

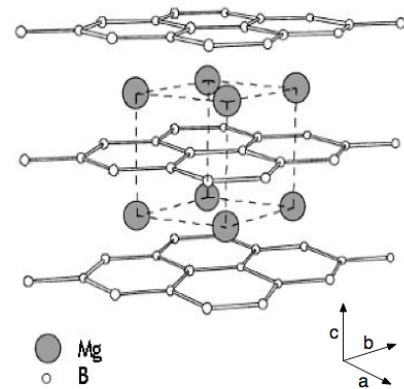
Vendredi 4 Janvier 2008

Tous documents autorisés

$$N=6.02.10^{23}, k_B=1.3810^{-23} (J/K), m_e=9.110^{-31} (kg), e=1.610^{-19} (C), h=6.610^{-34} (Js)$$

La supraconductivité du système  $MgB_2$  a été mise en évidence en 2001. Ce système très simple défraya la chronique d'une part par sa valeur particulièrement élevée de  $T_c$  (jusqu'à  $\sim 39K$ ) mais surtout du fait de sa structure électronique particulière. L'objet de ce partiel sera d'étudier cette structure électronique et les phonons dans ce composé.

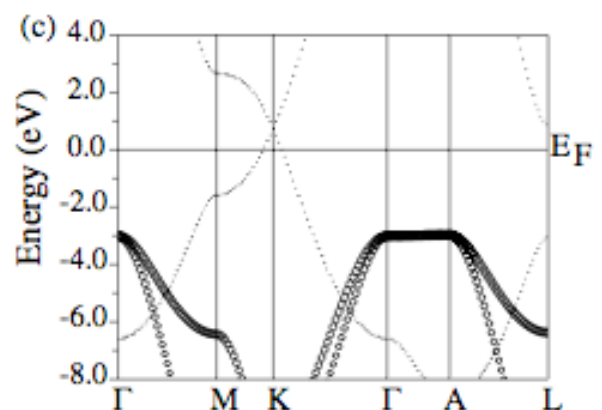
$MgB_2$  est constitué de plans de Bore isostructuraux aux plans de carbone dans le graphite : structure hexagonale en « nid d'abeille » (voir figure ci-contre) avec  $a=b=3.08\text{\AA}$ ,  $c=3.52\text{\AA}$ , chaque maille (pointillée) contient donc une formule chimique i.e.  $2B$  et  $1Mg$ .



- 0.a Rappelez ce qu'est le réseau réciproque et les règles de quantification du vecteur  $k$ .
- 0.b Quel est la symétrie du réseau réciproque dans le cas de  $MgB_2$

### Relations de dispersion des électrons

En l'absence de Mg les relations de dispersion  $E(k)$  seraient celles représentées ci-contre. Ces courbes ont été tracées pour cinq directions particulières du réseau réciproque : les directions<sup>1</sup>  $\Gamma M$ ,  $MK$ ,  $K\Gamma$  et  $AL$  sont quatre directions du plan  $k_x-k_y$  et  $\Gamma A$  est parallèle à  $k_z$ .  $\Gamma$  est le centre de la zone de



<sup>1</sup> Il n'est pas utile de connaître la signification exacte de ces directions pour traiter le sujet.

Brillouin et les points M,K,L et A sont tous situés sur un plan de Bragg (bord de zone de Brillouin).

1.a Rappelez la définition du niveau de Fermi  $E_F$

1.b Les courbes en trait fin correspondent aux liaisons  $\pi$  du bore (recouvrement latéral des orbitales  $p_z$ ). Comme le montre les courbes  $E(k)$ , il apparaît des gaps en bord de zone de Brillouin. Quelle est l'origine de ces gaps ? Quelle est la valeur de ce gap (i) au point M, (ii) au point L ?

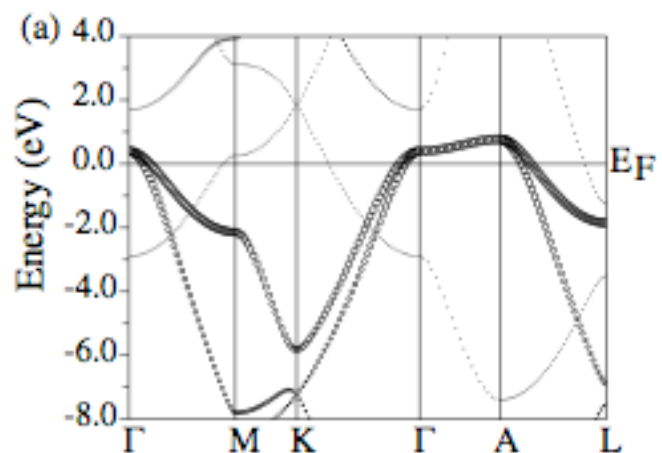
1.c Les courbes en trait gras aux liaisons  $\sigma$  (liaisons dites  $sp_2$  due au recouvrement radial des orbitales  $p_{xy}$ ). Ces liaisons sont dites covalentes, expliquez ce terme, à quoi « servent » ces liaisons ? Rappeler brièvement les différents types de solides et leurs spécificités.

1.d Quelles sont les orbitales qui assureraient alors la conduction électrique du système (justifiez votre réponse). Ce système serait-il un bon ou un mauvais conducteur ?

2- Dans  $MgB_2$ , le magnésium s'intercale entre les plans de bore. La principale conséquence de cette intercalation est une remontée importante de la bande  $\sigma$  par rapport à la bande  $\pi$ . Les

relations de dispersion des électrons sont alors données par les courbes ci contre. On admet que la relation de dispersion pour la bande  $\sigma$  peut s'écrire sous la forme (c est le paramètre de maille le long de z) :

$$E(k) = \frac{\hbar^2(k_x^2 + k_y^2)}{2m_\sigma^*} - 2\gamma \cos(k_z c)$$



2.a Quel modèle a-t-on utilisé pour décrire les électrons dans (i) le plan xy (quelles est la signification de  $m_\sigma^*$ ), (ii) le long de z. Justifiez brièvement la validité de cette approche.

2.b Que remarque-t-on pour la relation de dispersion le long de  $\Gamma A$  ? Que peut-on en déduire sur la valeur de  $\gamma$  ?

2.c Sur la courbe ci-dessus l'auteur a choisi de prendre l'origine des énergies en  $E_F$ . La bande  $\sigma$  étant « presque pleine », on pourrait alternativement mettre cette origine en haut de la bande, quelle serait alors la valeur de  $E_F$  de la bande  $\sigma$ .

2.d Pour la bande  $\pi$ , on peut supposer que la relation de dispersion s'écrit :

$$E = \frac{\hbar^2}{2m_{\pi,\perp}^*} (k_{\perp} - k_0)^2 + \frac{\hbar^2}{2m_{\pi,z}^*} k_z^2, \text{ où } k_0 = AL \text{ et } k_{\perp}^2 = k_x^2 + k_y^2$$

On peut alors prendre comme origine des énergies le point L, quelle est alors la valeur de  $E_F$  pour cette bande ?

Question bonus : quelle sera la forme de la surface de Fermi pour la bande  $\sigma$ , pour la bande  $\pi$

### Densité d'états

3.a On admettra dans la suite que la densité d'états de la bande  $\pi$  est celle d'une bande d'électrons libres avec une masse effective moyenne (isotrope)  $m_{\pi}^* \sim m_e$  où  $m_e$  est la masse de l'électron et que la bande  $\sigma$  est quant à elle parfaitement bidimensionnelle ( $\gamma=0$ ,  $m_{\sigma}^* = 0.7m_e$ ). Comment les densités d'états de ces deux bandes varient-elles alors avec l'énergie ?

3.b Les mesures de chaleur spécifique donnent un coefficient de Sommerfeld (coefficient du terme linéaire en T de la chaleur spécifique)  $\gamma = 1.2 \text{ (mJ/molK}^2\text{)}$ . 45% de ce coefficient provient de la bande  $\sigma$  et 55% de la bande  $\pi$ . Rappelez brièvement pourquoi la contribution électronique à la chaleur spécifique varie linéairement avec la température et donnez l'expression de  $\gamma$  en fonction de la densité d'états à  $E_F$ :  $G(E_F)$ .

3.c En déduire les valeurs  $G_{\sigma}(E_F)$  et  $G_{\pi}(E_F)$  pour les deux bandes (en état/eV.maille).

3.d Comparez cette valeur de  $G_{\sigma}(E_F)$  à la valeur théorique calculée à partir de 3.a

3.e Donnez la valeur de la densité surfacique de porteurs associées de cette bande ( $\sigma$ ).

3.f Calculez la valeur de la masse effective de la bande  $\pi$  à partir de 3.a et 3.c, comparez cette valeur à la valeur expérimentale (voir 3.a), conclusion.

3.g Donnez la valeur de la densité volumique de porteurs associées de cette bande ( $\pi$ ).

<sup>2</sup> On donne ici la chaleur spécifique par « mole de formule chimique » (i.e. mole de  $MgB_2$ )

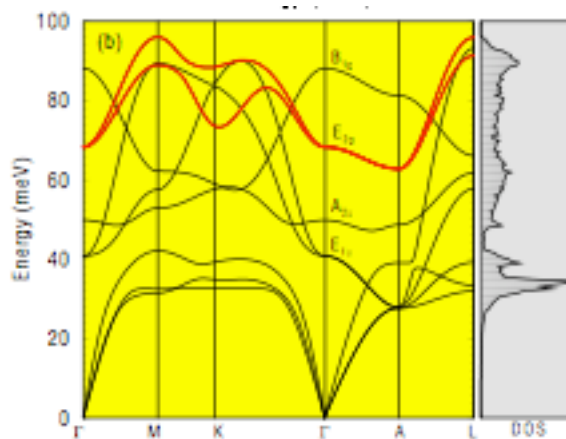
## Phonons

Il est possible de faire un ajustement numérique de la dépendance en température de la chaleur spécifique à l'aide de la formule suivante :

$$C = \gamma T + \beta T^3 + \delta T^5$$

avec  $\beta = 5.1 \times 10^{-3} \text{ mJ/molK}^4$ ,  $\delta = 2.5 \times 10^{-6} \text{ mJ/molK}^6$ .

4.a Quel est l'origine de ces différentes contributions ?



La figure ci-dessus (partie de gauche) représente les relations de dispersion des phonons.

4.b Rappelez brièvement à quoi correspondent les phonons.

4.c Donnez la valeur de la température de Debye.

4.d Sur quelle gamme d'énergie s'étendent les modes acoustiques. Combien de branches acoustiques observe-t-on, à quoi correspondent-elles ?

4.e On peut estimer la distance  $\Gamma\text{M}$  à  $10^{10} \text{ m}^{-1}$ . Justifiez cet ordre de grandeur et donnez une estimation de la vitesse du son dans ce matériau.

4.f La masse molaire de Mg est  $\sim 24.3 \text{ g}$  (élément le plus lourd) , donnez une estimation de la valeur de la « constante de raideur » de la liaison Mg-B.

4.g Sur quelle gamme d'énergie s'étendent les modes optiques. Quelle est l'origine de ces modes.

4.h La partie de droite de la courbe (marquée DOS) représente la densité de modes. Comment cette densité varie-t-elle avec  $\omega$  dans (i) le modèle de Debye et (ii) le modèle d'Einstein. Donnez la valeur de  $\hbar\omega_D$  (à partir de  $\Theta_D$  calculée en 4.b) et retracez schématiquement l'évolution de la densité de modes en y reportant les courbes correspondant aux modèles de Debye et d'Einstein.