

## Physique de la Matière Condensée

Examen du 15 mai 2020

Durée : 2 heures.

### Remarques :

- Les documents sont autorisés.
- **Les 4 parties peuvent être abordées indépendamment.**
- *Barème approximatif : 1- 7 pts ; 2- 3 pts ; 3- 6.5 pts ; 4- 3.5 pts.*
- Constante de Boltzmann :  $k_B = 1.38 \times 10^{-23}$  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
- Magnéton de Bohr :  $\mu_B = 9.27 \times 10^{-24}$  A.m<sup>2</sup>

Le composé VO<sub>2</sub> présente une transition métal-isolant ( $T_{MI} = 340$  K) associée à une transition structurale. Le mécanisme de la transition n'est pas encore complètement élucidé. Il fait l'objet de nombreuses recherches dont une motivation est la possibilité d'applications technologiques en lien avec le changement brutal des propriétés physiques à la transition, proche de la température ambiante (interrupteurs rapides, détecteurs..).

Dans la première partie on étudie la structure métallique à haute température. Dans la seconde partie, on essaiera de proposer un mécanisme pour la transition électronique.

Les parties 3 et 4 sont des exercices indépendants qui ne portent pas sur VO<sub>2</sub>.

## 1 Structure du composé VO<sub>2</sub>

Le composé VO<sub>2</sub> adopte à haute température ( $T > 340$  K) une structure cristalline dite *rutile* représentée sur la figure 1. Dans une maille construite sur 3 vecteurs *orthogonaux*  $\vec{a}$ ,  $\vec{b}$  et  $\vec{c}$  tels que  $a = b = 4.554$  Å et  $c = 2.851$  Å, les coordonnées des atomes de vanadium et d'oxygène sont :

$$\begin{array}{llll} \text{V :} & (0,0,0) & (0.5,0.5,0.5) & \\ \text{O :} & (0.3,0.3,0) & (0.7,0.7,0) & (0.2,0.8,0.5) \quad (0.8,0.2,0.5) \end{array}$$

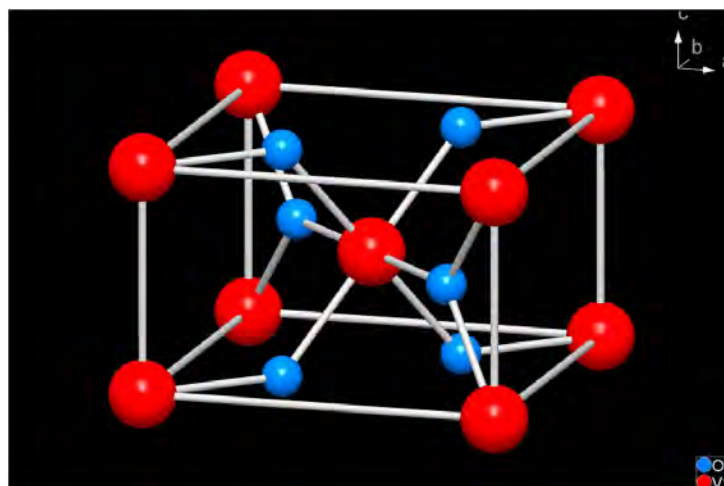


FIGURE 1 – Structure cristalline de type rutile du composé VO<sub>2</sub>.

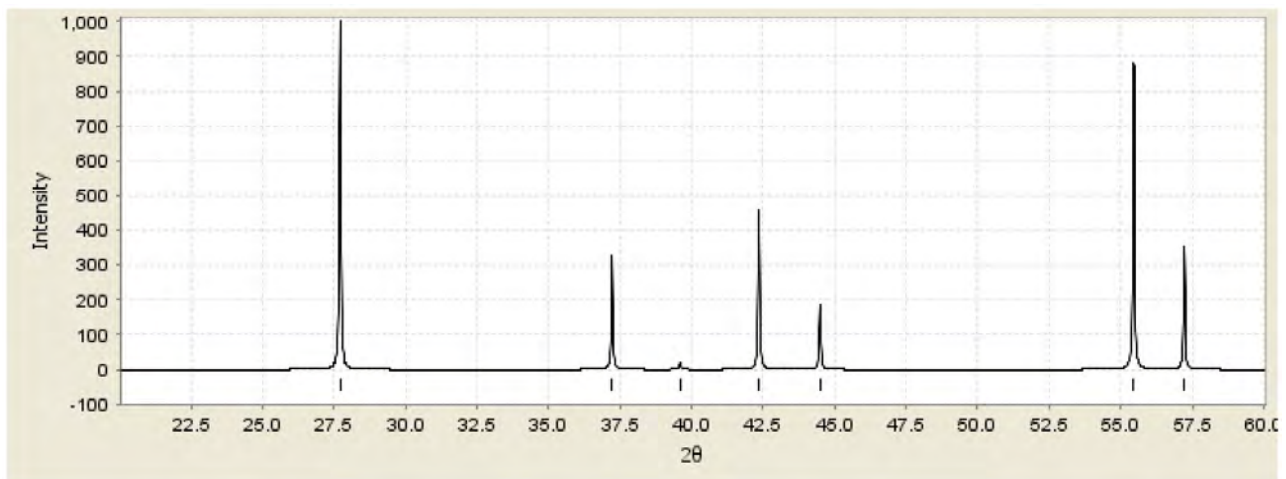


FIGURE 2 – Diffraction des rayons X sur le composé  $\text{VO}_2$  à haute température, dans la phase métallique, pour une longueur d'onde  $\lambda = 1.54 \text{ \AA}$ .

1. Quelle est la nature du réseau de Bravais engendré par les vecteurs  $\vec{a}$ ,  $\vec{b}$  et  $\vec{c}$ ?
2. Quelle est la nature du réseau réciproque? Donner les vecteurs associées  $\vec{a}^*$ ,  $\vec{b}^*$  et  $\vec{c}^*$  en fonction de  $\vec{a}$ ,  $\vec{b}$  et  $\vec{c}$  et de leur norme  $a$  et  $c$ .
3. Calculer la norme d'un vecteur  $\vec{G}_{hkl}$  de ce réseau réciproque en fonction de  $a$  et  $c$  et des indices  $h$ ,  $k$  et  $l$ .

On réalise une expérience de diffraction des rayons X sur une poudre polycristalline de ce composé. On notera  $2\theta$  l'angle entre le faisceau incident et le faisceau diffracté. La longueur d'onde utilisée est  $\lambda = 1.54 \text{ \AA}$ . Le diagramme obtenu à haute température est représenté sur la figure 2.

4. Représenter schématiquement le principe d'une telle expérience.
5. Exprimer les conditions de diffraction faisant intervenir un vecteur  $\vec{G}_{hkl}$  du réseau réciproque et en déduire une relation entre  $\sin(\theta)$ ,  $\lambda$ ,  $a$ ,  $c$  et les indices  $h$ ,  $k$  et  $l$  pour obtenir une intensité diffractée.

On s'intéresse à présent aux conditions d'extinction des pics de diffraction

6. Donner une estimation des facteurs de diffusion atomiques  $f_V$  et  $f_O$  du vanadium et de l'oxygène dans un modèle ionique  $\text{V}^{4+}\text{O}_2^{2-}$ . Les numéros atomiques des atomes de vanadium et d'oxygène sont respectivement  $Z=23$  et  $Z=8$ .
7. Exprimer le facteur de structure  $S_{hkl}$  associé à un pic de Bragg d'indices  $(h, k, l)$ .
8. Montrer que  $h + k + l = 2n + 1$  est une condition nécessaire (mais non suffisante) pour avoir extinction systématique des pics  $(h, k, l)$ .
9. Montrer que les pics d'indice  $(0, 0, l)$ ,  $(h, 0, l)$  ou  $(0, k, l)$  qui satisfont en plus la condition  $h + k + l = 2n + 1$ , sont éteints.

On peut maintenant interpréter le diagramme de diffraction de la figure 2.

10. Compte tenu des conditions de diffraction et des conditions d'extinction déterminées précédemment, quels sont les indices des 4 premiers pics attendus sur le diagramme de diffraction?
11. Calculer le rapport des intensités attendues du 1<sup>er</sup> et 3<sup>e</sup> pic (situé vers  $2\theta \sim 39^\circ$ ). Est-ce en accord avec le diagramme?
12. Pour comprendre le changement de structure à la transition, il est utile de décrire la phase métallique rutile dans une maille définie par  $\vec{a}_I = \vec{a} + \vec{c}$ ,  $\vec{b}_I = \vec{b}$  et  $\vec{c}_I = 2\vec{c}$  (voir figure 3). Combien d'atomes faut-il alors prendre pour le nouveau motif? Donnez la position des atomes de vanadium de ce nouveau motif.

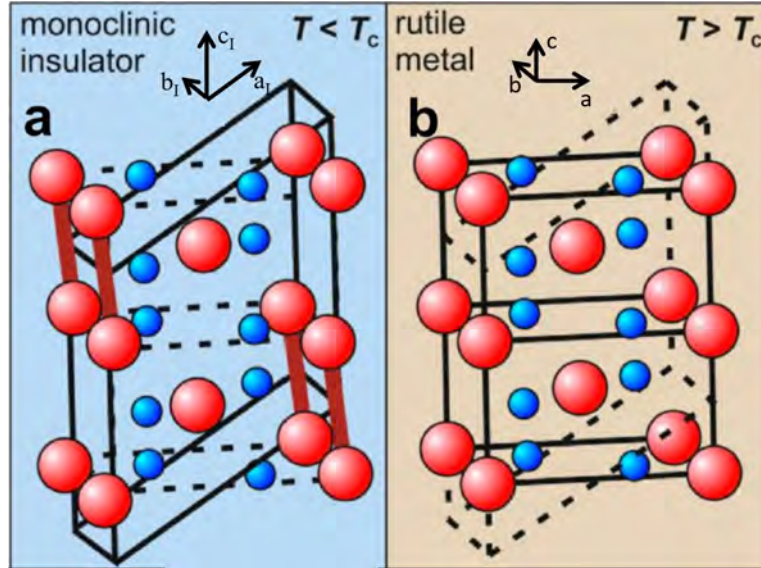


FIGURE 3 – Représentation de la structure cristalline de  $\text{VO}_2$  à basse et haute température, respectivement dans les phases isolante et métallique.

## 2 Mécanisme de la transition métal isolant dans $\text{VO}_2$

On cherche dans cette partie à interpréter qualitativement la transition isolant-métal du composé  $\text{VO}_2$  avec les connaissances acquises cette année.

Dans une approche simple, on peut considérer que  $\text{VO}_2$  est constitué de chaînes indépendantes d'atomes de vanadium, parallèles à la direction verticale ( $\vec{c}$  ou  $\vec{c}_I$ ). A haute température les atomes de vanadium sont répartis périodiquement le long des chaînes. Dans la phase basse température, isolante, les atomes de vanadium se rapprochent légèrement pour former des paires, ou des *dimères*, comme représenté sur la figure 3. (Ces dimères sont de plus légèrement inclinés par rapport à la verticale, ce que l'on pourra négliger).

Dans le cadre d'une approche de type liaisons fortes, proposez un modèle pour expliquer la transition isolant métal dans ce composé. On explicitera ce modèle et en particulier la structure de bande proposée dans les deux phases et leur remplissage.

## 3 Propriétés électroniques d'un métal de Dirac

Dans cette partie on étudie les propriétés électroniques d'un matériau *bi-dimensionnel* dont la structure de bande électronique est constituée de deux bandes  $\epsilon_{\pm}$ , chacune de largeur  $\mathcal{L}$ , qui se touchent uniquement en 1 point de la première zone de Brillouin. On prendra ce point comme origine de l'espace réciproque, et on supposera que la relation de dispersion est linéaire au voisinage de ce point, appelé point de Dirac, c'est-à-dire

$$\begin{aligned}\epsilon_+ &= \hbar v \|\vec{k}\| \\ \epsilon_- &= -\hbar v \|\vec{k}\|\end{aligned}$$

pour  $|\epsilon_{\pm}| \ll \mathcal{L}$ . Dans ces expressions  $v$  est un paramètre qui a la dimension d'une vitesse.

On suppose de plus que les bandes sont parfaitement symétriques  $\epsilon_+(\vec{k}) = -\epsilon_-(\vec{k})$  pour tout  $\vec{k}$  et que l'on est exactement à demi-remplissage.

Les intégrales suivantes pourront être utilisées :

$$\int_0^{\infty} \frac{x}{1+e^x} dx = \frac{\pi^2}{12}; \quad \int_0^{\infty} \frac{x^2}{1+e^x} dx = \frac{3}{2}\zeta(3) \sim 1.8$$

1. Représenter schématiquement la structure de bandes.

2. Montrer que la densité d'états en énergie par unité de surface s'exprime sous la forme  $g(\epsilon) = A|\epsilon|$  pour  $|\epsilon_{\pm}| \ll \mathcal{L}$  où  $A$  est un paramètre à déterminer.
3. En considérant le matériau comme un semi-conducteur intrinsèque à gap nul, donner les expressions intégrales des densités d'électrons  $n$  et de trous  $p$  respectivement dans les bandes de conduction (+) et de valence (-). Quelle relation existe entre  $n$  et  $p$ ? En déduire que le potentiel chimique est indépendant de la température et nul.
4. Donner les expressions intégrales de  $E(0)$  et  $E(T)$ , les énergies totales par unité de surface à  $T = 0$  et  $T \neq 0$ .
5. Montrer que la variation d'énergie  $\Delta E = E(T) - E(0)$  peut s'écrire

$$\Delta E = \int_0^{\mathcal{L}} 2\epsilon g(\epsilon) f(\epsilon) d\epsilon$$

où  $f(\epsilon)$  est la fonction de Fermi-Dirac. On pourra montrer et utiliser que  $1 - f(\epsilon) = f(-\epsilon)$ .

6. Calculer alors à basse température ( $k_B T \ll \mathcal{L}$ ) la variation d'énergie et en déduire l'expression de la chaleur spécifique du matériau.
7. On applique à présent une induction magnétique  $\vec{B}$  perpendiculaire au plan du matériau. Expliquer comment évoluent la structure de bande et les densités d'états associés dans ce cas. On ne considérera que la contribution magnétique supplémentaire associée au spin des électrons.

## 4 Chaleur spécifique d'un composé antiferromagnétique

On considère ici un matériau tridimensionnel antiferromagnétique de spin 1/2 et on se place à basse température bien en dessous de sa température de transition magnétique. Les excitations magnétiques sont des ondes de spin, comme pour les ferromagnétiques, qui correspondent du point de vue du spin total au retournement d'un spin. Les quasi-particules associées, les magnons, sont des bosons.

1. La relation de dispersion des magnons dans le cas antiferromagnétique est linéaire au voisinage du centre de zone,

$$\hbar\omega = \mathcal{A}k = \epsilon$$

Calculer la densité d'états en énergie des magnons par unité de volume du matériau.

2. Donner l'expression intégrale de l'énergie magnétique totale par unité de volume.
3. En déduire la dépendance en température de la chaleur spécifique
4. Quelle serait la dépendance en température de la chaleur spécifique dans le cas ferromagnétique? dans le cas antiferromagnétique 2D?
5. A quel paramètre microscopique le préfacteur  $\mathcal{A}$  est-il relié? On pourra se référer au cas ferromagnétique.
6. Quelle(s) information(s) peut-on déduire d'une telle mesure de chaleur spécifique dans un matériau magnétique?