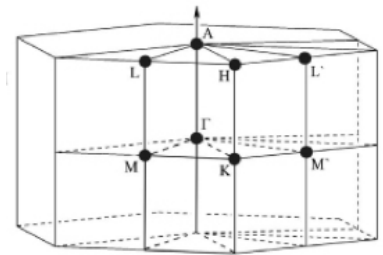


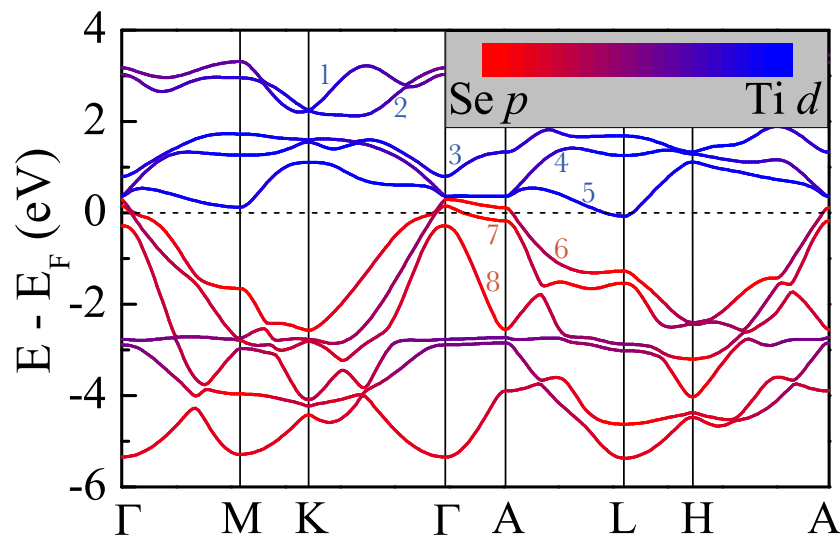
$$N=6.02.10^{23}, k_B=1.3810^{-23} \text{ (J/K)}, m_e=9.110^{-31} \text{ (kg)}, e=1.610^{-19} \text{ (C)}, h=6.610^{-34} \text{ (Js)}, \mu_B=9.310^{-24} \text{ (JT}^{-1}\text{)}$$

L'objet de cet examen est d'étudier la structure électronique de **TiSe<sub>2</sub>**. Il s'agit d'un composé « lamellaire » constitué d'un empilement de feuillets Se-Ti-Se. La structure électronique de Ti est **[Ar]3d<sup>2</sup>4s<sup>2</sup>**, et celle de Se : **[Ar]3d<sup>10</sup>4s<sup>2</sup>4p<sup>4</sup>**.

[1] La 1<sup>ere</sup> zone de Brillouin est représentée ci-contre. Quel est le réseau de Bravais associé à ce réseau réciproque (précisez l'orientation relative des deux réseaux). Les paramètres de maille mesurés dans le plan xy et la direction z sont respectivement  $a \sim 3.5\text{\AA}$  et  $c \sim 6.0\text{\AA}$ .



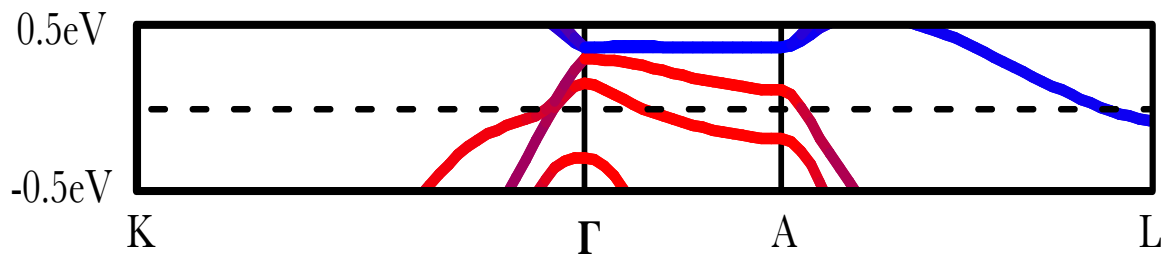
[2] Sa structure de bandes calculée à partir des bandes 4p du sélénium et 3d du titane est donnée ci dessous<sup>1</sup> :



<sup>1</sup> les états 4s du sélénium (pleins) sont situés à  $\sim 10\text{eV}$  sous le niveau de Fermi et n'ont pas été représentés, de même les électrons 4s du titane ont été transférés dans les couches 4p et les états 4s (vides) correspondants n'ont pas non plus été reportés.

Justifiez la présence de 5 bandes « bleues » et 6 bandes « rouges » (en fait 2 fois 3). Justifiez qualitativement la position du niveau de Fermi au sein de cette structure de bandes. Ce composé peut être qualifié de « semi » - métal. Justifiez cette qualification et indiquez la nature des porteurs proche du niveau de Fermi pour les bandes notées 5, 6 et 7. Pourquoi s'intéresse-t-on uniquement à ces 3 bandes.

[3] On s'intéresse tout d'abord à la bande 5. Quel modèle vous semble le mieux adapté pour décrire cette bande (électrons presque libres ou liaisons fortes, justifiez votre réponse). Tracez (schématiquement) la forme de la surface de Fermi associée à cette bande dans le plan ALH. De même, quel modèle vous semble le plus adapté pour décrire la bande 7, quelle sera la surface de Fermi associée à cette bande dans le plan ALH.



[4] La figure ci-dessus est un agrandissement de la structure de bande autour du niveau de Fermi. On suppose que les bandes 5 et 7 sont isotropes. Donnez alors pour chacune de ces deux bandes une valeur approximative :

- (i) du vecteur de Fermi  $k_F$  [rappel  $\Gamma M = 2\pi/\sqrt{3}a$ ,  $\Gamma K = 4\pi/3a$ ],
- (ii) de  $m^*/m_e$  (où  $m^*$  est la masse effective et  $m_e$  la masse de l'électron),
- (iii) de la densité de porteurs (électrons ou trous par  $\text{cm}^3$ ) et,
- (iv) de la vitesse de Fermi (en m/s).

[5] Pour la bande 6, on se propose de d'utiliser plutôt une relation du type :

$$E(k) = E_0 + \frac{\hbar^2(k_x^2 + k_y^2)}{2m^*} + 2\gamma \cos(k_z c)$$

Justifiez ce choix. Estimez la valeur de  $\gamma$  et de la masse effective le long de  $\Gamma A$  (au voisinage du point A). Que vaut cette masse effective dans le plan ALH ? Reportez la surface de Fermi associée à cette bande sur le schéma précédent (Q3) puis tracez les surfaces de Fermi associées aux trois bandes (5, 6 et 7) non plus dans le plan ALH mais dans le plan  $\Gamma MK$ .

Montrez que la densité de porteurs associée à cette bande :  $\frac{N}{L^3} = \frac{m^*(E_F - E_0)}{\pi\hbar^2c} \approx \frac{k_F^2}{2\pi c}$

[6] Tracez schématiquement l'allure de la densité d'états totale entre -6eV et 4eV à partir de la structure de bandes donnée en Q2. Commentez les points particuliers de cette courbe. Estimez la valeur de la densité d'états au niveau de Fermi (en états/[eV x maille élémentaire])<sup>2</sup> (i) à partir des données obtenues en Q4 pour les bandes 5 et 7 et (ii) à partir des résultats obtenus en Q5 pour la bande 6. Donnez la densité d'états totale pour l'ensemble des 3 bandes.

[7] A basse température, une onde de densité de charges couplant les porteurs de la bande 5 (en L) et ceux de la bande 7 (en  $\Gamma$ ) se développe dans ce composé (pour  $T < 200K$ ). Rappelez brièvement l'origine d'une onde de densité de charges (en précisant notamment les énergies impliquées dans ce phénomène) et donnez dans ce cas la valeur du vecteur Q. Tracez schématiquement le comportement attendu pour la dépendance en température de la résistance électrique.

[8] Ce composé peut également devenir supraconducteur lorsqu'il est « dopé » au cuivre. Rappelez quelles sont les différences/similarités entre la supraconductivité et les ondes de densité de charges. Pour cela des atomes de cuivre sont intercalés entre les feuillets  $TiSe_2$ . On suppose qu'un électron par atome de Cu intercalé est transféré dans les bandes de la structure électronique donnée en Q2<sup>3</sup>. Le composé devient supraconducteur pour 4% de cuivre ( $\Delta N = 0.04$  atome/maille). Estimez le décalage  $\Delta E$  du niveau de Fermi à partir de la densité d'états totale obtenue en Q6. Conclusion.

---

<sup>2</sup> Rappel : le volume de la maille élémentaire vaut :  $63 \text{ \AA}^3$

<sup>3</sup> Supposition dite de « bande rigide », en réalité les atomes de cuivre sont principalement liés aux atomes de Se et 80% du transfert de charge se fait vers les niveaux p, mais on ignorera ici cet effet.