

Physique de la Matière Condensée

Examen du 29 mars 2021

Durée : 3 heures.

Remarques :

- Les documents et portables ne sont pas autorisés, mais les calculatrices le sont, pour les applications numériques seulement.
- **Les 3 parties peuvent être abordées indépendamment.**
- *Barème approximatif : 1- 6 pts ; 2- 5 pts 3- 9 pts.*
- Constante de Boltzmann : $k = 1.38 \times 10^{-23}$ J/K.
- Constante de Planck : $h = 6.62 \times 10^{-34}$ J.s
- Masse de l'électron : $m_e = 9 \times 10^{-31}$ kg
- Charge de l'électron $-e = -1.6 \times 10^{-19}$ C

Les composés inter-métalliques de type XSn (X=Cobalt ou Fer , Sn=étain) bien connus depuis les années 1930, sont à nouveau réexaminés pour leur structure de bande particulière pouvant donner lieu à des propriétés électroniques et magnétiques originales. On parle de matière topologique (prix Nobel 2016), en référence aux propriétés géométriques de la structure de bande dans l'espace des \vec{k} . On se propose ici d'étudier les structures cristallines et électroniques ainsi que le magnétisme de ces composés. On notera que CoSn et FeSn sont isostructuraux mais que FeSn présente une transition magnétique contrairement à CoSn.

1 Structure du composé FeSn

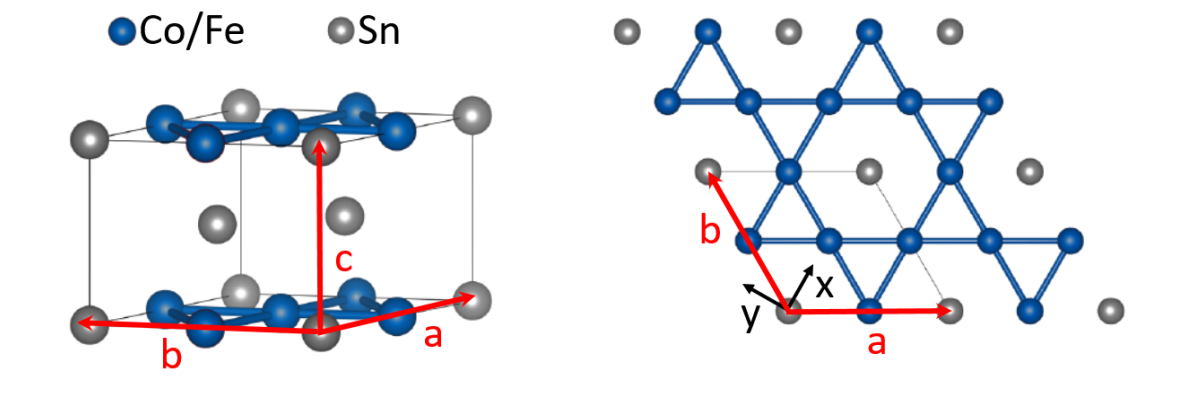


FIGURE 1 – *gauche* : Structure cristalline des composés XSn. *droite* : seuls les atomes dans le plan $z = 0$ sont représentés. La structure formée par les atomes X (X=Co, Fe) est appelée structure *kagomé* en référence à un motif de paniers japonais.

La structure cristalline du composé FeSn (identique à celle de CoSn) est représentée sur la figure 1. Les vecteurs \vec{a} et \vec{b} sont de même longueur et forment un angle de 120° . Le vecteur \vec{c} est orthogonal à \vec{a} et \vec{b} . Les atomes de fer n'occupent que les plans $z = 0$ où ils forment un arrangement de triangles à sommets partagés appelé *structure kagomé*. Dans ces plans $z = 0$ les centres des hexagones de Fe sont occupés par des atomes d'étain. Les plans $z = c/2$ ne sont occupés que par des atomes Sn situés à la verticale du centre des triangles de Fe.

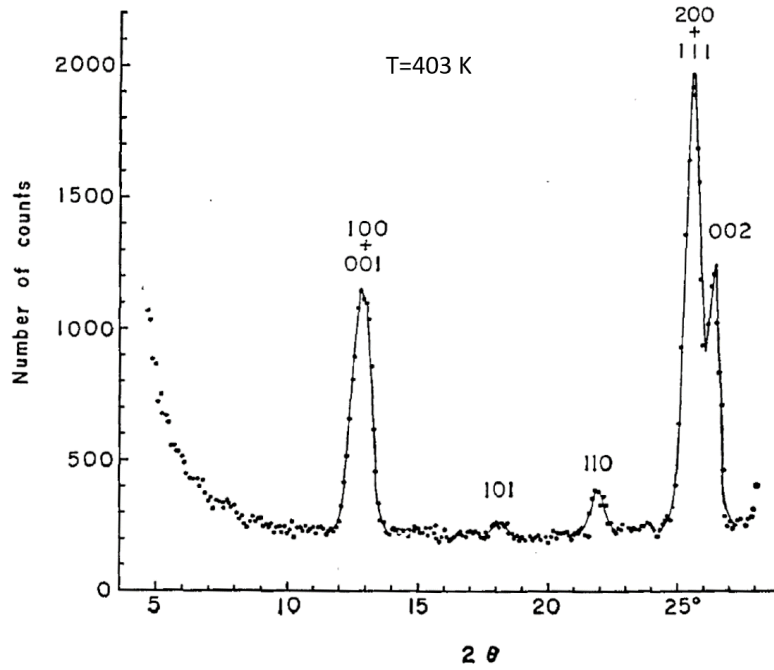


FIGURE 2 – Diffraction des neutrons sur le composé FeSn à haute température, au-dessus de la température de transition magnétique (365 K). [K. Yamaguchi et al, J. Phys. Soc. Jpn 22, 1210 (1967)]

1. Quelle est la nature du réseau de Bravais engendré par les vecteurs \vec{a} , \vec{b} et \vec{c} de la figure 1 ?
2. Quel est le motif associé ? On donnera les coordonnées des atomes dans la maille.
3. Exprimer la norme a des vecteurs \vec{a} et \vec{b} en fonction de la distance d entre deux atomes de Fe, ainsi que leurs coordonnées dans la base orthonormée $(\vec{x}, \vec{y}, \vec{z} = \vec{c}/c)$ (voir figure 1).
4. Quelle est la nature du réseau réciproque ? On calculera la norme et les coordonnées dans la base $(\vec{x}, \vec{y}, \vec{z})$ des vecteurs associés \vec{a}^* , \vec{b}^* et \vec{c}^* en fonction de d et c .
5. Montrer que la norme d'un vecteur \vec{G}_{hkl} de ce réseau réciproque est donnée par

$$G_{hkl} = \frac{2\pi}{d\sqrt{3}} \left(h^2 + k^2 + hk + l^2 \frac{3d^2}{c^2} \right)^{1/2}$$

On réalise une expérience de diffraction de neutrons sur une poudre polycristalline de ce composé. On notera 2θ l'angle entre le faisceau incident et le faisceau diffracté. La longueur d'onde utilisée est $\lambda = 1.015 \text{ \AA}$. Le diagramme obtenu à haute température (au-dessus de la transition magnétique) est représenté sur la figure 2.

6. En notant, b_{Sn} et b_{Fe} les longueurs de diffusion, donner l'expression du facteur de structure S_{hkl} . Quelle est la relation entre l'intensité diffractée et le facteur de structure ? Attend-on des extinctions systématiques ? On donne $b_{Fe}/b_{Sn} = 1.52$.
7. Exprimer les conditions de diffraction et en déduire une relation entre $\sin(\theta)$, λ , d , c et les indices h , k et l pour obtenir une intensité diffractée.
8. En utilisant la position des pics 110 et 002 (figure 2), calculer les valeurs de d et c .

A basse température $T = 77 \text{ K}$, sous la transition magnétique du composé FeSn, de nouveaux pics d'origine magnétique apparaissent. Les auteurs de l'étude interprètent le diagramme basse température par un doublement de la maille suivant l'axe c , les vecteurs \vec{a} et \vec{b} étant inchangés.

9. Dans une approche de magnétisme localisé, en supposant que seuls les atomes de fer portent un moment magnétique, imaginez une structure magnétique compatible avec ce résultat.

2 Susceptibilité magnétique du composé FeSn à haute température

On cherche dans cette partie à modéliser le comportement magnétique de FeSn au-dessus de sa température de transition magnétique (365 K) dans une approche de type champ moyen. On se place dans un modèle de magnétisme localisé porté par les atomes de Fer uniquement. On note \vec{S}_i le spin d'un atome de Fer au site i et $\vec{\mu}_i = -g\mu_B\vec{S}_i$ le moment magnétique associé avec g le facteur de Landé et μ_B le magnéton de Bohr.

On propose de décrire le système magnétique soumis à une induction extérieure $\vec{B}_a = B_a\vec{z}$ par l'Hamiltonien suivant :

$$\mathcal{H} = - \sum_{i,j} J_{ij} \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j - \sum_{i,k} J'_{ik} \vec{S}_i \cdot \vec{S}_k + g\mu_B \sum_i \vec{S}_i \cdot \vec{B}_a$$

où la constante d'échange est $J_{ij} = J$ si les sites i et j sont premiers voisins, tous deux dans le même plan kagomé de Fer, et $J_{ij} = 0$ sinon. La constante $J'_{ik} = J'$ n'est non nulle que si les sites i et k sont dans des plans kagomé consécutifs suivant \vec{c} et situés exactement l'un au-dessus de l'autre.

1. Justifiez la forme de l'Hamiltonien précédent à partir de la structure cristalline représentée sur la figure 1. Que peut-on penser a priori du rapport $|J'/J|$?
2. Montrer que l'Hamiltonien pour un spin i particularisé peut se réécrire sous la forme $\mathcal{H}_i = -\vec{\mu}_i \cdot \vec{B}_i$ qui fait apparaître l'interaction Zeeman du moment i avec un champ magnétique effectif \vec{B}_i que l'on explicitera.
3. Dans l'approche champ moyen, on remplace chaque opérateur de spin par sa valeur moyenne, supposée identique pour tous les spins. En notant $\langle \vec{S} \rangle$ cette valeur moyenne, donnez l'expression champ moyen \vec{B}_m de \vec{B}_i en fonction de $\langle \vec{S} \rangle$, J , J' , g et μ_B et \vec{B}_a .
4. Sachant que l'aimantation d'un système de n spins par unité de volume est $\vec{M} = -ng\mu_B\langle \vec{S} \rangle$, montrer que $\vec{B}_m = \vec{B}_a + \lambda\vec{M}$ où λ est une constante fonction de J , J' , g et μ_B à déterminer.

On rappelle que l'aimantation d'un ensemble de moments de densité n dans un champ $B\vec{z}$ à la température T est donnée par

$$\vec{M} = M_s \mathcal{B}_S(x) \vec{z} \quad \text{avec} \quad x = \frac{g\mu_B SB}{k_B T}$$

où $\mathcal{B}_S(x)$ est la fonction de Brillouin pour une valeur de spin S .

5. Justifiez la valeur du paramètre $M_s = ng\mu_B S$ dans l'expression précédente.

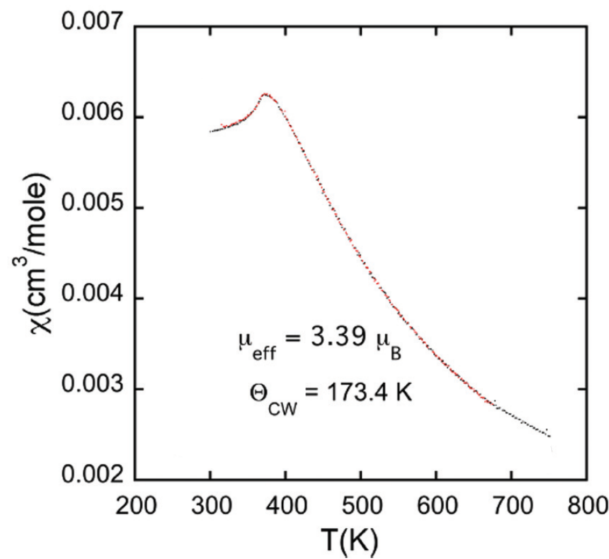


FIGURE 3 – Susceptibilité magnétique du composé FeSn en fonction de la température. [B.C. Sales et al, Phys. Rev. Mat. 3, 114203 (2019)]

6. En utilisant le développement haute température de la fonction de Brillouin, $\mathcal{B}_S(x) = \frac{S+1}{3S}x$, montrer que la susceptibilité magnétique s'écrit $\chi = \frac{C}{T-\theta}$ avec $\theta = A(2J+J')$ où A et C sont des constantes à déterminer.
7. La mesure expérimentale de cette susceptibilité est reportée sur la figure 3. L'ajustement avec la formule précédente donne $\theta = 173 \text{ K}$. Quelle est la nature, ferro ou antiferromagnétique, de l'interaction totale $2J+J'$?
8. L'absence de divergence de la susceptibilité montre que la transition est de type antiferromagnétique. Que pouvez-vous en conclure sur le signe et l'amplitude relative des interactions d'échanges J et J' ? Est-ce en accord avec l'ordre magnétique que vous avez proposé dans la partie 1 pour la phase basse température ?

3 Etude de la structure de bande kagomé

Dans cette partie, on étudie par un modèle de liaisons fortes simplifié la structure de bandes électroniques associée à un unique plan kagomé d'atomes de Fer (FeSn) ou de Co (CoSn). Cette structure est représentée sur la figure 4. En nommant A^{00} , B^{00} et C^{00} les atomes situés aux sommets d'un triangle quelconque pointant vers le haut pris comme référence, on décrit tous atomes de la structure par des translations de la forme :

$$\overrightarrow{A^{00}A^{mn}} = \overrightarrow{B^{00}B^{mn}} = \overrightarrow{C^{00}C^{mn}} = \vec{R}_{mn} = m\vec{a} + n\vec{b}$$

où m et n sont des entiers quelconques.

On considère dans la suite une seule orbitale atomique par atome que l'on note $\phi_{mn}^\eta(\vec{r})$ (état $|\phi_{mn}^\eta\rangle$) pour l'atome de type $\eta = A, B$ ou C obtenu par la translation de vecteur \vec{R}_{mn} . Tous les atomes de la structure étant identiques, on a

$$\phi_{mn}^\eta(\vec{r}) = \phi_{00}^\eta(\vec{r} - \vec{R}_{mn})$$

$$\text{et} \quad \phi_{00}^B(\vec{r}) = \phi_{00}^A\left(\vec{r} - \frac{\vec{a}}{2}\right); \quad \phi_{00}^C(\vec{r}) = \phi_{00}^A\left(\vec{r} - \frac{\vec{a} + \vec{b}}{2}\right).$$

Nous supposons dans la suite que l'ensemble des états $|\phi_{mn}^\eta\rangle$ forme une *base orthonormée*. Toute fonction d'onde électronique peut s'écrire dans cette base sous la forme :

$$|\Psi\rangle = \sum_{m,n} (\alpha_{mn} |\phi_{mn}^A\rangle + \beta_{mn} |\phi_{mn}^B\rangle + \gamma_{mn} |\phi_{mn}^C\rangle)$$

Dans le modèle de liaisons fortes considéré ici, nous prenons comme référence d'énergie, l'énergie des états atomiques $\langle \phi_{mn}^\eta | H | \phi_{mn}^\eta \rangle = 0$ et nous supposons que les éléments de matrice du Hamiltonien ne sont *non nuls* qu'entre sites proches voisins, soit

$$\langle \phi_{mn}^\eta | H | \phi_{m'n'}^\delta \rangle = \langle \phi_{m'n'}^\delta | H | \phi_{mn}^\eta \rangle = -t < 0$$

si et seulement si les atomes η^{mn} et $\delta^{m'n'}$ sont premiers voisins. t est le paramètre positif du modèle.

1. Quelle propriété caractérise un état de Bloch de vecteur d'onde \vec{k} ? Quelles relations doivent satisfaire ses coefficients α_{mn} , β_{mn} et γ_{mn} ?
2. Montrer que si un état de Bloch ψ de vecteur d'onde \vec{k} est un état propre du Hamiltonien d'énergie ε , alors $\varepsilon' = \varepsilon/t$ et \vec{k} doivent satisfaire une équation de la forme

$$\begin{vmatrix} \varepsilon' & p_1 & p_2 \\ p_1^* & \varepsilon' & p_3 \\ p_2^* & p_3^* & \varepsilon' \end{vmatrix} = 0$$

où p_1 , p_2 et p_3 sont des fonctions de \vec{k} que l'on explicitera.

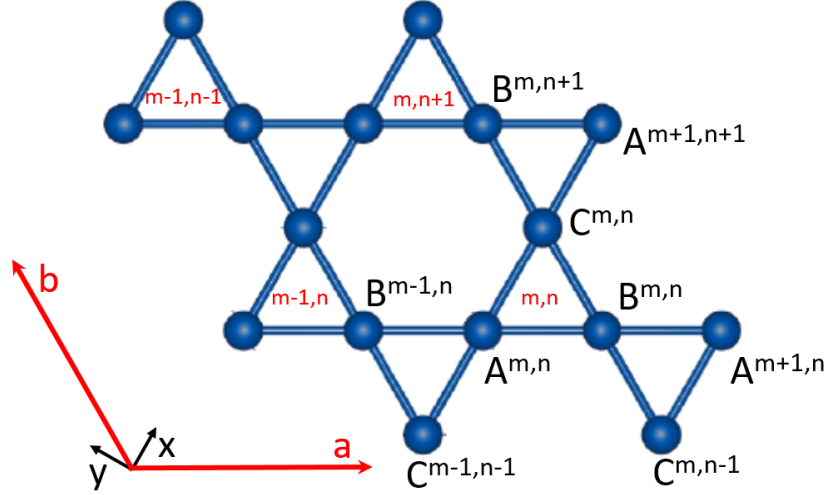


FIGURE 4 – Structure kagome. Les vecteurs \vec{a} et \vec{b} forment un angle de 120° . Le repère (\vec{x}, \vec{y}) est orthonormé et l'angle entre \vec{x} et \vec{a} est de 60° . Voir le texte pour la définition des sites.

On montre alors (on ne demande pas de faire ces calculs) que la relation de dispersion peut s'écrire

$$\varepsilon^3 - 2t^2(2 + p(\vec{k}))\varepsilon + 4t^3p(\vec{k}) = 0$$

et en remarquant que $2t$ est solution, on en déduit les 3 bandes électroniques :

$$\begin{aligned}\varepsilon_1(\vec{k}) &= -t \left(1 + \sqrt{1 + 2p(\vec{k})} \right) \\ \varepsilon_2(\vec{k}) &= -t \left(1 - \sqrt{1 + 2p(\vec{k})} \right) \\ \varepsilon_3(\vec{k}) &= 2t\end{aligned}$$

où $p(\vec{k}) = 1 + \cos(\vec{k} \cdot \vec{a}) + \cos(\vec{k} \cdot \vec{b}) + \cos(\vec{k} \cdot (\vec{a} + \vec{b}))$.

3. Donner les coordonnées des vecteurs \vec{a} , \vec{b} et des vecteurs du réseau réciproque associés \vec{a}^* et \vec{b}^* dans la base orthonormée (\vec{x}, \vec{y}) en fonction de la longueur d d'un coté d'un triangle (On pourra reprendre les résultats des questions 3 et 4 de la partie 1). Représenter sur un schéma le réseau réciproque engendré par les vecteurs \vec{a}^* et \vec{b}^* et la première zone de Brillouin.
4. Montrer que les bandes ε_1 et ε_2 sont isotropes et paraboliques autour du centre de zone $\Gamma = (0,0)$. Donner la masse effective des états électroniques correspondants m_1^* et m_2^* en fonction de d , \hbar et t .
5. Montrer que les énergies $\varepsilon_{1,2}(\Gamma)$ correspondent à des extrema de ces bandes.
6. Calculer les densités d'états en énergie par unité de surface associées $\rho_1(\varepsilon)$ et $\rho_2(\varepsilon)$ en fonction des masses effectives m_i^* au voisinage de ces extrema.
7. On note \vec{K} le point du réseau réciproque défini par $\overrightarrow{\Gamma K} = \frac{1}{3}(\vec{a}^* + \vec{b}^*)$. Placer ce point sur votre schéma de la question 3 et montrer que les bandes ε_1 et ε_2 sont extrémales et se touchent en ce point. En déduire les largeurs de ces deux bandes.
8. Faire un développement limité de ε_1 et ε_2 autour du point K et montrer que les relations de dispersion s'écrivent approximativement :

$$\varepsilon_i(\vec{k}) = \varepsilon_i(K) + (-1)^i v_F \|\vec{k} - \overrightarrow{\Gamma K}\|$$

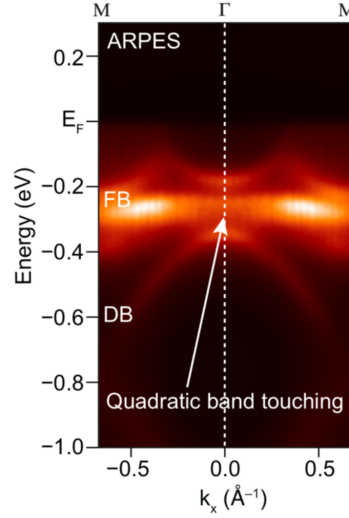


FIGURE 5 – Mesure d’ARPES sur le composé CoSn d’après M. Kang *et al*, arXiv :2002.01452. La couleur code l’intensité de photoélectrons détectés.

(On pourra utiliser $\cos(\theta + \varepsilon) = (1 - \varepsilon^2/2) \cos \theta - \varepsilon \sin \theta + O(\varepsilon^3)$ pour $\varepsilon \ll 1$).
A quelle situation cela vous fait-il penser ?

9. Quelle est la largeur de la bande ϵ_3 ? Que pensez-vous des états électroniques correspondants ? Quelle est la densité d’états en énergie par unité de surface $\rho_3(\varepsilon)$ associée à cette bande ?
10. Représenter schématiquement les trois relations de dispersion selon une direction ΓK de l’espace réciproque.
11. Si N est le nombre d’atomes de la structure kagomé, combien d’états électroniques sont contenus dans chacune des 3 bandes ?
12. Si chaque atome contribue pour 1 électron, décrire le remplissage des bandes à $T = 0$ K et indiquer qualitativement où se trouve le niveau de Fermi ε_F . Quel est la nature du système dans ce cas (isolant, métal, semiconducteur ?)
13. Des mesures de photoémission résolue en angle (ARPES) dans le composé CoSn sont reproduites sur la figure 5. Rappeler le principe de cette technique. Quelles bandes peut-on identifier dans ces mesures ? Dans CoSn, la distance entre cobalt est $d = 2.63$ Å. Estimer à partir de la bande notée DB l’intégrale de saut t du modèle de liaison forte.