

Vibrations des Atomes de Volume et de Surface du Graphite

PAR J. P. BIBERIAN ET M. BIENFAIT

Université d'Aix Marseille, Centre de Luminy, Laboratoire de Croissance Cristalline, Associé au CNRS,
13288 Marseille Cédex 2, France

ET J. B. THEETEN

L.E.P., avenue Descartes, 94450 – Limeil Brevannes, France.

(Reçu le 10 juillet 1972, accepté le 3 octobre 1972)

In application of Born lattice dynamics, a simple model allows the calculation of the mean-square displacement of the vibrations of bulk and (0001) surface graphite atoms. In the direction of the sixfold axis, bulk vibrations are characterized by mean-square displacement three times as large as that of atomic motions within the layer. The vibrations of the (0001) surface differ from bulk vibrations only when operating in the direction perpendicular to the surface; the ratio of surface and bulk mean-square displacements is about 1.2 at room temperature. All these theoretical results are generally in good agreement with many measurements previously published by various authors. Yet the validity of the model fails at very high temperature because of anharmonic effects. Then a comment is made on the atomic-scale mechanism of the lattice dynamics of graphite. We demonstrate in particular that very strong angular-return forces bring about the stiffness of the basal plane.

La mesure de l'amplitude quadratique moyenne $\langle u^2 \rangle$ des vibrations des atomes de volume d'un cristal par diffraction de rayons X ou de neutrons est désormais classique (*International Tables for X-ray Crystallography*, 1968). Les Tables donnent les valeurs $\langle u^2 \rangle$ pour de nombreux solides mono-atomiques, diatomiques et pour des cristaux moléculaires. Dans ce dernier cas, on s'intéresse plus particulièrement à l'anisotropie de l'amplitude des vibrations.

Le développement de l'étude des vibrations des atomes de surface des cristaux est plus récente (MacRae, 1964) et connaît un certain succès grâce à la diffraction des électrons lents (Lyon & Somorjai, 1966; Goodman, Farrell & Somorjai, 1968; Corotte, Ducros & Mascall, 1968; Albinet, Biberian & Bienfait, 1971).

La théorie de cette agitation thermique est classique (Born & Huang, 1966; Maradudin, Montroll & Weiss, 1963). Les calculs de $\langle u^2 \rangle$ de volume et surface dans des cas particuliers ont été effectués pour de nombreux cristaux cubiques. On trouvera les références principales de ces calculs dans les articles de Vetelino, Gaur & Mitra (1972) et de Masri (1972).

L'intérêt d'un calcul établi pour un cristal de symétrie non cubique réside dans l'anisotropie attendue des vibrations atomiques. Jusqu'à présent, aucune détermination théorique de l'amplitude quadratique moyenne des vibrations des atomes de surface et de volume d'un cristal anisotrope n'a été, à notre connaissance, publiée. Il est connu que le graphite, dont la symétrie est hexagonale, possède des propriétés physiques fortement anisotropes. Il est donc tentant de calculer la variation avec la direction cristallographique de la dépendance thermique des vibrations des atomes de volume et de surface de ce cristal. C'est ce qui est fait dans cet article où nous déterminons théoriquement l'amplitude quadratique moyenne des

vibrations des atomes de carbone $\langle u^2 \rangle_{[0001]}$ et $\langle u^2 \rangle_{(0001)}$ respectivement dans les directions parallèles et perpendiculaires à l'axe sénaire du graphite. Le calcul est effectué pour les atomes du volume et de la surface (0001). Un tel calcul a déjà été développé dans l'approximation des hautes températures par Albinet *et al.* (1971). Le présent travail a pour but d'étendre à moyenne et à très basse température les résultats établis récemment et de reprendre entièrement le calcul des vibrations dans le feuillet (0001).

Les résultats sont ensuite comparés à de nombreuses mesures réalisées par divers auteurs à l'aide de techniques aussi diverses que variées. L'accord raisonnable obtenu permet de mieux comprendre le mécanisme à l'échelle atomique de la dynamique du réseau du graphite.

Théorie

(1) Modèle

Le modèle permettant les calculs de dynamique du réseau a été décrit plusieurs fois (Yoshimori & Kitano, 1956; Young & Koppel, 1965; Albinet *et al.*, 1971). Nous utiliserons ici les notations de ces derniers auteurs, notés par la suite A.B.B.

La dynamique du réseau de Born (Born & Huang, 1966) satisfait à une hypothèse fondamentale, l'approximation harmonique. Les paramètres conditionnant le mouvement des atomes sont alors les constantes de force de rappel. Nous limitons les interactions entre atomes aux premiers voisins, ce qui réduit le nombre de constantes de force définissant le modèle à cinq. Celles-ci α , β , γ , α' et γ' sont représentées Fig. 1. Dans un feuillet, les atomes sont liés par une constante de force centrale β et deux constantes de force non centrales ou angulaires α et γ . Les forces de rappel créées par l'atome 2 sur l'atome 1 sous l'action d'un déplacement de ce

dernier de composantes u_i ($i = 1, 2, 3$) sont $u_1\alpha, u_2\beta$ et $u_3\gamma$. Entre les feuillets, l'interaction entre les atomes 2 et 3 est décrite par deux constantes de forces α' et γ' , la première étant angulaire et la seconde centrale.

Les valeurs numériques de $\alpha, \beta, \gamma, \alpha'$ et γ' sont déterminées à partir de paramètres physiques macroscopiques (A.B.B.). Les constantes élastiques du graphite permettent de déduire $\alpha, \beta, \alpha', \gamma'$ tandis que la température de Debye associée à la direction [0001] sert à ajuster la valeur de γ . Le Tableau 1 reproduit les valeurs des constantes de force et des paramètres physiques du graphite ayant permis leur calcul.

Pour mener à bien le calcul, nous choisissons un cristal ayant la forme d'un parallélépipède à base carrée contenant $N.n.n$. mailles; N représente le nombre de mailles suivant [0001].

Des conditions aux limites supplémentaires sont introduites. Les vibrations des atomes de volume satisfont aux conditions cycliques de Born pour toutes les directions. Par contre, les vibrations des atomes des surfaces (0001) et (000 $\bar{1}$) sont libres, et celles des quatre autres faces du parallélépipède, remplissent les conditions cycliques de Born.

(2) Calcul

(a) Dynamique du réseau de Born

Selon Clark, Herman & Wallis, (1965), les amplitudes quadratiques moyennes de vibration satisfont à la relation:

$$\langle u^2 \rangle_{i,k} = \frac{1}{n^2} \frac{\hbar}{2m} \sum_{u_1, u_2} [D^{-1/2} \coth(\hbar D^{1/2} / 2kT)]_{i,k} \quad (1)$$

où D est la matrice dynamique établie précédemment par A.B.B. Le crochet $[]_{i,k}$ signifie que l'on considère l'élément diagonal de la fonction matricielle située à l'intérieur, élément correspondant à la direction i pour l'atome k de la maille.

La somme est étendue aux n^2 composantes u_1 et u_2 des vecteurs d'onde dans la première zone de Brillouin n est le nombre de mailles dans les deux directions du plan (0001); m est la masse atomique du carbone.

La résolution directe de (1) est possible mais difficile. C'est pourquoi les auteurs précédents (A.B.B.) ont utilisé un développement haute température au premier ordre de (1). Ils l'ont appliqué au calcul des vibrations de haute température dans la direction [0001]. Le développement de (1) au quatrième ordre par rapport à T s'écrit:

$$\langle u^2 \rangle_{i,k} = \frac{1}{n^2} \frac{\hbar}{2m} \sum_{u_1, u_2} \left[\frac{2kT}{\hbar} D^{-1} + \frac{1}{3} \frac{\hbar}{2kT} - \frac{1}{45} \left(\frac{\hbar}{2kT} \right)^3 D + \frac{2}{945} \left(\frac{\hbar}{2kT} \right)^5 D^2 \right]_{i,k} \quad (2)$$

Il est valable à haute et moyenne température. Dans le cas du graphite, le calcul montre que ce développement est précis tant que $T > 200^\circ\text{K}$ pour la direction [0001] et $T > 400^\circ\text{K}$ pour les directions contenues dans le plan (0001). Les valeurs des différents $\langle u^2 \rangle_{i,k}$ sont obtenues par ordinateur. La seule difficulté réside dans le calcul de D^{-1} . Une méthode itérative a été décrite par Biberian & Bienfait (1970). Elle est utilisée ici. Il faut noter que la matrice D est de rang 12 pour le volume et $12N$ pour la surface.

A très basse température ($T \approx 0^\circ\text{K}$) un autre développement de (1) permet le calcul de l'écart quadratique moyen des vibrations atomiques:

$$\langle u^2 \rangle_{i,k} = \frac{1}{n^2} \frac{\hbar}{2m} \sum_{u_1, u_2} [D^{-1/2}]_{i,k} \quad (3)$$

Le graphite contient 4 atomes par maille ($k = 1, 2, 3, 4$). Pour une direction déterminée i , il faut donc calculer quatre valeurs de $\langle u^2 \rangle$ pour le volume. Les résultats montrent que, dans le cadre de notre modèle, ces $\langle u^2 \rangle$ ne diffèrent au plus que de quelques pour cent.

La maille de la surface (0001) contient deux atomes. Là encore le calcul montre que les vibrations de ceux-ci, pour une direction i , sont très voisines. C'est pourquoi par la suite, nous abandonnerons l'indice k et préciserons si les vibrations calculées sont celles de volume $\langle u \rangle_i^V$ ou celles de surface $\langle u \rangle_i^S$.

De plus, le calcul numérique montre que les déplacements atomiques dans un feuillet ($i = 1, 2$) sont isotropes. On les note:

$$\langle u^2 \rangle_1 = \langle u^2 \rangle_2 = \langle u^2 \rangle_{(0001)}$$

L'anisotropie de la dépendance thermique des vibrations peut donc être caractérisée pour la surface et le volume par deux fonctions, l'une associée à la direction [0001] et l'autre associée aux directions perpendiculaires à cet axe cristallographique, c'est-à-dire,

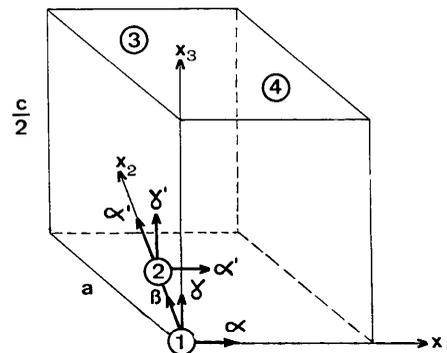


Fig. 1. Demi maille du graphite et constantes de forces centrales et angulaires.

Tableau 1. Valeurs des constantes de force et des paramètres physiques du graphite.

Constantes de force (10^{-3} dyne cm^{-1})				Coefficients d'élasticité (10^{11} dyne cm^{-2})			Temp. de Debye suivant [0001]	Paramètres (Å)		
α	β	α'	γ'	C_{11}	C_{12}	C_{33}	$\theta^V[0001]$	a	c	
194	913	53	10	5,67	106	18	3,65	800°K	2,46	6,70

contenues dans le plan (0001). Ces fonctions sont notées: $\langle u^2 \rangle_{[0001]}$ et $\langle u^2 \rangle_{(0001)}$; l'indice *S* ou *V* est ajouté en exposant quand on se réfère soit à la surface soit au volume.

Le calcul pour le volume et la surface a été effectué en utilisant comme modèle un cristal dont la taille est donnée dans le Tableau 2. Les nombres *N* et *n* ont été choisis dans chaque cas de manière à ce que la convergence des valeurs numériques données par (2) et (3) soit bonne; si ensuite le nombre de mailles du cristal est augmenté, les résultats ne changent pas.

Tableau 2. Taille du cristal *N.n.n.* assurant la convergence des valeurs numériques données par (2) et (3)

$\langle u^2 \rangle$	Formule	<i>N</i>	<i>n</i>
$\langle u^2 \rangle_{[0001]}^S$	(2)	4	200
	(3)	2	20
$\langle u^2 \rangle_{[0001]}^{S,V}$	(2)	1	200
	(3)	1	20
$\langle u^2 \rangle_{(0001)}^V$	(2)	7	200
	(3)	2	20

Les formules (2) et (3) ne sont pas valables dans un domaine non négligeable de températures assez basses. Le raccordement entre le point de vibrations zéro ($T=0^\circ\text{K}$) et celui où l'approximation (2) ne tient plus ($T=200$ ou 400°K , suivant les cas) n'est pas aisé à tracer.

Nous avons pensé raccorder les deux parties de courbe en utilisant une méthode analytique simple établie par Masri (1972) à l'aide d'un développement limité de l'équation (1). Malheureusement, bien que cette méthode se révèle efficace pour les cristaux cubiques, elle n'est pas utilisable pour le graphite, car la convergence du développement est alors très lente.

Les seules informations que nous possédons sur la fonction $\langle u^2 \rangle$ dans le domaine où nous pouvons la calculer, sont les suivantes: elle est continue, monotone et possède une dérivée nulle au zéro absolu. Nous

aurions donc pu extrapoler les résultats d'une manière approximative. Nous avons préféré procéder autrement.

(b) Dynamique du réseau de Debye

Si nous connaissons une température caractéristique θ , nous pouvons à l'aide de la théorie de Debye des vibrations de réseau, calculer les déplacements atomiques par la formule valable à toute température (*International tables for X-ray Crystallography*, 1968)

$$\langle u^2 \rangle = \frac{3}{4\pi^2 m} \frac{h^2}{k\theta} \left(\frac{\phi(\theta/T)}{\theta/T} + \frac{1}{4} \right) \quad (4)$$

où $\phi(\theta/T)$ est une fonction tabulée. La température de Debye θ peut être déterminée par l'approximation haute température de la formule (4)

$$\langle u^2 \rangle = 3h^2 T / 4\pi^2 mk\theta^2 \quad (5)$$

En introduisant dans (5) une valeur de haute température de $\langle u^2 \rangle$ déterminée à l'aide de (2) dans le cadre de la dynamique du réseau de Born, nous pouvons obtenir θ pour chaque direction du volume et de la surface. Ces valeurs sont ensuite utilisées dans (4) pour calculer la dépendance thermique de l'écart quadratique moyen des vibrations des atomes répondant à la théorie de Debye.

Resultats

(1) Suivant [0001]

Nous avons tracé sur la Fig. 2 la dépendance thermique de l'écart quadratique moyen des vibrations suivant [0001] des atomes de volume et de la surface (0001). Il y a deux résultats pour chacun des $\langle u^2 \rangle$ de volume et de surface.

Les points correspondent au calcul obéissant à la dynamique du réseau de Born et sont déterminés à l'aide de (2) et de (3). La courbe en trait plein répond à la théorie de Debye; la température caractéristique est établie à partir des $\langle u^2 \rangle$ haute température de la dynamique du réseau de Born, c'est-à-dire: $\theta_{[0001]}^V = 800^\circ\text{K}$ et $\theta_{[0001]}^S = 730^\circ\text{K}$. L'accord parfait entre les deux courbes à haute température n'est donc pas surprenant. Ce qui l'est plus c'est l'écart très faible à basse température. La théorie de Debye des mouvements atomiques est donc, dans ce cas, une bonne approximation lorsque l'on connaît la température caractéristique θ .

Notons que les calculs ont été effectués pour les atomes 1 et 2 qui possèdent des liaisons différentes en dehors des feuillets. Le résultat est identique à 2% près.

Les résultats tracés sur la Fig. 2 appellent deux commentaires. D'une part, les mouvements atomiques de surface sont comme on s'y attend, plus importants que ceux de volume. Le rapport $\langle u^2 \rangle_{[0001]}^S / \langle u^2 \rangle_{[0001]}^V$ est cependant assez faible. Il vaut 1,2 à 300°K . C'est une valeur nettement plus petite que les rapports du même type chez les cristaux cubiques. D'autre part, les vibra-

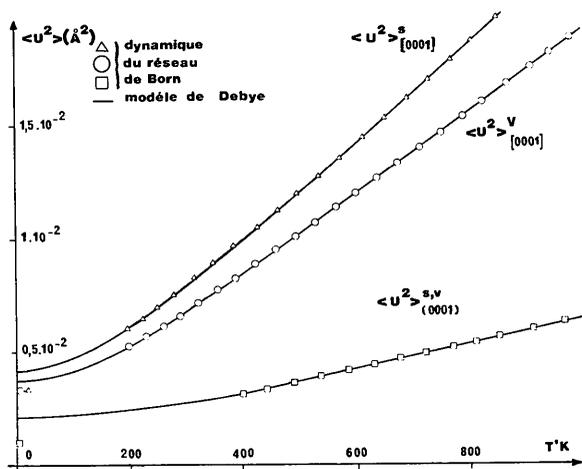


Fig. 2. Dépendance thermique de l'amplitude quadratique moyenne des vibrations de volume et de surface du graphite pour diverses directions cristallographique [suivant [0001] et dans (0001)].

tions du point zéro sont atteintes à une température d'environ 100°K.

(2) Dans (0001)

Nous avons vu que les vibrations atomiques étaient isotropes dans (0001). Pour déterminer $\langle u^2 \rangle_{(0001)}$, nous avons fait une simplification supplémentaire. Les seuls paramètres qui interviennent dans le calcul sont α , β et α' ; ils apparaissent sous la forme d'une somme où chacun a pratiquement le même poids (A.B.B.). Comme la constante de force α' est très petite devant α et β , nous pouvons la négliger. Dans l'évaluation de $\langle u^2 \rangle_{(0001)}$, cela revient à considérer un cristal limité à un seul feuillet. Cette hypothèse implique que les vibrations de volume et de surface dans (0001) sont égales. La faible valeur de α' signifie que les modes de vibrations dans le feuillet sont conditionnés presque uniquement par les forces liant les atomes du plan (0001). Un premier calcul dans l'approximation des hautes températures avait été tenté par A.B.B.

Malheureusement il est inexact. Il est corrigé ici et étendu aux moyennes et très basses températures. Sur la Fig. 2, nous avons représenté la fonction $\langle u^2 \rangle_{(0001)}^V(T) = \langle u^2 \rangle_{(0001)}^S(T)$. Là encore la courbe représentative est double; celle qui est discontinue répond à la dynamique du réseau de Born, l'autre en trait plein obéit à la théorie de Debye avec $\theta_{(0001)}^S = \theta_{(0001)}^V = 1400^\circ\text{K}$. Notons le bon accord entre les deux calculs pour $T > 300^\circ\text{K}$. En dessous de 300°K , le modèle de Debye ne peut pas être utilisé comme approximation d'un calcul de dynamique du réseau de Born. Celle-ci peut-être obtenue par une interpolation graphique. Il faut souligner que les vibrations dans le feuillet ont une amplitude beaucoup plus faible que celles qui lui sont perpendiculaires. Ceci est en rapport direct avec la très grande stabilité des liaisons atomiques dans (0001), alors que les feuillets sont liés entre eux par des forces de van der Waals.

(3) Relation de dispersion

L'étude de la relation de dispersion $\omega(k)$ est déterminante dans la description des phonons. Ici, son calcul permettra de tester notre modèle, car nous disposons de résultats expérimentaux publiés précédemment (Dolling & Brockhouse, 1962) dans le cas du volume pour les ondes longitudinales se propageant suivant l'axe sénnaire. L'expression analytique de la relation de dispersion répondant à notre modèle est donnée pour ces ondes, dans un article de Champier, Genin & Janot (1963). Les courbes déduites en y introduisant nos valeurs des constantes de force sont représentées Fig. 3. Nous n'avons tracé que la branche acoustique et la première branche optique car les mesures par diffraction de neutrons sont limitées à ces deux branches. L'accord du calcul avec les mesures est bon pour les phonons acoustiques et assez satisfaisant pour les phonons optiques. Ce résultat est un test de validité de notre modèle et il nous permet d'avoir une confiance raisonnable dans les valeurs des constantes

γ et γ' qui interviennent dans le calcul de cette relation de dispersion.

Comparaison avec l'expérience

(a) Vibrations de volume et de surface

Les mesures des vibrations de volume du graphite sont nombreuses. Leur principe consiste en l'étude de la variation en fonction de la température de l'intensité d'un rayonnement (rayons X, électrons, neutrons) diffracté par un cristal. La diminution d'intensité diffractée lorsque la température augmente, suit la relation bien connue de Debye-Waller (*International Tables for X-ray Crystallography*, 1968).

Il faut noter que l'expérience ne donne que la variation de $\langle u^2 \rangle$ par rapport à des vibrations quadratiques moyennes de référence que les expérimentateurs fixent en général à 300°K . C'est pourquoi, sur la Fig. 4, nous avons reporté $\langle u^2 \rangle_T - \langle u^2 \rangle_{300^\circ\text{K}} = \Delta \langle u^2 \rangle$, la différence entre les écarts types des déplacements à la température T et à 300°K .

(1) Amplitude quadratique moyenne suivant [0001]

A basse et à moyenne température, ($T < 1000^\circ\text{K}$), nous disposons de trois séries de mesures décrivant $\langle u^2 \rangle$ suivant [0001]. Celles de Post (1960) ont été effectuées par diffraction de rayons X entre 100 et 300°K . Seule est donnée la valeur de $\langle u^2 \rangle_{100^\circ\text{K}} - \langle u^2 \rangle_{300^\circ\text{K}}$.

Les mesures de Bacon (1952) ont été réalisées par

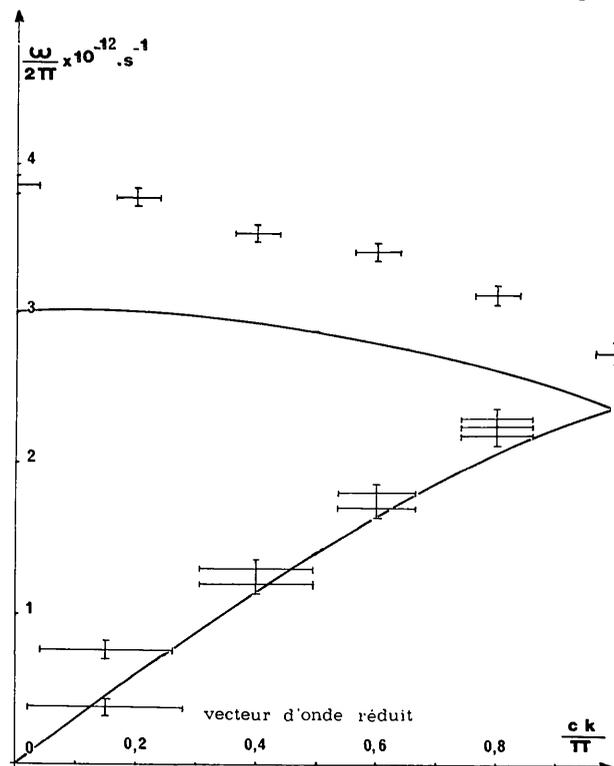


Fig. 3. Relation de dispersion calculée pour les ondes longitudinales se propageant suivant [0001]. Comparaison avec les résultats expérimentaux de Dolling & Brockhouse (1962).

rayons X également mais entre 300 et 800°K. Les résultats sont exprimés en température de Debye qui est liée à $\langle u^2 \rangle$ par la relation classique (5). La valeur de la température de Debye de Bacon (700°K) a été convertie et représentée Fig. 4 en variation de $\langle u^2 \rangle$ grâce à cette dernière formule.

Une autre technique, la diffraction des électrons lents a été utilisée par A.B.B. pour mesurer sur les taches 00016 et 00021 les vibrations parallèles à l'axe c du graphite. Les résultats sont exprimés en température de Debye (800°K) et convertis sur la Fig. 4 à l'aide de (5).

Tous ces résultats sont en bon accord avec nos calculs de dynamique du réseau.

A haute température $T > 1000^\circ\text{K}$, les mesures ont été effectuées grâce à la diffraction de neutrons par Ludsteck (1972) et à la diffraction des rayons X par Kellet, Jeckets & Richards (1964). Ludsteck (1972) donne plusieurs valeurs de $\langle u^2 \rangle_T - \langle u^2 \rangle_{300^\circ\text{K}}$ pour diverses températures (Fig. 4) dans la direction [0001]. Il est surprenant dans ses résultats, que les grandeurs obtenues pour les raies 0002 et 0004 soient significativement différentes. Selon cet auteur, la valeur plus élevée

de l'amplitude des déplacements atomiques observée pour le pic 0004 s'explique par des effets anharmoniques. Si de tels effets existent, ce qui est très probable à de telles températures, ils doivent affecter de la même manière l'intensité des raies 0002 et 0004.

L'écart observé entre les valeurs obtenues sur 0002 et 0004 représente selon nous une mesure de l'indétermination expérimentale. Cette opinion semble confirmée par les résultats de Kellett, Jackets & Richards (1964) qui observent les vibrations des atomes de carbone à l'aide de la réflexion 0004 dans deux types de graphite (Fig. 4). L'écart entre les valeurs obtenues est du même ordre de grandeur que celui publié par Ludsteck (1972).

Il est donc évident qu'à haute température il existe une large dispersion des résultats expérimentaux. Malgré cette dispersion, notre calcul donne des valeurs de vibrations suivant [0001] significativement inférieures à celles mesurées. Ceci n'est pas étonnant car notre calcul ne tient pas compte des effets anharmoniques qui interviennent à haute température d'une manière sensible dans les amplitudes des déplacements atomiques.

En résumé, nous pouvons nous montrer satisfaits de l'accord de notre calcul dans le domaine de validité de l'approximation harmonique avec les déterminations expérimentales à basse et à moyenne température. Cet accord n'est pas surprenant car il faut rappeler que nous avons utilisé la température de Debye (800°K) suivant c pour déterminer la constante γ . Si nous avons choisi une température de Debye voisine de 700°K l'accord aurait sans doute été meilleur, mais étant donné l'extrême simplicité du modèle, l'indétermination de la constante de force γ' et les erreurs expérimentales usuelles (10%), effectuer un tel ajustement ne nous paraît pas très réaliste.

Ce bon accord justifie le modèle et en particulier permet de renouveler notre confiance dans les valeurs des constantes de force γ et γ' . La valeur élevée du rapport γ/γ' signifie que dans la direction [0001] les vibrations sont limitées par des forces de rappel angulaires plus grandes que les forces de rappel centrales.

(2) Amplitude quadratique moyenne dans (0001)

La seule mesure de la variation de $\langle u^2 \rangle_{(0001)}$ avec la température a été effectuée par Ludsteck (1972) par diffraction de neutrons sur la réflexion 1120. Les résultats sont reportés Fig. 4. L'accord avec notre calcul est excellent à 1150°K moins bon à 1750°K et mauvais à 2200°K. L'écart à très haute température entre la théorie et l'expérience est dû aux effets anharmoniques. Notre calcul établi dans le cadre de l'approximation harmonique rend compte d'une manière très satisfaisante des vibrations dans le plan (0001) jusqu'à des températures aussi élevées que 1500°K. Les deux paramètres qui interviennent dans le calcul de $\langle u^2 \rangle_{(0001)}$ sont les constantes de force α et β déterminées à partir des constantes élastiques du graphite. L'excellent accord trouvé dans la limite de validité de l'ap-

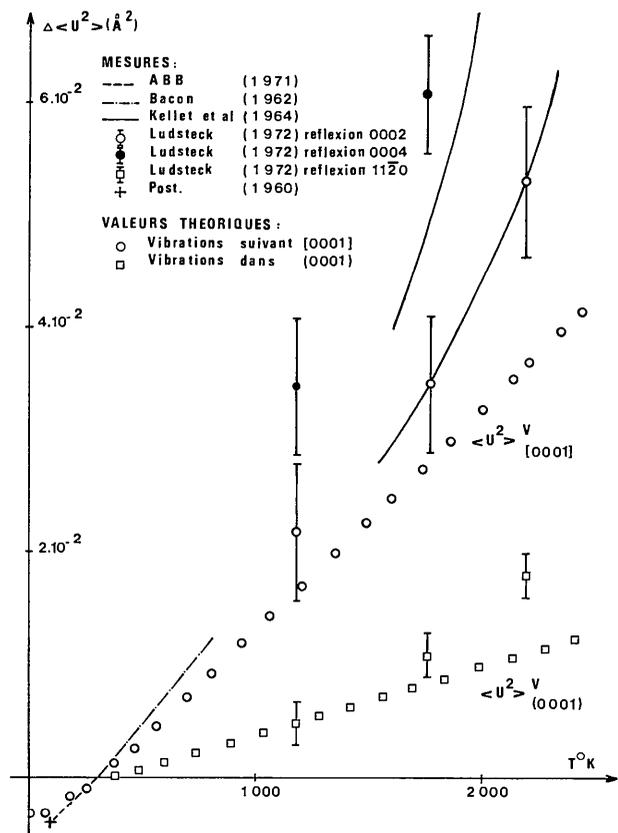


Fig. 4. Comparaison entre les valeurs théoriques de la dépendance thermique des vibrations de volume du graphite et les mesures par diffraction d'un rayonnement. Les effets anharmoniques sont à l'origine du désaccord observé à très haute température.

proximation harmonique nous rassure sur la bonne valeur des constantes α et β . Dans le feuillet, les mouvements atomiques sont conditionnées par la constante de force la plus importante, c'est-à-dire β qui est une force centrale.

(3) *Vibrations de surface*

La diffraction des électrons lents a été utilisée par A.B.B. pour mesurer les vibrations perpendiculaires à la surface (0001). Leur résultat exprimé en température de Debye a été transposé sur la Fig. 5 en vibrations de surface, grâce à la formule (5). Là encore, l'accord avec le calcul est satisfaisant.

(b) *Température de Debye*

Les vibrations des atomes sont souvent exprimées en température de Debye θ (*International Tables for X-ray Crystallography*, 1968). Ceci provient de la possibilité qu'ont les expérimentateurs de déterminer cette grandeur à partir de mesures de la chaleur spécifique. Dans le Tableau 3, nous avons résumé les diverses valeurs trouvées pour θ , soit par diffraction d'un rayonnement, soit par calorimétrie. Nous avons indiqué la technique expérimentale de chaque auteur et le domaine de température d'observation.

Il y a une bonne convergence des résultats pour la direction [0001]. Notons, comme l'a souligné Blackman (1956) que le rapport entre θ déterminé par diffraction et par calorimétrie est inférieur à 1. Ceci est dû à l'existence de pics dans le spectre de vibrations à basse fréquence, pics dont il n'est pas tenu compte dans la théorie de Debye des chaleurs spécifiques.

Par contre, pour les directions de vibrations contenus dans (0001) l'accord n'est pas toujours excellent. Certes, comme nous l'avons vu, la mesure de Ludsteck (1972) effectuée par diffraction, recoupe nos résultats. Cependant, toutes les mesures calorimétriques donnent une valeur de $\theta_{(0001)}^v$ beaucoup plus élevée que celle de notre calcul. Ce désaccord n'est pas *a priori* impossible ainsi que l'ont démontré d'une manière très générale Barron, Leadbetter, Morrison & Salter (1966). Une température de Debye décrit le comportement thermique d'une propriété physique, mais la définition de cette température caractéristique est différente suivant la propriété physique concernée. Il existe donc pour un même cristal une température de Debye de vibration, une autre d'élasticité, une autre de calorimétrie. L'accord que l'on rencontre parfois dans la littérature entre ces diverses températures est donc presque fortuit.

La dépendance thermique de l'intensité diffractée par un cristal est une mesure directe de la variation avec la température de l'amplitude des vibrations atomiques. L'accord satisfaisant de notre calcul avec la mesure de Ludsteck (1972) est donc le point important à retenir de cette étude en ce qui concerne les vibrations contenues dans le plan (0001).

Discussion

Le modèle utilisé dans ce calcul est très simple. L'interaction entre atomes dans le cadre de l'approximation harmonique est limitée aux premiers voisins. Ce modèle impose aux vibrations atomiques suivant [0001] d'être conditionnées par les constantes γ et γ' et celles dans le plan (0001) par les constantes α , β et α' . Il y a donc un découplage admis implicitement entre les modes normaux et parallèles aux feuillets.

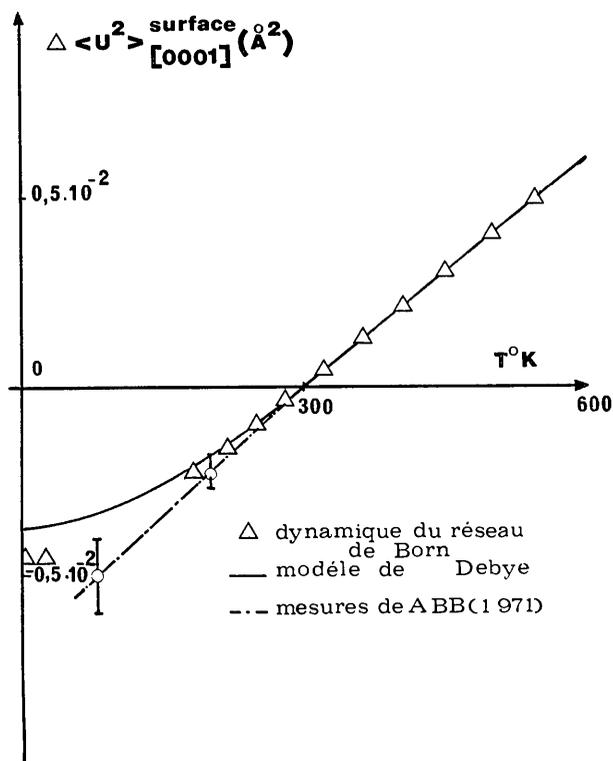


Fig. 5. Comparaison entre les valeurs théoriques et expérimentales des vibrations des atomes de carbone normalement à la face (0001) en fonction de la température.

Tableau 3. *Températures de Debye de volume du graphite suivant [0001] et dans (0001)*

Technique	$\theta^v[0001]$	Auteurs	Domaine de T	$\theta^v(0001)$
RX	700°K	Bacon (1952)	300-800°K	
DEL	800 ± 60	Albinet <i>et al.</i> (1971)	80-300	
Neutrons	670 ± 100	Ludsteck (1972)	300-2150	1100 ± 200°K
Calorimétrie	{ 760 900 800 ± 10	Magnus (1923)	44-1100	2280
		Krumhansl & Brooks (1953)	15-1000	2500
		Morgan (1972)	300-1800	2300 ± 10°K
Théorie		Cet article	T > 300	1400

Malgré l'extrême simplicité du modèle, les résultats sont en général en accord satisfaisant avec l'expérience. Il est vrai qu'à très haute température les effets anharmoniques se font sentir, ce qui limite la représentativité de notre calcul dès que $T > 1000^\circ\text{K}$ pour les vibrations dirigées suivant l'axe sénaire et $T > 1500^\circ\text{K}$ pour les vibrations contenus dans le feuillet du graphite. Cependant, en-dessous de ces températures respectives, notre modèle décrit bien la dépendance thermique des propriétés vibrationnelles du graphite.

Les valeurs numériques des constantes de force que nous donnons peuvent sans aucun doute être discutées. Par exemple Young & Koppel (1965) utilisent des valeurs différentes mais souvent du même ordre de grandeur de α , β , γ , α' et β' . Ces constantes sont déterminées, dans leur cas, à partir de la compressibilité, de la chaleur spécifique et de la relation de dispersion expérimentale de Dolling & Brockhouse (1962). Ces paramètres physiques macroscopiques sont différents des nôtres. Cependant, Young & Koppel (1965) n'indiquent aucune méthode pour tester les valeurs choisies. Nous retiendrons donc nos valeurs des constantes de force comme étant les plus probables bien que leur précision ne puisse être garantie.

Nous pouvons ainsi nous faire une représentation sérieuse du mécanisme de la dynamique du réseau du graphite à l'échelle atomique. Les forces de rappel angulaires γ conditionnent largement les vibrations parallèles à l'axe sénaire. En effet, la constante de force centrale γ' entre feuillets est faible devant γ . Le rapport entre γ/γ' élevé est une mesure de la résistance au cisaillement d'un feuillet de graphite. L'importance de ces forces de cisaillement a déjà été signalée par Kelly (1967). La valeur élevée du couple de rappel pour des déplacements suivant [0001] limite l'amplitude des vibrations de volume et de surface. Elle est également responsable de la valeur relativement faible du rapport $\langle u^2 \rangle_{(0001)}^s / \langle u^2 \rangle_{[0001]}^s$ car dans le feuillet de surface les forces centrales agissant sur un atome sont diminuées de moitié par rapport au volume, alors que les forces angulaires restent inchangées.

Par contre, les vibrations dans le feuillet sont dues pour une large part, aux forces centrales β . Le couplage entre feuillets n'intervient pratiquement pas ($\alpha' \ll \beta$) ce qui explique que les vibrations dans le plan (0001) de volume ou de surface sont identiques. De plus, les forces responsables des mouvements atomiques dans ce plan sont beaucoup plus importantes que les forces de rappel créant les déplacements des atomes suivant [0001]. Ceci explique la grande amplitude relative de vibration suivant l'axe sénaire par rapport à celle associée au feuillet.

En résumé, l'amplitude quadratique moyenne des vibrations des atomes du graphite est assez fortement anisotrope. Les déplacements atomiques pour la direction normale au plan de base (0001) se font avec une amplitude environ trois fois plus grande que les vibrations parallèles à ce plan. Cette valeur est malgré tout relativement faible si on la compare aux anisotropies

des résistivités thermiques et électriques qui sont respectivement de l'ordre de 300 et 10000. En fait, l'anisotropie des vibrations des atomes de carbone dans le graphite n'est pas plus élevée que celle du zinc (*International Tables for X-ray Crystallography*, 1968). Ce résultat assez inattendu s'explique par l'existence de forces angulaires non négligeables opposant un couple important aux déplacements des atomes dans la direction normale aux feuillets. Ainsi les amplitudes des vibrations atomiques ne varient pas proportionnellement aux énergies de liaison des atomes contenus dans le plan (0001) ou extérieurs à ce plan.

Les auteurs sont heureux de remercier Pierre Masri pour ses nombreux commentaires et discussions.

Références

- ALBINET, G., BIBERIAN, J. P. & BIENFAIT, M. (1971). *Phys. Rev.* **3**, 2015–2021.
- BACON, G. E. (1952). *Acta Cryst.* **5**, 492–499.
- BARRON, T. H. K., LEADBETTER, A. J., MORRISON, J. A. & SALTER, L. S. (1966). *Acta Cryst.* **20**, 125–130.
- BIBERIAN, J. P. & BIENFAIT, M. (1970). *C. R. Acad. Sci. Paris*, **270**, 1301–1304.
- BLACKMAN, M. (1956). *Acta Cryst.* **9**, 734–737.
- BORN, M. & HUANG, K. (1966). *Dynamical Theory of Crystal Lattices*. Oxford: Clarendon Press.
- CHAMPIER, G., GENIN, J. M. & JANOT, C. (1963). *C. R. Acad. Sci. Paris*, **257**, 1843–1846.
- CLARK, B. C., HERMAN, R. & WALLIS, R. F. (1965). *Phys. Rev.* **139**, 860–867.
- COROTTE, C., DUCROS, P. & MASCALL, A. (1968). *C. R. Acad. Sci. Paris*. **267**, 544–547.
- DOLLING, G. & BROCKHOUSE, B. N. (1962). *Phys. Rev.* **128**, 1120–1123.
- GOODMAN, R. M., FARRELL, H. H. & SOMORJAI, G. A. (1968). *J. Chem. Phys.* **48**, 1046–1051.
- International Tables for X-ray Crystallography* (1968). Vol. III, p. 232. Birmingham: Kynoch Press.
- KELLET, E. A., JACKETS, B. P. & RICHARDS, B. P. (1964). *Carbon*, **2**, 175–183.
- KELLY, B. T. (1967). *J. Nucl. Mater.* **24**, 210–214.
- KRUMHANSL, J. A. & BROOKS, H. (1953). *J. Chem. Phys.* **21**, 1663–1669.
- LUDSTECK, A. (1972). *Acta Cryst.* **A28**, 59–65.
- LYON, H. B. & SOMORJAI, G. A. (1966). *J. Chem. Phys.* **44**, 3707–3711.
- MACRAE, A. U. (1964). *Surf. Sci.* **2**, 522–528.
- MAGNUS, A. (1923). *Ann. Phys. Leipz.* **70**, 303–331.
- MARADUDIN, A. A., MONTROLL, E. W. & WEISS, G. H. (1963). *Theory of Lattice Dynamics in the Harmonic Approximation*. New York: Academic Press.
- MASRI, P. (1972). *J. Phys. Chem. Solids*. Sous presse.
- MORGAN, W. C. (1972). *Carbon*, **10**, 73–79.
- POST, B. (1960). *Acta Cryst.* **13**, 1103.
- VETELINO, J. F., GAUR, S. P. & MITRA, S. S. (1972). *Phys. Rev. B*, **5**, 2360–2366.
- YOSHIMORI, A. & KITANO, Y. (1956). *J. Phys. Soc. Japan*, **11**, 352–361.
- YOUNG, J. A. & KOPPEL, J. V. (1965). *J. Chem. Phys.* **42**, 357–364.