

# Problème 6

## Composés unidimensionnels TTF-TCNQ

(rédigé en collaboration avec F. Rullier-Albenque)

Certains composés organiques tels que TTF-TCNQ sont constitués de chaînes faiblement couplées les unes aux autres (dans le cas de TTF-TCNQ, chaînes de tetrathiofulvalène (TTF) et de tetracyanoquinodiméthane (TCNQ)), ce qui confère à ces composés un caractère quasi-unidimensionnel. L'objet de ce problème est d'étudier certaines propriétés caractéristiques de ces composés unidimensionnels.

### I. Rappel : chaîne isolée

Dans une approximation très simple, on décrira ces composés en ne considérant qu'une seule chaîne de  $N$  molécules identiques espacées de  $a$  (figure 6.1).

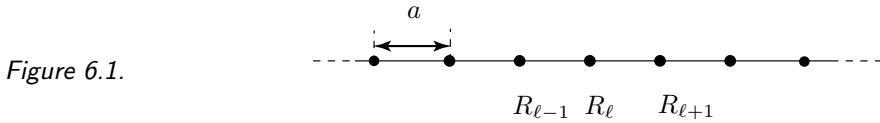


Figure 6.1.

On note  $R_{\ell}$  la coordonnée de la  $\ell^{\text{ième}}$  molécule :  $R_{\ell} = \ell a$  et on se place dans les conditions de périodicité habituelles. On calcule la structure de bandes de cette chaîne dans l'approximation des liaisons fortes. On modélise les états quantiques des électrons de la dernière orbitale occupée de la molécule  $\ell$  par un seul état orbital non dégénéré  $|R_{\ell}\rangle$  d'énergie  $E_0$  et tels que  $\langle R_{\ell}|R_m\rangle = \delta_{\ell m}$ . On suppose que l'on peut écrire l'hamiltonien  $\hat{H}$  d'un électron de la chaîne sous la forme :

$$\hat{H} = \frac{p^2}{2m} + \sum_{\ell=1}^N V(r - R_{\ell}) ,$$

où  $V(r - R_{\ell})$  représente le potentiel sur le site  $\ell$ . On ne prendra en compte que les intégrales de transfert qui font intervenir les deux plus proches voisins que l'on notera comme dans le cours  $-t_0$  et  $-t_1$  (avec  $t_0$  et  $t_1$  positifs).

1. Rappeler la forme générale  $|\Psi_k\rangle$  d'un état propre de cet hamiltonien ainsi que l'énergie propre  $E_k$  associée. Indiquer l'allure de la courbe de dispersion dans la première zone de Brillouin.

2. Dans le cas de fonctions d'onde  $|R_\ell\rangle$  de symétrie  $s$ , dessiner schématiquement les fonctions d'onde  $|R_\ell\rangle$  et le potentiel participant aux différentes intégrales de transfert intervenant dans l'expression de  $E_k$ .

3. On suppose que chaque molécule donne un électron de conduction à la bande. Que peut-on en déduire sur les propriétés de transport électrique de cette chaîne ? Déterminer le vecteur d'onde de Fermi  $k_F$  ainsi que l'énergie de Fermi  $E_F$ .

4. Calculer l'énergie électronique totale de la chaîne. (On aura avantage à intégrer sur la variable  $k$ ).

## II. Observations expérimentales

La structure de TTF-TCNQ est montrée en figure 6.2, où les molécules de TTF et TCNQ sont empilées dans la direction  $\mathbf{b}$ , qui représente la direction des chaînes (le paramètre  $b$  est à identifier au  $a$  des parties I. et III).

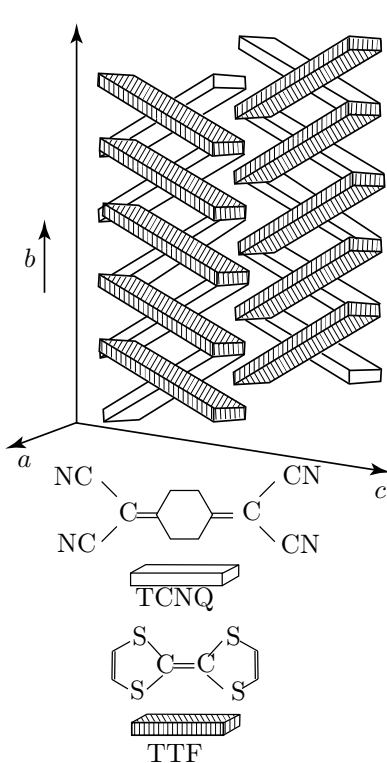


Figure 6.2.

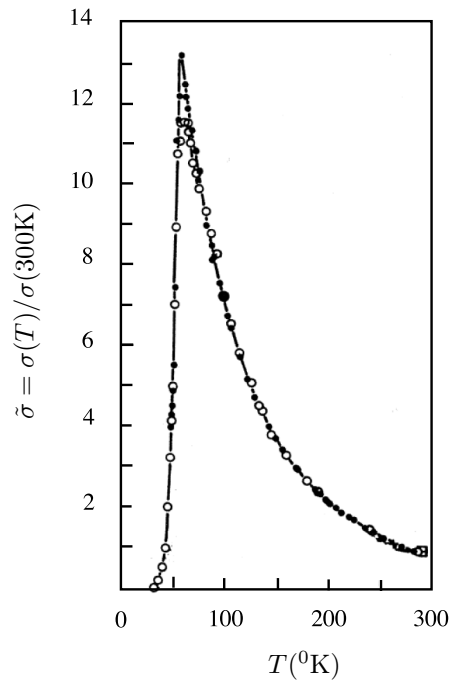


Figure 6.3. D'après M.J. Cohen, L.B. Coleman, A.F. Garisto and A.J. Heeger *Physical Review B*10, 1298 (1974), accord © APS.

L'évolution de la conductivité parallèle aux chaînes du composé TTF-TCNQ est reportée en fonction de la température sur la figure 6.3.

1. *Que peut-on dire sur la résistivité électrique de ce composé?*

Des images obtenues par microscopie à effet tunnel de topographie de la surface d'un cristal de TTF-TCNQ selon le plan **ab** sont reportées sur la figure 6.4 à deux températures différentes ((a) à 70 K, (b) à 36 K).

2. *Indiquer sur la figure 6.4(a) la maille élémentaire en surface. Reconnaissez-vous le motif de la figure 6.2?*

3. *La structure est radicalement différente à 36 K. Comment la caractériseriez-vous le long des chaînes ? transversalement aux chaînes ?*

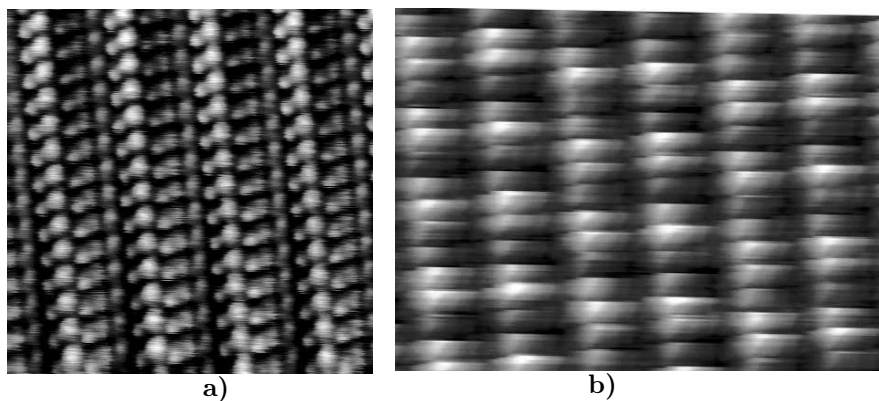


Figure 6.4. Images communiquées par Z.Z. Wang, LPN, Marcoussis.

### III. Chaîne dimérisée

Bien que la situation expérimentale de la figure 6.4(b) soit plus compliquée, nous allons utiliser ici un modèle simple de déformation structurale permettant de décrire les modifications des propriétés électroniques. On considère qu'une dimérisation des chaînes se produit à basse température : chaque molécule est déplacée de  $\pm u$  comme illustré ci-dessous (figure 6.5).

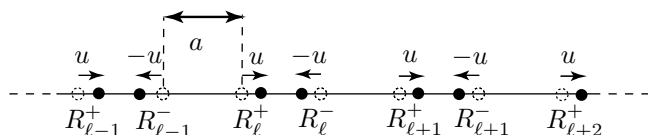


Figure 6.5.

1. *Donner la maille élémentaire de cette structure et la taille de la première zone de Brillouin.*

On se propose de calculer la nouvelle structure de bande de ce composé toujours dans l'approximation des liaisons fortes. L'hamiltonien d'un électron de la chaîne s'écrit maintenant :

$$\hat{H} = \frac{p^2}{2m} + \sum_{\ell=1}^{N/2} [V(r - R_{\ell}^+) + V(r - R_{\ell}^-)] .$$

**2.** Justifier le fait que l'on puisse chercher des solutions de l'hamiltonien sous la forme :

$$|\Psi_k\rangle = \sqrt{\frac{2}{N}} \sum_{\ell=1}^{N/2} e^{2ik\ell a} (a_k |R_{\ell}^+\rangle + b_k |R_{\ell}^-\rangle) ,$$

avec  $|a_k|^2 + |b_k|^2 = 1$ .

Afin de déterminer les fonctions  $|\Psi_k\rangle$  et leurs énergies associées  $E_k$ , on écrit l'équation aux valeurs propres de l'énergie  $\hat{H}|\Psi_k\rangle = E_k|\Psi_k\rangle$  que l'on projette alternativement sur les deux états  $|R_{\ell}^+\rangle$  et  $|R_{\ell}^-\rangle$ . On considérera toujours que les seules intégrales de transfert non nulles sont celles qui font intervenir les plus proches voisins et l'on notera :

$$\begin{aligned} -t'_0 &= \langle R_{\ell}^+ | V_{\ell}^+(r) | R_{\ell}^+ \rangle = \langle R_{\ell}^- | V_{\ell}^-(r) | R_{\ell}^- \rangle \\ -t'_1 &= \langle R_{\ell}^+ | V_{\ell}^+(r) | R_{\ell}^- \rangle = \langle R_{\ell}^+ | V_{\ell}^-(r) | R_{\ell}^- \rangle \quad \text{et} \\ -t''_1 &= \langle R_{\ell-1}^- | V_{\ell}^+(r) | R_{\ell}^+ \rangle = \langle R_{\ell-1}^- | V_{\ell-1}^-(r) | R_{\ell}^+ \rangle , \end{aligned}$$

où l'on a utilisé la définition  $V_{\ell}^+ = V(r - R_{\ell}^-) + \sum_{m \neq \ell} V(r - R_m)$  et une définition analogue pour  $V_{\ell}^-$ .

**3.** Montrer que l'on obtient un système de deux équations en  $a_k$  et  $b_k$  dont l'une s'écrit :

$$a_k(E_0 - E_k - t'_0) + b_k(-t'_1 - t''_1 e^{-2ika}) = 0 .$$

Donner l'expression de l'autre équation.

**4.** Calculer les deux valeurs propres de l'énergie  $E_k^1$  et  $E_k^2$  en fonction de  $E_0$ ,  $t'_0$  et  $t'_1$ . Dessiner la structure de bandes en précisant les valeurs au centre et au bord de la première zone de Brillouin. Que devient la structure de bandes dans le cas  $u = 0$  ?

**5.** Ce résultat vous semble-t-il compatible avec l'observation de la figure 6.3 ?

Pour étudier plus précisément le comportement de la conductivité  $\sigma$  de TTF-TCNQ, on a reporté le logarithme de  $\sigma$  en fonction de  $1/T$  jusqu'aux plus basses

températures sur la figure 6.6 (d'après J. Ferraris, D.O. Cowan, N. Valatka Jr, J.H. Perlstein, J. Am. Chem. Soc. **95**, 948 (1973)).

**6.** *Que pouvez-vous dire sur la dépendance en température de la conductivité aux plus basses températures.*

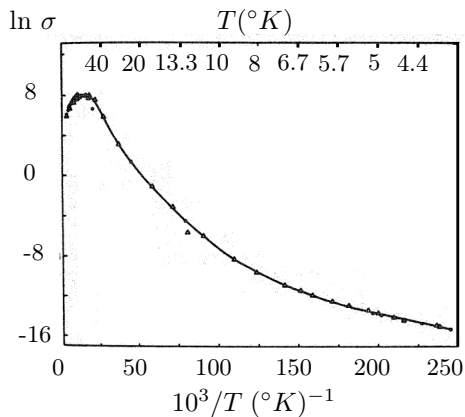


Figure 6.6.

#### IV. Transition de Peierls

Dans cette partie nous cherchons à étudier le critère de stabilité de l'état dimérisé à  $T = 0$ . À partir de ce point, on ne considérera dans la définition des potentiels  $V_\ell$  que la contribution des premiers voisins.

**1.** *Dans le cas où le déplacement  $u$  est faible devant  $a$ , justifier que l'on puisse faire les approximations suivantes :  $t'_0 \approx t_0$  ;  $-t'_1 \approx -t_1 - \alpha u$  et  $-t''_1 \approx -t_1 + \alpha u$  avec  $\alpha > 0$ .*

**2.** *Calculer la variation d'énergie électronique totale qui résulte de la dimérisation et montrer que le gain d'énergie électronique par rapport à la situation  $u = 0$  se met sous la forme  $\Delta E = -ANu^2 \left[ \ln \frac{B}{u} - \frac{1}{2} \right]$  où l'on explicitera les valeurs de  $A$  et  $B$  en fonction de  $t_1$  et  $\alpha$ .*

On donne : 
$$\int_0^{\pi/2} [1 - (1 - z^2) \sin^2 x]^{1/2} dx = 1 + \frac{1}{2} z^2 \left( \ln \frac{4}{|z|} - \frac{1}{2} \right), \text{ pour } z \text{ petit.}$$

**3.** *En supposant que les atomes sont couplés harmoniquement par une force élastique de constante de raideur  $K$ , calculer l'énergie de déformation statique de la chaîne en fonction de  $N$ ,  $K$  et  $u$ .*

**4.** *Discuter l'instabilité de l'ensemble ion-électron par rapport à une dimérisation de la chaîne. Déterminer le déplacement statique  $u_{\text{eq}}$  correspondant à l'équilibre en fonction de  $K$ ,  $t_1$  et  $\alpha$ .*

Dans le cas de TTF-TCNQ, le transfert de charge entre les chaînes est tel qu'une chaîne comporte 0.50 électron par molécule au lieu de 1 comme indiqué ci-dessus.

**5.** *Pouvez-vous comprendre la structure effectivement observée en figure 6.4(b) ?*

## CORRIGÉ

## I. Rappel : Chaîne isolée

1. D'après le cours, on a

$$|\psi_k\rangle = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\ell=1}^N e^{ik\ell a} |R_\ell\rangle$$

$$\text{et} \quad E_k = E_0 - t_0 - 2t_1 \cos ka ,$$

avec pour tout  $\ell$

$$\left[ \frac{p^2}{2m} + V(r - R_\ell) \right] |R_\ell\rangle = \hat{H}_0 |R_\ell\rangle = E_0 |R_\ell\rangle ,$$

$$-t_0 = \langle R_\ell | V_\ell(r) | R_\ell \rangle ,$$

$$-t_1 = \langle R_{\ell-1} | V_\ell(r) | R_\ell \rangle = \langle R_\ell | V_\ell(r) | R_{\ell+1} \rangle ,$$

$$\text{où} \quad V_\ell(r) = \sum_{m=1, m \neq \ell}^N V(r - R_m) .$$

Comme montré au chapitre I du cours, la courbe de dispersion dans la première zone de Brillouin a l'allure donnée en figure 6.7.

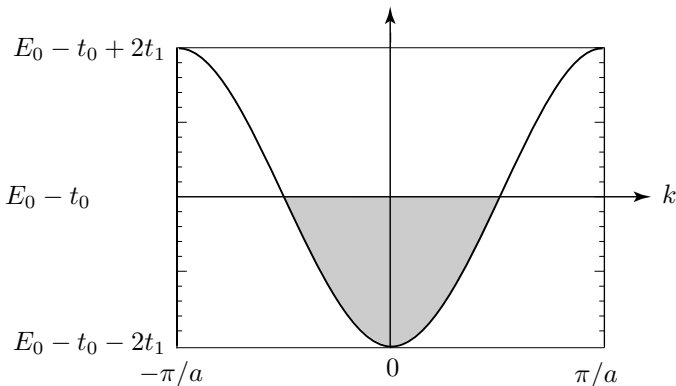


Figure 6.7.

2. D'après la définition de  $-t_0$ , la fonction d'onde  $\phi(r - R_\ell)$  et le potentiel  $V_\ell(r)$  interviennent dans le calcul de l'intégrale de transfert où l'on a posé  $\langle r | R_\ell \rangle = \phi(r - R_\ell)$ . Ils sont représentés en figure 6.8 de façon analogue à la figure 4.c) du cours. Pour l'intégrale  $-t_1$ , les fonctions d'onde sur deux sites plus proches voisins interviennent comme indiqué en figure 6.9.

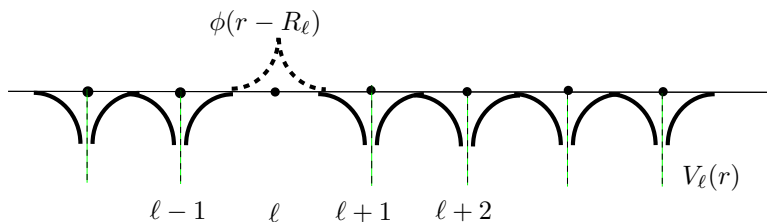


Figure 6.8.

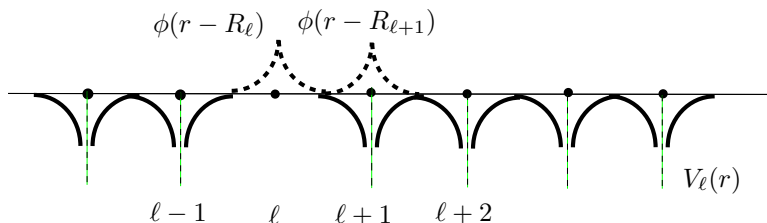


Figure 6.9.

3. Dans l'espace des  $k$ , chaque état occupe un « volume »  $2\pi/Na$ , et en tenant compte de la dégénérescence de spin, la bande comporte  $2N$  états. Si chaque molécule donne 1 électron à la bande, elle est donc à **moitié remplie**. On trouve donc  $k_F = \frac{\pi}{2a}$  et  $E_F = E_0 - t_0$  (Figure 6.7). On attend donc un **comportement métallique**.

4. L'énergie électronique totale du système est

$$E = 2 \int_{-\frac{\pi}{2a}}^{\frac{\pi}{2a}} E(k) \times \frac{dk}{\frac{2\pi}{Na}} = N(E_0 - t_0 - 4\frac{t_1}{\pi}).$$

## II. Observations expérimentales

1. Sur la figure 6.11, dans le domaine de températures comprises entre 60 et 300 K, la conductivité diminue quand la température augmente (ou la résistivité augmente avec la température) : ceci est la caractéristique d'un comportement métallique. En-dessous de 60 K, on observe un comportement opposé : le système est devenu isolant.

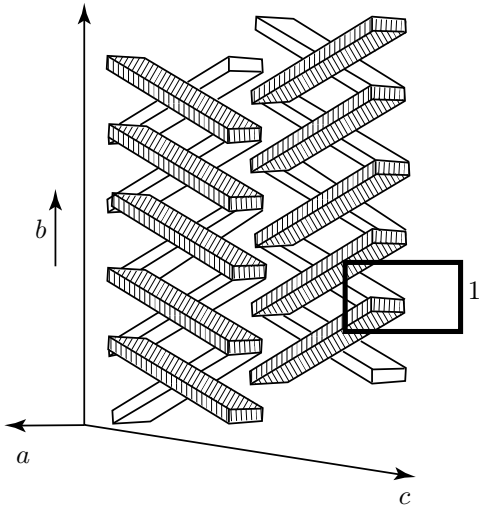


Figure 6.10.

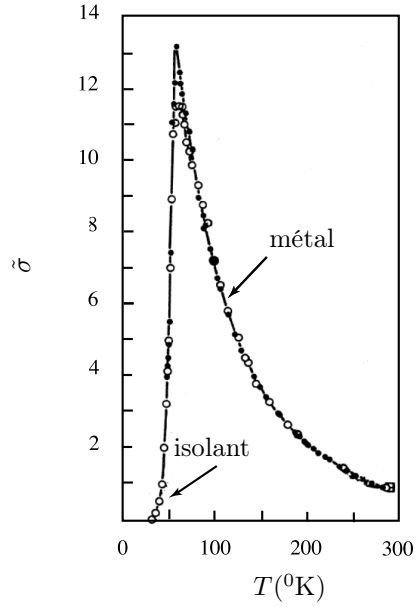


Figure 6.11.

2. Sur la figure 6.12 on reconnaît la coupe par un plan vertical  $\parallel ab$  de la structure montrée sur la figure 6.10. On reconnaît bien la direction  $b$  d'empilement des chaînes de TTF, ou de TCNQ. L'une d'entre elles émerge à la surface, la deuxième est en retrait. Diverses mailles élémentaires possibles sont illustrées sur la figure 6.12a. La maille 1 est illustrée aussi sur la figure 6.10.

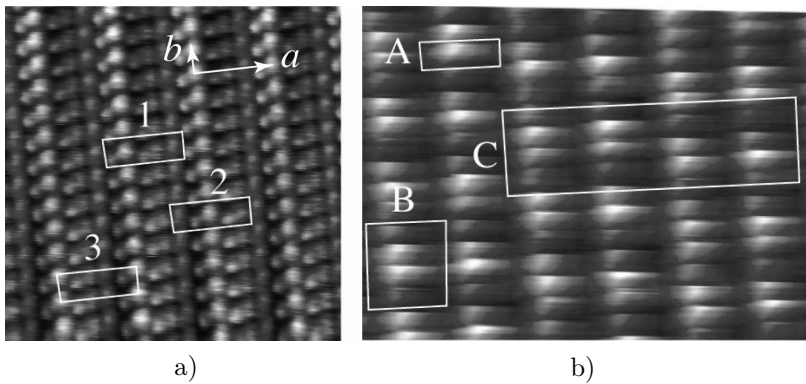


Figure 6.12.



3. À basse température la topographie de surface observée par STM change radicalement. On reconnaît bien par sa dimension la surface ( $A$ ) qui correspondait à la maille élémentaire haute température. Mais la périodicité de la structure est totalement modifiée. Le long des chaînes la période est beaucoup plus grande : apparemment multipliée par un vecteur 4 (exemple B).

Transversalement aux chaînes, la période semble être doublée mais en fait une observation fine montre qu'elle est plutôt quadruplée (exemple C) (*voir remarques en fin de problème*).

### III. Chaîne dimérisée

1. La nouvelle maille sur la figure 6.13 a maintenant **une longueur  $2a$** . La zone de Brillouin est le segment  $[-\frac{\pi}{2a}, +\frac{\pi}{2a}]$ .

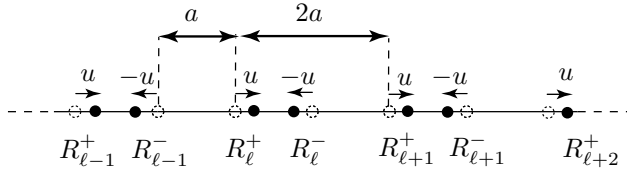


Figure 6.13.

2. La forme la plus générale de la fonction d'onde s'écrit :

$$|\psi_k\rangle = \sqrt{\frac{2}{N}} \sum_{\ell=1}^{N/2} (a_{k\ell}|R_{\ell}^+\rangle + b_{k\ell}|R_{\ell}^-\rangle),$$

avec  $|a_{k\ell}|^2 + |b_{k\ell}|^2 = 1$ .

En appliquant le théorème de Bloch avec la périodicité  $2a$ . Les deux coefficients  $a_{k\ell}$  et  $b_{k\ell}$  se mettent sous la forme

$$\begin{aligned} a_{k\ell} &= a_k e^{2ik\ell a} \\ b_{k\ell} &= b_k e^{2ik\ell a} \end{aligned} \quad \text{avec } |a_k|^2 + |b_k|^2 = 1,$$

d'où la forme proposée pour  $|\psi_k\rangle$ .

3. L'équation aux valeurs propres s'écrit

$$\hat{H}_k |\psi_k\rangle = \hat{E}_k |\psi_k\rangle.$$

En particulierisant le site  $R_{\ell}^+$ , on peut écrire  $\hat{H}_k$  sous la forme

$$\hat{H}_k = \frac{\hat{p}^2}{2m} + V(r - R_{\ell}^+) + V_{\ell}^+(r) = \hat{H}_0 + V_{\ell}^+(r).$$

La projection de l'équation sur le ket  $|R_\ell^+\rangle$  donne alors :

$$\langle R_\ell^+ | \hat{H}_0 + V_\ell^+(r) | \sum_{m=1}^{N/2} e^{2ikma} (a_k |R_m^+\rangle + b_k |R_m^-\rangle) = E_k \langle R_\ell^+ | \sum_{m=1}^{N/2} e^{2ikma} (a_k |R_m^+\rangle + b_k |R_m^-\rangle),$$

$$\text{soit } a_k (e^{2ikla} E_0 + e^{2ikla} (-t'_0)) + b_k [e^{2ikla} (-t'_1) + e^{2ik(\ell-1)a} (-t''_1)] = a_k E_k e^{2ikla},$$

$$\text{c'est-à-dire } \boxed{a_k (E_0 - t'_0 - E_k) + b_k (-t'_1 - t''_1 e^{-2ika}) = 0}.$$

De même, la projection sur  $|R_\ell^-\rangle$  donne

$$\boxed{a_k (-t'_1 - t''_1 e^{+2ika}) + b_k (E_0 - t'_0 - E_k) = 0}.$$

4. Le système de deux équations à deux inconnues n'admet de solutions non nulles que si son déterminant est égal à 0 :

$$(E_0 - t'_0 - E_k)^2 - (+t'_1 + t''_1 e^{-2ika})(t'_1 + t''_1 e^{-2ika}) = 0,$$

$$\text{soit } E_k^{1,2} = E_0 - t'_0 \pm \sqrt{t_1'^2 + t_1''^2 + 2t_1' t_1'' \cos 2ka},$$

$$\text{ou encore } E_k^{1,2} = E_0 - t'_0 \pm \sqrt{(t_1' + t_1'')^2 - 4t_1' t_1'' \sin^2 ka}.$$

$$\text{Pour } k = 0 \quad E_k^{1,2} = E_0 - t'_0 \pm (t_1' + t_1'').$$

$$\text{Pour } k = \pm \frac{\pi}{2a} \quad E_k^{1,2} = E_0 - t'_0 \pm |t_1' - t_1''|.$$

**Il y a ouverture d'une bande interdite en bord de zone de Brillouin.**

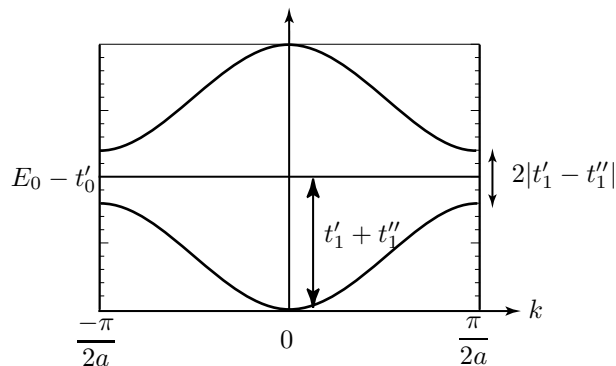


Figure 6.14.

Dans le cas où  $u = 0$ , on a  $t'_0 = t_0$  et  $t'_1 = t''_1 = t_1$ .

$E_k^{1,2} = E_0 - t_0 \pm 2t_1 |\cos ka|$ , et la structure de bande a l'allure donnée en figure 6.15 dans la zone de Brillouin  $[-\pi/2a, +\pi/2a]$ . Il s'agit bien de la structure de bande trouvée en question 5. de la partie III dans le cas d'une chaîne non dimérisée où les portions correspondant aux segments  $[\pi/2a, \pi/a]$  et  $[-\pi/2a, -\pi/a]$  ont été translatées respectivement de  $-\pi/a$  et  $+\pi/a$ .

5. Dans le cas où chaque molécule donne un électron à la bande, la bande inférieure est totalement remplie et la bande supérieure est vide. On s'attend donc à un **comportement isolant dans le cas d'une chaîne dimérisée**. Ceci est en accord qualitatif avec la figure 6.11 où l'on observe à 60 K l'apparition d'une **transition métal-isolant** associée à la déformation structurale.

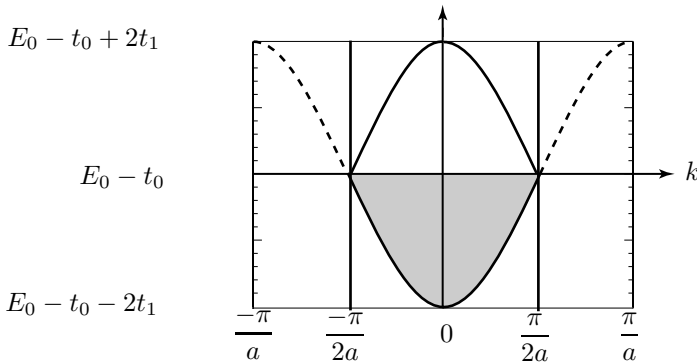


Figure 6.15.

6. Dans le cas d'un isolant ou d'un semiconducteur la conductivité est toujours donnée par

$$\sigma = n_e e^2 \tau_e / m_e + n_t e^2 \tau_t / m_t ,$$

où  $n_e$  et  $n_t$  sont les densités d'électrons dans la bande de conduction ou de trous dans la bande de valence. La dépendance en température de  $\sigma$  est gouvernée à basse  $T$  par celles de  $n_e$  et  $n_t$  qui sont fixées par la thermodynamique statistique. Ceci conduit généralement à une dépendance en température activée pour  $\sigma$ , c'est-à-dire en  $\exp(-\delta E/k_B T)$  où  $\delta E$  est **reliée à la largeur de bande interdite**.

*Remarque* : La symétrie électron-trou de la structure de bande impose un niveau de Fermi au milieu de la bande interdite  $E_g$ . Pour  $k_B T \ll E_g$ , d'après III.3

$$n_e \propto \exp -\frac{E_c - E_F}{k_B T} \propto \exp -\frac{E_g}{2k_B T} ,$$

$$n_t \propto \exp -\frac{E_F - E_v}{k_B T} \propto \exp -\frac{E_g}{2k_B T} ,$$

donc  $\sigma = \sigma_0 \exp -E_g/2k_B T$ . Ainsi la pente à basse température de  $\ln \sigma$  en fonction de  $1/T$  permet d'estimer  $E_g \sim 60$  K (fig. 6.16).

En fait dans des composés comme TTF-TCNQ, il existe de nombreux défauts dans les matériaux qui conduisent à un dopage extrinsèque, la valeur  $E_g$  ainsi obtenue est inférieure à la bande interdite réelle.

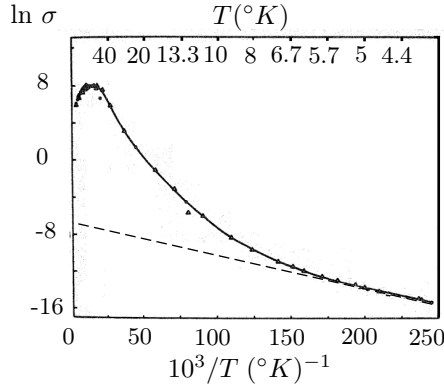


Figure 6.16.

#### IV. Transition de Peierls

1. Dans le cas où l'on ne considère que les plus proches voisins dans la définition de  $V_\ell$ , les intégrales de transfert  $-t'_0$ ,  $-t'_1$  et  $-t''_1$  peuvent se mettre sous la forme :

$$\begin{aligned} -t'_0 &= \langle R_\ell^+ | V(r - R_{\ell-1}^-) + V(r - R_\ell^-) | R_\ell^+ \rangle, \\ -t'_1 &= \langle R_\ell^- | V(r - R_{\ell-1}^-) + V(r - R_\ell^-) | R_\ell^+ \rangle, \\ -t''_1 &= \langle R_{\ell-1}^- | V(r - R_{\ell-1}^-) + V(r - R_\ell^-) | R_\ell^+ \rangle. \end{aligned}$$

Par rapport à la situation non dimérisée ( $u = 0$ , distance entre les atomes  $a$ ), les intégrales de recouvrement font maintenant intervenir des distances soit plus petites ( $a - u$ ) soit plus grandes ( $a + u$ ). Si  $u$  est faible, on peut estimer ces intégrales de recouvrement par un développement limité au 1<sup>er</sup> ordre en  $u$  par rapport à la situation non dimérisée.

Dans le cas de  $t'_0$ , les contributions au premier ordre en  $u$  des deux potentiels centrés en  $\ell^-$  et  $(\ell - 1)^-$  vont se compenser et on obtient  $t'_0 = t_0$ . Dans le cas de  $t'_1$  et  $t''_1$ , ce sont les contributions des fonctions d'onde centrées soit en  $\ell^+$  et  $\ell^- (-t'_1)$ , soit en  $\ell^+$  et  $(\ell - 1)^- (-t''_1)$  qui seront déterminantes et on peut écrire

$$\begin{aligned} -t'_1 &= -t_1 - \alpha u, \\ -t''_1 &= -t_1 + \alpha u. \end{aligned}$$

On obtient alors pour les énergies  $E_k^{1,2}$  :

$$E_k^{1,2} = E_0 - t_0 \pm 2t_1 \sqrt{1 - \left(1 - \frac{\alpha^2 u^2}{t_1^2}\right) \sin^2 ka} .$$

**2.** L'énergie électronique totale du système s'écrit comme en question **4.** partie **I** :

$$E = 4 \int_0^{\pi/2a} E^1(k) \frac{dk}{\frac{2\pi}{Na}} .$$

$$\text{C'est-à-dire : } E = N(E_0 - t_0) - \frac{4Na}{\pi} t_1 \int_0^{\frac{\pi}{2a}} \sqrt{1 - \left(1 - \frac{\alpha^2 u^2}{t_1^2}\right) \sin^2 ka} dk .$$

En posant  $z = \frac{\alpha u}{t_1}$  et en faisant le changement de variable  $x = ka$ , on obtient

$$E = N(E_0 - t_0) - \frac{4N}{\pi} t_1 \int_0^{\frac{\pi}{2}} \sqrt{1 - (1 - z^2) \sin^2 x} dx ,$$

qui est égal dans le cas où  $z$  est petit ( $u$  petit) :

$$E = N(E_0 - t_0) - \frac{4N}{\pi} t_1 \left[ 1 + \frac{1}{2} \frac{\alpha^2 u^2}{t_1^2} \left[ \ln \frac{4t_1}{\alpha u} - \frac{1}{2} \right] \right] .$$

Le gain d'énergie électronique  $\Delta E$  par rapport à la situation non dimérisée est donc égal à :

$$\Delta E = -\frac{2N}{\pi} \frac{\alpha^2 u^2}{t_1} \left[ \ln \frac{4t_1}{\alpha u} - \frac{1}{2} \right] .$$

En posant  $A = \frac{2\alpha^2}{\pi t_1}$  et  $B = \frac{4t_1}{\alpha}$ ,  $\Delta E$  s'écrit :

$$\Delta E = -ANu^2 \left[ \ln \frac{B}{u} - \frac{1}{2} \right] .$$

**3.** Si les atomes sont couplés harmoniquement par une force élastique, l'énergie de déformation due à la dimérisation s'écrit :

$$E_d = \frac{1}{2} K \left\{ \sum_{\ell=1}^{N/2} (R_{\ell}^+ - R_{\ell}^- - a)^2 + \sum_{\ell=1}^{N/2} (R_{\ell+1}^+ - R_{\ell}^- - a)^2 \right\} ,$$

c'est-à-dire

$$E_d = 2NKu^2 .$$

**4.** La variation d'énergie totale du système par rapport à la situation non dimérisée est donc égale à :

$$\Delta E_T = -ANu^2 \left[ \ln \frac{B}{u} - \frac{1}{2} \right] + 2NKu^2 .$$

On aura une situation stable pour un déplacement  $u_{\text{eq}}$  tel que  $\frac{\partial \Delta E_T}{\partial u} = 0$ , c'est-à-dire pour

$$u_{\text{eq}} = \frac{B}{e} \exp\left(-\frac{2K}{A}\right)$$

soit

$$u_{\text{eq}} = \frac{4t_1}{\alpha e} \exp\left(-\frac{\pi K t_1}{\alpha^2}\right).$$

**5.** Nous avons démontré ci-dessus que pour une chaîne avec un électron par molécule, le système électrons-ions pouvait être instable dans son état fondamental par rapport à une distorsion qui ouvre une bande interdite au niveau de Fermi. Dans ce cas particulier la distorsion correspond à une dimérisation.

Le polyacétylène est un cas simple de polymère isolant à cause de la dimérisation de la chaîne polymérique. Ce n'est qu'en dopant le polyacétylène que l'on aboutit à un composé conducteur.

Si le remplissage de la chaîne est de  $x$  électrons par molécule, il lui correspond un vecteur d'onde de Fermi  $k_F \neq \frac{\pi}{2a}$ . L'ouverture d'un gap à  $k_F$  qui permet de gagner de l'énergie électronique peut se produire et est alors associé à une distorsion de périodicité  $\pi/k_F$ . Lorsque  $x < 1$ ,  $\pi/k_F > 2a$ , ceci explique la **période de l'ordre de  $4a$  observée sur la figure 6.12b**.

Remarque : Ceci est le cas général de la transition dite de Peierls (d'après le physicien qui l'a décrite en premier). Remarquons que pour un remplissage  $x \neq 1$ ,  $\pi/k_F a$  n'est pas nécessairement entier. On pourra obtenir une structure qui n'a pas une périodicité commensurable avec celle du réseau initial, ce qui correspond à la structure observée en figure 6.12b. Dans le composé tridimensionnel les distorsions des différentes chaînes peuvent s'arranger dans un quasi ordre  $3D$ , ce qui explique la périodicité dans la direction transverse aux chaînes sur la figure 6.12b.

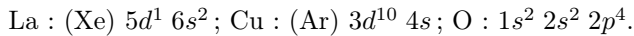
# Problème 17

## Propriétés électroniques de $\text{La}_2\text{CuO}_4$

Le composé de formule chimique  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  a la structure tridimensionnelle de maille conventionnelle tétragonale centrée donnée en figure 17.1. On remarquera qu'elle est constituée d'un empilement de plans  $\text{LaO}$  et  $\text{CuO}_2$ .

1. Indiquer sur la figure 17.1 les vecteurs primitifs et le motif d'une maille élémentaire du cristal tridimensionnel.

On rappelle les configurations des atomes neutres constituant cette structure :



2. Dans un calcul du type LCAO, ce composé est-il isolant ou métallique ?

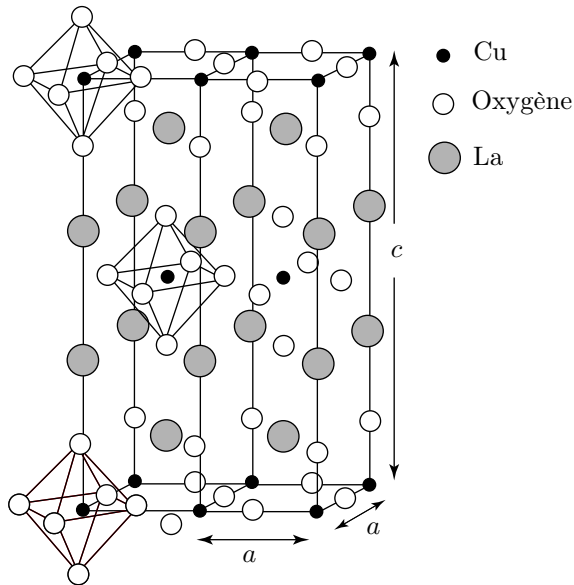


Figure 17.1.

Le calcul LCAO montre que le La et l'oxygène des plans  $\text{LaO}$  sont dans des configurations  $\text{La}^{3+}$  et  $\text{O}^{2-}$  correspondant à des couches pleines. Les bandes issues de ces

orbitales sont à des niveaux énergétiques bien au-dessous de celles des bandes  $\text{Cu}(3d)$  et  $\text{O}(2p)$  des oxygènes des plans  $\text{CuO}_2$ . Ce sont donc ces dernières qui constituent les niveaux de valence ou de conduction du cristal. On pourra donc se contenter de considérer la structure électronique du plan  $\text{CuO}_2$ .

**3.** Donner la maille élémentaire du plan  $\text{CuO}_2$ , son réseau réciproque et la première zone de Brillouin.

On supposera que la dernière bande occupée correspond à une orbitale par site  $\text{Cu}$  d'énergie atomique  $E_0$ . Le calcul de la bande correspondante est effectué dans une approximation LCAO ne tenant compte que des intégrales  $t_0$  et  $t_1$  correspondant aux premiers voisins.

**4.** Donner l'expression des énergies propre  $E(k_x, k_y)$  et représenter les courbes d'énergie constante dans la première zone de Brillouin. Quelle est la courbe correspondant à un remplissage d'un électron par maille ?

Les mesures de conductivité indiquent que  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  est isolant. D'autre part une étude de diffraction neutronique révèle l'apparition de pics de Bragg aux quatre points  $(\pm\pi/a, \pm\pi/a)$  du plan au-dessous de 300K. L'intensité de ces taches croît à basse température et se sature à  $T = 0$  comme indiqué figure 17.2. Par diffraction des rayons X, seules sont observées les taches de Bragg correspondant au réseau réciproque déterminé en **3**.

**5.** Que peut-on en conclure sur l'état fondamental du système d'électrons du plan  $\text{CuO}_2$  ? Donner la maille élémentaire du réseau réel du plan  $\text{CuO}_2$  pour  $T < 300$  K.

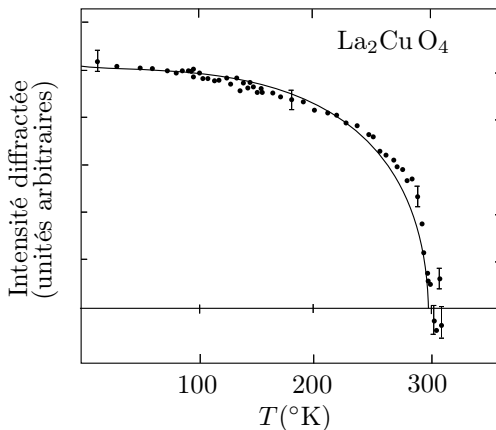


Figure 17.2. D'après K. Yamada, E. Kudo, Y. Endoh, Y. Hikada, M. Oda, M. Suzuki and T. Murakami, *Solid State Communications* 64, 753, (1987).

On substitue une fraction du  $\text{La}^{3+}$  par des  $\text{Sr}$  qui prennent la forme ionique  $\text{Sr}^{2+}$  dans le cristal. On constate que dans le composé  $\text{La}_{1.85}\text{Sr}_{0.15}\text{CuO}_4$ , les taches aux quatre points  $(\pm\pi/a, \pm\pi/a)$  du plan disparaissent en diffraction neutronique. De plus ce composé est supraconducteur avec une température critique de 40 K.

**6.** Que peut-on conclure de ces observations ? Quelle devrait être dans l'approximation LCAO la surface de Fermi de ce métal ?



## CORRIGÉ

1. La maille tétragonale centrée est comme la cubique centrée une maille ayant deux nœuds du réseau de Bravais par maille conventionnelle. Celle-ci contient deux formules chimiques  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  (figure 17.3a). **Une maille élémentaire possible contenant une seule formule chimique** est montrée en figure 17.3b. Elle est construite à partir des vecteurs  $a(-1, 0, 0)$ ,  $a(0, 1, 0)$ , et  $\left(-\frac{a}{2}, \frac{a}{2}, \frac{c}{2}\right)$ .

2.  $2\text{La}$  et  $4\text{O}$  donnent un nombre d'électrons pair par maille. Par contre le cuivre a un nombre impair d'électrons. La maille élémentaire contient donc un nombre impair d'électrons. Il y aura donc au moins une bande partiellement remplie dans un calcul LCAO. Ceci conduit à **un état métallique**.

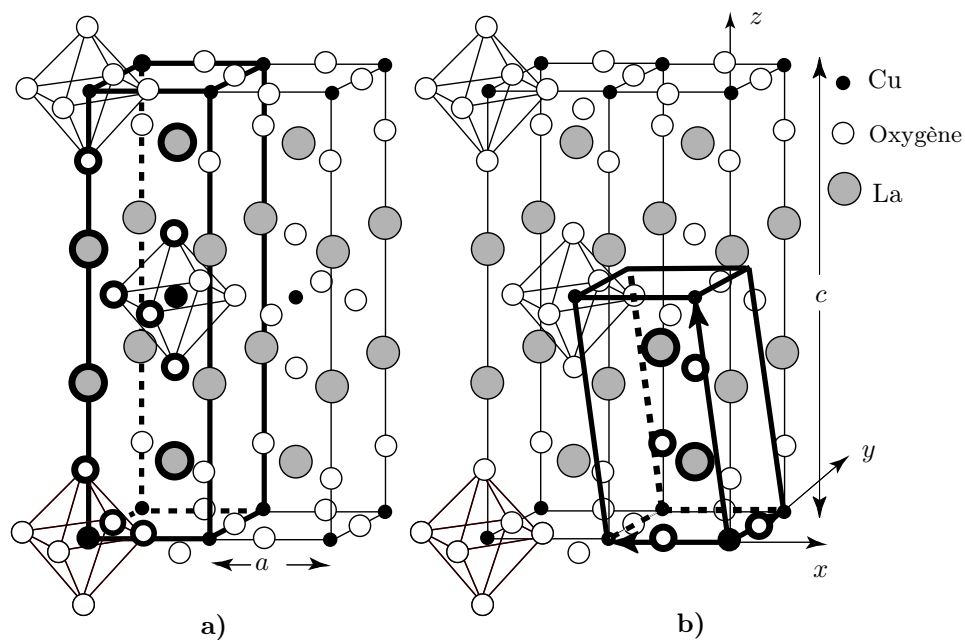


Figure 17.3.

3. La maille élémentaire carrée du plan  $\text{CuO}_2$  contenant un atome de Cu et deux O est donnée en figure 17.4a. Le réseau réciproque carré de côté  $2\pi/a$  et la première zone de Brillouin sont donnés en figure 17.4b.

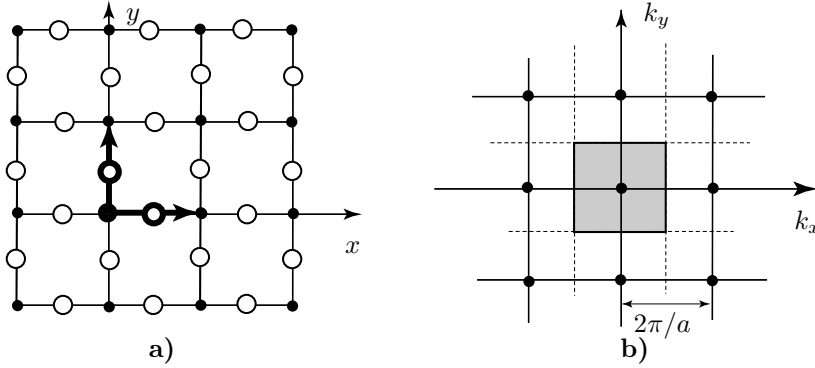


Figure 17.4.

4. Le calcul LCAO donne  $E(k_x, k_y) = E_0 - t_0 - 2t_1(\cos k_x a + \cos k_y a)$ .

Les courbes d'énergie constante sont  $\cos k_x a + \cos k_y a = (E_0 - t_0 - E)/2t_1$ .

Ce sont pratiquement des cercles autour de  $k = 0$  pour  $E \gtrsim E_0 - t_0 - 2t_1$  et autour de  $k = (\pi/a, \pi/a)$  pour  $E \lesssim E_0 - t_0 + 2t_1$ .

Pour un électron par maille le dernier niveau rempli correspond au **demi remplissage de la bande**, soit à

$$E = E_0 - t_0,$$

qui correspond à

$$\cos k_x a = -\cos k_y a,$$

représenté par le **carré** de la figure 17.5, qui serait la surface de Fermi du métal correspondant.

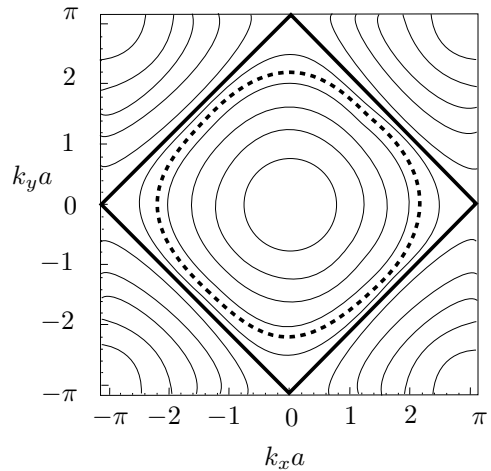


Figure 17.5.

5. Les neutrons et les rayons X ne donnant pas les mêmes taches de Bragg au-dessous de 300 K, cela indique que le système **s'ordonne magnétiquement** à cette température. Les taches supplémentaires aux quatre points  $(\pm\pi/a, \pm\pi/a)$  obtenues aux neutrons permettent de déterminer le réseau réciproque de la maille magnétique. Il correspond à un réseau carré de côté  $\pi\sqrt{2}/a$ , dont la surface est moitié de celle du

réseau réciproque de la maille cristalline (figure 17.6a). Le réseau réel magnétique a donc **une maille de surface  $2a^2$  double de celle du réseau cristallin**. L'état fondamental est donc **antiferromagnétique à deux sous réseaux**.

Comme les  $2\text{La}^{3+}$  et les  $2\text{O}^{2-}$  des plans LaO donnent deux électrons par maille au plan  $\text{CuO}_2$ , on peut penser que l'électronégativité de l'oxygène est satisfaite et que le Cu est dans un état  $\text{Cu}^{2+}$  soit  $3d^9$ . C'est donc lui qui porte le moment magnétique. La maille élémentaire antiferromagnétique est donnée en figure 17.6b). Cette hypothèse naturelle sur l'origine du magnétisme est confirmée expérimentalement par la mesure des intensités des taches magnétiques qui montre que le facteur de structure correspondant est bien celui du Cu. L'orientation des moments dans la maille ne peut pas être obtenue à partir de ces données, et n'est d'ailleurs pas facile à déterminer expérimentalement.

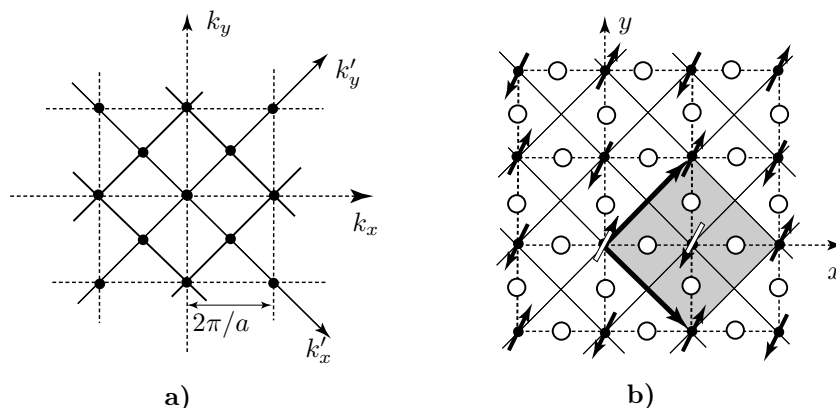


Figure 17.6.

6. Le fait de remplacer  $x\text{La}^{3+}$  par  $x\text{Sr}^{2+}$  revient à transférer  $x$  électrons de moins par maille élémentaire vers les plans  $\text{CuO}_2$ . Ceci semble suffire pour **détruire l'état antiferromagnétique, et rendre le système métallique**. Alors qu'il manquait un électron pour saturer la couche  $3d$  du Cu, il en manque maintenant  $1 + x$ . Il y a donc formellement  $1 - x$  électrons ou  $1 + x$  trous dans la dernière bande  $\text{CuO}_2$  occupée. Si l'on cherche à interpréter cet état métallique dans un modèle de bande d'électrons indépendants contenant  $1 - x$  électrons, ceci correspond dans le cas  $x = 0.15$  à une courbe  $E = \text{constante}$  dont la surface est  $0.85/2$  fois la surface de la zone de Brillouin. Ce serait à peu près celle représentée en pointillé en figure 17.5.

NB : En réalité on a affaire dans le cas de  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  à un isolant de Mott Hubbard, et les trous créés par la substitution de Sr sont plutôt des trous sur les oxygène des plans. Ce type d'état métallique où un moment magnétique associé au trou sur le Cu coexiste avec des trous sur l'oxygène ayant un rôle dominant dans les propriétés de transport électronique est loin d'être élucidé. Les difficultés conceptuelles inhérentes à cette situation sont à la source des efforts effectués pour comprendre l'origine de la supraconductivité à haute  $T_c$ .