

## Physique de la Matière Condensée

Examen du 14 Mars 2019

Durée : 3 heures.

### Remarques :

- Les documents et portables ne sont pas autorisés, mais les calculatrices le sont, pour les applications numériques seulement.
- **Les parties 1 à 4 peuvent être abordées de façon complètement indépendante.**
- *Barème approximatif* : **1-** 5.5 pts ; **2-** 8 pts ; **3-** 4.5 pts ; **4-** 2 pts .

### Données numériques :

- Constante de Boltzmann :  $k = 1,38 \times 10^{-23}$  J/K.
- Nombre d'Avogadro :  $\mathcal{N}_A = 6,02 \times 10^{23}$
- Constante de Planck :  $h = 6,62 \times 10^{-34}$  J.s
- Masse de l'électron :  $m_e = 9 \times 10^{-31}$  kg
- Perméabilité magnétique du vide :  $\mu_0 = 4\pi \cdot 10^{-7}$  u.s.i.
- Charge de l'électron  $-e = -1,6 \times 10^{-19}$  C

*Une annexe est donnée avec la reproduction de la figure 4 et un support pour le traitement des données de la figure 5. Cette annexe est à rendre avec votre copie d'examen.*

Le composé  $\text{Sr}_2\text{RuO}_4$  est un composé dont les propriétés électroniques sont dominées par les plans  $\text{RuO}_2$ . En ce sens c'est donc un composé 2D qui présente certaines similarités avec les cuprates supraconducteurs à haute température critique dont on sait que la physique est dominée par les plans  $\text{CuO}_2$ . Il est aussi supraconducteur mais à très basse température, comparé aux cuprates. Le problème est centré sur ses propriétés structurales, électroniques et supraconductrices.

La première partie traite des propriétés structurales du composé  $\text{Sr}_2\text{RuO}_4$ .

La deuxième partie traite des propriétés électroniques du composé  $\text{Sr}_2\text{RuO}_4$  dans l'état métallique : structure de bandes dans un modèle de liaisons fortes, étude par photoémission résolue en angle.

La troisième partie traite des propriétés supraconductrices.

Enfin, la quatrième partie porte sur les propriétés magnétiques et électroniques de ruthénates dans lesquels l'atome de strontium (Sr) est substitué par du calcium (Ca).

# 1 $\text{Sr}_2\text{RuO}_4$ : structure et diffraction

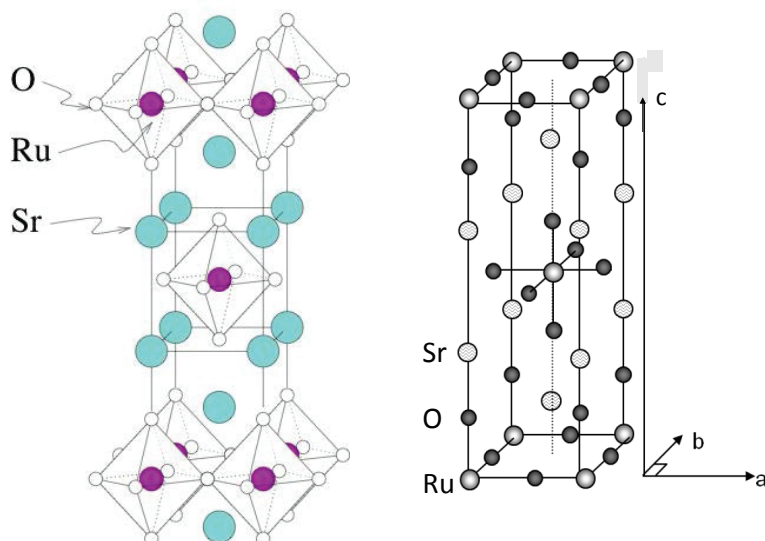


FIGURE 1 – Gauche : Structure du composé  $\text{Sr}_2\text{RuO}_4$ . Droite : Maille conventionnelle.

La structure du composé  $\text{Sr}_2\text{RuO}_4$  est représentée sur la figure ci-dessus. On décrit la structure dans un réseau quadratique (ou tétragonal) centré avec une maille conventionnelle quadratique, de plan basal carré de paramètre  $a = b = 3.903 \text{ \AA}$  et de paramètre  $c = 12.902 \text{ \AA}$  suivant la verticale ; cette maille est décrite dans la partie droite de la figure 1.

1. Montrer que la maille conventionnelle contient deux motifs  $\text{Sr}_2\text{RuO}_4$ .
2. Donner la direction et le module des vecteurs de base du réseau réciproque associés à cette maille conventionnelle.
3. Donner le schéma de principe d'une expérience de diffraction utilisant un rayonnement de longueur d'onde  $\lambda$  et rappeler les conditions de Bragg portant sur les vecteurs d'onde incident et diffracté pour que l'intensité diffractée soit non nulle. On introduira 3 indices  $(h, k, l)$  en précisant leur signification.
4. Donner la condition sur l'angle  $\theta_{hkl}$ , où  $2\theta_{hkl}$  est l'angle entre faisceau incident et diffracté, pour avoir une intensité diffractée non nulle.
5. On donne le diagramme ci-dessous. Quelle serait la position attendue pour le premier pic de Bragg. Que constate-t-on ?

On se propose de modéliser la structure en prenant en compte l'existence du motif et la multiplicité de la maille conventionnelle. Dans cette maille, les coordonnées des deux atomes Ru dans la maille sont : Ru  $(0,0,0)$  et Ru  $(1/2, 1/2, 1/2)$ .

Les coordonnées des quatre atomes Sr sont données ci-dessous, où on ne cherche pas à préciser les valeurs des  $x_i$  et  $y_i$   $i = 1, 2, 3$  :

Sr  $(x_1, x_2, x_3)$  ; Sr  $(x_1 + 1/2, x_2 + 1/2, x_3 + 1/2)$  ; Sr  $(y_1, y_2, y_3)$  et Sr  $(y_1 + 1/2, y_2 + 1/2, y_3 + 1/2)$ .

6. Ecrire le facteur de structure en négligeant les oxygènes. Cette approximation vous paraît-elle justifiée pour une expérience de diffraction utilisant des rayons X. En serait-il de même pour une expérience utilisant des neutrons ?
7. Montrer l'existence d'extinctions systématiques. Interpréter les résultats de la figure 2 pour  $2\theta < 30^\circ$ .

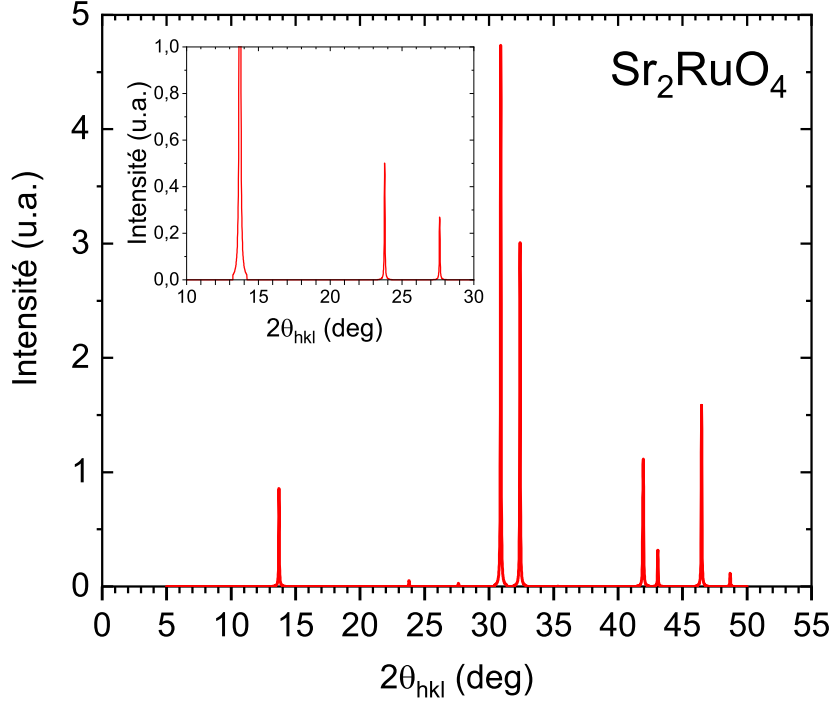


FIGURE 2 – Diagramme de diffraction de  $\text{Sr}_2\text{RuO}_4$ .  $\lambda = 1.54 \text{ \AA}$ .

## 2 Modèle de liaisons fortes et photoémission

Les propriétés électroniques de  $\text{Sr}_2\text{RuO}_4$  sont dominées par celles des plans  $\text{RuO}_2$  qui forment un réseau carré de côté  $a$ . Les électrons "actifs" occupent 3 bandes issues des orbitales atomiques  $d_{xy}$ ,  $d_{yz}$  et  $d_{zx}$  du ruthénium (Ru) dans un plan  $\text{RuO}_2$ .

On considère un modèle de liaisons fortes qui est bien adapté à la description de la structure électronique de  $\text{Sr}_2\text{RuO}_4$ . Chaque atome Ru est repéré par ses coordonnées  $(m, n)$  ( $m$  et  $n$  entiers) dans le réseau carré. Les orbitales  $d_{xy}$ ,  $d_{yz}$  et  $d_{zx}$  peuvent être traitées indépendamment et de façon similaire à l'aide de trois intégrales de recouvrement (encore appelées intégrales de saut) :

- $t_x$ , couplant un Ru  $(m, n)$  à ses deux plus proches voisins selon  $x$  dans le plan,  $(m \pm 1, n)$  ;
- $t_y$ , le couplant à ses deux plus proches voisins selon  $y$  dans le plan,  $(m, n \pm 1)$  ;
- et  $t'$ , couplant un Ru  $(m, n)$  à ses 4 seconds voisins suivant la diagonale  $(m \pm 1, n \pm 1)$ .

Pour chaque bande, on considère une base  $\{|\phi_{m,n}\rangle\}$  construite sur les états  $d_{xy}$  ou  $d_{yz}$  ou  $d_{zx}$ . L'ensemble  $\{|\phi_{m,n}\rangle\}$  forme une base orthonormée de l'espace des solutions de l'équation de Schrodinger. Dans le cadre de l'approximation des liaisons fortes, les seuls éléments de matrice non nuls sont :

$$\begin{aligned} \langle \phi_{m,n} | H | \phi_{m\pm 1,n} \rangle &= \langle \phi_{m\pm 1,n} | H | \phi_{m,n} \rangle = -t_x \\ \langle \phi_{m,n} | H | \phi_{m,n\pm 1} \rangle &= \langle \phi_{m,n\pm 1} | H | \phi_{m,n} \rangle = -t_y \end{aligned} \quad (1)$$

$$\begin{aligned} \langle \phi_{m,n} | H | \phi_{m\pm 1,n\pm 1} \rangle &= \langle \phi_{m\pm 1,n\pm 1} | H | \phi_{m,n} \rangle = -t' \\ \langle \phi_{m,n} | H | \phi_{m,n} \rangle &= \varepsilon_0 \end{aligned} \quad (2)$$

où  $t_x$ ,  $t_y$  et  $t'$  sont positifs. Les valeurs de  $\varepsilon_0$ ,  $t_x$ ,  $t_y$  et  $t'$  dépendent de l'orbitale considérée  $d_{xy}$ ,  $d_{yz}$  et  $d_{zx}$ . L'état représentant la fonction d'onde de l'électron peut être écrit sous la forme :  $|\Psi\rangle = \sum_{m,n} c_{m,n} |\phi_{m,n}\rangle$ .

1. Quel est le réseau réciproque correspondant au réseau carré des Ru. Quelle est la première zone de Brillouin ? Donner ses paramètres et la représenter.

2. Pour un état de Bloch de vecteur d'onde  $\vec{k} = (k_x, k_y)$ , écrire les relations entre les coefficients  $c_{m,n}$  et  $c_{m',n'}$  (on ne demande pas de démonstration).
3. Démontrer que la relation de dispersion s'écrit  

$$\varepsilon(\vec{k}) = \varepsilon_0 - 2t_x \cos(k_x a) - 2t_y \cos(k_y a) - 4t' [\cos(k_x a) \cos(k_y a)].$$

Dans une expérience de photoémission, **l'énergie de Fermi** est prise comme référence des énergies, en d'autres termes,  $\varepsilon_F = 0$ . Les valeurs des paramètres sont données pour chaque bande dans le tableau ci-dessous :

	$d_{xy}$	$d_{yz}$	$d_{zx}$
$\varepsilon_0$ (eV)	-0.4	-0.3	-0.3
$t_x$ (eV)	0.4	0.0	0.25
$t_y$ (eV)	0.4	0.25	0.0
$t'$ (eV)	0.12	0.0	0.0

4. On considère la bande  $d_{xy}$  pour laquelle  $t_x = t_y = t$  (voir tableau). La relation de dispersion  $\varepsilon(k_x, k_y)$  est représentée sur la figure 3.

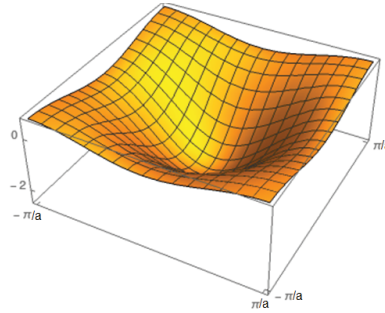


FIGURE 3 –  $\varepsilon(k_x, k_y)$  pour la bande  $d_{xy}$ .

- (a) Commenter la forme de la relation de dispersion (fig. 3) au voisinage du minimum d'énergie et donner l'expression de la masse effective au centre de la zone de Brillouin en fonction de  $t_x = t_y = t$  et  $t'$ .
- (b) On prend  $k_y = 0$ . Donner alors la relation de dispersion selon  $k_x$ . Donner l'expression et la valeur de la composante de  $k_F$  selon  $k_x$ ,  $k_{F,x}$ .
5. On considère maintenant la bande  $d_{zx}$ . On a  $t_y = 0$  et  $t' = 0$ . Montrer que les lignes de Fermi sont deux segments dans la zone de Brillouin. Donner l'expression et la valeur de  $k_{F,x}$  pour cette bande.  
 On remarquera que la symétrie entre  $x$  et  $y$  (voir tableau) donne des résultats similaires pour la bande  $d_{yz}$  à laquelle est associé un vecteur de Fermi  $k_{F,y}$ .
6. Dans une expérience de photoémission, on peut obtenir les lignes de Fermi de toutes les bandes "actives" au niveau de Fermi. Les résultats d'une telle expérience sont donnés sur la figure 4.
  - (a) Expliquer le principe d'une expérience de photoémission.
  - (b) Repérer sur la figure reproduite en annexe les bandes décrites plus haut (rendre cette annexe avec votre copie). On notera que le croisement de ces bandes (cercles blancs) n'est pas convenablement modélisé dans le cadre de notre approximation. On pourra comparer les valeurs de  $k_{F,x}$  calculées pour les bandes  $d_{xy}$  et  $d_{zx}$  ( $k_{F,y}$  calculée pour la bande  $d_{yz}$ ) avec celles de l'expérience de photoémission.
  - (c) Démontrer que le nombre d'états occupés à  $T = 0$  dans une bande est proportionnel à l'aire à l'intérieur de la ligne de Fermi correspondant à cette bande.  
 On pensera à utiliser la densité d'états dans l'espace des  $\vec{k}$  et on rappelle que quand une bande est pleine, tous les états de la première zone de Brillouin sont occupés.  
 Calculer ainsi la fraction des états occupés dans chaque bande à  $T = 0$ .

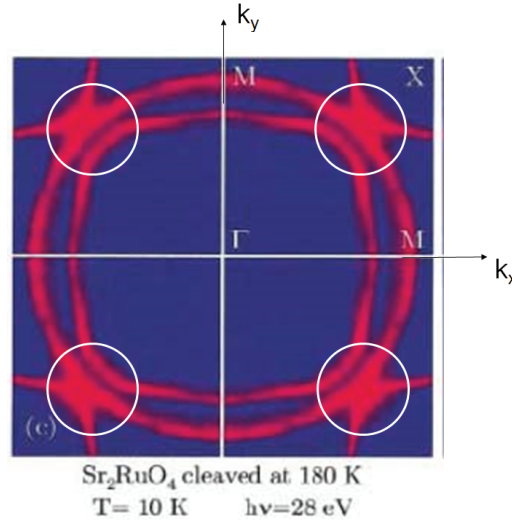


FIGURE 4 – Lignes de Fermi obtenues dans une expérience de photoémission pour les bandes  $d_{xy}$ ,  $d_{yz}$  et  $d_{zx}$ , dans la première zone de Brillouin. L'interprétation des lignes de Fermi à l'intérieur des cercles requiert d'aller au delà de l'approximation proposée dans ce texte.

- (d) L'interprétation des lignes de Fermi à l'intérieur de la région cerclée de blanc nécessite d'aller au delà des calculs effectués dans cette partie. Pouvez-vous cependant donner une interprétation qualitative de la forme des lignes de Fermi dans ces zones ?

### 3 Phase supraconductrice

Outre la mesure de la résistivité qui s'annule à  $T = T_c$ , les expériences de capacité calorifique,  $C_e$  et de STM permettent d'accéder aux propriétés de l'état supraconducteur. On étudie les informations déduites de ces expériences menées par des équipes différentes sur  $\text{Sr}_2\text{RuO}_4$ .

#### 3.1 Capacité calorifique

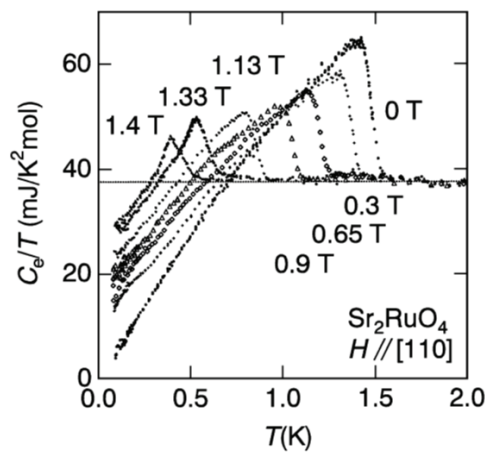


FIGURE 5 –  $C_e/T$  en fonction de  $T$  pour  $\text{Sr}_2\text{RuO}_4$ .

1. Préliminaire :  $T > T_c$ , état métallique.

- (a) Justifier par un raisonnement qualitatif le fait que  $C_e/T$  est constant en  $T$  au dessus de  $T_c$ .
- (b) On propose de retrouver ce résultat par le calcul dans un modèle d'**électrons libres** à **trois** dimensions. Pour simplifier, on supposera que le potentiel chimique ne varie pas avec la température. On rappelle que la densité d'états en énergie s'écrit  $g(\varepsilon) = A(\varepsilon)^\eta$  où  $\eta$  a une valeur que l'on précisera sans démonstration. La relation  $g(\varepsilon_F) = \frac{3N}{2\varepsilon_F}$ , où  $N$  est le nombre total d'électrons, permet de trouver la valeur de  $A$  en fonction de  $N$  et  $\varepsilon_F$ . Calculer l'énergie totale en fonction de  $N$ ,  $\varepsilon_F$  et  $T$  puis la capacité calorifique en utilisant la formule :

$$I_p(\alpha, \gamma) = \int_0^\infty \frac{\varepsilon^p d\varepsilon}{\exp[\gamma(\frac{\varepsilon}{\alpha} - 1)] + 1} \cong \alpha^{p+1} \left( \frac{1}{p+1} + \frac{\pi^2}{6} \frac{p}{\gamma^2} \right) \text{ pour } \gamma \gg 1$$

- (c) Dédurre, toujours dans le modèle d'électrons libres, la valeur de  $\varepsilon_F$ , puis  $k_F$  de la valeur de  $C_e/T$  (fig. 5), sachant qu'il y a 4 électrons par Ru ( $\text{Ru} \rightarrow \text{Ru}^{4+} + 4 e^-$ ). La comparer aux valeurs trouvées dans le modèle de liaisons fortes. Que pensez-vous du modèle d'électrons libres ?
2. A partir de la figure 5, tracer la variation de la température de transition supraconductrice,  $T_c$ , en fonction du champ appliqué  $H$ . Utiliser la grille de l'annexe, à rendre avec votre copie d'examen. En déduire le champ critique  $H_c$  à  $T = 0$ .  
On rappelle la relation  $\frac{1}{2}\mu_0 H_c^2 = n\Delta$  où  $n = 2.2 \times 10^{28} \text{ m}^{-3}$  est le nombre d'électrons participant aux paires de Cooper.  
Rappeler l'origine de la partie gauche de cette relation.  
Evaluer<sup>1</sup> la valeur du gap,  $\Delta$ , et commenter la relation BCS :

$$2\Delta = 3.52 k_B T_c(H = 0)$$

### 3.2 STM

1. Rappeler brièvement le principe d'une expérience STM et justifier qualitativement que la caractéristique courant-tension I-V est linéaire pour un métal non supraconducteur.
2. Les résultats d'une expérience STM sont donnés figure 6 pour un champ appliqué  $H$  tel que  $\mu_0 H = 20 \text{ mT}$ . Ce champ est destiné à tuer la supraconductivité de la pointe en aluminium qui est aussi un supraconducteur à une température en dessous de 1.1 K.  
Expliquer les courbes obtenues et en déduire la valeur du gap  $\Delta$ . Comparer au résultat obtenu dans la sous-partie précédente.

## 4 Ruthénates dérivés de $\text{Sr}_2\text{RuO}_4$

1. On peut substituer le strontium, Sr, par du calcium, Ca. La structure reste inchangée mais la différence de rayon ionique de  $\text{Ca}^{2+}$  et  $\text{Sr}^{2+}$  induit un changement des propriétés électroniques. On donne ci-dessous les courbes de résistivité obtenues pour différents teneurs en calcium. Commenter l'évolution en fonction du taux de substitution. Définir un seuil critique de substitution séparant deux phases aux propriétés électroniques différentes que l'on spécifiera.
2. Rappeler la formule de Drude donnant la conductivité. Dans un composé sans impureté, on rappelle que le temps moyen entre deux "chocs" est donné par les collisions entre électron et phonon. Justifier que ce temps varie peu entre la phase au Sr et celle au Ca. On admet de même que la masse effective des porteurs est peu changée. Proposer une interprétation qualitative de la variation de la conductivité pour, par exemple,  $\text{Ca}_2\text{RuO}_4$  et  $\text{Sr}_2\text{RuO}_4$ . Pour  $x = 0.15$  et

1. Remarquer que les valeurs du champ données sur la figure 5 se rapportent à  $\mu_0 H$  et non  $H$ .

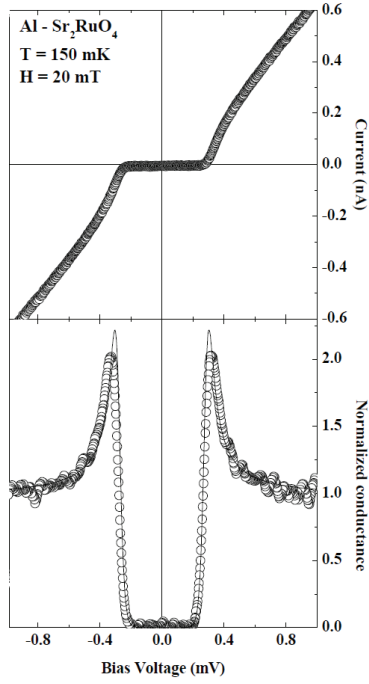


FIGURE 6 – Expérience STM utilisant une pointe en aluminium. Le panneau du haut donne la caractéristique  $I(V)$ . Le panneau du bas donne la conductance  $dI/dV$ . Les résultats sont obtenus en appliquant un champ  $H$  tel que  $\mu_0 H = 20$  mT, seul  $\text{Sr}_2\text{RuO}_4$  est alors supraconducteur et l'aluminium est dans un état métallique "normal".

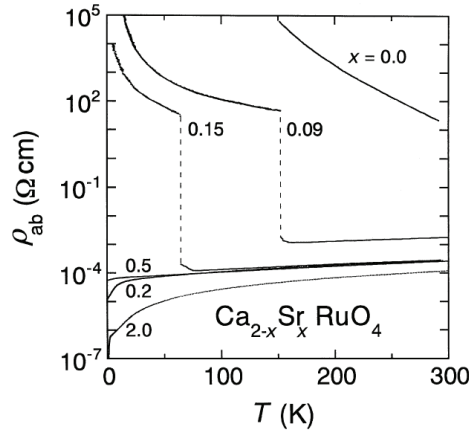


FIGURE 7 – Résistivité caractéristique des plans  $\text{RuO}_2$  pour différentes teneurs  $x$  en Ca dans le composé  $(\text{Ca}_{2-x}\text{Sr}_x)\text{RuO}_4$ . Les changements de comportements marqués par des pointillés correspondent à des températures où il y a une transition structurale.

$x = 0.09$ , une transition structurale induit un changement de comportement de la résistivité. En vous inspirant d'un phénomène semblable vu cette année, donner une interprétation en termes de structure de bande.

3. Le composé  $\text{Ca}_2\text{RuO}_4$  est antiferromagnétique. Le magnétisme est porté par les Ru. Indiquer une expérience permettant de mettre en évidence cette structure antiferromagnétique ainsi que ce qu'on devrait observer.

