

Lundi 4 Avril 2016

Variétés allotropiques du carbone

On trouve dans la nature trois formes cristallines allotropiques du **carbone** : le graphite, le diamant et la Lonsdaléite. On s'intéresse ici à la structure électronique des deux premières. Le graphite cristallise dans une structure hexagonale constituée d'un empilement de feuillets de carbone et le diamant dans une structure cubique faces centrées. La configuration électronique du carbone est $[\text{He}]2s^22p^2$ et, dans les deux cas, le motif des mailles cristallines élémentaires comprend deux atomes de carbone. Les structures électroniques calculées pour ces deux variétés allotropiques sont données sur la page suivante. Les différents points « k » du réseau réciproque portés sur l'axe des abscisses sont précisés dans les inserts de chacune des figures et l'énergie en axe des ordonnées est donnée en eV (avec une origine arbitraire).

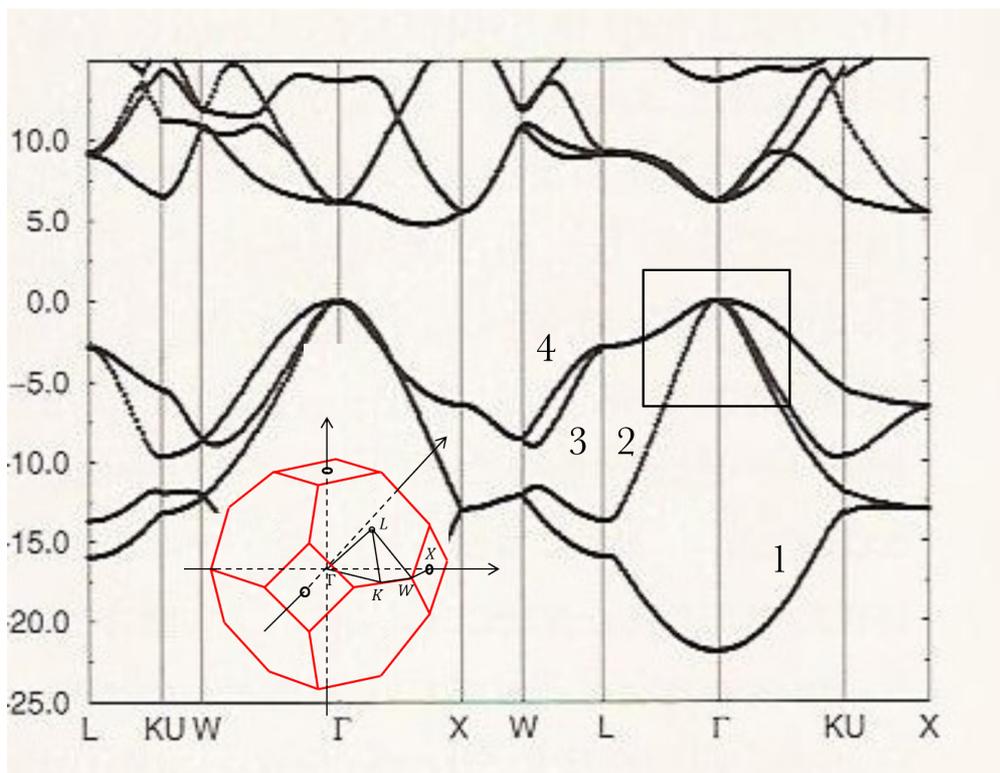
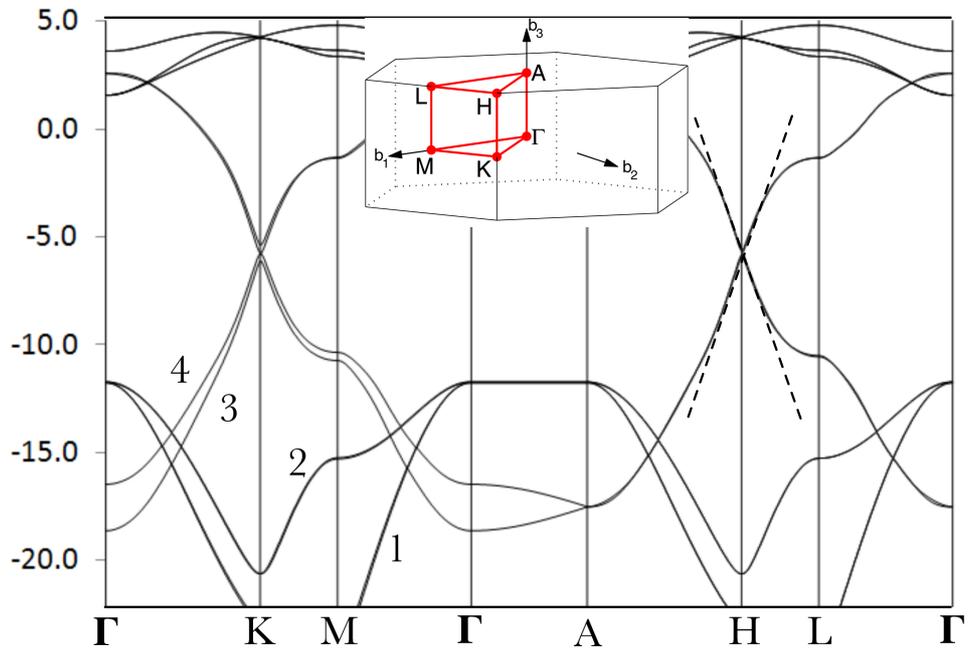
[1] Ces matériaux sont dits covalents¹, rappelez brièvement la signification de ce terme. Dans le graphite ces liaisons covalentes assurent la cohésion des feuillets hexagonaux mais ces feuillets sont couplés entre eux par des liaisons de van der Waals², de quel mécanisme de cohésion parle-t-on dans ce cas, rappelez les autres mécanismes pouvant assurer la cohésion des solides .

[2] Rappelez la définition du réseau réciproque. Pour chacune de ces deux structures, tracez schématiquement l'allure de la densité d'états (sur la gamme d'énergie pour laquelle la structure électronique a été calculée) en précisant les éléments caractéristiques de ces densités d'états. Reportez notamment la position du niveau de Fermi (en justifiant votre réponse) et précisez si ces composés sont métalliques, semi-métalliques ou isolants.

¹ Ces liaisons covalentes font du diamant le matériau le plus dur du monde alors que la structure en feuillet du graphite le rend extrêmement friable.

² Ce qui rend le graphite très friable

[3] Le paramètre de maille du diamant vaut $3.5A$ et $\Gamma X = \pi/a$. Estimez la masse effective des bandes 2, 3 et 4 (que l'on suppose isotrope) de ce composé au voisinage du point Γ (carré de la figure). Pourquoi n'est-il pas nécessaire de considérer la bande 1 ?

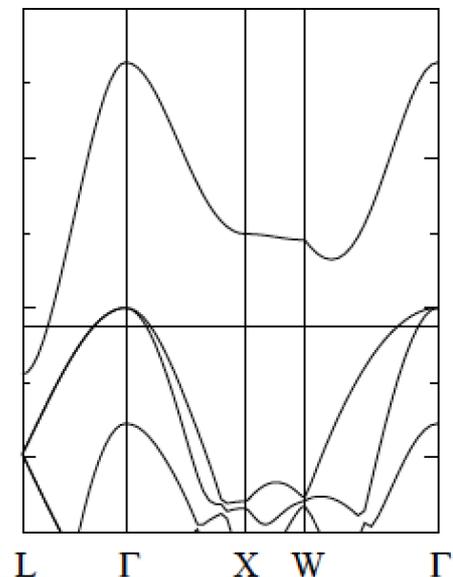


[4] Le diamant peut être dopé en substituant des atomes de carbone par des atomes de bore de structure électronique $[\text{He}]2s^2 2p^1$. Néanmoins ces propriétés de transport restent inchangées jusqu'à un taux de substitution égal à 3×10^{20} at/cm³, concentration pour laquelle le composé subit une transition métal - isolant. Discutez (brièvement) l'origine de ce comportement³. Quelle sera la nature des porteurs de charge au delà de cette transition.

[5] Toujours pour le diamant, on suppose que le dopage conduit à un niveau de Fermi situé à -0.2 eV (on suppose ici que la relation de dispersion donnée ci-dessus reste inchangée). Donnez les valeurs de k_F dans la direction ΓL pour les bandes 2, 3 et 4. En déduire la densité électronique correspondant à cette position du niveau Fermi pour chacune de ces bandes (que l'on suppose isotrope). Quel est le taux de substitution en bore correspondant à cette position du niveau de Fermi⁴.

[6] Lorsqu'il est dopé, le diamant devient supraconducteur et sa température critique (T_c) atteint rapidement $\sim 10\text{K}$ ⁵. Rappelez brièvement le mécanisme physique à l'origine de la supraconductivité. On distingue deux types de supraconducteurs, qu'est ce qui différencie ces deux types. On estime que la distance moyenne entre deux électrons d'une paire est de l'ordre de $[\hbar v_F]/[30k_B T_c]$. Estimez cette distance dans le cas du diamant (pour le dopage de la question Q5).

[7] Lorsque le taux de bore est trop important, la présence d'atomes de bore en plus proche voisin conduit (notamment) à un décalage important d'une des trois bandes (cf figure ci-contre pour un taux de dopage de l'ordre de 4%). Le niveau de Fermi est indiqué par la ligne horizontale. Quelle est alors la nature des porteurs de charge, donnez l'allure de la surface de Fermi correspondant à cette situation.



³ Le rayon de Bohr du diamant est égal à $3A$.

⁴ La densité atomique du carbone dans le diamant est 1.8×10^{23} at/cm³.

⁵ Les calculs prévoient même des températures critiques entre 50 et 100K pour des taux de dopage de l'ordre de 30% mais il n'a pas été possible d'obtenir de tels taux de substitution à ce jour.

[8] Dans le cas du graphite, la structure électronique présente une partie plate (bandes 1 et 2) entre les points Γ et A, quelle est la signification physique de cette partie plate. Quelles seraient les surfaces de Fermi associées aux bandes 1 et 2 si le dopage conduisait à un niveau de Fermi situé à (a) : -13eV ⁶, (b) -18eV .

[9] Au voisinage du point H, la relation de dispersion des bandes 3 et 4 du graphite peut être approximée par deux droites (lignes pointillées sur la figure). Que vaut alors la masse effective dans ce cas⁷.

⁶ Bien qu'isoélectronique du graphite, la présence d'atomes Mg entre les plans hexagonaux du bore conduit à cette situation dans MgB_2 .

⁷ Appelé cône de Dirac.