Examen 15/5/20

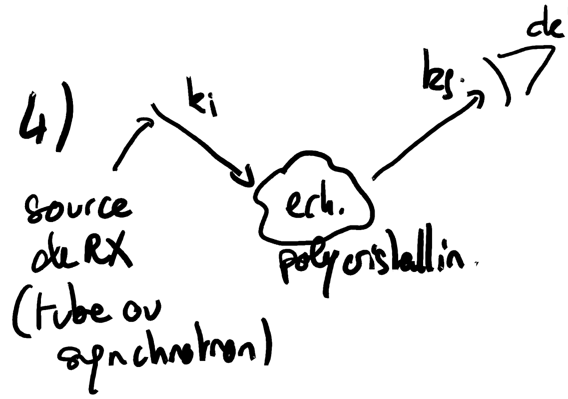
I. Structure du composé VO_2

1) Réseau tétragonal Primitif

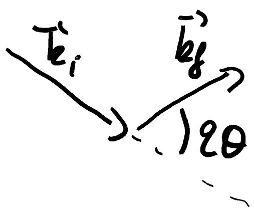
2) Le réseau réciproque est aussi tétragonal P

$$\vec{a}^* = \frac{2\pi}{a^2}\vec{a} \quad ; \quad \vec{b}^* = \frac{2\pi}{a^2}\vec{b} \quad ; \quad \vec{c}^* = \frac{2\pi}{c^2}\vec{c}$$

3) $$\|\vec{G}_{hkl}\| = \|h\vec{a}^* + k\vec{b}^* + l\vec{c}^*\| = \frac{2\pi}{a}\sqrt{h^2+k^2+l^2\left(\frac{a}{c}\right)^2}$$

4) 

$k_i = k_f$



rayonnement incident monochromatique

5) Il y a diffraction si $\vec{k}_f - \vec{k}_i = \vec{G}_{hkl}$ un vecteur quelconque du RR

$$\rightarrow \frac{4\pi}{\lambda}\sin\theta = \|\vec{G}_{hkl}\|$$

$$\rightarrow \boxed{\sin\theta = \frac{\lambda}{2a}\sqrt{h^2+k^2+l^2\frac{a^2}{c^2}}}$$

6) $O : Z = 8 \rightarrow f_{O^{2-}} \simeq 10$

$V : Z = 23 \rightarrow f_{V^{4+}} \simeq 19$

7) $S_{hkl} = \sum_{i \in motif} f_i e^{i \vec{G}_{hkl} \cdot \vec{r}_i}$

$$= f_V \left(1 + e^{i\pi(h+k+l)}\right) + f_O \left(e^{i\pi 0.6(h+k)} + e^{i\pi 1.4(h+k)} + e^{i\pi l} e^{i(0.4\pi h + 1.6\pi k)} + e^{i\pi l} e^{i(1.6\pi h + 0.4\pi k)} \right)$$

8) f_V et f_O n'étant pas dans un rapport simple pour annuler S_{hkl}, il faut annuler chacun des termes facteur de f_V et f_O séparément.
En particulier il faut $1 + e^{i\pi(h+k+l)} \Rightarrow h+k+l = 2n+1$

9) $S_{00l} = f_V\left(1 + e^{i\pi l}\right) + f_O\left(2 + 2e^{i\pi l}\right) = 0$ ssi $l = 2n+1$ ✓

$$S_{h0l} = f_V\left(1 + e^{i\pi(h+l)}\right) + f_O\left(e^{i\pi 0.6h} + e^{i\pi h} e^{i\pi 0.4h} + e^{i\pi l} e^{i\pi 0.4h} + e^{i\pi(h+l)} e^{i\pi 0.6h}\right)$$

$$= f_V\left(1 + e^{i\pi(h+l)}\right) + f_O\left[e^{i\pi 0.6h}\left(1 + e^{i\pi(h+l)}\right) + e^{i\pi 0.4h}\left(e^{i\pi h} + e^{i\pi l}\right)\right]$$

sont nuls si $h+l = 2n+1$ ✓

m̂ calcul pour $(0kl)$ ✓

10)

	h k l	$\frac{2a \sin\theta}{\lambda}$	extinction	ordre d'apparition
	1 0 0	1	oui	–
→	1 1 0	$\sqrt{2}$	non	1
	0 0 1	$\frac{a}{c} \sim 1.5$	oui	–
→	1 0 1	$\sqrt{1 + \frac{a^2}{c^2}} \sim \sqrt{3.25}$	non	2
→	2 0 0	2	non	3
	0 0 2	$2\frac{a}{c} \sim 3$	non	5
→	1 1 1	$\sqrt{2 + \frac{a^2}{c^2}} \simeq \sqrt{4.25}$	non	4

11) $S_{200} = f_V(1+1) + f_O\left(2e^{i\pi 1.2} + 2e^{i\pi 0.8}\right)$

$\simeq 2\times 19 + 2\times 10\, e^{i\pi} \times 2\cos(0.2\pi)$

$\simeq 38 - 40\cos(0.2\pi) \simeq 5.6$

par comparaison $S_{110} = 2f_V + f_O\left(2 + e^{i\pi 1.2} + e^{i\pi 2.8}\right)$

$= 2f_V + 2f_O(1 - \cos 0.2\pi) \simeq 41.8$

$\rightsquigarrow$ $\underline{I_{110}/I_{200} \simeq 55}$

12) nouveau motif dans la maille mono-clinique

4 vanadium + 8 oxygènes

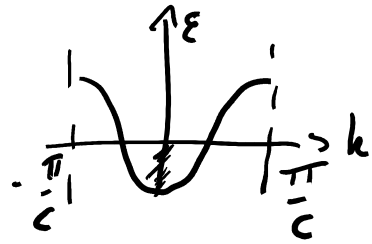
V $(0;0;0{,}25)$ $(0;0;0{,}75)$ $(0{,}5;0{,}5;0{,}25)$ $(0.5,0.5,0{,}75)$

II) Mécanisme de la transition MI

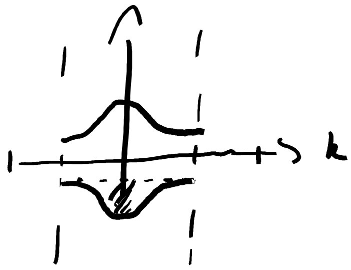
On peut penser à une <u>transition de Peierls</u> comme vu en TD

V^{4+} et $3d^1$, pour un modèle à 1 bande (1 seule orbitale par V) on est à <u>1/2 remplissage</u>

Pour la phase HT avec les atomes de V équidistants on prévoit un état métallique



Pour la phase BT il y a <u>doublement du paramètre de maille</u> $c_I = 2c$ avec ouverture d'un <u>gap</u> à $\pm \frac{\pi}{c_I} = \pm \frac{\pi}{2c}$

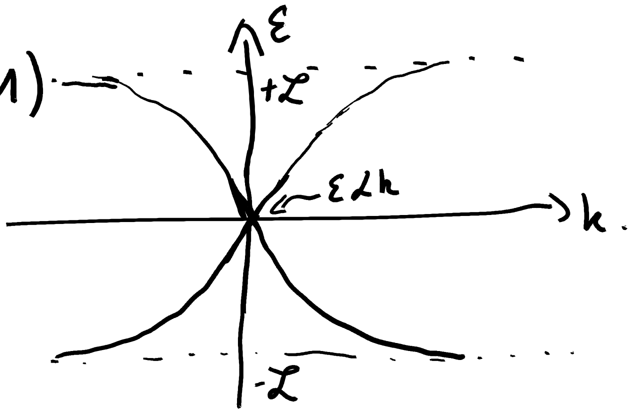


la bande inférieure est totalement remplie et séparée par un gap / bande du haut

La phase BT serait ainsi isolante

III Propriétés électroniques d'un métal de Dirac

1)



2) $g^{2D}(\vec{k}) = \dfrac{2\pi^{2}}{(2\pi)^2} = \dfrac{1}{2\pi^2}$

par unité de surface

$$g(\varepsilon) = g(\vec{k})\left(\frac{d\varepsilon}{dk}\right)^{-1} 2\pi k$$

$$\rightarrow g(\varepsilon) = \frac{1}{2\pi^2} \times \frac{1}{\hbar v} \, 2\pi \frac{|\varepsilon|}{\hbar v}$$

$$\boxed{g(\varepsilon) = \frac{|\varepsilon|}{\pi (\hbar v)^2} = A|\varepsilon|}$$

(uniquement pour $|\varepsilon| << \mathcal{L}$)

3) Les bandes étant symétriques, à 1/2 remplissage $\varepsilon_F = 0$

$$n(T) = \int_0^{\mathcal{L}} g(\varepsilon) \times \frac{1}{1+e^{\frac{\varepsilon-\mu}{kT}}} d\varepsilon = A\int_0^{\mathcal{L}} \frac{\varepsilon}{1+e^{(\varepsilon-\mu)/kT}} d\varepsilon$$

$$p(T) = \int_{-\mathcal{L}}^{0} g(\varepsilon) \times \left(1 - \frac{1}{1+e^{(\varepsilon-\mu)/kT}}\right) d\varepsilon = A\int_{-\mathcal{L}}^{0} \frac{-\varepsilon \, d\varepsilon}{1+e^{-\frac{(\varepsilon-\mu)}{kT}}}$$

$$= A\int_0^{\mathcal{L}} \frac{\varepsilon' d\varepsilon'}{1+e^{\frac{\varepsilon'+\mu}{kT}}}$$

or $p = n \ \forall T \implies \underline{\mu(T) = \varepsilon_F = 0 \ \forall T}$

4) $E(0) = \displaystyle\int_{-\mathcal{L}}^{0} \varepsilon g(\varepsilon) \, d\varepsilon \qquad E(T) = \int_{-\mathcal{L}}^{+\mathcal{L}} \varepsilon g(\varepsilon) f(\varepsilon) d\varepsilon$

5) $\Delta E(T) = \int_0^{\mathcal{L}} \varepsilon g(\varepsilon) f(\varepsilon) d\varepsilon - \int_{-\mathcal{L}}^{0} \varepsilon g(\varepsilon)(1 - f(\varepsilon)) d\varepsilon$

$$= \int_0^{\mathcal{L}} \varepsilon g(\varepsilon) f(\varepsilon) d\varepsilon + \int_{-\mathcal{L}}^{0} (-\varepsilon) g(-\varepsilon) f(-\varepsilon) d\varepsilon$$

$$= 2\int_0^{\mathcal{L}} \varepsilon g(\varepsilon) f(\varepsilon) d\varepsilon$$

6) $\Delta E(T) = 2A (k_B T)^3 \int_0^{\mathcal{L}/k_B T} \frac{u^2}{1+e^u} du$ (pour $kT \ll \mathcal{L}$, $g(\varepsilon) = A|\varepsilon|$)

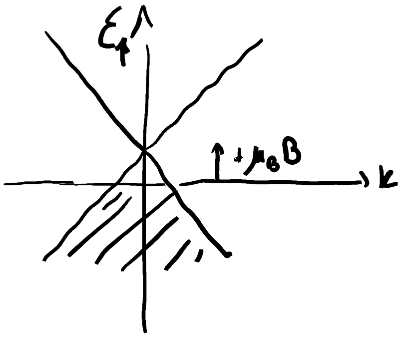
si $k_B T \ll \mathcal{L}$ $\quad \Delta E(T) \simeq 2A (k_B T)^3 \frac{3}{2} \zeta(3)$

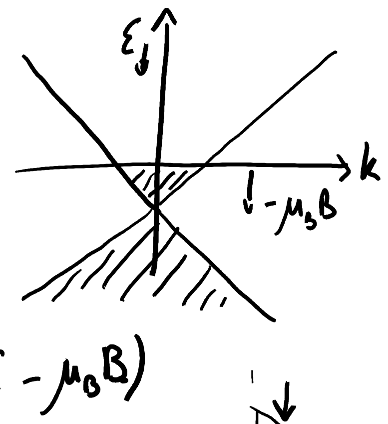
$\rightarrow \quad \Delta E(T) = \frac{3}{\pi (\hbar v)^2} \zeta(3) (k_B T)^3$

$\rightarrow \quad \underline{C(T)} = \frac{9}{\pi (\hbar v)^2} \zeta(3) k_B^3 T^2$

7) On ajoute l'énergie Zeeman pour chaque configuration électronique $-\vec{m}\cdot\vec{B} = -(-g\mu_B S^z) B$

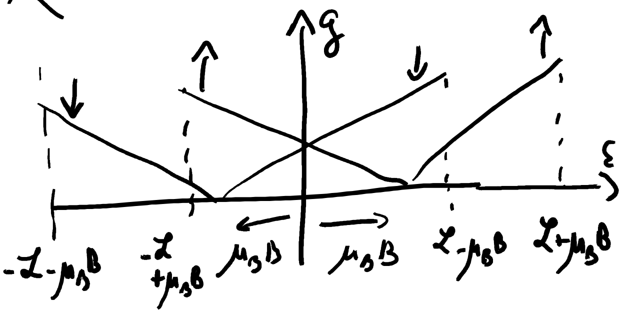
avec $g = 2 \Rightarrow \begin{cases} +\mu_B B & \text{si } S^z \equiv \uparrow \\ -\mu_B B & \text{si } S^z \equiv \downarrow \end{cases}$





$g_\uparrow(\varepsilon) = \frac{1}{2} g(\varepsilon - \mu_B B)$

$g_\downarrow(\varepsilon) = \frac{1}{2} g(\varepsilon + \mu_B B)$



IV Chaleur spécifique d'un composé AF

1) $g^{3D}(\vec{k}) = \frac{1}{(2\pi)^3}$; $g(\varepsilon) = \frac{1}{(2\pi)^3} \left(\frac{d\varepsilon}{dk}\right)^{-1} 4\pi k^2 dk$

$$g(\varepsilon) = \frac{1}{(2\pi)^3} \times \frac{1}{A} 4\pi \frac{\varepsilon^2}{A^2} = \frac{\varepsilon^2}{2\pi^2 A^3}$$

2) $E(T) = \int_0^\infty \varepsilon \, g(\varepsilon) \frac{1}{e^{\varepsilon/kT} - 1} d\varepsilon$

3) $E(T) \propto \int_0^\infty \frac{\varepsilon^3}{e^{\varepsilon/kT} - 1} d\varepsilon \propto (k_B T)^4 \int_0^\infty \frac{u^3 du}{e^u - 1}$

$\rightarrow C \propto T^3$

4) • Dans le cas ferromagnétique $g(\varepsilon) \propto \sqrt{\varepsilon}$

$\rightarrow E \propto T^{5/2}$ et $C \propto T^{3/2}$

• AF 2D $g^{2D}(\varepsilon) \propto \varepsilon \Rightarrow E \propto T^3 \Rightarrow C \propto T^2$

5) $A \propto zJS$ energie d'échange
(+ coordinence et taille des spins)

6) La dépendence en T nous renseigne sur la nature (F ou AF) et la dimensionalité et le préfacteur donne A donc l'énergie d'échange du matériau (si elle est unique).