

Master 1 de Physique, Université Grenoble - Alpes

Examen de « Physique du Solide II »

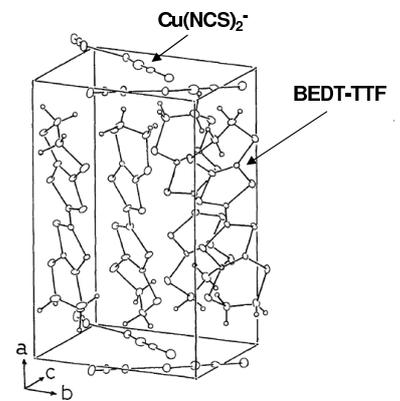
Vendredi 18 Mai 2017 - 1 page A4/RV autorisée

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

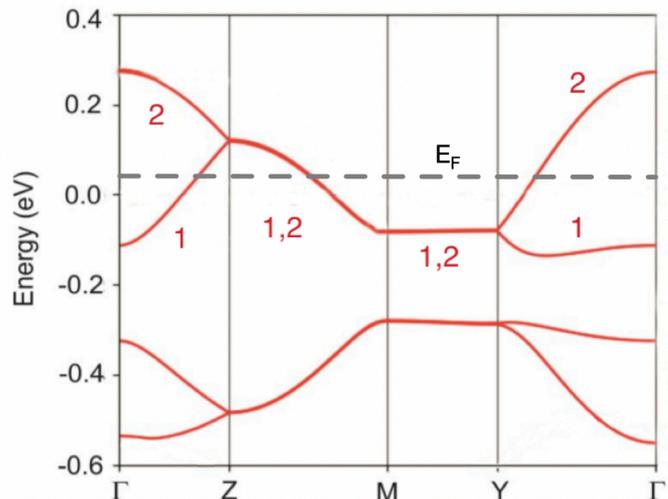
A- Structure électronique de $(\text{BEDT-TTF})_2\text{Cu}(\text{NCS})_2$

On considère le composé organique $(\text{BEDT-TTF})_2\text{Cu}(\text{NCS})_2$ où (BEDT-TTF) est une molécule organique polycyclique appelée biséthylène-dithiolo-tétrathiafulvalène et $\text{Cu}(\text{NCS})_2^-$ un complexe linéaire. **Le détail des formules chimiques n'intervient pas dans le problème.**

Ce composé est un solide de structure **orthorhombique** (la maille est un parallélépipède rectangle, voir Figure ci-contre) de paramètres de maille : $a = 16.2 \text{ \AA}$, $b = 8.4 \text{ \AA}$ et $c = 13.1 \text{ \AA}$. L'empilement des molécules organiques est dense dans les plans (b,c) mais les molécules sont plus éloignées suivant l'axe a . On peut considérer le cristal comme un empilement alterné suivant l'axe a de molécules organiques (BEDT-TTF , assurant la conduction du système) séparées par des plans d'ions $\text{Cu}(\text{NCS})_2^-$. Le transport électronique suivant l'axe a est alors beaucoup plus faible que celui dans les directions b et c . Dans la suite, on négligera complètement le transport suivant l'axe a pour se ramener à **un problème de structure de bandes à 2 dimension** (dans les plans (b,c)).

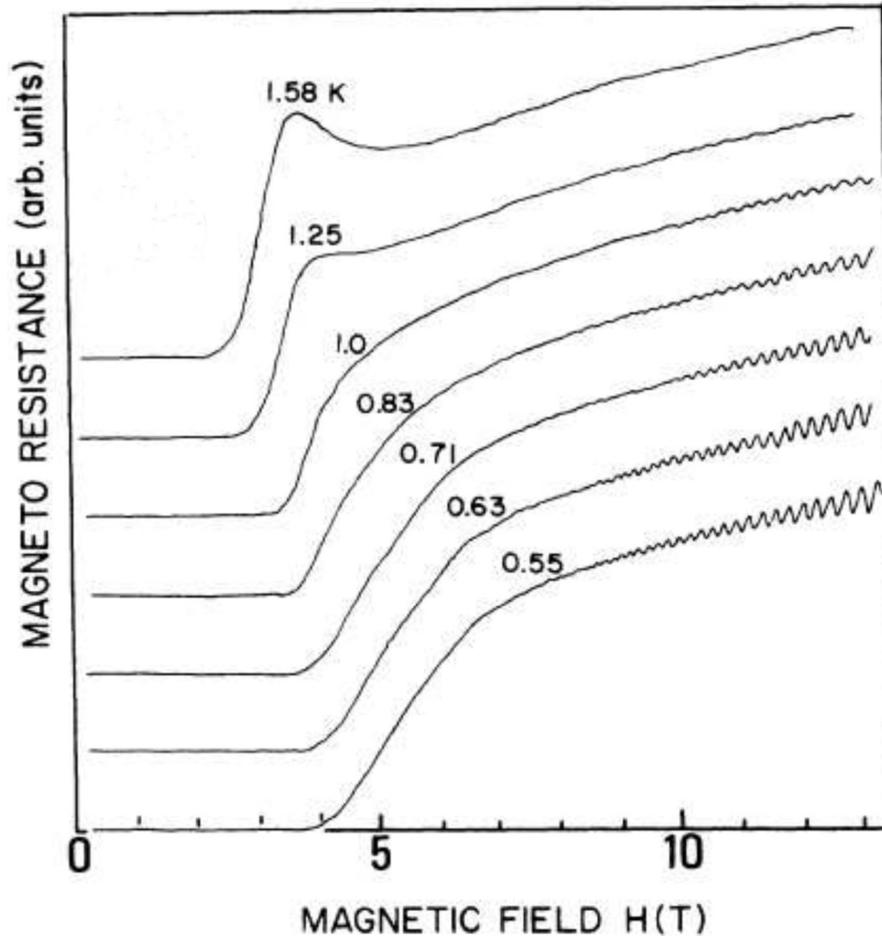


1. Quelle est la symétrie du réseau réciproque ? Donnez ses vecteurs de base c^* et b^* , faites un schéma de ce réseau, incluant la première zone de Brillouin. La maille élémentaire 2D comporte **4 molécules** de BEDT-TTF , portant chacune une orbitale de type s . Combien de bandes ces orbitales vont-elles former ?
2. La structure électronique est représentée sur la Figure ci-dessous. Les coordonnées des points du réseau réciproque sont $\Gamma=(0,0,0)$, $Y=(0,b^*/2,0)$, $Z=(0,0,c^*/2)$ et $M=(0,b^*/2,c^*/2)$. Chaque molécule organique possède 2 électrons. Quelle serait la position du niveau de Fermi s'il n'y avait pas de plans d'ions $\text{Cu}(\text{NCS})_2^-$. Ce système serait-il alors métallique ou isolant (justifier votre réponse) ?
3. Compte tenu de la présence des ions $\text{Cu}(\text{NCS})_2^-$, il y a un transfert partiel de charges des molécules organiques vers ces complexes ioniques, et les 4 molécules organiques cèdent 2 électrons aux ions $\text{Cu}(\text{NCS})_2^-$. Le niveau Fermi correspond à



la ligne pointillée sur la structure électronique ci-dessus. Tracer schématiquement l'allure de la surface de Fermi correspondant aux bandes #1 et #2 dans le plan XYZ . Indiquer la nature des porteurs pour chacune des deux bandes.

4. Donner une estimation de k_F et de la masse effective de la **bande #1 dans les directions Oy et Oz** . En déduire la valeur de la la masse effective dans ces deux directions. Quelle est la densité électronique (surfacing, n_1) associée à cette bande. Que vaut cette densité surfacing n_2 pour l'es porteurs de la bande 2.

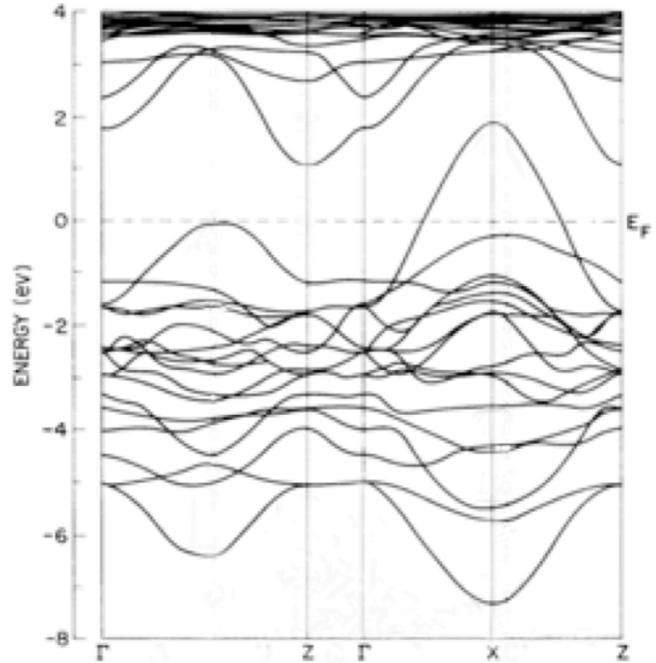


5. La Figure ci-dessus présente l'évolution de la résistance en fonction du champ magnétique. (les courbes obtenues aux différentes températures ont été arbitrairement décalées et $H=0$ pour toutes les températures). Au dessus de $\sim 8T$ des oscillations sont clairement visibles (à basses températures). Sous champ, on admet que la densité d'états devient : $g(E_F) = g_0 + \delta g \cdot \cos(2\pi E_F / \hbar \omega_c)$ où ω_c est la fréquence cyclotron $\omega_c = eB/m^*$. Justifiez que l'on puisse alors écrire que : $R(B) = R_0 + \delta R \cdot \cos(2\pi B_F / B)$ où B_F est une constante (que vous explicitez) relié à la taille de la surface de Fermi S_F . Donnez (et commentez, voir question #3) la valeur de S_F .

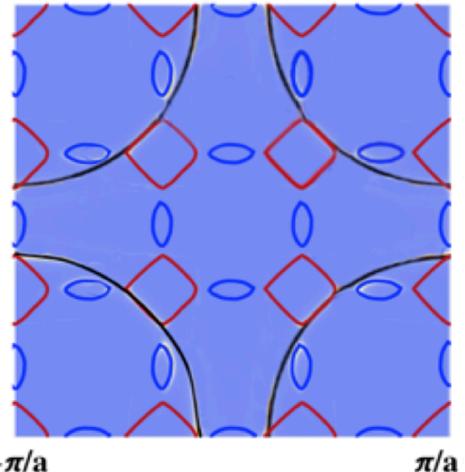
6. Comme vous pouvez le constater, la résistance est nulle en dessous d'une valeur de B de plus en plus grande lorsque T diminue, expliquez ce comportement.

B- Supraconducteurs à haute température critique

Les supraconducteurs à haute température critique sont également des systèmes lamellaires et leur structure électronique peut également être considérée comme **bi-dimensionnelle**, dans un réseau carré de paramètre $a=3.9\text{\AA}$. La structure électronique calculée dans un de ces composés est représentée ci-contre pour une valence $Z \sim 1$ trou/maille (obtenue par dopage chimique), les coordonnées du point X sont $(\pi/a, \pi/a, 0)$ et Γ est le centre du réseau réciproque.



7. Donnez la valeur de k_F issue de ce calcul de structure électronique et comparez cette valeur à celle tirée d'un modèle d'électrons libres. Si on diminuait Z , à partir de quelle valeur verrait-on apparaître des électrons dans le système¹.
8. Le système est isolant pour $Z=1$. Ce comportement est-il en accord avec le calcul de la structure électronique, si oui que faudrait-il faire pour le rendre métallique, si non quel pourrait être l'origine de ce comportement isolant² ?
9. La surface de Fermi tirée du calcul pour $Z \sim 1.1$, est représentée sur la figure ci-dessous (traits noirs) dans la 1^{ère} zone de Brillouin. Pour cette valeur de Z , le système subit néanmoins une reconstruction dans le plan Oxy, de type « onde de densité de charges » (ODC) avec un *triplement* du paramètre de maille. Rappelez brièvement les ingrédients du mécanisme standard de la formation des ondes de densité de charges. Comment la 1^{ère} zone de Brillouin est-elle affectée par cette reconstruction.
10. On note $X' = (\pi/a', \pi/a', 0)$ et $M' = (\pi/a', 0, 0)$ les points particulier du réseau réciproque reconstruit. La surface de Fermi calculée après reconstruction est



¹ On suppose que la structure électronique reste inchangée quel que soit Z .

² La reconstruction cristallographique discutée en question 9 n'est pas observée pour $Z=1$ et elle ne peut donc pas expliquer ce comportement isolant.

représentée par les « carrés » rouges et les « ellipses » bleues. Comment la densité électronique est-elle affectée par cette reconstruction. Peut-on « prévoir » l'incidence de cette reconstruction sur la densité d'états (justifiez votre réponse) ?

11. Le cristal « reconstruit » est-il isolant ou métallique ? Dans quel cas obtiendrait-on l'état opposé ?
12. Les « carrés » rouges correspondent à des électrons (de masse effective $m^* \sim 1.65m_e$) et les « ellipses » bleues à des trous (de masse effective $m^* \sim -0.45m_e$). Tracez schématiquement³ la relation de dispersion dans les directions $\Gamma X'$, $\Gamma M'$, $X' M'$ pour les deux bandes correspondantes.

³ Mais en respectant les échelles relatives entre les différentes portions et/ou bandes. Préciser notamment les éléments caractéristiques que vous avez pris en compte pour fixer ces proportions.