

T H E S E

présentée

A L A F A C U L T E D E S S C I E N C E S
D E L ' U N I V E R S I T E D E G R E N O B L E

pour l'obtention

du DOCTORAT DE TROISIEME CYCLE

mention THERMODYNAMIQUE

par

Jean-Paul JAY-GERIN

-:-:-:-:-

INTERACTION ELECTRON-PHONON DANS LES SEMI-METAUX TRES ANISOTROPES -
APPLICATION AU GRAPHITE

-:-:-:-:-

Soutenu le 22 Mai 1970 devant la Commission d'Examen

M.	B. DREYFUS	Président
MM.	P. AVERBUCH	
	J.D.N. CHEEKE	Examineurs
	R. MAYNARD	

Doyen honoraire : Monsieur M. MORET
Doyen : Monsieur E. BONNIER

PROFESSEURS TITULAIRES

MM.	NEEL Louis	Physique Expérimentale
	KRAVTCHENKO Julien	Mécanique Rationnelle
	CHABAUTY Claude	Calcul différentiel et intégral
	BENOIT Jean	Radioélectricité
	CHENE Marcel	Chimie Papetière
	FELICI Noël	Electrostatique
	KUNTZMANN Jean	Mathématiques Appliquées
	BARBIER Reynold	Géologie Appliquée
	SANTON Lucien	Mécanique des Fluides
	OZENDA Paul	Botanique
	FALLOT Maurice	Physique Industrielle
	KOSZUL Jean-Louis	Mathématiques
	GALVANI Octave	Mathématiques
	MOUSSA André	Chimie Nucléaire
	TRAYNARD Philippe	Chimie Générale
	SOUTIF Michel	Physique Générale
	CRAYA Antoine	Hydrodynamique
	REULOS René	Théorie des Champs
	BESSON Jean	Chimie Minérale
	AYANT Yves	Physique Approfondie
	GALLISSOT François	Mathématiques
Melle	LUTZ Elisabeth	Mathématiques
	BLAMBERT Maurice	Mathématiques
	BOUCHEZ Robert	Physique Nucléaire
	LLIBOUTRY Louis	Géophysique
	MICHEL Robert	Minéralogie et Pétrographie
	BONNIER Etienne	Electrochimie et Electrometallurgie
	DESSAUX Georges	Physiologie Animale
	PILLET Emile	Physique Industrielle-Electrotechnique
	YOCCOZ Jean	Physique Nucléaire Théorique
	DEBELMAS Jacques	Géologie Générale
	GERBER Robert	Mathématiques
	PAUTHENET René	Electrotechnique
	MALGRANGE Bernard	Mathématiques Pures
	VAUQUOIS Bernard	Calcul Electronique
	BARJON Robert	Physique Nucléaire
	BARBIER Jean-Claude	Physique
	SILBER Robert	Mécanique des Fluides
	BUYLE-BODIN Maurice	Electronique

	DREYFUS Bernard	Thermodynamique
	KLEIN Joseph	Mathématiques
	VAILLANT François	Zoologie et Hydrobiologie
	ARNAUD Paul	Chimie
	SENGEL Philippe	Zoologie
	BARNOUD Fernand	Biosynthèse de la cellulose
	BRISSONNEAU Pierre	Physique
	GAGNAIRE Didier	Chimie Physique
Mme	KOFLER Lucie	Botanique
	DEGRANGE Charles	Zoologie
	PEBAY-PEROULA Jean-Claude	Physique
	RASSAT André	Chimie Systématique
	DUCROS Pierre	Cristallographie Physique
	DODU Jacques	Mécanique Appliquée I.U.T.
	ANGLES D'AURIAC Paul	Mécanique des Fluides
	LACAZE Albert	Thermodynamique
	GASTINEL Noël	Analyse numérique
	GIRAUD Pierre	Géologie
	PERRET René	Servo-mécanisme
	PAYAN Jean-Jacques	Mathématiques Pures

PROFESSEURS SANS CHAIRE

MM.	GIDON Paul	Géologie
Mme	BARBIER M. Jeanne	Electrochimie
Mme	SOUTIF Jeanne	Physique
	COHEN Joseph	Electrotechnique
	DEPASSEL R.	Mecanique des Fluides
	GLENAT René	Chimie
	BARRA Jean	Mathématiques Appliquées
	COUMES André	Electronique
	PERRIAUX Jacques	Géologie et Minéralogie
	ROBERT André	Chimie Papetière
	BIARREZ Jean	Mécanique Physique
	BONNET Georges	Electronique
	CAUQUIS Georges	Chimie Générale
	BONNETAIN Lucien	Chimie Minérale
	DEPOMMIER Pierre	Physique nucléaire-Génie Atomique
	HACQUES Gérard	Calcul numérique
	POLOUJADOFF Michel	Electrotechnique
Mme	KAHANE Josette	Physique
Mme	BONNIER Jane	Chimie
	VALENTIN Jacques	Physique
	REBECQ Jacques	Biologie
	DEPORTES Charles	Chimie
	SARROT-REYNAULD Jean	Géologie
	BERTRANDIAS J. Paul	Mathématiques Appliquées
	AUBERT Guy	Physique

PROFESSEURS ASSOCIES

MM. RODRIGUES Alexandre
MORITA Susumu
RADHAKRISHNA

Mathématiques Pures
Physique Nucléaire
Thermodynamique

MAITRES DE CONFERENCES

MM. LANCIA Roland
Mme BOUCHE Liane
MM. KAHANE André
DOLIQUE Jean Michel
BRIERE Georges
DESRE Georges
LAJZEROWICZ Joseph
LAURENT Pierre
Mme BERTRANDIAS Françoise
LONGQUEUE J. Pierre
SOHM Jean-Claude
ZADWORNY François
DURAND Francis
CARLIER Georges
PFISTER Jean-Claude
CHIBON Pierre
IDELMAN Simon
BLOCH Daniel
MARTIN-BOUYER Michel
SIBILLE Robert
BRUGEL Lucien
BOUVARD Maurice
RICHARD Lucien
PELMONT Jean
BOUSSARD Jean-Claude
MOREAU René
ARMAND Yves
BOLLIET Louis
KUHN Gérard
PEFFEN René
GERMAIN Jean-Pierre
JOLY Jean René
Melle PIERY Yvette
BERNARD Alain
MOHSEN Tahain
CONTE René
LE JUNTER Noël
LE ROY Philippe

Physique Atomique
Mathématiques
Physique Générale
Electronique
Physique
Chimie
Physique
Mathématiques Appliquées
Mathématiques Pures
Physique
Electrochimie
Electronique
Chimie Physique
Biologie végétale
Physique
Biologie animale
Physiologie animale
Electrotechnique I.P.
Chimie (C.S.U. Chambéry)
Construction mécanique (I.U.T.)
Energétique I.U.T.
Hydrologie
Botanique
Physiologie animale
Mathématiques Appliquées (I.P.G.)
Hydraulique I.P.G.
Chimie I.U.T.
Informatique I.U.T.
Energétique I.U.T.
Chimie I.U.T.
Mécanique
Mathématiques Pures
Biologie animale
Mathématiques Pures
Biologie (C.S.U. Chambéry)
Mesures Physiques I.U.T.
Génie Electrique Electronique I.U.T.
Génie Mécanique I.U.T.

	ROMIER Guy	Techniques Statistiques quantitatives I.U.T.
	VLALON Pierre	Géologie
	BENZAKEN Claude	Mathématiques Appliquées
	MAYNARD Roger	Physique
	DUSSAUD René	Mathématiques (C.S.U. Chambéry)
	BELORIZKY Elie	Physique (C.S.U. Chambéry)
Mme	LAJZEROWICZ Jeannine	Physique (C.S.U. Chambéry)
	JULLIEN Pierre	Mathématiques Pures
Mme	RINAUDO Marguerite	Chimie
	BLIMAN Samuel	E. I. E.
	BEGUIN Claude	Chimie Organique
	NEGRE Robert	I. U. T.

MAITRE DE CONFERENCES ASSOCIES

MM.	YAMADA Osamu	Physique du Solide
	NAGAO Makoto	Mathématiques Appliquées
	MAREZIO Massimo	Physique du Solide
	CHEEKE John	Thermodynamique
	BOUDOURIS Georges	Radioélectricité
	ROZMARIN Georges	Chimie Papetière

- : - : - : - : - : - : - : -

A ma Fiancée

A mes Parents

et Futurs Beaux - Parents

La présente étude a été effectuée au Centre de Recherches sur les Très Basses Températures de Grenoble (C.R.T.B.T.).

Je prie Monsieur le Professeur B. DREYFUS, Directeur de ce Laboratoire, qui me fait l'honneur de bien vouloir présider le Jury de cette Thèse, d'accepter l'expression de ma sincère gratitude.

Que Monsieur R. MAYNARD, Maître de Conférences, qui a suggéré et dirigé ces travaux, reçoive ici ma plus vive reconnaissance. Sous sa dynamique et bienveillante direction, j'ai appris à m'intéresser à la Recherche ; je lui dois toute mon initiation : son aide constante, sa disponibilité de tous les instants et ses conseils éclairés m'ont permis d'aborder et de surmonter les nombreuses difficultés qui se sont présentées et de travailler dans une excellente atmosphère toujours extrêmement amicale.

Je tiens à remercier tout particulièrement Monsieur J.D.N. CHEEKE, Maître de Conférences Associé, grâce à qui je me suis orienté vers ce domaine passionnant qu'est la Théorie des Phénomènes de Transport dans les Solides ; ses conseils et son amitié m'ont constamment aidé. Sa présence dans ce Jury me touche profondément.

Je remercie Monsieur P. AVERBUCH, Maître de Recherches au C.N.R.S., de l'intérêt qu'il a porté à cette étude et d'avoir accepté de participer à cette Commission d'Examen.

Les expériences qui ont suscité cette analyse théorique, ont été réalisées par Monsieur A. De COMBARIEU du C.E.N.G.

Je remercie enfin Mademoiselle FAURE-BRAC qui a assuré la dactylographie de ce mémoire.

TABLE DES MATIERES

	Pages
SOMMAIRE.....	1
CHAPITRE 1 -- LA SURFACE DE FERMI, LE SPECTRE DE VIBRATION DE RESEAU ET L'INTERACTION ELECTRON-PHONON DANS LE GRAPHITE.....	3
1°/ Introduction.....	3
2°/ La surface de Fermi.....	9
3°/ Le spectre de phonons du graphite.....	13
4°/ L'interaction électron-phonon dans le graphite.....	17
CHAPITRE 2 -- LE COEFFICIENT D'ABSORPTION DE PHONON DANS L'APPROXIMATION ELASTIQUE DES COLLISIONS ELECTRON-PHONON, à T = 0°K.....	20
CHAPITRE 3 -- INELASTICITE, FLOU THERMIQUE ET DEFORMATION TRIGONALE DE LA SURFACE DE FERMI.....	34
1°/ Le modèle ellipsoïdal de la surface de Fermi.....	34
2°/ Le modèle cylindrique de la surface de Fermi.....	39
3°/ Effet de la déformation trigonale des surfaces de Fermi du graphite.....	43
CHAPITRE 4 -- LA CONTRIBUTION DE "PHONON-DRAG" S _g DU POUVOIR THERMOELECTRIQUE.....	46
CONCLUSION.....	66

S O M M A I R E

L'objet de cette étude est de montrer que les phonons dont le vecteur d'onde \vec{q} satisfait la condition de Kohn $\vec{q} = 2 \vec{k}_F$ (\vec{k}_F étant le vecteur d'onde d'un électron à la surface de Fermi) sont très fortement couplés aux électrons dans des cristaux tels que le graphite où l'anisotropie de la surface de Fermi et du spectre de vibration de réseau est extrêmement grande. Le coefficient d'atténuation acoustique, dû à l'interaction électron-phonon, est évalué pour deux modèles possibles de la surface de Fermi (cylindre et ellipsoïde allongé) ; il est trouvé présenter un maximum aigu centré à la fréquence des phonons de Kohn ω_K . Avec l'augmentation de la température, le flou thermique des contours de la surface de Fermi, qui s'établit sur un intervalle d'énergie de l'ordre de $k_B T$, conduit à un affaiblissement de l'amplitude du pic ; la loi de décroissance est approximativement en T^{-1} . En supposant que les phonons effectivement dragués sont ceux situés dans le régime de Kohn, nous trouvons que la composante S_g de "phonon-drag" du pouvoir thermoélectrique reflète une telle situation : la température du maximum de $|S_g|$ est voisine de T_K où T_K est reliée à la fréquence des phonons de Kohn par

$\hbar\omega_K = k_B T_K$ ($T_K \approx 40^\circ\text{K}$). Malgré toutes les nombreuses simplifications adoptées dans les calculs, un accord tout à fait satisfaisant avec les résultats expérimentaux, est trouvé, moyennant l'utilisation d'un seul paramètre ajustable. En particulier, l'analyse du signe négatif de S_g est en faveur du nouvel assignement des électrons près du point K dans la zone de Brillouin.

CHAPITRE I

LA SURFACE DE FERMI, LE SPECTRE DE VIBRATION DE RESEAU

ET L'INTERACTION ELECTRON-PHONON DANS LE GRAPHITE

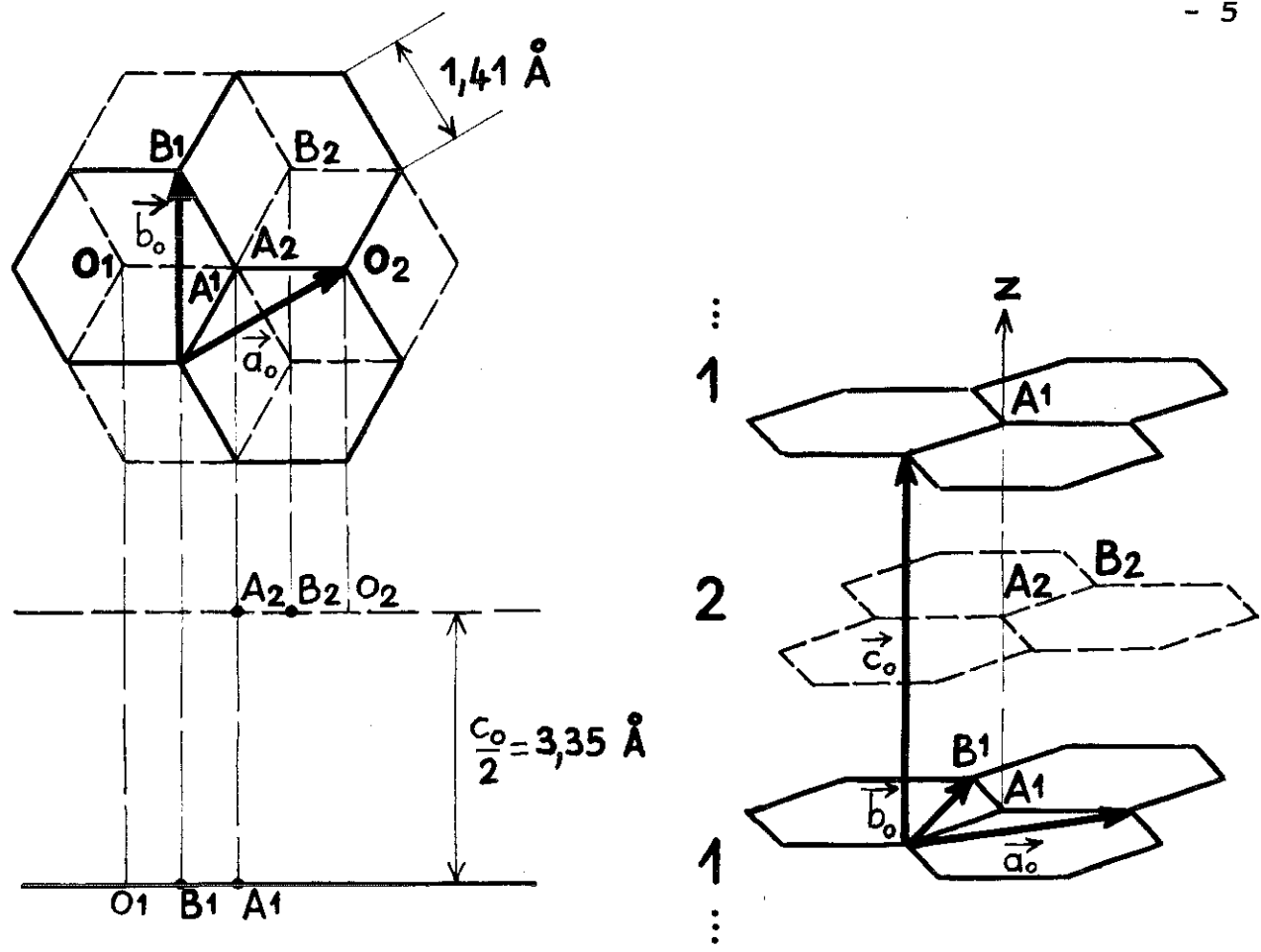
1°/ INTRODUCTION

Le graphite, durant ces dernières années, est devenu l'objet d'une étude intensive, tant d'un point de vue théorique qu'expérimental. Cette attention particulière est basée sur le fait que le graphite constitue un corps unique dans le domaine de la Physique du Solide ; sa structure cristallographique est très anisotrope ; elle peut être décrite (figure 1 - a) comme un empilement ordonné de plans parallèles se succédant dans l'ordre alterné 1, 2, 1, 2,..... ; dans chacun de ces plans, les atomes de carbone forment un réseau d'hexagones réguliers, avec une distance C - C de $1,41 \text{ \AA}$; la distance entre deux plans successifs est $3,35 \text{ \AA}$. A cette anisotropie de structure est liée également une anisotropie des forces interatomiques qui sont de nature covalente dans les plans et de type Van der WAALS entre les plans. Une telle structure physique se reflète évidemment sur le spectre d'énergie : ainsi, les lois de dispersion dans le graphite, pour les phonons et les électrons diffèrent profondément de celles des cristaux ordinaires ; une très grande anisotropie de la vitesse du son, un comportement de semi-métal avec, au zéro absolu, deux

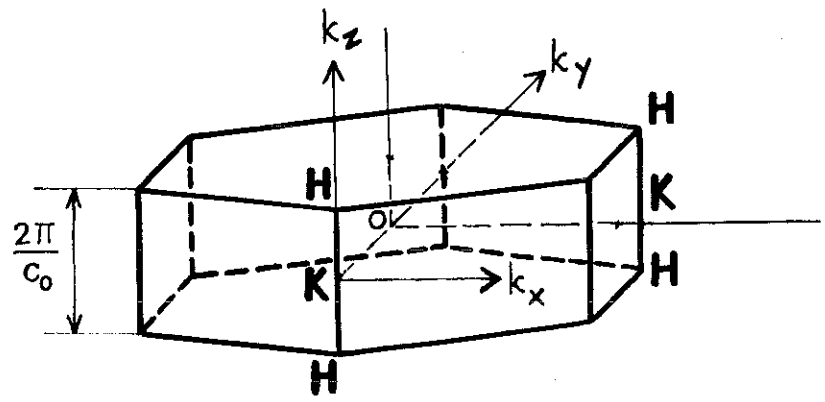
types de porteurs (électrons et trous), conduisent évidemment à des problèmes très particuliers et intéressants en ce qui concerne l'analyse théorique des caractéristiques et des propriétés physiques du graphite.

Cependant cette étude a longtemps été gênée par la difficulté de trouver des monocristaux naturels d'assez grande dimension et surtout libres de défauts et d'impuretés. Ce n'est que récemment que l'on a pu disposer, par traitement thermique sous pression, d'échantillons de graphite "pyrolitique", extrêmement bien organisés et voisins de l'état monocristallin (dits quasi-monocristallins) ; l'obtention de tels échantillons a donc permis d'élargir le champ d'investigation sur le matériau idéal et d'atteindre ainsi ses propriétés intrinsèques.

Toute une pléiade de physiciens du solide s'est vivement intéressée à la théorie des phénomènes de transport dans le graphite ; la conductibilité thermique $K = K(T)$ (B. DREYFUS et R. MAYNARD 1967 ; B.T. Kelly 1967), la conductivité électrique $\sigma = \sigma(T)$ (K. SUGIHARA et H. SATO 1963 ; A.D. BOARDMAN et D.G. GRAHAM 1969) ont ainsi reçu une explication quantitative en bon accord avec les résultats expérimentaux. L'objet de ce mémoire est de présenter une analyse théorique du pouvoir thermoélectrique $S = S(T)$ dans le domaine des basses températures. Pour aborder l'étude de ce coefficient cinétique, nous devons rappeler l'origine de l'effet thermoélectrique. En l'absence de tout champ électrique, un gradient de température appliqué à un conducteur, tend non seulement à produire un flux d'énergie (c'est-à-dire



(a) La structure cristalline du graphite



(b) Orientation des axes dans le R.R. zone de Brillouin du graphite

Fig. 1

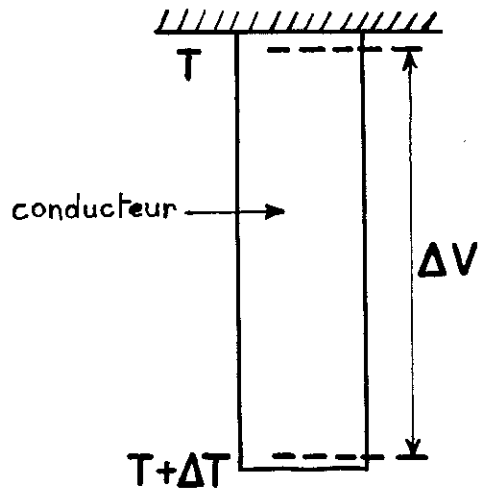


FIG. 2

essentiellement le courant de chaleur) mais aussi un courant électrique effectif, appelé courant thermoélectrique ; ceci constitue la "définition Seebeck" du pouvoir thermoélectrique qui, d'après le schéma de la figure 2, est donné par :

$$S \text{ (en } \mu\text{V}/^\circ\text{K)} = \frac{\Delta V}{\Delta T} \quad (\text{I} - 1)$$

Certains auteurs préfèrent parfois traiter les problèmes thermoélectriques, à la fois analytiquement et physiquement, en accédant à la ^{définition} (I - 1) du pouvoir thermoélectrique selon une voie différente : le conducteur est alors placé dans des conditions isothermes et soumis à un champ électrique ; ceci est l'"approche Peltier". Si \vec{U} est la densité de courant de chaleur qui accompagne le courant électrique \vec{J} , l'équation de transport s'écrit : $\vec{U} = \pi \cdot \vec{J}$ où π est le coefficient Peltier. S et π ne sont pas indépendants mais connectés par la relation de Kelvin-Onsager de la Thermodynamique des processus irréversibles $S = \pi/T$ qui nous enseigne que les deux approches à la définition du pouvoir thermoélectrique sont équivalentes (L. ONSAGER 1931). Cependant, nous conserverons dans ce travail la définition ^{Seebeck} de S (excepté toutefois au chapitre 4, où il sera utilisé l'approche π).

Dans certaines conditions, S peut être exprimé comme une somme de deux contributions principales :

$$S = S_d + S_g \quad (I - 2)$$

S_d est la composante de diffusion électronique qui provient de l'effet direct du gradient de température sur les électrons. S_g est la composante dite de "phonon-drag" qui résulte d'une forte interaction entre le système de porteurs et la distribution de phonons non en équilibre sous l'influence de ce même gradient de température ; c'est l'entraînement des porteurs par le courant de phonons créé dans le réseau par le gradient de température qui constitue ce que l'on appelle l'effet de "phonon-drag" ou effet Gurevich (L.E. GUREVICH 1945-1946). Cet effet peut changer radicalement la variation en température et l'amplitude du pouvoir thermoélectrique ; cependant il n'est observable que dans le seul cas où les phonons sont beaucoup plus fortement diffusés par les électrons que par les impuretés, les défauts du cristal, les bords de l'échantillon et par les phonons eux-mêmes à travers le mécanisme d'interaction phonon-phonon. Pour atteindre de telles conditions et ainsi révéler le phénomène, le conducteur doit satisfaire un état de grande pureté avec des dimensions raisonnables ; il doit de plus être placé dans un domaine de basses températures.

Les mesures du pouvoir thermoélectrique $S(T)$ de différents graphites quasi-monocristallins, très bien orientés ont été effectuées perpendiculairement à l'axe sénnaire - c ,
→

POUVOIR THERMOELECTRIQUE

- 8 -

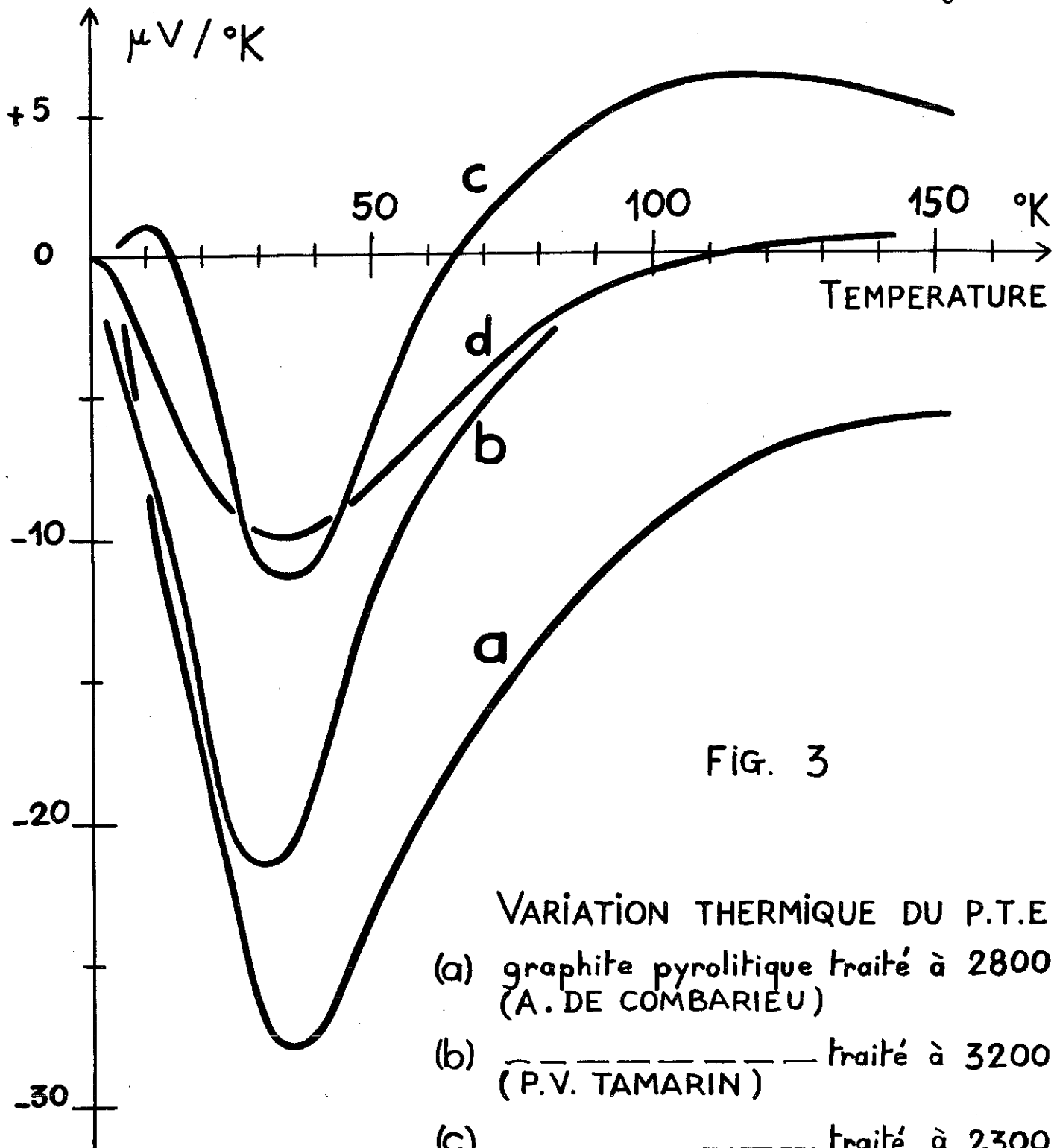


FIG. 3

VARIATION THERMIQUE DU P.T.E.

- (a) graphite pyrolitique traité à 2800 °C (A. DE COMBARIÉU)
- (b) ———— traité à 3200 °C (P.V. TAMARIN)
- (c) ———— traité à 2300 °C (T. TAKEZAWA)
- (d) graphite naturel de Ceylan (N.S. RASOR)

c'est-à-dire suivant la direction des plans graphitiques ; elles révèlent toutes une anomalie à basses températures. Les diverses courbes (A. de COMBARIEU, communication privée 1968 ; P.V. TAMARIN, S.S. SHALYT et V.I. VOLGA 1969 ; T. TAKE ZAWA, T. TSUZUKU, A. ONO et Y. HISHIYAMA 1969 ; N.S. RASOR 1955, à partir d'échantillons de graphite naturel de Ceylan) ont été tracées sur la figure 3 ; elles présentent une ressemblance remarquable : S(T) est fortement négatif à basses températures avec un minimum très prononcé apparaissant vers 40°K. Pour le graphite étudié par A. de COMBARIEU, ce minimum atteint une valeur de l'ordre de $- 30 \mu\text{V}/^\circ\text{K}$. C'est ce comportement anormal du pouvoir thermoélectrique que nous nous sommes proposés d'analyser en détail dans ce mémoire ; nous montrons que l'introduction de l'effet de "drag" des électrons par les phonons permet de prévoir une théorie qui interprète de manière satisfaisante la variation avec la température de S(T). L'étude proposée est essentiellement basée sur l'analyse du couplage électron-phonon dans le graphite près de la condition de Kohn (W. Kohn 1959) $\vec{q} = 2 \vec{k}_F$. Nous sommes donc amenés, comme dans tout traitement des phénomènes de transport dans les solides, à considérer, dans une première étape, la structure de bande, le spectre de vibration de réseau et l'interaction électron-phonon.

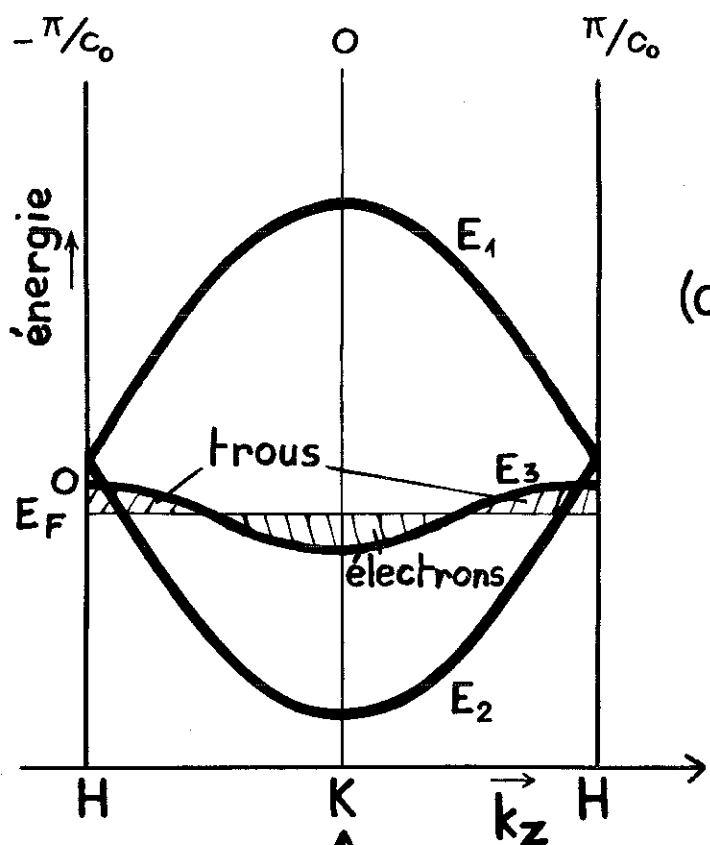
2°/ LA SURFACE DE FERMI

De nombreux travaux, tant expérimentaux que théoriques, ont contribué à obtenir une information détaillée sur la structure électronique du graphite. Avec quatre atomes de carbone, la maille élémentaire du réseau de Bravais du cristal de

graphite (figure 1 - a) est un prisme droit, de hauteur c_0 ($c_0/2 =$ distance interplans $= 3,35 \text{ \AA}$), construit sur un losange défini par les deux vecteurs de base \vec{a}_0 et \vec{b}_0 ($|\vec{a}_0| = |\vec{b}_0| = 2,46 \text{ \AA}$) faisant entre eux un angle de 60° . La zone de Brillouin correspondante dans le réseau réciproque est un prisme hexagonal aplati dans la direction k_z (figure 1 - b). Les fonctions d'onde électroniques sont divisés en trois états σ (symétriques par rapport au plan graphitique) et un état π (antisymétrique par réflexion sur le plan graphitique) ; la distance qui sépare la bande (π) de la bande (σ) est au moins égale à 3 eV : cette séparation est suffisante pour qu'il n'y ait pas de transition d'électrons entre ces deux bandes ; dans ces conditions, il est raisonnable de négliger l'influence des électrons (σ) sur la structure de bande. Le graphite doit donc ses propriétés intéressantes aux électrons (π) et c'est la répartition de ceux-ci qui en est principalement la cause. A partir des résultats expérimentaux, il apparaît que les bandes de valence et de conduction se recouvrent légèrement près du niveau de Fermi, 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 (figure 4 - a). Un tel spectre de bandes traduit le caractère semi-métallique du graphite, intermédiaire entre semi-conducteur (avec une bande d'énergie interdite nulle) et métallique (il existe des niveaux excités vides juste au-dessus du niveau de Fermi) ; il montre également qu'il y a deux types de porteurs à considérer à la fois, à la température du zéro absolu : les électrons et les trous. Dans un schéma de zone répétée, les surfaces d'équiénergie de ces porteurs, arrangées dans l'espace des moments en accord avec la symétrie hexagonale du cristal de graphite, présentent l'allure de cigares, de très faibles sections

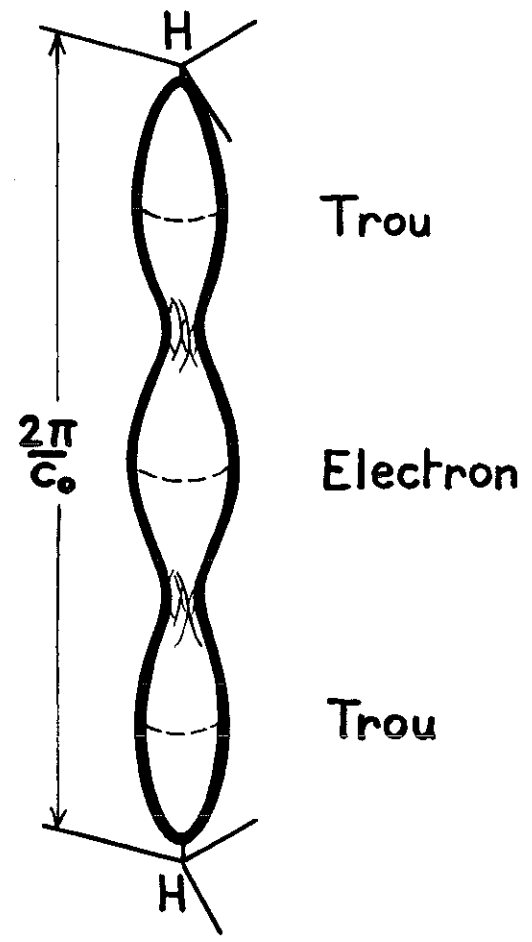
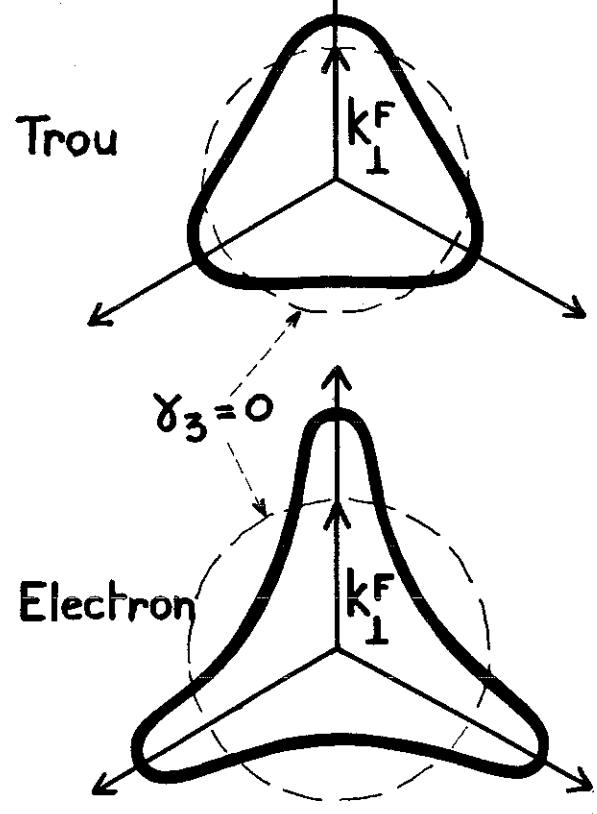
transversales, allongés le long des arêtes verticales de la zone de Brillouin ; en réalité, l'étude de ces surfaces montre une structure fine compliquée, associée essentiellement à une anisotropie dans le plan (k_x, k_y) , de symétrie trigonale autour de l'axe k_z . La surface de Fermi du graphite est illustrée figure 4 suivant les résultats de J.W. Mc CLURE (1957), de D.E. SOULE, J.W. Mc CLURE, L.B. SMITH (1964) modifiés par les récentes expériences de magnétoréflexion de P.R. SCHROEDER, M.S. DRESSELHAUS et A. JAVAN (1968) en ce qui concerne la localisation des électrons et des trous : la surface centrale, centrée en K, contient les électrons et les deux surfaces extérieures, centrées en H, contiennent les trous ; les rapports d'anisotropie de ces surfaces sont égaux à 1/17 pour les électrons et à 1/12,1 pour les trous. Un tel schéma de la surface de Fermi du graphite a été confirmé par V.V. KECHIN (1970) à partir de l'étude des propriétés galvanométriques.

Parmi les divers travaux théoriques qui ont été proposés pour expliquer ce spectre énergétique du graphite, le modèle paramétrique de J.C. SLONCZEWSKI et P.R. WEISS (1958) permet une description correcte de la "topologie" des bandes ; celui-ci reprend le modèle plan de P.R. WALLACE (1947) en y introduisant la faible interaction qui existe entre atomes appartenant à des plans graphitiques différents : basé sur un traitement de théorie de perturbation et utilisant la théorie des groupes, il donne les lois de dispersion exprimant l'énergie en fonction du nombre d'onde ; la forme mathématique de ces lois n'est évidemment pas simple et fait intervenir six constantes spectrales $\gamma_0, \gamma_1, \gamma_2, \gamma_3, \gamma_4, \Delta$; sans entrer dans le détail, ces paramètres se rapportent essentiellement aux constantes d'interaction entre sites atomiques différents dans le cristal et sont déterminés à partir de résultats



(a) Représentation schématique des bandes π du graphite

FIG. 4



(b) La surface de Fermi du graphite et l'anisotropie trigonale ($\gamma_3 \neq 0$)

expérimentaux : effet de Haas-van Alphen (J.W. Mc CLURE 1957), effet Shubnikov-de Haas (D.E. SOULE et al. 1964), expériences de magnétoréflexion (M.S. DRESSELHAUS et J.G. MAVROIDES 1964),... Plus particulièrement intéressante pour notre étude est la constante spectrale notée γ_3 : c'est elle qui donne naissance à la déformation trigonale de la surface de Fermi autour de l'axe k_z ; la figure 4 - b montre les sections transversales maximales de la surface de Fermi du graphite, pour les électrons et les trous, perpendiculairement à k_z , calculées pour $\gamma_3 = 0$ et pour $\gamma_3 = 0,28$ eV (d'après D.E. SOULE et al. 1964) : la section de la surface des trous ressemble à un triangle avec des angles arrondis tandis que la section de la surface électronique, beaucoup plus déformée, présente l'allure d'un triangle avec des angles très arrondis et des côtés concaves. Cette anisotropie trigonale des bandes apporte un aspect particulier à la structure électronique du graphite.

3°/ LE SPECTRE DE PHONONS DU GRAPHITE

En ce qui concerne le spectre de vibration de réseau du graphite, l'analyse de semi-continuum de K. KOMATSU (1951 et 1955) qui interprète avec succès la variation de chaleur spécifique de réseau à basses températures, fournit les relations de dispersion les plus complètes possibles ; ce modèle tient compte de l'anisotropie prononcée des forces interatomiques : ainsi, chaque plan graphitique est assimilé à un continuum élastique tandis que la succession des plans est traitée de manière discrète. Le spectre des vibrations acoustiques, dans cette approximation, se compose de deux modes (les phonons optiques, à basses températures, peuvent être ignorés étant donné que leur excitation nécessite de beaucoup plus hautes énergies) ; le premier est formé des vibrations dont le vecteur de polarisation se situe dans la direction des plans graphitiques - ce qui correspond à des déplacements d'atomes "dans le plan" - : ce sont les vibra-

tions longitudinales (l) et transverses (t) ; le deuxième mode est constitué par les vibrations dont le vecteur de polarisation est dirigé parallèlement à l'axe \vec{c} - ce qui correspond à des déplacements d'atomes "hors du plan" : c'est le mode (c). Pour les deux branches de phonons, (l) et (t), les relations de dispersion s'écrivent :

$$\left. \begin{aligned} \omega_l^2 &= \Omega_l^2 (\varphi_x^2 + \varphi_y^2) + 4 \Omega_\varepsilon^2 \sin^2 \frac{\varphi_z}{2} \\ \omega_t^2 &= \Omega_t^2 (\varphi_x^2 + \varphi_y^2) + 4 \Omega_\varepsilon^2 \sin^2 \frac{\varphi_z}{2} \end{aligned} \right\} \quad (I - 3)$$

où l'axe Oz est disposé parallèlement à l'axe \vec{c} , $\vec{q} (q_x, q_y, q_z)$, vecteur d'onde du phonon, est relié à $\vec{\varphi}$ par la relation $\vec{\varphi} = c_0/2 \vec{q}$; Ω_l et Ω_t sont proportionnels aux vitesses du son, longitudinale et transverse : $\Omega_l = \frac{v_l}{c_0/2}$, $\Omega_t = \frac{v_t}{c_0/2}$ avec $v_l = 2,01 \cdot 10^4$ m/s et $v_t = 1,23 \cdot 10^4$ m/s ; $c_0/2 \Omega_\varepsilon$ correspond au couplage entre plans graphitiques qui provient de l'interaction de Van der Waals : sa valeur est beaucoup plus faible que celle de Ω_l et Ω_t . Les surfaces d'égale énergie des phonons (l) et (t) montrent (figure 5 - a) (B. DREYFUS et R. MAYNARD 1967) une forme très allongée suivant l'axe \vec{c} qui révèle ainsi clairement le caractère bidimensionnel de ces phonons - les vitesses de propagation, dirigées le long des normales à la surface d'équiténergie, sont presque toutes parallèles aux plans graphitiques -. Il est apparu raisonnable dans la suite des calculs, d'assimiler ces surfaces de dispersion à des cylindres pour toutes les valeurs de ω : une telle approximation, qui conduit à de grandes simplifications, revient à annuler Ω_ε dans (I - 3) c'est-à-dire à négliger l'interaction entre plans graphi-

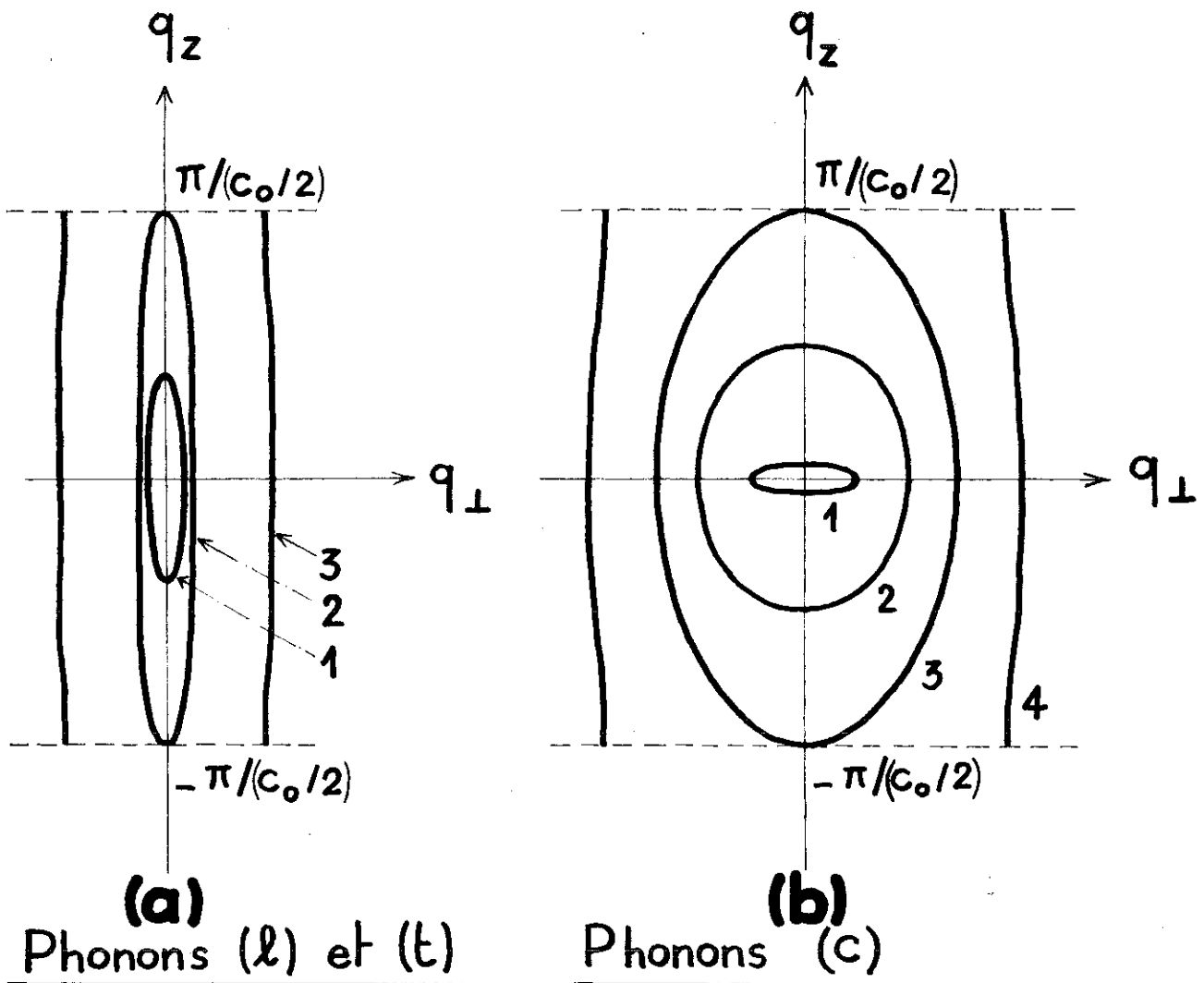
tiques ; la relation de dispersion $\omega(\vec{q})$ pour les phonons (l) et (t) s'écrit alors dans ce schéma cylindrique :

$$\omega = v_{\mu} q_{\perp} \quad (I - 4)$$

v_{μ} est la vitesse du son = v_l ou v_t , l'indice \perp réfère à la composante dans le plan perpendiculaire à l'axe \vec{c} . Dans cette limite, la densité d'états $F_{\mu}(\omega)$ de la branche $\mu (= l, t)$ par unité de volume, s'écrit :

$$F_{\mu}(\omega) = \frac{1}{2\pi} \frac{\omega}{v_{\mu}^2 c_0/2} \quad (I - 5)$$

Les phonons (c) ont une relation de dispersion plus compliquée et présentent des surfaces d'équiénergies (figure 5 - b) quasi-sphériques dans le domaine de basses températures considéré ; l'étude détaillée de ces phonons a été développée par R. MAYNARD (1967) en vue de l'analyse de la conduction thermique. Cependant, en ce qui concerne l'étude du pouvoir thermo-électrique de "phonon drag" le long des plans graphitiques, la contribution du mode (c) peut être négligée devant la contribution des phonons (l) et (t). Le premier argument qui permet d'éliminer le mode (c) est lié à l'existence de petites cristallites à l'intérieur des échantillons de graphite quasi-monocristallin ; celles-ci sont en forme de disques plats dont les plans de base sont parallèles aux plans graphitiques et dont le diamètre d et l'épaisseur e sont tels que $d \gg e$ (cette forme des cristallites, vérifiée par des études de microscopie électronique et de rayons X (Pluchery 1966), permet d'expliquer la



- 1 $\rightarrow \omega < 2\Omega_E$ (25°K)
- 2 $\rightarrow \omega = 2\Omega_E$
- 3 $\rightarrow \omega > 2\Omega_E$.

- 1 $\rightarrow \omega \lesssim 2^\circ\text{K}$
- 2 $\rightarrow 2^\circ\text{K} \lesssim \omega \lesssim 136^\circ\text{K}$
- 3 $\rightarrow \omega = 136^\circ\text{K}$
- 4 $\rightarrow \omega \gtrsim 136^\circ\text{K}$.

FIG. 5 Surfaces d'équienergie des phonons (l), (t) et (c)

grande valeur du rapport des conductibilités thermiques K_{\perp}/K_{\parallel} mesurées perpendiculairement à l'axe \vec{c} et parallèlement à cet axe : $K_{\perp}/K_{\parallel} \approx 10^2$ à basses températures (B. DREYFUS et R. MAYNARD 1967). Avec une telle forme de cristallites, les phonons (c) qui ont un caractère tridimensionnel dans le domaine de température considéré, ont un libre parcours moyen de l'ordre de la plus petite dimension a (Casimir 1938) et par suite 10^2 fois plus petit (dans le rapport $\frac{d}{a}$) que le libre parcours moyen des phonons (l) ou (t). Un deuxième argument permettant de négliger le mode (c) est lié à l'interaction électron-phonon : la constante de couplage électron-phonon pour la branche (c) est six fois plus faible que pour les branches (l) ou (t) (K. SUGIHARA et H. SATO, analyse de la conductivité électrique, 1963).

4° / L'INTERACTION ELECTRON-PHONON DANS LE GRAPHITE

Le problème de l'interaction électron-phonon a été traité en détail, dans le cas présent du graphite, par K. SUGIHARA et H. SATO (1963), en termes de l'approximation de l'ion rigide. Ces auteurs ont calculé les éléments de matrice de la transition $M_{\vec{k}, \vec{k}'}^{\vec{q}, \mu}$ d'un porteur dans l'état (\vec{k}, δ) vers un état (\vec{k}', δ') avec absorption d'un phonon $(\vec{k}' = \vec{k} + \vec{q})$ du mode μ , avec le vecteur d'onde \vec{q} ; ils ont montré que, dans le cas très général de transitions interbandes et intrabandes avec des phonons des deux types ($\mu = l, t$ et c), il faut considérer quatre éléments de matrice qui peuvent être écrits sous la forme usuelle (J.M. ZIMAN 1960)

$$M_{\vec{k}, \vec{k}'}^{\vec{q}, \mu} \approx \vec{E}_{\mu}(\vec{q}) \cdot (\vec{k}' - \vec{k}) \mathcal{O}(|\vec{k}' - \vec{k}|) \quad (I - 6)$$

où $\vec{E}_{\mu}(\vec{q})$ est le vecteur polarisation du mode (\vec{q}, μ) . Le facteur $\vec{E}_{\mu}(\vec{q}) \cdot (\vec{k}' - \vec{k})$ semble nous indiquer, à priori, que les phonons transverses sont inefficaces à diffuser les électrons ; dans le cas de processus normaux - N de collisions

électron-phonon, ce résultat serait exact. Or, dans le graphite, la surface de Fermi se situe sur les arêtes de zone de Brillouin ; il en résulte que la majorité des collisions sont de type Umklapp - U : ainsi, les modes transverses doivent contribuer de la même manière que les modes longitudinaux à la diffusion des électrons. La fonction $\mathcal{C}(|\vec{k}' - \vec{k}|)$ traduit essentiellement le couplage électron-phonon : issue de l'élément de matrice du potentiel de l'ion pour la transition considérée, elle a les dimensions d'une énergie et décrit la dépendance angulaire de la diffusion entre les états \vec{k} et $\vec{k}' = \vec{k} + \vec{q}$. Pour les transitions interbandes $\mathcal{C}(|\vec{k}' - \vec{k}|)$ est proportionnelle à $C \sin(\alpha' - \alpha)$, tandis que pour les transitions intrabandes, $\mathcal{C}(|\vec{k}' - \vec{k}|)$ est proportionnelle à $C \cos(\alpha' - \alpha)$; α et α' sont les angles entre l'axe k_x et k_{\perp} et k'_{\perp} respectivement, C est la constante de couplage pour le mode de phonon envisagé. La forme particulière et inusuelle de cette fonction est étroitement liée à l'existence d'une symétrie trigonale et à la position de la surface de Fermi sur les arêtes de la zone de Brillouin ; elle va jouer un rôle important dans notre étude. En effet, près du régime de Kohn $\vec{q} = 2 \vec{k}_F$, $\alpha' - \alpha \sim \pi$ et par suite $\sin(\alpha' - \alpha) \sim 0$ alors que $\cos(\alpha' - \alpha)$ est très voisin de l'unité en valeur absolue. Puisque l'objet du présent travail est essentiellement basé sur l'étude de l'interaction électron-phonon au voisinage de cette condition, il apparaît comme une bonne approximation de négliger les transitions interbandes. En conséquence, la contribution de "phonon-drag" du pouvoir thermo-électrique mesuré dans la direction des plans graphitiques, résulte de l'interaction entre les phonons acoustiques $\mu = l, t$ $\omega = v_{\mu} q_{\perp}$ et les électrons et les trous, à travers les collisions intrabandes électron-phonon ; pour cette classe de particules interagissantes, l'élément de matrice de la transition

$M_{\vec{k}, \vec{k}'}^{\vec{q}, \mu}$
(1963) :

peut être écrit, selon K. SUGIHARA et H. SATO

$$|M_{\vec{k}, \vec{k}'}^{\vec{q}, \mu}|^2 = \frac{\hbar}{2 \Omega \rho v_{\mu}} q_{\perp} C^2 \cos^2 \Lambda \quad (\text{I} - 7)$$

où $\Lambda = \alpha' - \alpha$ est l'angle entre \vec{k}_{\perp} et \vec{k}'_{\perp} , ρ la densité du graphite et C la constante de couplage électron-phonon pour les vibrations de réseau "dans le plan" considérées ; Ω est le volume de l'échantillon.

C H A P I T R E I I

LE COEFFICIENT D'ABSORPTION DE PHONON DANS L'APPROXIMATION
ELASTIQUE DES COLLISIONS ELECTRON-PHONON, A T = 0°K

L'analyse de l'interaction entre les phonons acoustiques "dans le plan" $\omega = v_{\mu} q_{\perp}$ et les électrons et les trous, compte tenu de la nature spécifique de la surface de Fermi du graphite, constitue l'objet de ce présent chapitre. Nous calculons le coefficient d'atténuation $\Gamma(\vec{q})$ des phonons de vecteur d'onde \vec{q} , résultant du couplage électron-phonon, dans la limite T = 0 et en supposant une diffusion parfaitement élastique. Nous considérons deux modèles de la surface de Fermi : le cylindre et l'ellipsoïde.

En considérant l'onde sonore comme une source de transitions dans le gaz des porteurs (le chapitre 1 nous enseigne que l'absorption interbande est négligeable), le coefficient d'absorption acoustique $\Gamma(\vec{q})$ s'écrit (voir chapitre 4) (J.M. ZIMAN 1960 ; M.I. KAGANOV et A.I. SEMENENKO 1967) :

$$\Gamma(\vec{q}) = \frac{2\pi}{\hbar} \sum_{\vec{k}, \vec{k}'} |M_{\vec{k}, \vec{k}'}^{\vec{q}, \mu}|^2 (f_{\vec{k}}^0 - f_{\vec{k}'}^0) \delta(\epsilon_{\vec{k}} - \epsilon_{\vec{k}'} - \hbar\omega_{\vec{q}}) \Delta(\vec{k}' - \vec{k} - \vec{q})$$

(II-1)

$\epsilon_{\vec{k}}$ est l'énergie d'un porteur dans l'état \vec{k} et $f_{\vec{k}}^0 \equiv f^0(\epsilon_{\vec{k}})$ est la fonction de distribution de Fermi. $|M_{\vec{k}, \vec{k}'}^{\vec{q}, \mu}|^2$ est le carré de l'élément de matrice pour la transition subie par un porteur de l'état initial \vec{k} vers l'état final \vec{k}' à la suite de l'absorption d'un phonon \vec{q} . La fonction delta $\delta(\epsilon_{\vec{k}'} - \epsilon_{\vec{k}} - \hbar\omega_{\vec{q}})$ décrit la loi de conservation de l'énergie. Le facteur $\Delta(\vec{k}' - \vec{k} - \vec{q})$ donne une condition d'interférence qui disparaît quand $\vec{k}' - \vec{k} = \vec{q}$; il inclut aussi bien les processus normaux (N) de collisions que les processus Umklapp (U). Enfin, la sommation doit être effectuée sur tous les états \vec{k} et \vec{k}' .

Limitons nos discussions, dans un premier temps, à la région de température dégénérée $T = 0^\circ\text{K}$: nous pouvons supposer que les porteurs sont diffusés élastiquement sur la surface de Fermi à travers les collisions avec les phonons, ce qui revient à négliger $\hbar\omega_{\vec{q}}$ devant les paramètres caractérisant la structure de bandes, et en particulier $\hbar\omega_{\vec{q}} \ll \epsilon_F$, ϵ_F étant l'énergie de Fermi. Dans cette limite, nous avons :

$$f_{\vec{k}'}^0 - f_{\vec{k}}^0 \approx \hbar\omega_{\vec{q}} \left(- \frac{\partial f^0(\epsilon_{\vec{k}})}{\partial \epsilon_{\vec{k}}} \right)$$

et $\Gamma(\vec{q})$ s'écrit :

$$\Gamma(\vec{q}) = \frac{2\pi}{\hbar} \hbar\omega_{\vec{q}} \sum_{\vec{k}} |M_{\vec{k}, \vec{k}+\vec{q}}^{\vec{q}, \mu}|^2 \left(- \frac{\partial f^0(\epsilon_{\vec{k}})}{\partial \epsilon_{\vec{k}}} \right) \delta(\epsilon_{\vec{k}+\vec{q}} - \epsilon_{\vec{k}})$$

ou, puisque :

$$\left(- \frac{\partial f^0(\epsilon_{\vec{k}})}{\partial \epsilon_{\vec{k}}} \right) = \delta(\epsilon_{\vec{k}} - \epsilon_F)$$

$$\Gamma(\vec{q}) = \frac{2\pi}{\hbar} \hbar \omega_{\vec{q}} \sum_{\vec{k}} |M_{\vec{k}, \vec{k}+\vec{q}}^{\vec{q}, \mu}|^2 \delta(\epsilon_{\vec{k}} - \epsilon_F) \delta(\epsilon_{\vec{k}+\vec{q}} - \epsilon_{\vec{k}}) \quad (\text{II-2})$$

La sommation sur \vec{k} peut être écrite comme :

$$\sum_{\vec{k}} \rightarrow \frac{\Omega}{(2\pi)^3} \int \frac{dS}{\hbar v_{\vec{k}}} d\epsilon_{\vec{k}} \quad (\text{II-3})$$

où $v_{\vec{k}} = \frac{1}{\hbar} \text{grad}_{\vec{k}} \epsilon_{\vec{k}}$ est la vitesse de groupe d'un porteur dans l'état \vec{k} , $\frac{\Omega}{(2\pi)^3}$ est le volume de l'échantillon et dS représente l'élément d'aire de la surface d'équienergie $\epsilon(\vec{k})$. Ainsi, nous obtenons à partir de (II-2) et (II-3) :

$$\Gamma(\vec{q}) = \frac{2\pi}{\hbar} \hbar \omega_{\vec{q}} \frac{\Omega}{(2\pi)^3} \int_{\epsilon_{\vec{k}} = \epsilon_F} \frac{|M_{\vec{k}, \vec{k}+\vec{q}}^{\vec{q}, \mu}|^2 dS}{\hbar v_{\vec{k}}} \delta(\epsilon_{\vec{k}+\vec{q}} - \epsilon_{\vec{k}}) \quad (\text{II-4})$$

L'intégrale doit être prise sur la surface de Fermi $\epsilon_{\vec{k}} = \epsilon_F$; la connaissance exacte de la forme géométrique de cette surface est donc nécessaire pour déterminer le coefficient d'atténuation $\Gamma(\vec{q})$.

Nous savons (chapitre 1) que la surface de Fermi du graphite possède une géométrie compliquée dont la description mathématique n'est pas simple ; en particulier il existe une forte anisotropie dans le plan (k_x, k_y) de symétrie trigonale autour de k_z (figure 4 - b). Une approximation assez grossière

mais séduisante est d'assimiler les différents "cigares" de Fermi, dans un schéma de zone répétée, à des cylindres de révolution autour de l'axe k_z , allongés suivant les arêtes de la zone de Brillouin. Ce cas limite, très instructif, ne rend évidemment pas justice aux récents travaux sur la topologie des bandes dans le graphite (P.R. SCHROEDER, M.S. DRESSELHAUS et A. JAVAN 1968 ; V.V. KECHIN 1970 ; S.J. WILLIAMSON, M. SURMA, H.C. PRADDAUDE, R.A. PATTEN et J.K. FURDYNA 1966) (voir chapitre 3) ; il demeure cependant une "image" de la réalité, d'autant plus que la géométrie cylindrique constitue une bonne approximation de la portion centrale des "cigares" de Fermi. Ce modèle a également le mérite d'introduire d'importantes simplifications dans les calculs.

Considérons donc un cylindre de Fermi de porteurs caractérisé par les deux paramètres suivants : $2k_{\perp F}$, le diamètre de la section transversale, perpendiculaire à l'axe k_z et $\alpha = 2k_{\perp F}/\Delta k_z$ le rapport d'anisotropie (Δk_z étant la hauteur totale du cylindre) ; le spectre d'énergie des porteurs est alors décrit par :

$$\epsilon_{\vec{k}} = \frac{\hbar^2 \vec{k}_{\perp}^2}{2 m_{\perp}} \quad (\text{II-5})$$

où m_{\perp} est la masse effective perpendiculaire à l'axe \vec{c} . L'intégration (II-4), compte-tenu (II-5), conduit à une divergence, en $1/\sqrt{4k_{\perp F}^2 - q_{\perp}^2}$, du coefficient $\Gamma(\vec{q})$ à $q_{\perp} = 2k_{\perp F}$; nous avons en effet :

$$\Gamma(\vec{q}) = \frac{2\pi}{\hbar} \hbar\omega_{\vec{q}} \frac{\Omega}{(2\pi)^3} |M_{\vec{k}, \vec{k}+\vec{q}}^{\vec{q}, \mu}|^2 \frac{m_{\perp}^2 \Delta k_z}{\hbar^4 q_{\perp} \sqrt{4k_{\perp F}^2 - q_{\perp}^2}} \quad \text{pour } q_{\perp} \leq 2k_{\perp F}$$

$$= 0 \quad \text{pour } q_{\perp} > 2k_{\perp F} \quad (\text{II-6})$$

Quelle est l'origine physique de cette divergence de $\Gamma(\vec{q})$ à $q_{\perp} = 2k_{\perp F}$? Reportons-nous à l'équation (II-2) : celle-ci nous indique que $\Gamma(\vec{q})$ n'est pas nul seulement pour les valeurs du vecteur d'onde de phonon \vec{q} pour lesquelles la surface de Fermi $\epsilon_{\vec{k}} = \epsilon_F$ coupe la surface analogue $\epsilon_{\vec{k}+\vec{q}} = \epsilon_F$ déplacée de $-\vec{q}$; à la limite, lorsque les deux surfaces prennent contact, c'est-à-dire pour $\vec{q} = 2\vec{k}_F$ (k_F étant le vecteur d'onde d'un porteur au niveau de Fermi), $\Gamma(\vec{q})$ présente une singularité, dite singularité de Kohn (W. Kohn 1959); la nature du contact, et par suite, la géométrie de la surface de Fermi, nous renseignent sur le caractère de cette singularité (M.I. KAGANOV et A.I. SEMENENKO 1966). Dans le cas du modèle cylindrique de la surface de Fermi du graphite, le contact des surfaces $\epsilon_{\vec{k}} = \epsilon_F$ et $\epsilon_{\vec{k}+\vec{q}} = \epsilon_F$ s'établit suivant une ligne : c'est cette multiplicité d'états qui conduit à la divergence de $\Gamma(\vec{q})$ à $q_{\perp} = 2k_{\perp F}$. (Dans le cas des électrons libres, c'est-à-dire pour une surface de Fermi sphérique, l'intersection de ces surfaces à $\vec{q} = 2\vec{k}_F$ se réduit à un point et la singularité se caractérise par une simple discontinuité finie). Le lieu géométrique des points singuliers du coefficient $\Gamma(\vec{q})$, déterminé par l'ensemble des valeurs du vecteur \vec{q} qui se trouvent dans le régime $\vec{q} = 2\vec{k}_F$ - nous l'appellerons régime de Kohn -, définit une certaine surface dans l'espace des \vec{q} que nous désignerons sous le nom de surface de Kohn; sur cette surface, un phonon \vec{q} connecte deux points sur la surface de Fermi dont les normales sont dans des directions opposées; une telle paire de points "calibre" exactement la surface de Fermi. La surface de Kohn associée au modèle du cylindre de porteurs considéré est un cylindre de diamètre transversal $4k_{\perp F}$ et de hauteur $2\Delta k_z$.

Seuls les phonons situés à l'intérieur ou sur la surface de Kohn $q_{\perp} \leq 2k_{\perp F}$ interagissent avec les porteurs : la connaissance de cette surface se révèle donc fondamentale.

D'après (II-6), les phonons situés au voisinage du régime de Kohn - nous les appellerons phonons de Kohn - sont violemment couplés avec les porteurs ($\Gamma(\vec{q}) \rightarrow \infty$) : nous pouvons développer le coefficient d'absorption comme une fonction de la nouvelle variable :

$$\eta = \frac{q_{\perp}}{2k_{\perp F}} - 1 = \frac{\omega}{\omega_K} - 1 \quad (\text{II-7})$$

(ω_K est la fréquence des phonons de Kohn) près de la condition de Kohn ; η donne une mesure de l'écart à ce régime.

En utilisant l'élément de matrice $M_{\vec{k}, \vec{k}+\vec{q}}^{\vec{q}, \mu}$ (I-7) de l'interaction électron-phonon et l'expression :

$$\cos^2 \Lambda = \left[1 - 2 \left(\frac{q_{\perp}}{2k_{\perp F}} \right)^2 \right]^2 \simeq 1 + 8\eta \quad (\text{II-8})$$

nous trouvons à l'ordre le plus bas, à partir de (II-6) :

$$\Gamma(\eta) \simeq \gamma' (1 + 9\eta) \operatorname{Re} \left[(-2\eta)^{-1/2} \right] \quad (\text{II-9})$$

avec

$$\gamma' = \frac{C^2 m_{\perp}^2 \Delta k_z}{2\pi^2 \hbar^3 \rho} \quad (\text{pour un cylindre}) \quad (\text{II-10})$$

$\operatorname{Re}(\dots)$ = partie réelle de (...)

Nous avons porté $\Gamma(\eta)$ à partir de (II-9) sur la figure 7 .

La présence du facteur $\cos^2 \Lambda$ dans l'expression de $\Gamma(\vec{q})$ joue un rôle important : il atténue fortement le couplage électron-phonon pour $q_{\perp} < 2k_{\perp F} (\cos^2 \Lambda < 1)$ et permet une interaction maximum près du régime de Kohn $q_{\perp} \simeq 2k_{\perp F} (\cos^2 \Lambda \simeq 1)$. Dans (II-9), nous retrouvons évidemment la divergence pour $\eta = 0$. De tels résultats vont se refléter dans la contribution de "phonon-drag" du pouvoir thermoélectrique (chapitre 4) ; nous pouvons en effet supposer, du fait de ce fort couplage, que les seuls phonons responsables du "drag" des porteurs sont les phonons de Kohn ; en conséquence, nous sommes en droit d'espérer une anomalie dans le pouvoir thermoélectrique dans la région de température qui correspond à l'énergie de ces phonons de Kohn $\hbar \omega_K = \hbar \omega^{\mu}(2k_{\perp F})$. Cependant, l'interprétation du signe négatif de cette anomalie, développée dans le chapitre 4, nous enseigne que la contribution des trous à l'effet de "phonon-drag" doit être beaucoup plus faible que celle des électrons. Une telle remarque nous amène à considérer uniquement un cylindre de Fermi d'électrons avec $k_{\perp F} = 1,42 \cdot 10^8 \text{ m}^{-1}$, $\alpha = 1/17$, $m_{\perp} = 0,057 m_0$ ($m_0 =$ masse de l'électron libre) (ces valeurs ont été obtenues directement par J.E. SOULE et al. 1964 à partir de mesures de l'effet Shubnikov-De Haas).

Les valeurs des différents paramètres intervenant dans l'expression (II-10) de γ' sont connues ; le coefficient de couplage électron-phonon C a été évalué par K. SUGIHARA et H. SATO (1963) à 30,1 eV à partir de l'analyse théorique de la conductivité électrique ; la densité du graphite $\rho = 2,26 \text{ g/cm}^3$. Nous trouvons, pour un cylindre, $\gamma' = 58,3 \cdot 10^8 \text{ s}^{-1}$, $\omega_K = v_{\perp} 2k_{\perp F} = 5,71 \cdot 10^{12} \text{ s}^{-1}$ et $T_K = \frac{\hbar \omega_K}{k_B} = 43,5^{\circ}\text{K}$ (T_K est la température qui correspond

à l'énergie des phonons de Kohn "dans le plan" longitudinaux ($\mu = \lambda$). En tenant compte de tous les électrons - il y a deux surfaces de Fermi d'électrons dans la zone de Brillouin - nous obtenons $\chi'_e = 2\chi' = 116,6 \cdot 10^8 \Delta^{-1}$.

L'utilisation d'un tel modèle pour le graphite est séduisante ; malheureusement, la validité de ce dernier est étroitement liée à l'hypothèse d'une surface de Fermi cylindrique et le plus petit écart à cette géométrie (tel qu'un ellipsoïde très allongé) entraîne une modification radicale du comportement analytique de $\Gamma(\vec{q})$ près de $\vec{q} = 2\vec{k}_F$. Une telle modification se reflète d'ailleurs sur la loi de dispersion des phonons (il est naturel en effet que l'existence des singularités dans le coefficient d'absorption corresponde à des singularités dans le spectre d'énergie des phonons puisque, d'après le principe physique de causalité, ces deux grandeurs sont conjuguées l'une de l'autre par des relations semblables à celles de Kramers-Kronig (D. PINES 1964)) : A.M. AFANAS'EV et Yu. KAGAN (1963) ont ainsi montré que, pour une surface de Fermi cylindrique, la dérivée de la fréquence par rapport au vecteur d'onde $\partial\omega/\partial q_{\perp}$ admet une singularité en racine carrée à $q_{\perp} = 2k_{\perp F}$; ils ont également mis en évidence que, si l'on introduit une quelconque déformation à cette géométrie cylindrique, la singularité devient logarithmique, exactement comme pour une surface de Fermi sphérique. Or la surface de Fermi du graphite n'est pas strictement cylindrique. Il est donc nécessaire de reprendre le calcul du coefficient d'absorption $\Gamma(\vec{q})$ dans le modèle d'une géométrie qui s'écarte du cas cylindrique et d'étudier la stabilité des résultats avancés quant au rôle prédominant joué par les phonons de Kohn.

Envisageons le cas d'une surface de Fermi ellipsoïdale de révolution autour de l'axe k_z , allongée suivant les arêtes de zone et de mêmes dimensions que la surface cylindrique précédemment considérée ; nous adoptons alors pour les électrons la loi de dispersion suivante :

$$\epsilon(\vec{k}_\perp, k_z) = \frac{\hbar^2 \vec{k}_\perp^2}{2m_\perp} + \frac{\hbar^2 k_z^2}{2m_z} \quad (\text{II-11})$$

où m_\perp et m_z sont les masses effectives respectivement perpendiculaire et parallèle à l'axe \vec{c} , avec $m_\perp/m_z = \alpha^2$. L'intégration (II-4), compte-tenu de (II-11), conduit à :

$$\Gamma(\vec{q}) \simeq \frac{2\pi}{\hbar} \hbar\omega_{\vec{q}} \frac{\Omega}{(2\pi)^3} |M_{\vec{k}, \vec{k}+\vec{q}}^{\vec{q}, \mu}|^2 \frac{2\pi m_\perp^2}{\hbar^4 q'} \frac{1}{\alpha} \quad \text{pour } q' \leq 2k_{\perp F}$$

$$= 0 \quad \text{pour } q' > 2k_{\perp F} \quad (\text{II-12})$$

avec $q' = q_\perp^2 + \alpha^2 q_z^2$

(pour $\alpha = 1$, nous obtenons le coefficient d'absorption pour le modèle d'une surface de Fermi sphérique).

Il faut noter que, dans ce calcul, $\cos^2 \Lambda$ qui apparaît dans l'expression (I-7) de l'élément de matrice de l'interaction électron-phonon, est traité grossièrement : malgré sa dépendance en k_\perp , il a été en effet exclus de l'intégration pour obtenir (II-12). Comme la caractéristique essentielle de $\cos^2 \Lambda$ est de réduire $\Gamma(\vec{q})$ pour les phonons dont le vecteur d'onde ne satisfait

pas la condition de Kohn, cet effet a ainsi pu être obtenu par approximation à partir de l'expression (II-8). Le lieu géométrique des points singuliers de $\Gamma(\vec{q})$, à $q' = 2 k_{\perp F}$, définit dans l'espace des \vec{q} la surface de Kohn ; celle-ci est donnée par l'équation :

$$\left(\frac{q_{\perp}}{2 k_{\perp F}}\right)^2 + \left(\frac{q_z}{2 k_{zF}}\right)^2 = 1 \quad (\text{II-13})$$

qui est celle d'un ellipsoïde dont les demi-axes sont deux fois plus grands que ceux de l'ellipsoïde de Fermi considéré. Les phonons de Kohn ne jouent pas à ce stade un rôle privilégié : (II-12) nous enseigne en effet qu'à $q' = 2 k_{\perp F}$, la singularité du coefficient d'atténuation se réduit à une simple discontinuité. Cependant, dans l'analyse des propriétés de transport qui nous intéressent ici, la fonction dont nous avons besoin n'est pas $\Gamma(\vec{q})$ mais plutôt $\Gamma(\omega)$ la valeur moyenne de $\Gamma(\vec{q})$ sur une surface d'équiénergie de phonon $\hbar\omega_{\vec{q}} = \hbar\omega = \text{constante}$. Ceci s'accorde avec le fait que, par suite de la définition statistique des phonons, nous excitions des particules d'énergie ω (plutôt que de vecteur d'onde \vec{q}) lorsque la température s'élève. Nous proposons de définir $\Gamma(\omega)$ en tenant compte de son utilisation ultérieure dans l'expression du pouvoir thermoélectrique de phonon-drag S_g (celle-ci a été établie au chapitre 4 dans l'"approche" Peltier) :

$$\Gamma(\omega) = \Gamma_{ij}(\omega) = \frac{\int_{\omega = \text{cte}} \frac{dS}{v_{\vec{q}}} (\vec{v}_{\vec{q}})^i (\vec{v}_{\vec{q}})^j \Gamma(\vec{q})}{\int_{\omega = \text{cte}} \frac{dS}{v_{\vec{q}}} (\vec{v}_{\vec{q}})^i (\vec{v}_{\vec{q}})^j} \quad (\text{II-14})$$

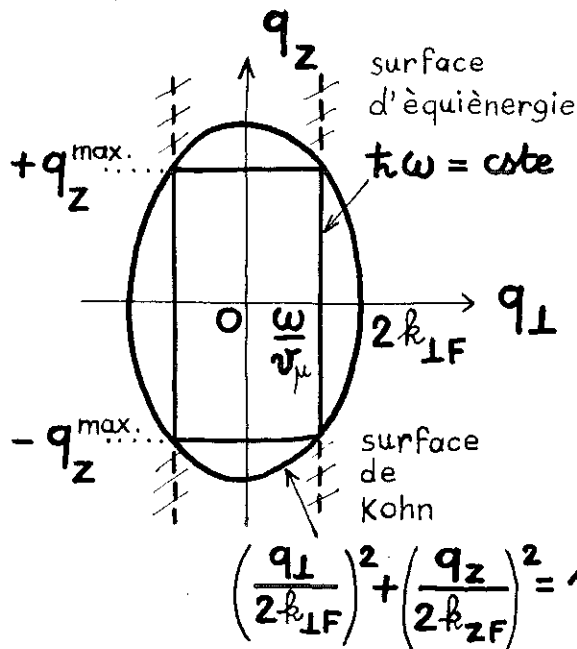
S_g étant regardé selon l'axe $O\vec{i}$ et le champ électrique \vec{E} étant appliqué dans la direction $O\vec{j} \perp \vec{c}$. Dans le cas (que nous étudions) où la mesure de S_g est effectuée dans la même direction que \vec{E} suivant les plans graphitiques, par exemple selon $O\vec{x}$, le facteur de pondération dans (II-14) se réduit à : $\frac{dS}{v_{\vec{q}}} [(\vec{v}_{\vec{q}})^x]^2$;

ce facteur représente le nombre effectif de phonons dans la direction $O\vec{x}$, parallèlement au courant électrique. $\vec{v}_{\vec{q}}$ est la vitesse de groupe (vitesse de transport de l'énergie) du phonon \vec{q} . L'expression (II-14) est reliée à la solution variationnelle de l'équation de Boltzmann (J.M. ZIMAN 1960 et 1961) (voir chapitre 4).

Comment $\Gamma(\omega)$ est-il capable de refléter la coupure dans $\Gamma(\vec{q})$?
Etablissons une comparaison directe entre la surface de Kohn

et une surface d'équiénergie de phonons $\omega = v_{\mu} q_{\perp}$ (cylindre dont la hauteur totale est égale à $2\pi/(c_0/2)$, $\frac{c_0}{2}$ étant la distance interplan) : par suite de la coupure dans $\Gamma(\vec{q})$, les seuls phonons d'énergie $\hbar\omega$ effectivement couplés aux électrons sont situés sur une petite portion du cylindre d'équiénergie $\hbar\omega = \text{constante}$, de hauteur $2 q_z^{\text{max.}}$; cette valeur $q_z^{\text{max.}}$ est obtenue par l'équation :

$$q' = 2 k_{\perp F}$$



pour une valeur fixée de q_{\perp} . Si ω_K est la fréquence maximum des phonons effectifs, le schéma ci-contre (figure 6) indique clairement que, pour $\omega \sim \omega_K$, un nombre important de phonons se situe au voisinage des conditions de Kohn ; par contre, pour $\omega < \omega_K$, ce nombre diminue très rapidement. Ainsi, les circonstances pour obtenir un pic aigu de $\Gamma(\omega)$ près de la fréquence maximum ω_K sont satisfaites ; d'autant plus que les autres

termes inclus dans (II-12) et particulièrement $\cos^2 \Lambda$ tendent encore à atténuer $\Gamma(\omega)$ lorsque ω s'éloigne de ω_K . Dans le cas d'une surface d'équiénergie cylindrique $\omega = v_{\mu} q_{\perp}$, $\Gamma(\omega)$ est simplement égal à la valeur moyenne de $\Gamma(\vec{q})$ sur le segment $2 q_z^{\text{max.}}$; (II-14) se ramène en effet à :

$$\Gamma(\omega) = \frac{1}{2\pi/(c_0/2)} \int_{-q_z^{\text{max.}}}^{+q_z^{\text{max.}}} \Gamma(q_{\perp}, q_z) dq_z \quad (\text{II-15})$$

où q_{\perp} a une valeur fixée. Or, comme la région qui nous intéresse correspond à $\omega \sim \omega_K$, la dépendance en q_z de $\Gamma(\vec{q})$ peut être négligée en première approximation et par suite, (II-15) se réduit à :

$$\Gamma(\omega) \simeq \Gamma(q_{\perp}, 0) \frac{2 q_z^{\max.}}{2\pi / (c_0/2)} \quad (\text{II-16})$$

Avec (II-12), (I-7), (II-8) et (II-16), nous obtenons :

$$\Gamma(\omega) \simeq \frac{(c_0/2)}{4\pi^2} \frac{C^2 m_{\perp}^2 q_{\perp}}{\hbar^3 \rho \alpha^2} \left(1 - 2 \left[\frac{q_{\perp}}{2 k_{\perp F}}\right]^2\right)^2 \sqrt{4 k_{\perp F}^2 - q_{\perp}^2} \quad (\text{II-17})$$

Près de la condition de Kohn, nous pouvons développer $\Gamma(\omega)$ comme une fonction de la nouvelle variable $\eta = \frac{\omega}{\omega_K} - 1$, déjà définie en (II-7) ; à l'ordre le plus bas de ce développement, nous trouvons :

$$\Gamma(\omega) \simeq \gamma (1 + 9\eta) \text{Re} \left[(-2\eta)^{1/2} \right] \quad (\text{II-18})$$

avec :

$$\gamma = \frac{(c_0/2)}{\pi^2} \frac{C^2 m_{\perp}^2}{\hbar^3 \rho} \left(\frac{k_{\perp F}}{\alpha}\right)^2 \quad (\text{pour un ellipsoïde}) \quad (\text{II-19})$$

La fonction donnée en (II-18) présente un maximum situé à $\eta_{\max.} = -1/27$ dont la valeur $\Gamma_{\max.}$ est égale à $0,181 \gamma$ (fig. 7). Pour une ellipsoïde, nous obtenons $\gamma = 47,1 \cdot 10^8 \text{ s}^{-1}$; en tenant compte de tous les électrons, $\gamma_e = 2\gamma = 94,2 \cdot 10^8 \text{ s}^{-1}$ et $\Gamma_{\max.} = 17,0 \cdot 10^8 \text{ s}^{-1}$.

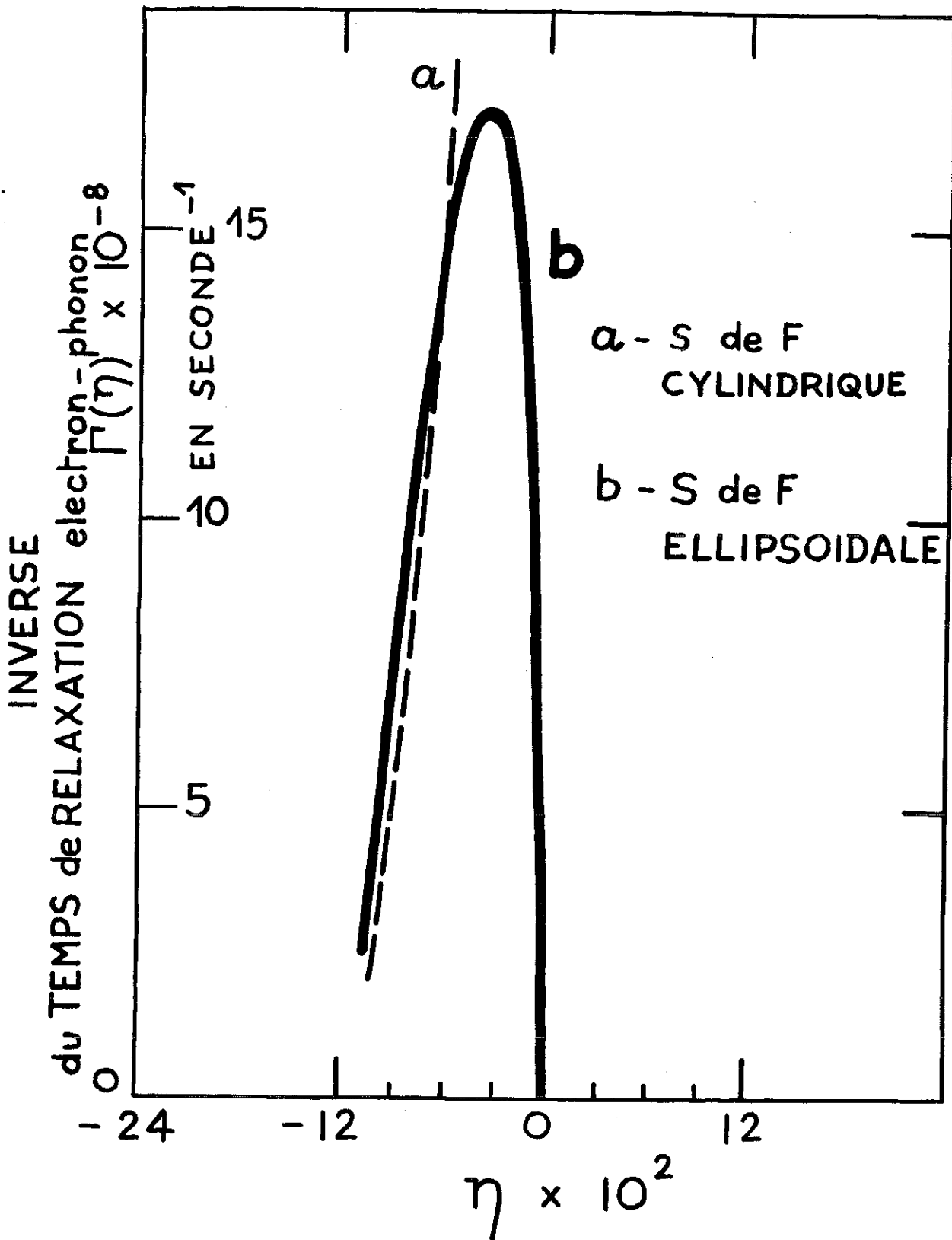


FIG. 7

En comparant les résultats obtenus pour le coefficient d'atténuation Γ dans les deux modèles (cylindrique et ellipsoïdal) de la surface de Fermi du graphite, nous constatons que les formes analytiques (II-9 et II-18) sont très différentes. Cependant, dans la limite élastique des collisions électron-phonon et à la température $T = 0^\circ\text{K}$, il apparaît une propriété commune aux deux cas étudiés : $\Gamma(\omega)$ présente un maximum aigu près de $\omega = \omega_K$ (dans la limite cylindrique, $\Gamma(\omega) \equiv \Gamma(q_\perp)$ diverge près de cette valeur). Nous sommes cependant en droit de nous demander si cet intense couplage entre les électrons et les phonons au voisinage de la condition de Kohn se conserve lorsque les effets de l'inélasticité, de la température et de l'anisotropie trigonale de la surface de Fermi sont considérés. Ces problèmes font l'objet du chapitre 3.

C H A P I T R E 3

INELASTICITE, FLOU THERMIQUE ET DEFORMATION TRIGONALE DE LA SUR-
FACE DE FERMI

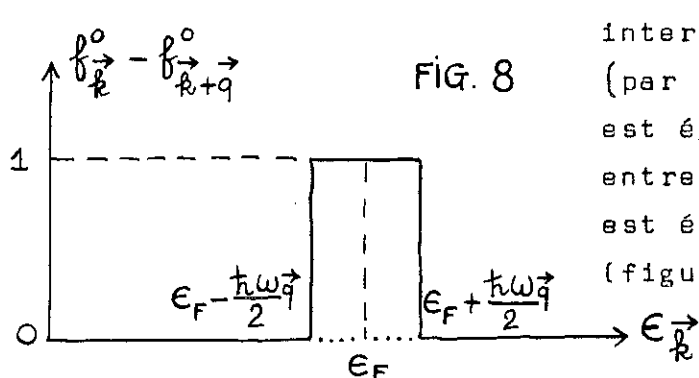
1° / LE MODELE ELLIPSOÏDAL DE LA SURFACE DE FERMI

L'anisotropie du spectre de vibrations de réseau combinée à l'anisotropie du gaz de porteurs électroniques conduit à un pic aigu de la fonction $\Gamma(\omega)$ près de $\omega = \omega_K$ dans le cas du modèle ellipsoïdal de la surface de Fermi. Un tel résultat n'a cependant été obtenu que dans la limite de température $T = 0^\circ\text{K}$ et dans l'approximation élastique des collisions électron-phonon. Que se passe-t-il lorsque nous prenons en considération les effets de la température et de l'inélasticité ? A première vue, nous devons nous attendre à une très grande sensibilité du coefficient d'absorption à tout brouillage des contours de la surface de Fermi, puisque la fonction $\Gamma(\omega)$, qui a une coupure à $\omega = \omega_K$, présente un maximum très prononcé près de cette valeur. Nous considérons tout d'abord l'effet de l'inélasticité de la diffusion électron-phonon ; le calcul précédent du chapitre 2 est à modifier en deux points précis :

- le transfert d'énergie de phonon dans la fonction delta doit être rétabli ; ainsi la loi de conservation de l'énergie est donnée par $\delta(\epsilon_{\vec{k}+\vec{q}} - \epsilon_{\vec{k}} - \hbar\omega_{\vec{q}})$ au lieu de $\delta(\epsilon_{\vec{k}+\vec{q}} - \epsilon_{\vec{k}})$.

Cependant, puisque v_{μ} / v_F est petit ($\sim 1/18$ pour le graphite), cette modification est pratiquement sans conséquence et peut être aisément négligée.

- le facteur de Fermi $f^{\circ}(\epsilon_{\vec{k}}) - f^{\circ}(\epsilon_{\vec{k}} + \hbar\omega_{\vec{q}})$ doit être traité correctement ; en effet, au lieu de considérer ce facteur comme une fonction de Dirac, ponctuée du terme $\hbar\omega_{\vec{q}}$ et impliquant seulement la surface de Fermi, nous devons moyenner $\Gamma(\omega)$ dans un



intervalle d'énergie $\hbar\omega_{\vec{q}}$ près de ϵ_F ; (par exemple, $f^{\circ}(\epsilon_{\vec{k}}) - f^{\circ}(\epsilon_{\vec{k}} + \hbar\omega_{\vec{q}})$ est égal à 1 quand $\epsilon_{\vec{k}}$ est compris entre $\epsilon_F - \hbar\omega_{\vec{q}}/2$ et $\epsilon_F + \hbar\omega_{\vec{q}}/2$, est égal à 0 partout ailleurs (figure 8)).

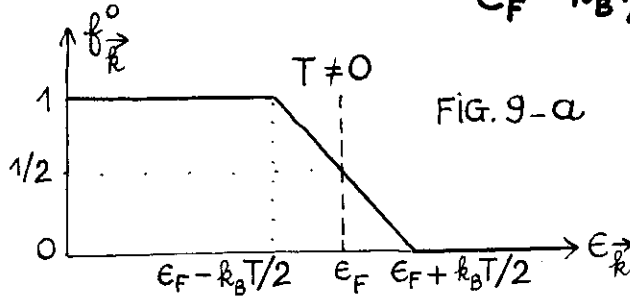
Il en résulte que la connaissance explicite de la dépendance du coefficient d'absorption en fonction de l'énergie $\epsilon_{\vec{k}}$ doit être précisée, soit $\Gamma(\omega, \epsilon_{\vec{k}})$; celle-ci est donnée directement par l'expression (II-18) où $k_{\perp F}$ est remplacé par $k_{\perp} = (2m_{\perp} \epsilon_{\vec{k}} / \hbar^2)^{1/2}$ le rayon de la section transversale de la surface d'équie énergie d'électrons $\epsilon_{\vec{k}} = \text{constante}$; (II-18) n'est autre en fait que $\Gamma(\omega, \epsilon_F)$. En développant $\Gamma(\omega, \epsilon_{\vec{k}})$ autour des points ω_K et ϵ_F , comme une fonction des variables $\eta = \frac{\omega}{\omega_K} - 1$ et $x = \frac{\epsilon_{\vec{k}}}{\epsilon_F} - 1$, nous obtenons à l'ordre le plus bas :

$$\Gamma(\omega, \epsilon_{\vec{k}}) \equiv \Gamma(\eta, x) \simeq \gamma (1 - 4x + 9\eta) \text{Re}[(x - 2\eta)^{1/2}]$$

(III - 1)

(pour $x = 0$, c'est-à-dire $\epsilon_{\vec{k}} = \epsilon_F$, nous retrouvons évidemment (II-18)). Afin de considérer l'effet de flou thermique de la surface de Fermi, à une température finie T , nous avons approché

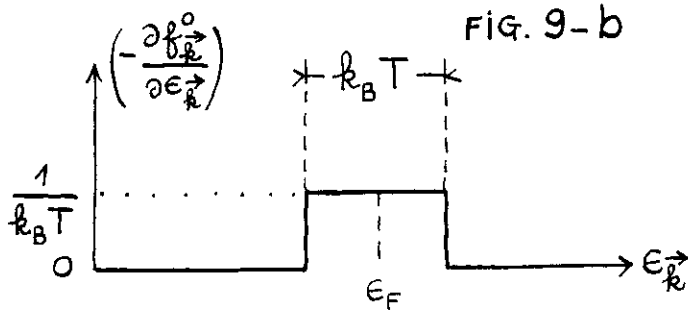
$f^0(\epsilon_{\vec{k}})$ (figure 9-a) de telles manières que $(-\partial f^0 / \partial \epsilon_{\vec{k}}) = \frac{1}{k_B T}$ pour $\epsilon_{\vec{k}}$ compris entre $\epsilon_F - k_B T/2$ et $\epsilon_F + k_B T/2$ et 0 ailleurs



(figure 9-b); ce choix tient compte de la variation extrêmement rapide de $\Gamma(\omega, \epsilon_{\vec{k}})$ en fonction de $\epsilon_{\vec{k}}$ près de ϵ_F : ceci exclut l'utilisation de la formule classique:

$$\int_0^\infty G(\epsilon) \left(-\frac{\partial f^0}{\partial \epsilon}\right) d\epsilon \approx G(\epsilon_F) + \frac{\pi^2}{6} (k_B T)^2 \left[\frac{\partial^2 G}{\partial \epsilon^2}\right]_{\epsilon=\epsilon_F} + \dots$$

pour $G(\epsilon) = \Gamma(\omega, \epsilon_{\vec{k}})$



où seule la dérivée seconde de Γ à $\epsilon_{\vec{k}} = \epsilon_F$ est prise en considération. Ainsi, le traitement le plus simple revient à moyenner $\Gamma(\omega, \epsilon_{\vec{k}})$ dans un petit intervalle d'énergie de l'ordre de $k_B T$ autour du niveau de Fermi ϵ_F

(Nous avons supposé ϵ_F indépendant de la température (S. ONO et K. SUGIHARA 1966)) :

$$\Gamma(\omega, T) = \frac{1}{k_B T} \int_{\epsilon_F - \frac{k_B T}{2}}^{\epsilon_F + \frac{k_B T}{2}} \Gamma(\omega, \epsilon_{\vec{k}}) d\epsilon_{\vec{k}} \quad (\text{III} - 2)$$

Si nous comparons à la fois ces deux effets, inélasticité et flou thermique, nous pouvons distinguer deux domaines de température pour $\Gamma(\omega, T)$:

-- à basses températures $T < T_K$ ($= 43,5^\circ K$), l'effet thermique est négligeable devant l'inélasticité de la diffusion électron-phonon et $\Gamma(\omega, T)$ est alors indépendant de la température et peut être approximé par $\Gamma_{inél.}(\omega) = \Gamma(\omega, T_K)$.

-- à plus hautes températures $T > T_K$, le flou thermique de la surface de Fermi prédomine largement et ici, $\Gamma(\omega, T)$ doit être calculé à partir de la relation (III-2) ; en tenant compte de (III-1), l'intégration conduit à :

$$\Gamma(\omega, T) \equiv \Gamma(\eta, T) = \gamma \frac{T_F}{T} \left[\gamma_+(\eta, T) - \gamma_-(\eta, T) \right]$$

où

(III - 3)

$$\gamma_{\pm}(\eta, T) = \rho_0 e \left[\frac{2}{3} (1 + \eta) \left(\pm \frac{T}{2T_F} - 2\eta \right)^{3/2} - \frac{8}{5} \left(\pm \frac{T}{2T_F} - 2\eta \right)^{5/2} \right]$$

γ est donné par (II-19) et pour le graphite, T_F , défini par $k_B T_F = \epsilon_F$, est égal à $230^\circ K$.

Nous avons représenté (figure 10) la fonction $\Gamma(\eta, T)$ pour différentes températures : les courbes a, b, c correspondent respectivement à $T = 38^\circ K$, $T = 76^\circ K$ et $T = 114^\circ K$. Nous observons que, lorsque la température augmente, la singularité du coefficient d'absorption au voisinage de la condition de Kohn s'affaiblit de plus en plus, se traduisant par un abaissement général du pic.

Nous avons arrêté le tracé des courbes à basses fréquences (c'est-à-dire aux grandes valeurs négatives de η) où le développement en fonction de η n'est plus valable. L'évolution en température de $\Gamma(\omega, T)$ peut être simplement caractérisée par la dépendance en température de la valeur maximale de ces courbes ; en fait,

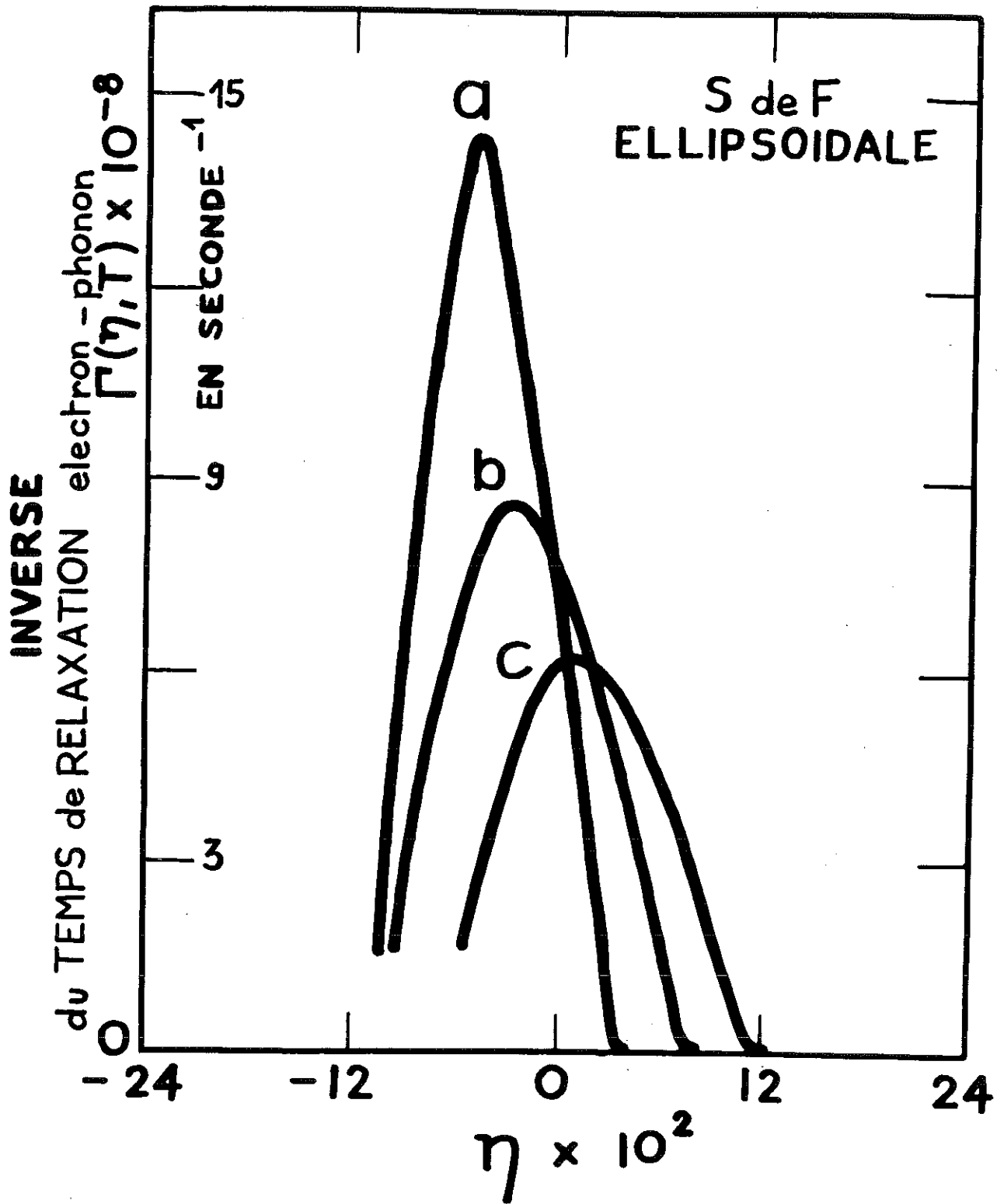


FIG. 10

pour $T > 0,218 T_F$ ($\approx 50^\circ K$), l'abscisse du maximum $\eta_{max.}$ est incluse entre $-\frac{T}{4T_F}$ et $+\frac{T}{4T_F}$ où $y_-(\eta, T) = 0$. Pour ces températures, nous avons alors $\eta_{max.} = -0,103 + 0,224 \frac{T}{T_F}$ et $y_+(\eta_{max.}, T) = 2,5 \cdot 10^{-2} (1 + \frac{T}{4T_F})^{5/2}$; nous pourrions négliger $T/4T_F$ dans la dernière expression, compte-tenu de la valeur de T_F , et avec les valeurs numériques de (II-19), nous obtenons en première approximation, pour 2 ellipsoïdes d'électrons :

$$\Gamma_{max.}(T) = \begin{cases} 12,5 \cdot 10^8 \delta^{-1} & \text{pour } T \leq T_K \\ 12,5 \cdot 10^8 \frac{T_K}{T} & \text{pour } T \geq T_K \end{cases} \quad \text{(III-4)}$$

Le maximum de $\Gamma(\eta, T)$ décroît donc en fonction de la température suivant une loi en T^{-1} . Il est maintenant intéressant de comparer ce résultat avec celui que nous obtenons à partir d'une surface de Fermi purement cylindrique.

2° / LE MODELE CYLINDRIQUE DE LA SURFACE DE FERMI

Comme nous avons vu au chapitre 2, pour un cylindre de Fermi d'électrons, l'approximation élastique des collisions électron-phonon, à $T = 0^\circ K$, conduit à une divergence du coefficient d'absorption $\Gamma(\vec{q})$ en $1/\sqrt{4k_{1F}^2 - q_{\perp}^2}$ à $q_{\perp} = 2k_{1F}$. Comme ici $\Gamma(\vec{q})$ ne dépend que de $q_{\perp} = \frac{\omega}{v_{\mu}}$, la procédure de moyenne sur une surface d'équiténergie de phonon, décrite par (II-14), est superflue et $\Gamma(\omega) \equiv \Gamma(q_{\perp})$. L'étude des effets de brouillage des contours de la surface de Fermi nécessite la connaissance de la dépendance en énergie $\epsilon_{\vec{k}}$ du coefficient d'absorption : $\Gamma(\omega, \epsilon_{\vec{k}})$ est donnée par l'expression (II-9) où k_{1F} est remplacé par $k_{\perp} = (2m_{\perp} \epsilon_{\vec{k}} / \hbar^2)^{1/2}$, le rayon de la section transversale de la surface cylindrique d'équité-

nergie $\epsilon_{\vec{k}} = \text{constante}$. Le développement de $\Gamma(\omega, \epsilon_{\vec{k}})$ autour des points ω_K et ϵ_F en fonction des variables $\eta = \frac{\omega}{\omega_K} - 1$ et $x = \frac{\epsilon_{\vec{k}}}{\epsilon_F} - 1$ donne à l'ordre le plus bas et compte-tenu des notations du chapitre 2 :

$$\Gamma(\omega, \epsilon_{\vec{k}}) \equiv \Gamma(\eta, x) \simeq \gamma' (1 - 4x + 9\eta) \text{Re} \left[(x - 2\eta)^{-1/2} \right] \quad (\text{III} - 5)$$

L'effet de flou thermique se déduit immédiatement de (III-2) et nous obtenons :

$$\Gamma(\omega, T) \equiv \Gamma(\eta, T) = \gamma' \frac{T_F}{T} \left[y'_+(\eta, T) - y'_-(\eta, T) \right] \quad (\text{III} - 6)$$

où

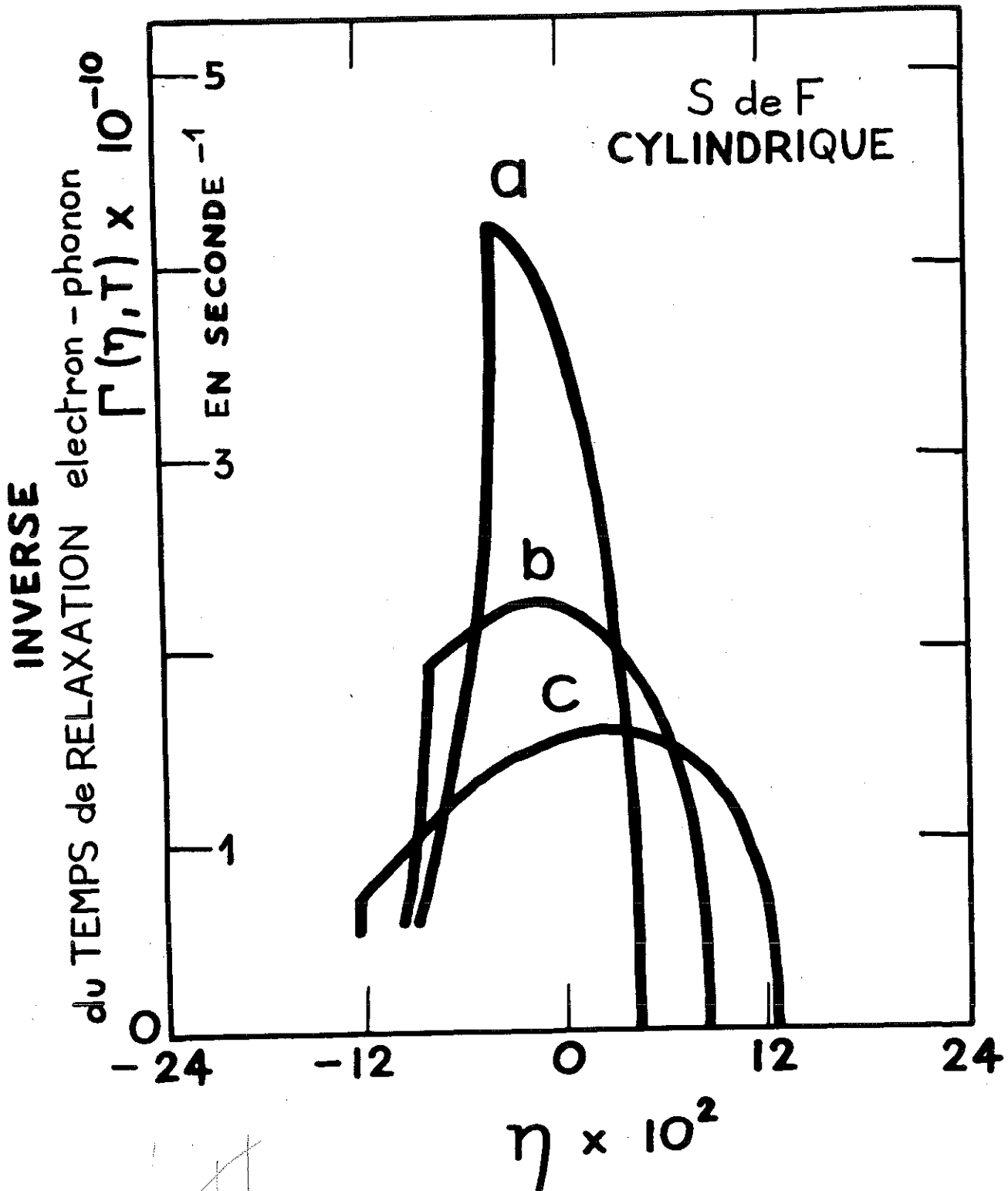
$$y'_{\pm}(\eta, T) = 2 \text{Re} \left[(1 + \eta) \left(\pm \frac{T}{2T_F} - 2\eta \right)^{1/2} - \frac{4}{3} \left(\pm \frac{T}{2T_F} - 2\eta \right)^{3/2} \right]$$

γ' est donné par (II-10).

En comparant les formules (III-6) et (III-5), nous notons que la divergence à $q_{\perp} = 2k_{LF}$ disparaît dès que nous prenons en considération la limite inélastique correcte à $T = 0^{\circ}\text{K}$ - laquelle est obtenue en faisant $T = T_K$ dans (III-6) - . Néanmoins, un maximum très aigu subsiste au voisinage de la condition de Kohn ; les coefficients d'absorption, donnés par (III-6) ont été portés dans la figure 11 pour trois valeurs de la température :

a) $T = 38^{\circ}\text{K}$; b) $T = 76^{\circ}\text{K}$; c) $T = 114^{\circ}\text{K}$.

L'évolution en température de $\Gamma(\omega, T)$ peut être caractérisée par la dépendance en température de la valeur maximale de ces courbes : $\Gamma_{\text{max.}}(T)$; comme pour $T > 0,191 T_F$ ($\simeq 44^{\circ}\text{K}$), l'abscisse du maximum se situe entre $-\frac{T}{4T_F}$ et $+\frac{T}{4T_F}$ où $y'_-(\eta, T) = 0$, une étude directe



$\eta \times 10^2$
FIG. 11

de la fonction $\gamma_+(\eta, T)$ nous permet d'obtenir :

$$\gamma_+(\eta_{\max.}, T) = 57 \cdot 10^{-2} \left(1 + \frac{T}{4T_F}\right)^{3/2}$$

En négligeant de nouveau $\frac{T}{4T_F}$ devant 1, il vient :

$$\Gamma_{\max.}(T) = \begin{cases} 352 \cdot 10^8 \Delta^{-1} & \text{pour } T \leq T_K \\ 352 \cdot 10^8 \frac{T_K}{T} & \text{pour } T \geq T_K \end{cases}$$

L'expression mathématique (III-6) de $\Gamma(\omega, T)$ est différente de (III-3) mais l'allure générale (figure 11) demeure sensiblement la même avec un pic aigu près de $q_{\perp} = 2 k_{\perp F}$. Il est cependant très important de noter que les valeurs absolues de Γ sont environ trente fois plus grandes pour le modèle cylindrique de la surface de Fermi que pour un ellipsoïde de même dimension, toutes choses restant égales par ailleurs. (Notons que les phonons continuent à être bien définis : même à la valeur maximum, le rapport $\Gamma_{\max.} / \omega_K \approx 0,01$). Un tel résultat nous enseigne qu'une petite portion cylindrique de la surface de Fermi est suffisante pour donner naissance à un fort couplage électron-phonon à la condition de Kohn ; ainsi, $\Gamma(\vec{q})$ doit être évalué avec précaution quand la surface de Fermi est susceptible d'avoir une région, même limitée, de nature cylindrique. C'est pourquoi nous pensons que certains semi-métaux dont la surface de Fermi est très allongée ou presque cylindrique - tels que le Bismuth et l'Antimoine - peuvent justifier d'un traitement équivalent bien que différent du cas présent du graphite par suite de la présence d'un spectre isotrope de phonons.

En ce qui concerne le graphite précisément, devons-nous choisir une forme partiellement cylindrique pour la surface de Fermi plutôt qu'une géométrie ellipsoïdale ? Pour le moment, il nous est impossible de décider entre ces deux possibilités sans connaître les résultats des expériences de diffraction neutronique inélastique : ceux-ci nous permettraient en effet de détecter les singularités du spectre de phonons $\omega(\vec{q})$, en particulier au voisinage de $q_{\perp} = 2 k_{\perp F}$. D'après A.M. AFANAS'EV et Yu. KAGAN (1963), le caractère de ces singularités révélerait clairement la nature géométrique réelle de la surface de Fermi, cylindrique ou ellipsoïdale.

3° / EFFET DE LA DEFORMATION TRIGONALE DES SURFACES DE FERMI DU GRAPHITE

La structure des bandes du graphite (chapitre 1) est très complexe. En particulier, comme nous l'avons déjà signalé, il existe une anisotropie considérable des surfaces d'énergie constante d'électrons et de trous dans le plan (k_x, k_y) de l'espace \vec{k} , de symétrie trigonale autour de l'axe k_z , le paramètre de bande γ_3 qui contrôle cette déformation dans le modèle de J.C. SLONCZEWSKI et P.R. WEISS est voisin de 0,2 eV (S. ONO et K. SUGIHARA 1968). Sur la figure (4-b) sont représentées les formes réelles des sections transversales de la surface de Fermi des trous et des électrons d'après les résultats de D.E. SOULE et al. (1964) obtenus pour $\gamma_3 = 0,28$ eV. En fait, tous les résultats trouvés ici concernant le coefficient d'atténuation acoustique dû à l'interaction électron-phonon se placent dans l'hypothèse où $\gamma_3 = 0$ c'est-à-dire ignorent l'existence de la déformation trigonale des surfaces électroniques. Quelle est alors la validité de ces résultats (le fort couplage des phonons de Kohn subsiste-t-il ?) lorsque l'on tient compte de la forme géométrique exacte de ces surfaces $E_{\vec{k}} = \text{constante}$

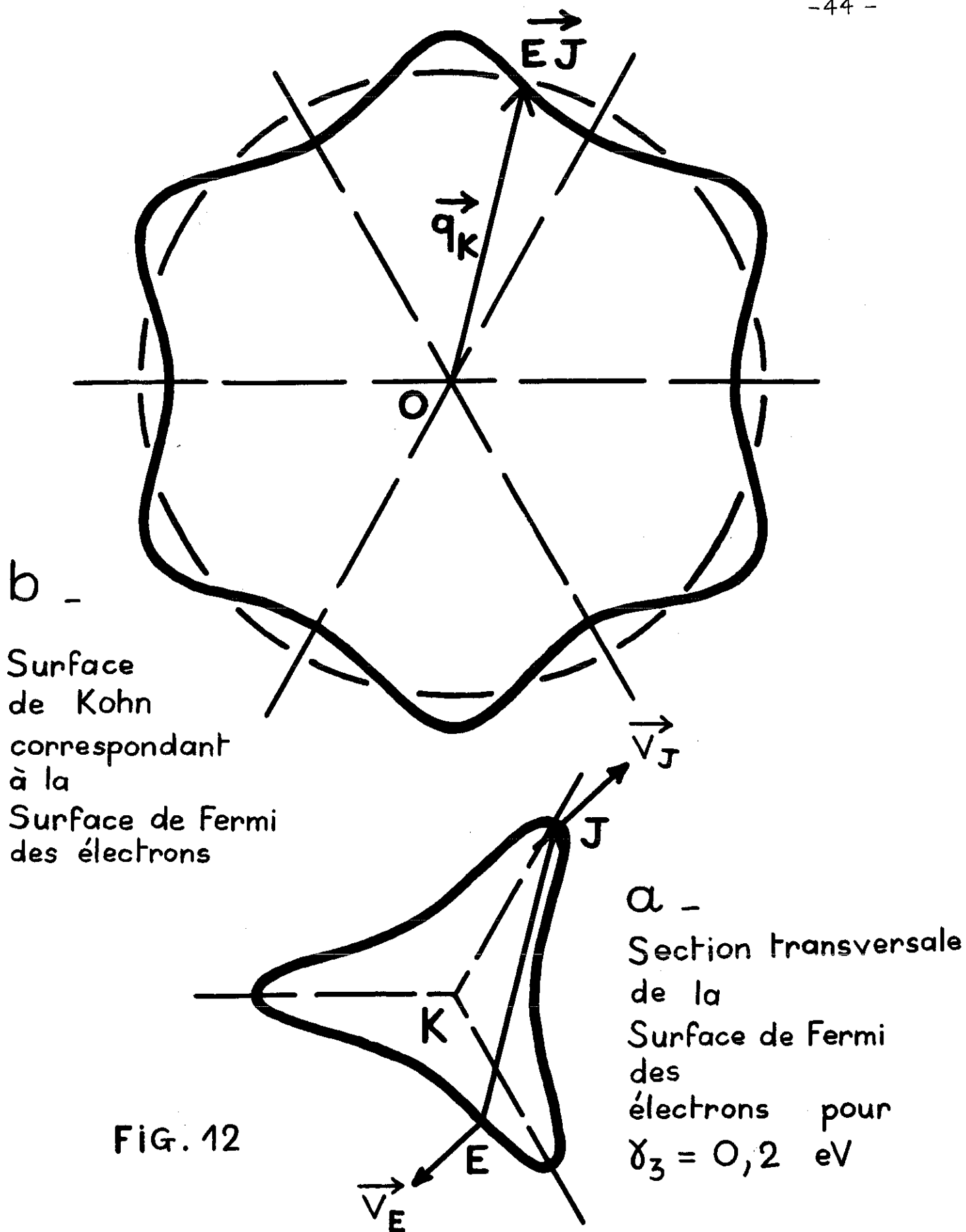


FIG. 12

nous avons tracé (figure 12-a) la section transverse de la surface de Fermi des électrons telle que S. ONO et K. SUGIHARA (1968) l'ont calculée pour $\chi_3 = 0,2$ eV. Nous avons ensuite construit, point par point, la surface de Kohn correspondant à cette surface, c'est-à-dire le lieu géométrique des points extrémités des vecteurs d'onde \vec{q}_K qui joignent deux points de la surface de Fermi où les normales sont orientées antiparallèlement ; la courbe obtenue (figure 12-b) possède une symétrie d'ordre 6 autour du point 0 (issue d'une symétrie d'ordre 3 x un centre de symétrie) et présente une certaine anisotropie plus faible que celle de la surface de Fermi initiale. Nous devons, à ce stade, rappeler la procédure de moyenne (II-14) sur une surface d'équiénergie de phonon $\omega = \text{constante}$ substituant $\Gamma(\omega)$ à $\Gamma(\vec{q})$: la valeur singulière de $\Gamma(\omega)$ est apparue par suite de la similarité des sections transverses de la surface de Kohn d'une part et des surfaces d'égale énergie de phonon d'autre part ; si ces sections sont dissemblables, les valeurs moyennes de $\Gamma(\omega)$ s'étendent entre le rayon minimum et le rayon maximum de la section transversale de la surface de Kohn, entraînant alors un élargissement de $\Gamma(\omega)$ et également un abaissement du maximum. Or, une étude plus quantitative de la figure (12-b) indique que la dispersion des valeurs q_K n'excède pas 20 % ; cette dispersion est du même ordre de grandeur que la largeur du pic de $\Gamma(q_{\perp})$ lorsqu'on tient compte de l'inélasticité. Nous pensons donc, sans pouvoir le démontrer, que cette anisotropie ne doit pas modifier considérablement les résultats précédents obtenus pour $\chi_3 = 0$.

C H A P I T R E 4

LA CONTRIBUTION DE "PHONON-DRAG" S_g DU POUVOIR THERMOELECTRIQUE

Les chapitres 2 et 3 nous enseignent que les phonons situés dans une bande étroite de fréquence au voisinage de la condition de Kohn $\omega \approx \omega_K$ interagissent très fortement avec les électrons. Les phénomènes de transport par les phonons doivent être susceptibles de refléter une telle propriété. En ce qui concerne la conduction thermique $K(T)$, la largeur en énergie des phonons de Kohn est trop faible pour induire un effet appréciable; l'expérience ne révèle d'ailleurs aucune anomalie dans la région de température $T \approx T_K$ correspondante. Par contre, le "drag" des porteurs par les phonons est extrêmement sensible à l'intensité du couplage électron-phonon ; par conséquent, dans ce type de propriétés de transport, les phonons de Kohn vont jouer un rôle essentiel. L'effet le plus remarquable se manifeste dans le pouvoir thermoélectrique : plus précisément, en suivant l'approche Peltier (chapitre 1), la contribution de "phonon-drag" S_g est définie par la relation :

$$S_g = \frac{1}{T} \frac{U_g}{J'_{el.}} \quad (IV-1)$$

où U_g est le flux thermique de phonons entraînés par le courant

d'électrons J_{e1} , résultant de la présence du champ électrique \vec{E} , dans des conditions isothermes (D.K.C. Mac DONALD 1962).

L'expression de S_g a été établie par M. BAILY (1960 et 1967) à partir d'une formulation compliquée. Il nous est apparu judicieux d'exposer ici une méthode plus simple utilisant (IV-1) et les solutions élémentaires des équations de transport, pour retrouver directement la formule de S_g .

L'application du champ électrique \vec{E} (suffisamment faible) entraîne une déviation $g_{\vec{k}}$ de la fonction de distribution électronique $f_{\vec{k}}$ par rapport à sa valeur d'équilibre $f_{\vec{k}}^0$; nous adoptons le développement habituel :

$$f_{\vec{k}} = f^0(\epsilon_{\vec{k}}) - g_{\vec{k}} \frac{\partial f^0(\epsilon_{\vec{k}})}{\partial \epsilon_{\vec{k}}} \quad (\text{IV-2})$$

Comme le système d'électrons est en interaction avec les phonons, ces derniers essaient de se mettre en équilibre avec la distribution déplacée des électrons; ainsi la fonction de distribution des phonons $N_{\vec{q}}$ tend elle-même à être déplacée dans l'espace $-\vec{q}$ d'une petite quantité $G_{\vec{q}}$ par rapport à la fonction d'équilibre $N_{\vec{q}}^0$; nous pouvons écrire au premier ordre :

$$N_{\vec{q}} = N^0(\hbar\omega_{\vec{q}}) - G_{\vec{q}} \frac{\partial N^0(\hbar\omega_{\vec{q}})}{\partial \hbar\omega_{\vec{q}}} \quad (\text{IV-3})$$

Considérons alors les équations de Boltzmann couplées qui décrivent l'approche à l'équilibre du système en interaction des électrons et des phonons. Intéressons-nous plus particulièrement à l'équation de Boltzmann pour les phonons; nous avons :

$$\begin{aligned}
 - \left. \frac{\partial N_{\vec{q}}}{\partial t} \right|_{\text{diffusion}} &= \left. \frac{\partial N_{\vec{q}}}{\partial t} \right|_{\text{collisions}} && \text{(IV-4)} \\
 &= \left. \frac{\partial N_{\vec{q}}}{\partial t} \right|_{\substack{\text{collisions} \\ \text{électron-phonon}}} + \left. \frac{\partial N_{\vec{q}}}{\partial t} \right|_{\substack{\text{collisions} \\ \text{phonon-phonon} \\ \text{- impuretés} \\ \text{- bords}}}
 \end{aligned}$$

Puisque (dans l'approche Peltier) l'échantillon est maintenu dans des conditions isothermes : $\vec{\nabla}_{\vec{r}} T = 0$, (IV-4) se réduit à :

$$\left. \frac{\partial N_{\vec{q}}}{\partial t} \right|_{\substack{\text{collisions} \\ \text{électron-phonon}}} + \left. \frac{\partial N_{\vec{q}}}{\partial t} \right|_{\substack{\text{collisions} \\ \text{phonon-phonon} \\ \text{- impuretés} \\ \dots}} = 0 \quad \text{(IV-5)}$$

Ici, $\left. \frac{\partial N_{\vec{q}}}{\partial t} \right|_{\substack{\text{collisions} \\ \text{électron-phonon}}}$ représente le taux de variation de la

distribution de phonon dû aux interactions avec les porteurs.

A côté de ce type de collisions, les phonons sont également diffusés par les autres phonons, les impuretés et les bords de l'échantillon ; nous supposons que ces mécanismes de relaxation peuvent être traités en termes d'un temps de relaxation $\tau_{ph}(\vec{q})$ comme suit :

$$\left. \frac{\partial N_{\vec{q}}}{\partial t} \right|_{\substack{\text{collisions} \\ \text{phonon-phonon} \\ \text{- impuretés} \\ \dots}} = - \frac{N_{\vec{q}} - N_{\vec{q}}^0}{\tau_{ph}(\vec{q})} \quad \text{(IV-6)}$$

En combinant (IV-5), (IV-6) et (IV-3), nous obtenons :

$$\frac{\left. \frac{\partial N_{\vec{q}}}{\partial t} \right|_{\substack{\text{collisions} \\ \text{électron-phonon}}}}{\left(- \frac{\partial N_{\vec{q}}^0}{\partial \hbar \omega_{\vec{q}}} \right)} = \frac{G_{\vec{q}}}{\tau_{ph}(\vec{q})} \quad \text{(IV-7)}$$

Nous nous intéressons aux équations de Boltzmann couplées seulement dans le cas où les déviations des fonctions de distribution à partir des valeurs d'équilibre sont très petites (cas de faibles perturbations). Dans cette hypothèse, l'expression de $\frac{\partial N_{\vec{q}}}{\partial t} \Big|_{\substack{\text{collisions} \\ \text{électron-phonon}}}$ peut être décrite sous la forme

(D. PINES 1963) :

$$\frac{\partial N_{\vec{q}}}{\partial t} \Big|_{\substack{\text{collisions} \\ \text{électron-phonon}}} = \frac{2\pi}{\hbar} \frac{1}{k_B T} \sum_{\substack{\vec{k}, \vec{k}' \\ \vec{k}, \vec{k}'}} |M_{\vec{k}, \vec{k}'}^{\vec{q}}|^2 \Delta(\vec{k}' - \vec{k} - \vec{q}) \delta(\epsilon_{\vec{k}'} - \epsilon_{\vec{k}} - \hbar\omega_{\vec{q}}) \times \\ N_{\vec{q}}^0 f_{\vec{k}}^0 (1 - f_{\vec{k}'}^0) (g_{\vec{k}'} - g_{\vec{k}} - G_{\vec{q}}) \quad (\text{IV-8})$$

Comme nous avons l'identité :

$$\frac{N_{\vec{q}}^0 f_{\vec{k}}^0 (1 - f_{\vec{k}'}^0)}{k_B T \left(-\frac{\partial N_{\vec{q}}^0}{\partial \hbar\omega_{\vec{q}}} \right)} \equiv f_{\vec{k}}^0 - f_{\vec{k}'}^0 \quad (\text{IV-9})$$

l'équation de Boltzmann pour les phonons (IV-7) devient :

$$\frac{2\pi}{\hbar} \sum_{\substack{\vec{k}, \vec{k}' \\ \vec{k}, \vec{k}'}} |M_{\vec{k}, \vec{k}'}^{\vec{q}}|^2 \Delta(\vec{k}' - \vec{k} - \vec{q}) \delta(\epsilon_{\vec{k}'} - \epsilon_{\vec{k}} - \hbar\omega_{\vec{q}}) (f_{\vec{k}}^0 - f_{\vec{k}'}^0) \times \\ (g_{\vec{k}'} - g_{\vec{k}} - G_{\vec{q}}) = \frac{G_{\vec{q}}}{\tau_{ph}(\vec{q})} \quad (\text{IV-10})$$

Introduisons alors l'opérateur intégral $\Gamma(\vec{q})$ agissant sur la fonction $a(\vec{k}, \vec{k}')$ et portant sur \vec{k}, \vec{k}' , selon :

$$\Gamma(\vec{q}) \{a(\vec{k}, \vec{k}')\} = \frac{2\pi}{\hbar} \sum_{\vec{k}, \vec{k}'} |M_{\vec{k}, \vec{k}'}^{\vec{q}}|^2 \Delta(\vec{k}' - \vec{k} - \vec{q}) \delta(\epsilon_{\vec{k}'} - \epsilon_{\vec{k}} - \hbar\omega_{\vec{q}}) (f_{\vec{k}}^0 - f_{\vec{k}'}^0) a(\vec{k}, \vec{k}')$$

$\Gamma(\vec{q})$ correspond à l'inverse du temps de relaxation électron-phonon du système ou coefficient d'absorption (ou d'atténuation) du phonon de vecteur d'onde \vec{q} dû à l'interaction électron-phonon que nous avons défini au chapitre 2 en (II-1).

Il vient :

$$\Gamma(\vec{q}) \{g_{\vec{k}'} - g_{\vec{k}} - G_{\vec{q}}\} = \frac{G_{\vec{q}}}{\tau_{ph}(\vec{q})} \quad (IV-11)$$

De (IV-11), nous déduisons aisément le déplacement $G_{\vec{q}}$ de la fonction de distribution des phonons par rapport à l'équilibre :

$$G_{\vec{q}} = \frac{\Gamma(\vec{q}) \{g_{\vec{k}'} - g_{\vec{k}}\}}{\Gamma(\vec{q}) + 1/\tau_{ph}(\vec{q})} \quad (IV-12)$$

Sous l'action du champ électrique \vec{E} , il apparaît un courant d'électrons ; la théorie de transport donne la densité de courant $\vec{J}_{\text{él}}$ comme :

$$\vec{J}_{\text{él}} = \sum_{\vec{k}} e \vec{v}_{\vec{k}} f_{\vec{k}} = \sum_{\vec{k}} e \vec{v}_{\vec{k}} g_{\vec{k}} \left(-\frac{\partial f^0}{\partial \epsilon_{\vec{k}}} \right) \quad (IV-13)$$

où $\vec{v}_{\vec{k}} = \frac{1}{\hbar} \vec{\nabla}_{\vec{k}} \epsilon_{\vec{k}}$ est la vitesse de groupe des électrons.

Entraînés par ce flux d'électrons, il prend naissance un courant de phonons :

$$\vec{U}_g = \sum_{\vec{q}} \hbar\omega_{\vec{q}} \vec{v}_{\vec{q}} N_{\vec{q}} = \sum_{\vec{q}} \hbar\omega_{\vec{q}} \vec{v}_{\vec{q}} G_{\vec{q}} \left(-\frac{\partial N^0}{\partial \hbar\omega_{\vec{q}}} \right) \quad (IV-14)$$

Or nous avons :

$$\left(-\frac{\partial N^0}{\partial \hbar \omega_{\vec{q}}}\right) \equiv \frac{k_B T}{\hbar \omega_{\vec{q}}} \left(\frac{\partial N^0}{\partial k_B T}\right) \quad (\text{IV-15})$$

Ainsi, en combinant (IV-14), (IV-12) et (IV-15), nous obtenons :

$$\vec{U}_g = k_B T \sum_{\vec{q}} \vec{v}_{\vec{q}} \left(\frac{\partial N^0}{\partial k_B T}\right) \frac{\Gamma(\vec{q}) \{g_{\vec{k}'} - g_{\vec{k}}\}}{\Gamma(\vec{q}) + 1/\tau_{ph}(\vec{q})} \quad (\text{IV-16})$$

Si nous admettons que le champ électrique \vec{E} a été appliqué selon l'axe Ox le long des plans graphitiques : $\vec{E} = (E, 0, 0)$ (à cause de la symétrie axiale des bandes, toutes les directions dans les plans de base sont semblables et nous ne perdons par suite aucune généralité en adoptant ce cas particulier) et si nous observons le pouvoir thermoélectrique de "phonon-drag" S_g suivant ce même axe, nous avons, à partir de (IV-1), (IV-13) et (IV-16) :

$$S_g = \frac{k_B}{e} \frac{\sum_{\vec{q}} (\vec{v}_{\vec{q}})^x \left(\frac{\partial N^0}{\partial k_B T}\right) \frac{\Gamma(\vec{q}) \{g_{\vec{k}'} - g_{\vec{k}}\}}{\Gamma(\vec{q}) + 1/\tau_{ph}(\vec{q})}}{\sum_{\vec{k}} (\vec{v}_{\vec{k}})^x g_{\vec{k}} \left(-\frac{\partial f_{\vec{k}}^0}{\partial \epsilon_{\vec{k}}}\right)} \quad (\text{IV-17})$$

Il reste alors à déterminer la déviation de la fonction de distribution des électrons par rapport à sa valeur d'équilibre ; $g_{\vec{k}}$ est obtenu en résolvant l'équation de Boltzmann pour les électrons, c'est-à-dire :

$$-\frac{\partial f_{\vec{k}}}{\partial t} \Big|_{\substack{\text{champs} \\ (\vec{E})}} = \frac{\partial f_{\vec{k}}}{\partial t} \Big|_{\substack{\text{collisions} \\ \text{électron-électron,} \\ \text{-impuretés} \\ \text{-défauts}}} + \frac{\partial f_{\vec{k}}}{\partial t} \Big|_{\substack{\text{collisions} \\ \text{électron-phonon}}} \quad (\text{IV-18})$$

\vec{E} étant petit, (IV-18) s'écrit :

$$\vec{v}_{\vec{k}} \cdot e\vec{E} \left(\frac{\partial f^0}{\partial \epsilon_{\vec{k}}} \right) = \frac{g_{\vec{k}}}{\tau(\vec{k})} \left(\frac{\partial f^0}{\partial \epsilon_{\vec{k}}} \right) + \left. \frac{\partial f_{\vec{k}}}{\partial t} \right|_{\substack{\text{collisions} \\ \text{électron-phonon}}} \quad (\text{IV-19})$$

où $\tau(\vec{k})$ est un temps de relaxation qui traduit l'effet des interactions électron-électron, électron-impuretés, ... (excepté les collisions électron-phonon). Au premier ordre de l'interaction électron-phonon, c'est-à-dire à l'ordre de $|M_{\vec{k}, \vec{k}'}^{\vec{q}}|^2$, nous devons prendre comme solution $g_{\vec{k}}$ de l'équation (IV-19) :

$$g_{\vec{k}} \simeq e \tau(\vec{k}) \vec{v}_{\vec{k}} \cdot \vec{E} \quad (\text{IV-20})$$

En substituant (IV-20) dans (IV-17), nous obtenons l'expression globale de la contribution de "phonon-drag" au pouvoir thermo-électrique :

$$S_g = \frac{k_B}{e} \frac{\sum_{\vec{q}} (\vec{v}_{\vec{q}})^x \frac{\partial N^0}{\partial k_B T} \frac{\Gamma(\vec{q}) \{ \tau(\vec{k}') (\vec{v}_{\vec{k}'}^x) - \tau(\vec{k}) (\vec{v}_{\vec{k}}^x) \}}{\Gamma(\vec{q}) + 1/\tau_{ph}(\vec{q})}}{\sum_{\vec{k}} [(\vec{v}_{\vec{k}}^x)]^2 \tau(\vec{k}) \left(-\frac{\partial f^0}{\partial \epsilon_{\vec{k}}} \right)} \quad (\text{IV-21})$$

Cette formule correspond à celle de M. BAILYN (1960 et 1967).

Nous devons à ce stade faire plusieurs commentaires. Premièrement, nous constatons que l'expression de S_g , qui contient le facteur $\Gamma(\vec{q}) \{ \vec{v}_{\vec{k}'} \tau(\vec{k}') - \vec{v}_{\vec{k}} \tau(\vec{k}) \} \cdot \vec{v}_{\vec{q}}$, fait uniquement intervenir \vec{v} (et non pas \vec{k} ou \vec{q}) comme dans toutes les expressions des coefficients de transport (il est facile de voir que ce \vec{v} est issu des termes de champs de l'équation de Boltzmann). Ainsi, dans S_g , les collisions de type Umklapp ne jouent pas de rôle particulier puisque le transfert des moments du gaz d'électrons aux phonons s'effectue par l'intermédiaire des vitesses de groupe $\vec{v}_{\vec{k}}$ (et non à travers \vec{k}) et que $\vec{v}_{\vec{k} + \vec{G}} = \vec{v}_{\vec{k}}$ dans l'espace \vec{k} (\vec{G} est un vecteur du réseau réciproque). Il en résulte que le calcul de Γ utilisant la surface de Fermi dans un schéma de zone répétée se trouve justifié à posteriori : un tel point n'est évidemment pas sans intérêt ici, puisque la surface de Fermi du graphite est centrée sur les arêtes de la zone de Brillouin.

La deuxième remarque concerne la diffusion par les impuretés d'un électron dans l'état \vec{k} ; nous avons traduit cette interaction par le temps de relaxation $\tau(\vec{k})$: celui-ci peut dépendre de la direction \vec{k} et est probablement anisotrope (le problème de l'anisotropie des temps de relaxation électroniques a été envisagé par M. BAILYN (1967) et par J.S. DUGDALE et M. BAILYN (1967)). Cependant, dans ce qui suit, nous supposons que τ est seulement une fonction de l'énergie et, par suite, peut être traité comme une constante sur la surface de Fermi. Evidemment, ce point mériterait quelque attention dans le graphite en particulier où la surface de Fermi a une géométrie anisotrope. Néanmoins, sans information précise sur le problème, nous ignorons cette complication. Ainsi, dans l'hypothèse de l'isotropie de τ , nous devons considérer uniquement le facteur $\Gamma(\vec{q}) \{ \vec{v}_{\vec{k}'} - \vec{v}_{\vec{k}} \} \cdot \vec{v}_{\vec{q}}$.

Or, comme nous observons la contribution de "phonon-drag" S_g du pouvoir thermoélectrique le long des plans graphitiques dans la direction du champ électrique $\vec{E} // O\vec{x}$, $(\vec{v}_{\vec{k}'} - \vec{v}_{\vec{k}})^x \approx \left(\frac{\hbar q_{\perp}}{m_{\perp}}\right)^x$ (dans le cas d'une dispersion quadratique $\vec{v}_{\vec{k}\perp} = \frac{\hbar \vec{k}_{\perp}}{m_{\perp}}$) et est indépendant de \vec{k} et $\vec{k}' = \vec{k} + \vec{q}$. Nous pouvons donc réécrire le numérateur de (IV-21) sous la forme :

$$\sum_{\vec{q}, \mu} \frac{\partial N^0}{\partial k_B T} (\vec{v}_{\vec{q}})^x (\vec{v}_{\vec{q}})^x \frac{\Gamma(\vec{q})}{\Gamma(\vec{q}) + 1/\tau_{ph}(\vec{q})} \frac{\hbar q_{\perp}}{m_{\perp} v_{\mu}} \quad (\text{IV-22})$$

où nous avons fait réapparaître explicitement la sommation sur les deux branches de polarisation $\mu = l, t$ des phonons "dans le plan" $\omega_{\vec{q}} = v_{\mu} q_{\perp}$. D'autre part :

$$\frac{\partial N^0}{\partial k_B T} = \frac{\hbar \omega_{\vec{q}}}{k_B T} \frac{e^{(\hbar \omega_{\vec{q}}/k_B T)}}{(e^{\hbar \omega_{\vec{q}}/k_B T} - 1)^2} \quad (\text{IV-23})$$

et

$$\sum_{\vec{q}, \mu} \rightarrow \sum_{\mu=l,t} \int_0^{\omega^{\max.}} d\omega F_{\mu}(\omega) \int_{\omega = \text{cste}} \frac{dS}{v_{\vec{q}}} \quad (\text{IV-24})$$

$F_\mu(\omega)$ est la densité d'états de la branche μ du spectre de phonons ; sa valeur pour les polarisations $\mu = l$ et t est donnée par (I-5). (IV-22) s'écrit alors compte tenu de (IV-23) et (IV-24) :

$$\sum_{\mu=l,t} \frac{1}{m_\perp v_\mu^2} \int_0^{\omega_{\max.}} d\omega F_\mu(\omega) C_{ph} \left(\frac{\hbar\omega}{k_B T} \right) \int_{\omega = \text{cste}} \frac{dS}{v_{\vec{q}}} (\vec{v}_{\vec{q}})^x (\vec{v}_{\vec{q}})^y \frac{\Gamma(\vec{q})}{\Gamma(\vec{q}) + \frac{1}{\tau_{ph}(\vec{q})}} \quad (\text{IV-25})$$

où $C_{ph} \left(\frac{\hbar\omega}{k_B T} \right) = x^2 \frac{e^x}{(e^x - 1)^2}$ (avec $x = \frac{\hbar\omega}{k_B T}$)

est la chaleur spécifique d'EINSTEIN pour le mode ω . Dans (IV-25) l'intégrale sur la surface d'équiénergie de phonon $\omega = \text{constante}$ ne peut être calculée aisément par suite de la présence du rapport $\Gamma(\vec{q}) / \Gamma(\vec{q}) + 1/\tau_{ph}(\vec{q})$. Nous avons donc été amenés, en vue de simplifier cette expression et la rendre plus manipulable, à remplacer $\Gamma(\vec{q})$ par $\Gamma(\omega)$, défini précédemment en (II-14). Un tel choix nous est enseigné par la théorie semi-classique des phénomènes de transport qui porte plus d'importance à l'énergie d'une particule qu'à son vecteur d'onde \vec{q} ; de ce fait, $\Gamma(\vec{q})$ n'apparaît pas comme le coefficient le mieux adapté à la description du processus de transport et il semble logique de considérer l'atténuation d'un phonon, non pas de vecteur d'onde \vec{q} , mais d'énergie ω , c'est-à-dire $\Gamma(\omega)$.

L'expression (IV-25) se simplifie :

$$\frac{\cos^2 \theta}{m_\perp} \sum_{\mu=l,t} \int_0^{\omega_{\max.}} d\omega F_\mu(\omega) C_{ph} \left(\frac{\hbar\omega}{k_B T} \right) \frac{\Gamma(\omega)}{\Gamma(\omega) + 1/\tau_{ph}} \quad (\text{IV-26})$$

où $\overline{\cos^2 \theta}$ est la valeur moyenne de $\cos^2 \theta$ sur une surface d'équiénergie de phonon (θ est l'angle formé par la vitesse de groupe du phonon \vec{v}_q et la direction du champ électrique \vec{E}); $\cos^2 \theta$ vaut 1/3 pour des phonons "sphériques" et 1/2 pour des phonons "cylindriques".

De (IV-26) nous pouvons facilement établir la formule de S_g ; en remarquant que le dénominateur de (IV-21) est proportionnel à la conductivité électrique du gaz d'électrons le long des plans graphitiques.

$$\sigma = \frac{n_e e^2 \tau}{m_{\perp}}$$

où $n_e = 2,80 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ est la densité d'électrons par unité de volume (d'après D.E. SOULE et al. 1964), nous obtenons l'expression suivante :

$$S_g(T) = \frac{k_B}{e} \frac{\overline{\cos^2 \theta}}{n_e} \sum_{\mu=l,t} \int_0^{\omega_{\max.}} d\omega F_{\mu}(\omega) C_{ph} \left(\frac{\hbar\omega}{k_B T} \right) \frac{\Gamma(\omega, T)}{\Gamma(\omega, T) + 1/\tau_{ph}} \quad (\text{IV-27})$$

Nous avons rétabli ici explicitement la dépendance en température du coefficient d'absorption (chapitre 3); rappelons, de plus, que $\frac{k_B}{e} = 86,2 \text{ } \mu\text{V} / ^\circ\text{K}$.

Le rapport $\beta = \frac{\Gamma(\omega, T)}{\Gamma(\omega, T) + 1/\tau_{ph}}$ mesure l'efficacité du "drag" c'est-à-dire, la fréquence relative des collisions électron-phonon par rapport à l'ensemble des collisions auxquelles les phonons peuvent participer. En fait, en toute rigueur c'est le rapport $\Gamma(\vec{q})/\Gamma(\vec{q}) + 1/\tau_{ph}$ qui apparaît dans les solutions cinétiques élémentaires des équations de Boltzmann couplées.

L'expression (IV-27) est reliée plutôt aux solutions variationnelles de J.M. ZIMAN (1960-1961); selon cet auteur, la contribution de "phonon drag" du pouvoir thermoélectrique d'un métal peut s'écrire sous la forme :

$$S_g \approx \frac{U_g}{T J'_{el.}} \cdot \frac{-P_{1L}}{P_{LL}} \quad (\text{IV-28})$$

où $J_{\text{él.}}$ et U_g sont donnés par les mêmes relations que (IV-13) et (IV-14) et où $(-P_{1L})$ et (P_{LL}) sont les intégrales variationnelles définies par :

$$-P_{1L} = \frac{1}{k_B T} \sum_{\vec{k}, \vec{k}', \vec{q}} G_{\vec{q}} [g_{\vec{k}} - g_{\vec{k}'}] P_{\vec{k}, \vec{k}'}^{\vec{q}}$$

et

(IV-29)

$$P_{LL} = \frac{1}{k_B T} \sum_{\vec{k}, \vec{k}', \vec{q}} (G_{\vec{q}})^2 P_{\vec{k}, \vec{k}'}^{\vec{q}}$$

Dans ces expressions, $P_{\vec{k}, \vec{k}'}^{\vec{q}}$ est le taux de transition entre les états électroniques k et k' dû à l'interaction avec un phonon de vecteur d'onde \vec{q} . $g_{\vec{k}}$ et $G_{\vec{q}}$ représentent toujours les écarts aux distributions d'équilibre pour les électrons et pour les phonons ; cependant, J.M. ZIMAN les traite ici comme des fonctions d'essai variationnelles suggérées par l'équation de Boltzmann :

$$g_{\vec{k}} \simeq \vec{v}_{\vec{k}} \cdot \vec{u}$$

(IV-30)

$$G_{\vec{q}} \simeq \vec{v}_{\vec{q}} \cdot \vec{u}'$$

où \vec{u} et \vec{u}' sont des vecteurs dans la direction des champs appliqués.

En comparant (IV-27) et (IV-28), compte tenu de (IV-29) et (IV-30), il apparaît clairement que $\Gamma(\omega)$, tel qu'il est défini en (II-14), est proportionnel à $(-P_{1L})$: un tel résultat nous montre bien que $\Gamma(\omega)$ correspond aux solutions variationnelles de l'équation de Boltzmann. (Il faut cependant noter que les résultats de J.M. ZIMAN ne se réduisent pas entièrement aux **notres**).

L'expression (IV-27) montre que S_g est capable de refléter un maximum dans $\Gamma(\omega, T)$ par le biais du rapport d'efficacité β , qui indique que le "drag" des phonons est beaucoup plus intense pour les phonons de Kohn que pour tous les autres, comme il est indiqué figures 10 et 11. Le modèle le plus simple que nous pouvons construire, consiste à ne retenir dans $\Gamma(\omega, T)$ que la seule contribution des phonons de Kohn, avec une amplitude $\Gamma_{max}(T)$ donnée par (III-4) (nous adoptons le schéma ellipsoïdal de la surface de Fermi) et une largeur $\Delta\omega$ en fréquence telle que $\Delta\omega \ll \omega_K$:

$$\Gamma(\omega, T) \simeq \Gamma_{max}(T) \Delta\omega \delta(\omega - \omega_K) \quad (IV-31)$$

En combinant (IV-27) et (IV-31), nous obtenons directement :

$$S_g(T) \simeq \frac{k_B}{e} \frac{\cos^2 \theta}{n_e} \sum_{\mu=l,t} F_{\mu}(\omega_K) C_{ph}\left(\frac{k_B \omega_K}{k_B T}\right) \frac{\Gamma_{max}(T)}{\Gamma_{max}(T) + 1/\tau_{ph}} \Delta\omega \quad (IV-32)$$

La caractéristique importante de cette expression (IV-32) est de prédire un maximum de $|S_g(T)|$ à $T \simeq T_K$. En effet, à basses températures, $T < T_K$, Γ_{max} est constant et $|S_g(T)|$ varie exponentiellement avec la température par suite de la présence de la fonction d'Einstein $C_{ph}\left(\frac{k_B \omega_K}{k_B T}\right)$. Mais, quand $T \gtrsim T_K$, la fonction d'Einstein est saturée tandis que Γ_{max} commence à décroître. Pour le graphite étudié, $\Gamma_{max}(T)$ est plus petit que $1/\tau_{ph}$: ainsi, la dépendance en température est exactement celle de $\Gamma_{max}(T)$, c'est-à-dire T^{-1} . Soulignons que cette décroissance de $S_g(T)$ au-dessus de T_K n'est pas due à l'interaction phonon-phonon comme il est d'ordinaire invoqué dans les métaux ; ici, la fréquence des phonons de Kohn est trop faible ($T_K \simeq 40^\circ K$) pour être effectivement atténuée par les collisions phonon-phonon. La diminution de $S_g(T)$ prend naissance essentiellement à partir du flou thermique des contours de la surface de Fermi. De plus, S_g semble être très sensible, par l'intermédiaire de $1/\tau_{ph}(\omega_K)$, aux

défauts qui diffusent fortement les phonons de basse fréquence, comme les bords des cristallites, les dislocations et particulièrement, les interstitiels créés par irradiation aux neutrons et situés entre les plans graphitiques (B. DREYFUS et R. MAYNARD 1967). Afin d'illustrer la situation expérimentale, nous avons porté (figure 13), les mesures de A. de COMBARIEU (1968) qui sont typiques de l'anomalie du pouvoir thermoélectrique. (Sur cette figure, les points expérimentaux sont marqués par un cercle noir).

Un tel choix se justifie par le fait que $1/\tau_{ph}$ est connu à partir de mesures de conductivité thermique sur le même échantillon ; à T_K , le processus dominant de relaxation est de type Casimir et $1/\tau_{ph} = 26,5 \cdot 10^8 \text{ s}^{-1}$ pour le cas des phonons "dans le plan" longitudinaux.

Cependant, avant de confronter la théorie avec l'expérience, nous devons soustraire du pouvoir thermoélectrique observé, la contribution S_d de diffusion électronique, afin de ne considérer que la composante de phonon-drag S_g . La méthode adoptée est classique et a été proposée en premier par C.A. KLEIN (1964) puis discutée par I.L. SPAIN, A.R. UBBELOHDE et D.A. YOUNG (1967) et par T. TAKEZAWA et al. (1969). Basée sur un simple modèle à deux bandes de la surface de Fermi du graphite, S_d est donnée par :

$$S_d = \frac{k_B}{e} \frac{a-b}{a+b} \left[\frac{2 F_1(\epsilon_0/2k_B T)}{F_0(\epsilon_0/2k_B T)} - \frac{\epsilon_0}{2k_B T} \right] \quad (\text{IV-33})$$

où $a = \frac{n_t}{n_e} \approx 1$ (rapport des densités des porteurs, trous sur électrons) ; $b = \frac{\mu_e}{\mu_t}$ (rapport des mobilités des porteurs, électrons sur trous) est une fonction qui croît linéairement avec la température (T. TAKEZAWA et al. 1969 ; D.E. SOULE 1958) ; F_0 et F_1 sont les intégrales de Fermi :

$$k_B T F_0(\epsilon_F/k_B T) = \int_0^\infty dE \left(-\frac{\partial f^0}{\partial E} \right) E \quad (\text{IV-34})$$

$$k_B T F_1(\epsilon_F/k_B T) = \int_0^\infty dE \left(-\frac{\partial f^0}{\partial E} \right) E^2$$

$\epsilon_F = \frac{\epsilon_0}{2} = 0,02 \text{ eV}$ est l'énergie de Fermi (ϵ_0 correspond ici à l'énergie de recouvrement des deux bandes). Bien que les valeurs calculées à partir de (IV-33) soient probablement assez imprécises, la courbe $S_d(T)$ (figure 13) doit refléter une allure régulière en fonction de la température, sans singularités : de ce fait, la présence de cette contribution électronique dans les mesures expérimentales du pouvoir thermoélectrique ne présente aucune conséquence importante sur la valeur extrapolée du terme de "phonon drag" S_g (croix + figure 13).

Avec $v_\ell = 2,01 \cdot 10^4 \text{ m/s}$ et $v_t = 1,23 \cdot 10^4 \text{ m/s}$, chaque terme est connu dans (IV-32) excepté $\Delta\omega$ ou $\Delta\omega/\omega_k = \Delta\eta \ll 1$ qui est le paramètre ajustable du problème. La valeur de $\Delta\eta$, qui induit simplement un déplacement des courbes sans aucune déformation, a été déterminée dans le modèle de la surface de Fermi ellipsoïdale : $\Delta\eta = 0,06$. Un tel résultat apparaît tout à fait raisonnable et correspond approximativement à l'épaisseur maximum de $\Gamma(\eta, T)$ (figure 10).

A ce stade, il est très instructif de considérer le cas où les portions centrales des cigares de Fermi d'électrons peuvent être assimilées à des cylindres ; dans ce modèle, l'expression de S_g est donnée par (IV-32) et (III-7). Si nous fixons $\Delta\eta$ (par exemple à une valeur de l'ordre de la largeur moyenne des courbes $\Gamma(\eta, T)$ (figure 11)), c'est Δk_z , la hauteur du cylindre de Fermi, qui devient le paramètre ajustable du problème. A $T = 0$ et dans la limite inélastique des collisions électron-phonon, le calcul montre que nous devons choisir, pour $\Delta\eta = 0,15$, $\Delta k_z \approx 5,3 \cdot 10^7 \text{ m}^{-1}$ pour adapter la valeur théorique de S_g à la valeur observée ; une telle hauteur correspond au 1/10 environ de la hauteur totale d'un cigare de Fermi d'électrons. En d'autres termes, la présence d'une très faible portion cylindrique dans la surface de Fermi suffit pour obtenir des résultats identiques à ceux déduits d'un ellipsoïde tout entier.

L'allure générale de S_g est alors bien décrite par la formule théorique à deux régimes, obtenue à partir de (IV-32) et (III-4) ($T \lesssim T_K = 43,5^\circ\text{K}$ et $T > T_K$: courbe a et b figure 13). L'accord est cependant moins satisfaisant en dessous du maximum de $|S_g|$; ceci résulte probablement de la contribution des phonons "dans le plan" transverses qui ont été, sans précaution, assimilés à des phonons longitudinaux, conduisant ainsi, dans (IV-32), à une densité spectrale : $F_p(\omega) + F_t(\omega) = \left(\frac{1}{v_p^2} + \frac{1}{v_t^2}\right) \omega / 2\pi (c_0/2)$; évidemment, ces phonons pourraient être traités de manière plus indépendante ; comme ils ont une fréquence maximum ω_K^t différente de ω_K^l ($\omega_K^t = v_t \cdot 2k_{LF} = 3,49 \cdot 10^{12} \text{ s}^{-1} (26,6^\circ\text{K})$), S_g devrait être analysée rigoureusement comme résultant de la superposition de deux contributions : celle des phonons longitudinaux et celle des

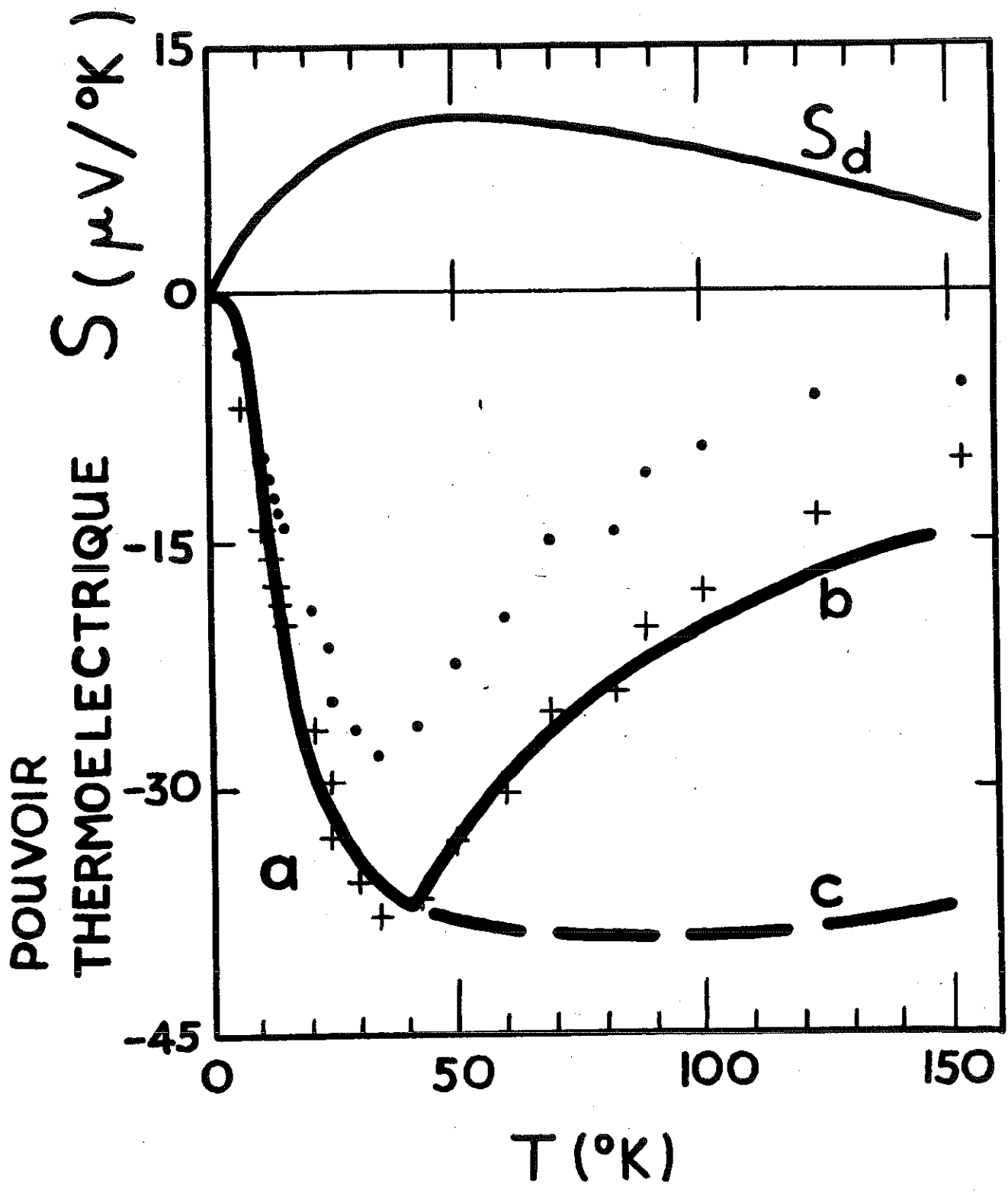


FIG. 13

phonons transverses. Un tel calcul pourrait conduire effectivement à une inflexion vers 20-30°K, mais nécessiterait la connaissance de plusieurs paramètres tels que $\Delta\eta_l, \Delta\eta_t, C_l, C_t$, nous concevons que l'interprétation serait alors moins convaincante.

Basées sur un développement à basses températures $T < T_K \simeq 230^\circ\text{K}$, il n'est d'autre part pas surprenant que les courbes théoriques s'écartent des points expérimentaux à plus hautes températures ($T > 100^\circ\text{K}$). Comme nous avons vu, le temps de relaxation phonon-phonon, qui est connu à partir de l'analyse de la conductibilité thermique (R. MAYNARD 1967) : $1/\tau_{ph-ph} = 1,26 \cdot 10^{-11} \omega T^3$, est tout à fait incapable à lui tout seul de réduire suffisamment $|S_g|$ en dessus du maximum ; pour illustrer ce point, nous avons porté (figure 13) la courbe c, qui correspond à la théorie habituelle sans aucun flou thermique des contours de la surface de Fermi, avec les quantités suivantes le coefficient d'atténuation $\Gamma(\omega)$ (pris indépendant de la température) plus le terme de Casimir et le temps de relaxation phonon-phonon.

Considérons enfin le problème du signe négatif du terme de "phonon-drag" S_g du pouvoir thermoélectrique du graphite. Par suite de la présence d'électrons et de trous (en nombre égal), nous devons envisager l'existence d'une compétition entre les contributions $S_g^{(e)}$ et $S_g^{(t)}$ de ces deux types de porteurs (en fait, jusqu'ici nous avons uniquement considéré la contribution des électrons à S_g et négligé systématiquement celle des trous) ; nous pouvons écrire :

$$S_g = S_g^{(e)} + S_g^{(t)}$$

Nous avons calculé $S_g^{(e)}$ et $S_g^{(t)}$ dans le modèle ellipsoïdal des "cigares" de Fermi et avec les hypothèses suivantes :

1°/ la constante de couplage électron-phonon est la même que celle du couplage trou-phonon (notons ici que J.W. Mc CLURE, L.B. SMITH 1963 ; T. TAKEZAWA et al 1969 avaient supposé, pour expliquer l'origine du signe négatif de S_g , que $C_{\text{électron-phonon}}$ était beaucoup plus fort que $C_{\text{trou-phonon}}$;

2°/ la largeur en fréquence des phonons de Kohn qui participent effectivement au "drag" est la même pour les deux types de porteurs : $\Delta\eta^{(e)} = \Delta\eta^{(t)}$. Nous trouvons que $S_g^{(e)}$ est approximativement trois fois plus grand que $S_g^{(t)}$. (Ceci se déduit du fait que Γ est proportionnel à $\frac{m_{\perp}}{\alpha^2}$ (chapitre 2 (II-19)) avec $m_{\perp}^{(e)} = 0,057 m_0, \alpha^{(e)} = 1/17$ pour les électrons et $m_{\perp}^{(t)} = 0,039 m_0, \alpha^{(t)} = 1/12,1$ pour les trous.)

Un tel résultat est en faveur du nouvel assignement des électrons et des trous dans la zone de Brillouin.

Nous pouvons également penser que la surface de Fermi des électrons présente une forme de nature beaucoup plus cylindrique (courbure très faible dans la direction de l'axe k_z) que la surface de Fermi des trous : une telle hypothèse semble tout à fait plausible par suite du fait que le rapport d'anisotropie $\alpha^{(e)} = 1/17$ pour les électrons au lieu de $\alpha^{(t)} = 12,1$ pour les trous,

ceci conduit à une interaction électron-phonon prédominante (nous savons en effet qu'il existe une différence importante entre les amplitudes des maxima de la fonction $\Gamma(\omega)$ obtenus dans les modèles cylindrique et ellipsoïdal de la surface de Fermi respectivement (chapitre 3)).

C O N C L U S I O N

Dans ce mémoire, nous avons essayé de montrer que les phonons de Kohn, c'est-à-dire les phonons dont le vecteur d'onde \vec{q} satisfait la relation $\vec{q} = 2 \vec{k}_F$, sont fortement couplés aux électrons dans un semi-métal tel que le graphite où l'anisotropie de la surface de Fermi et du spectre de vibration de réseau est extrêmement importante. Cette propriété entraîne certaines conséquences dans le pouvoir thermoélectrique en ce qui concerne la contribution de "phonon-drag" S_g ; nous avons rassemblé les principales caractéristiques ci-après :

1°/ Le "phonon-drag" est dû principalement aux phonons de Kohn ω_K situés dans une petite bande de fréquence de largeur $\Delta\omega$ telle que $\Delta\omega/\omega_K \ll 1$ ($\omega_K = v_p \cdot 2k_{IF}$)

2°/ La température de la valeur maximum de $|S_g|$ se situe près de T_K , température reliée à la fréquence des phonons de Kohn $k\omega_K = k_B T_K$ ($T_K \approx 40^\circ K$)

3°/ Pour $T < T_K$, $|S_g|$ décroît exponentiellement avec la température, avec éventuellement certaines inflexions issues des branches de phonons acoustiques autres que longitudinale.

4°/ Pour $T > T_K$, la décroissance de $|S_g|$ résulte de l'affaiblissement de l'interaction électron-phonon qui apparaît par suite du flou thermique des contours de la surface de Fermi et non pas par suite de l'anharmonicité, comme il est habituellement supposé.

5°/ L'interprétation du signe négatif de S_g est en faveur du nouvel assignement des électrons au voisinage du point K dans la zone de Brillouin.

En dépit des nombreuses simplifications utilisées dans le calcul, l'accord avec les résultats expérimentaux est satisfaisant.

Quelques développements sont envisagés en ce qui concerne les semi-métaux tels que le Bismuth (où T_K semble correspondre à la température du maximum de $|S_g|$) et en ce qui concerne les propriétés galvanométriques à la fois dans le domaine classique et quantique.

B I B L I O G R A P H I E

- A.M. AFANAS'EV et Yu. KAGAN - 1963, Soviet Phys. - J.E.T.P., 16, 1030
- M. BAILYN - 1960, Phys. Rev., 120, 381
- M. BAILYN - 1967, Phys. Rev., 157, 480
- A.D. BOARDMAN et D.G. GRAHAM - 1969, J. Phys. C (Solid St. Phys.),
2, 2320
- H.B.G. CASIMIR - 1938, Physica, 5, 495
- A. De COMBARIEU - 1968, Centre d'Etudes Nucléaires, Grenoble
(communication personnelle)
- M.S. DRESSELHAUS et J.G. MAVROIDES - 1964, I.B.M. J. Research Develop.
8, 262
- B. DREYFUS et R. MAYNARD - 1967, Le Journal de Physique, 28, 955
- J.S. DUGDALE et M. BAILYN - 1967, Phys. Rev., 157, 485
- L.E. GUREVICH - 1945, J. Phys. (Moscow), 9, 477
- L.E. GUREVICH - 1946, Ibid., 10, 67
- V.V. KECHIN - 1970, Soviet Phys.- Solid State, 11, 1448
- M.I. KAGANOV et A.I. SEMENENKO - 1966, Soviet Phys.- J.E.T.P., 23, 419
- M.I. KAGANOV et A.I. SEMENENKO - 1967, Soviet Phys.- Solid State,
9, 884
- B.T. KELLY - 1967, Carbon, 5, 247
- C.A. KLEIN - 1964, J. Applied Phys., 35, 2947
- W. KOHN - 1959, Phys. Rev. Letters, 2, 393
- K. KOMATSU et T. NAGAMIYA - 1951, J. Phys. Soc. Japan, 6, 439
- K. KOMATSU - 1955, J. Phys. Soc. Japan, 10, 346
- D.K.C. Mac DONALD - 1962, Thermoelectricity (John Wiley and Sons,
Inc., New-York, London)
- R. MAYNARD - 1967, Thèse
- J.W. Mc CLURE - 1957, Phys. Rev., 108, 612
- J.W. Mc CLURE et L.B. SMITH - 1963, Proceedings of the Fifth Carbon
Conference, Vol. II (New-York and Oxford : Pergamon Press
p. 3)

- S. ONO et K. SUGIHARA - 1966, J. Phys. Soc. Japan, 21, 861
- S. ONO et K. SUGIHARA - 1968, J. Phys. Soc. Japan, 24, 818
- L. ONSAGER - 1931, Phys. Rev., 37, 405
- L. ONSAGER - 1931, Phys. Rev., 38, 2265
- D. PINES - 1964, Elementary excitations in solids (W.A. Benjamin, inc. New-York, Amsterdam)
- M. PLUCHERY - 1966, C.E.N. Grenoble, Communication personelle
- N.S. RASOR, Nuclear Engineering and Manufacturing N.A.A. DOWNEY, California (1955)
- P.R. SCHROEDER, M.S. DRESSELHAUS et A. JAVAN - 1968, Phys. Rev. Lett., 20, 1292
- J.C. SLONCZEWSKI et P.R. WEISS - 1958, Phys. Rev., 109, 272
- D.E. SOULE - 1958, Phys. Rev., 112, 698
- D.E. SOULE, J.W. Mc CLURE et L.B. SMITH - 1964, Phys. Rev., 134
A 453
- I.L. SPAIN, A.R. UBBELOHDE et D.A. YOUNG - 1967, Phil. Trans.,
A 262, 345
- K. SUGIHARA et H. SATO - 1963, J. Phys. Soc. Japan, 18, 332
- T. TAKEZAWA, T. TSUZUKU, A. ONO et Y. HISHIYAMA - 1969, Phil. Mag.
19, 623
- P.V. TAMARIN, S.S. SHALYT et V.I. VOLGA - 1969, Soviet Phys. -
Solid State, 11, 1399
- P.R. WALLACE - 1947, Phys. Rev., 71, 622
- S.J. WILLIAMSON, M. SURMA, H.C. PRADDAUDE, R.A. PATTEN et
J.K. FURDYNA - 1966, Solid State Commun., 4, 37
- J.M. ZIMAN - 1960, Electrons and Phonons (Oxford : Clarendon Press)
- J.M. ZIMAN - 1961, Advanc. Phys., 10, 48

Multiple choice questions

1. The following are all true EXCEPT:
a. The rate of change of the function $f(x) = x^2$ at $x = 2$ is 4.
b. The function $f(x) = x^2$ is concave up for all x .

2. The function $f(x) = x^3 - 3x^2 + 2x$ has a local maximum at $x = 1$ and a local minimum at $x = 2$.