

# Master 1 de Physique, Université Grenoble - Alpes

## Examen de « Physique du Solide II »

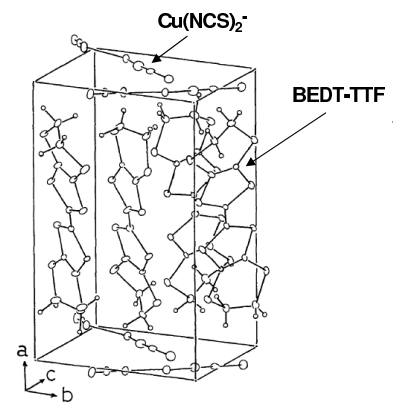
Vendredi 18 Mai 2017 - 1 page A4/RV autorisée

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

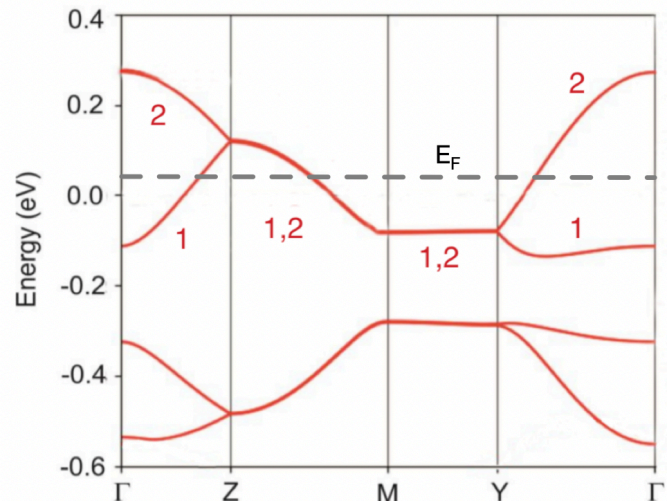
### A- Structure électronique de $(\text{BEDT-TTF})_2\text{Cu}(\text{NCS})_2$

On considère le composé organique  $(\text{BEDT-TTF})_2\text{Cu}(\text{NCS})_2$  où  $(\text{BEDT-TTF})$  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 ( $\text{BEDT-TTF}$ , 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  $(b,c)$ ).

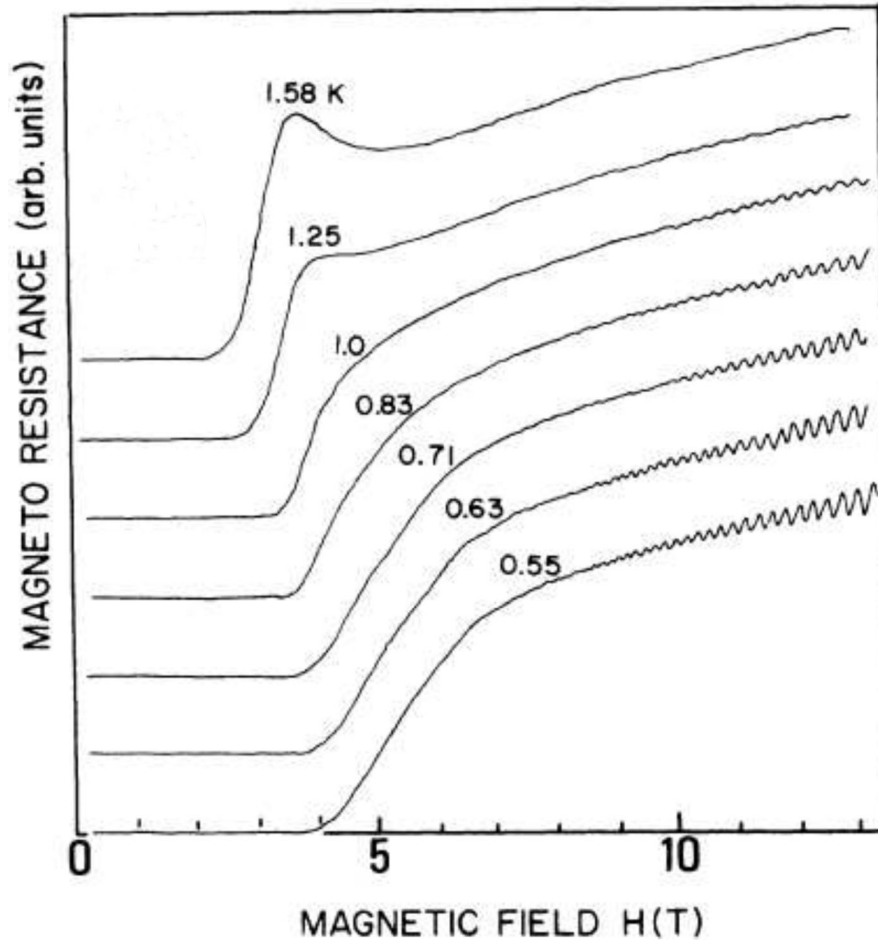


1. Quelle est la symétrie du réseau réciproque ? Donnez ses vecteurs de base  $c^*$  et  $b^*$ , faites un schéma de ce réseau, incluant la première zone de Brillouin. La maille élémentaire 2D comporte **4 molécules** de  $\text{BEDT-TTF}$ , portant chacune une orbitale de type  $s$ . Combien de bandes 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.

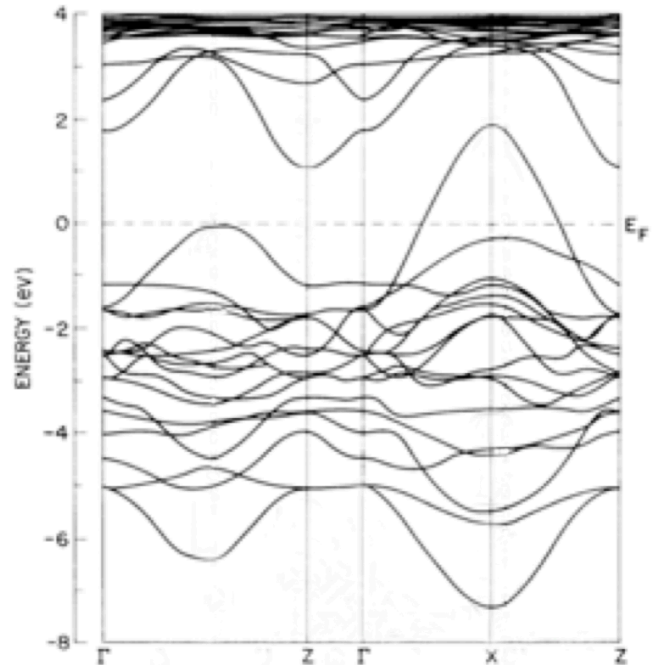


5. La Figure ci-dessus présente l'évolution de la résistance en fonction du champ magnétique. (les courbes obtenues aux différentes températures ont été arbitrairement décalées et  $H=0$  pour toutes les températures). Au dessus de  $\sim 8T$  des oscillations sont clairement visibles (à basses températures). 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  $\omega_c$  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  $S_F$ .

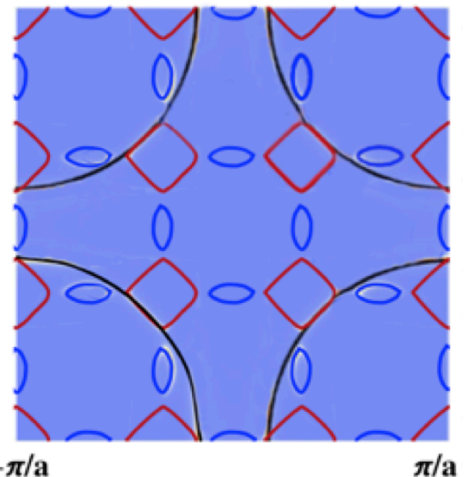
6. Comme vous pouvez le constater, la résistance est nulle en dessous d'une valeur de  $B$  de plus en plus grande lorsque  $T$  diminue, expliquez ce comportement.

## 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  $\Gamma$  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 système<sup>1</sup>.
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 isolant<sup>2</sup> ?
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<sup>ère</sup> 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<sup>ère</sup> 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



<sup>1</sup> On suppose que la structure électronique reste inchangée quel que soit  $Z$ .

<sup>2</sup> 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 schématiquement<sup>3</sup> la relation de dispersion dans les directions  $\Gamma X'$ ,  $\Gamma M'$ ,  $X' M'$  pour les deux bandes correspondantes.

---

<sup>3</sup> 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.