesse papier: 50 mm/min

FIGURE C.4



due à une transition supraconductrice dans la soudure des fils du thermomètre placé sur l'échantillon.

Cependant, nous n'avons pas encore réussi à expliquer la forme des pics observés, surtout la croissante lente dans l'état intermédiaire. Nous pensons qu'il faut faire encore des expériences pour bien caractériser ce comportement de la transition.

R E F E R E N C E S

- 1 - J. E. KUNZLER, F. S. L. HSU et W. S. BOYLE, Phys. Rev. 128, 1084 (1962).
- 2 - B. Mc COMBE et G. SEIDEL, Phys. Rev. 155, 633 (1967).
- 3 - C. PEREIRA, Thèse, Université de Grenoble (1974).
- 4 - C. KITTEL, Quantum Theory of Solids, chap. 11 (John Wiley Sons, Inc. 1963).
- 5 - L. ONSAGER, Phys. Mag. 43, 1006 (1952).
- 6 - I. M. LIFSHITZ et M. KOSEVITCH, Soviet Phys. JETP 2, 636 (1956).
- 7 - D. SHOENBERG, Proc. Phys. Soc. (London) 79, 1-9 (1962).
- 8 - A. R. MACKINTOSH "International Centre for theoretical Physics" - "Theory of Condensed matter", p. 783 (1968).
- 9 - R. B. DINGLE, Proc. Roy. Soc. (London) A211, 517 (1952).
- 10 - W. KOHN, Phys. Rev. 123, 1242 (1961).
- 11 - H. B. CALLEN, Thermodynamics, chap. 14 (John Wiley and Sons, Inc. 1960).
- 12 - D. SHOENBERG, Progr. Low Temp. Phys. 2 (North Holland) (1957)
- 13 - P. COSTARIBEIRO, Thèse, Université de Grenoble (1973).
- 14 - A. EBERHARD, IEEE Transactions on Audio and Electroacoustics, Vol. AU-21, N°1 (Fev. 1973).
- 15 - J. W. Mc CLURE, Phys. Rev., 108, 612 (1958).
- 16 - J. C. SLONCZEWSKI et P. R. WEISS, Phys. Rev., 109, 272 (1958).
- 17 - I. L. SPAIN, The Electronic Properties of Graphite, Chemistry and Physics of Carbon, Vol. 8 (1973).
- 18 - S. ERGUN, Nat. Phys. Sci, 241, 65 (1963).
- 19 - P. DEBYE et P. SCHERRER, Physik, Z., 18, 291 (1917).
- 20 - J. D. BERNAL, Proc. Roy. Soc. (London), A160, 749 (1924).

- 21 - R. R. HAERING, Can. J. Phys., 36, 352 (1958).
- 22 - J. W. Mc CLURE, Carbon 7, 425 (1969).
- 23 - L. PAULING, Proc. US Nat. Acad. Sci., 56, 1646 (1966).
- 24 - A. TAYLOR et D. LAIDLER, Nature, 146, 130 (1940).
- 25 - R. W. G. WYCKOFF, Cristal Structures, Vol. 1 Interscience, New York, 1960.
- 26 - I. L. SPAIN, A. R. UBBELOHDE et D. A. YOUNG, Phil. Trans. Roy. Soc. (London), A262, 1128 (1967).
- 27 - A. R. UBBELOHDE et F. A. LEWIS, Graphite and Its Crystal Compounds, Oxford Univ. Press, London and New York, 1960.
- 28 - P. R. WALLACE, Phys. Rev. 71, 622 (1947).
- 29 - W. H. LOMER, Proc. Roy. Soc. (London), A 227, 330 (1955).
- 30 - A. HERPIN, Les Carbones, Le groupe français d'étude des carbones, vol. 1, Masson, Paris, 1965.
- 31 - S. J. WILLIAMSSON, S. FONER et M. S. DRESSELHAUS, Phys. Rev., 140, A1429 (1965).
- 32 - J. W. Mc. CLURE, Proc. Intern. Conf. Phys. Semimetals and Narrow Gap Semiconductors, Dallas, 1970, Pergamon, London, 1971, p. 127.
- 33 - P. R. SCHROEDER, M. S. DRESSELHAUS et A. JAVAN, Phys. Rev. Letters 20, 1292 (1968).
- 34 - D. SCHOENBERG, Phil. Trans. Roy. Soc. (London) 245, 1 (1952).
- 35 - D. E. SOULE, J. W. Mc CLURE et L. B. SMITH, Phys. Rev. 134, A 453 (1964).
- 36 - S. ONO et K. SUGIHARA, J. Phys. Soc. Japan, 24, 818 (1968).
- 37 - M. S. DRESSELHAUS et J. G. MAVROIDES, Carbon, 3, 465 (1966).
- 38 - P. R. SCHROEDER, M. S. DRESSELHAUS et A. JAVAN, Proc. Intern. Conf. Phys. Semimetals and Narrow Gap Semiconductors, Dallas, 1970, Perg. London, 1971, 139.
- 39 - H. USHIO, T. UDA et Y. ULMURA, J. Phys. Soc. Japan, 33, 1551 (1972).
- 40 - M. P. SHARMA, L. G. JOHNSON et J. W. Mc CLURE, Phys. Lett. A44, 445 (1973).
- 41 - O. P. GUPTA et P. R. WALLACE, Phys. Stat. Sol. B54, 53 (1972).
- 42 - G. DRESSELHAUS, Lectures presented at the International Conf. "The Application of High Magnetic Fields in Semiconductor Physics", Würzburg, 1974, p. 699.
- 43 - G. DRESSELHAUS et M. S. DRESSELHAUS, Phys. Rev. 140, A401 (1965).
- 44 - J. W. Mc CLURE et Y. YAFET, Proc. 5th. Conf. Carbon

- (Pergamon, New York, 1962), Vol. 1, p. 12.
- 45 - D. E. SOULE, IBM, J. Res. Develop., 8, 268 (1964).
 - 46 - J. W. Mc CLURE, IBM, J. Res. Develop., 8, 255 (1964).
 - 47 - D. J. FLOOD, Phys. Lett., 30A, 3, P. 178 (1969).
 - 48 - J. D. COOPER, J. P. SMITH, J. WOORE et D. A. YOUNG, J. Phys. C : solid st. Phys., vol. 4 (1970).
 - 49 - N. F. GRAVES, A. W. MOORE et S. L. STRONG, Neuvième Conf. Biannuelle sur le Carbone, Boston College, Massachussets (1969).
 - 50 - J. A. WOOLLAM, Phys. Rev. Lett., 25, 810 (1970).
 - 51 - J. W. Mc CLURE, Phys. Rev., 119, 606 (1960).
 - 52 - M. J. INOUE, J. Phys. Sec. Japan, 17, 808 (1962).
 - 53 - K. SUGIHARA et S. ONO, J. Phys. Soc. Japan, 21, 631 (1966).
 - 54 - J. W. Mc CLURE et Y. YAFET, Proc. 5th. Conf. Carbon (Pergamon, New York, 1962), vol. 1, p. 22
 - 55 - G. WAGONER, Phys. Rev. 118, 647 (1960).
 - 56 - J. A. WOOLLAM, Phys. Rev., 10, 3393 (1971).
 - 57 - D. SHOENBERG, Superconductivity (Cambridge University Press, 1965).

Dernière page d'une thèse

VU

Grenoble, le 28-11-74

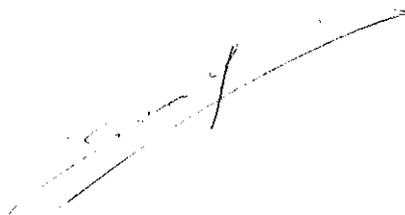
Le Président de la thèse

A handwritten signature in dark ink, appearing to be 'Maus', written over a horizontal line.

Vu, et permis d'imprimer,

Grenoble, le

Le Président de l'Université
Scientifique et Médicale

A handwritten signature in dark ink, appearing to be 'Maus', written over a horizontal line.

