

THÈSE

présentée par

Pierre LOMBARDO

pour obtenir le grade de

**DOCTEUR DE
L'UNIVERSITÉ JOSEPH-FOURIER - GRENOBLE I**

(arrêtés ministériels du 5 juillet 1984 et du 30 mars 1992)

(Spécialité : **PHYSIQUE**)

**THÉORIE DE CHAMP MOYEN DYNAMIQUE
APPLIQUÉE À L'ÉTUDE DES PROPRIÉTÉS
ÉLECTRONIQUES DES OXYDES DE MÉTAUX DE
TRANSITION**

Soutenue le 8 septembre 1997 devant la Commission d'Examen :

Président : M. T. Dombre
Rapporteurs : M. B. Coqblin
M. J.C. Parlebas
Examineurs : Mme C. Lacroix
M. M. Avignon
Invité : M. K.H. Bennemann

Thèse préparée au sein du Laboratoire d'Études des Propriétés
Électroniques des Solides - CNRS - Grenoble

Remerciements

Le travail présenté dans cette thèse a été réalisé au Laboratoire d'Etudes des Propriétés Electroniques des Solides du CNRS de Grenoble, dirigé successivement par Madame Françoise Cyrot-Lackmann, Messieurs Gérard Martinez et Jean-Louis Tholence, que je remercie pour m'avoir accueilli au sein du laboratoire.

J'exprime toute ma reconnaissance à Monsieur Michel Avignon, Directeur de Recherche au CNRS (LEPES, Grenoble) pour avoir assuré la direction de cette thèse, toujours avec disponibilité et bonne humeur.

Je suis particulièrement reconnaissant à Monsieur Thierry Dombre, Professeur à l'Université Joseph Fourier pour l'honneur qu'il me fait en acceptant de présider le jury.

Je tiens aussi à remercier vivement Messieurs Bernard Coqblin, Directeur de Recherche au CNRS (Laboratoire de Physique des Solides, Orsay), et Jean-Claude Parlebas, Directeur de Recherche au CNRS (IPCMS-CNRS, Strasbourg), pour avoir accepté la pénible tâche de rapporteur, et pour l'intérêt qu'ils ont porté à ce travail.

Mes sincères remerciements vont également à Madame Claudine Lacroix, Directeur de Recherche au CNRS (Laboratoire Louis Néel, Grenoble) pour sa participation à ce jury.

Je remercie aussi tout particulièrement Monsieur Karl-Heinz Bennemann, Professeur à l'Université de Berlin (FU), d'abord pour la fructueuse collaboration que nous avons entretenue avec son équipe, puis pour sa participation au jury.

Je tiens à exprimer ma profonde gratitude et mon amitié à Monsieur Jörg Schmalian, chercheur à l'Université de Berlin (FU) pour son aide et son soutien, sans lequel cette thèse n'aurait pu être réalisée.

Merci à tous ceux qui, par leur soutien et leur amitié, ont contribué à rendre joyeux et agréable mon séjour au laboratoire, Lydia Baril, Anne Barroil, William Delnet, Claire Gignoux, Wolfgang Harneit, Christoph Hess, Christophe Le Touze, Stéphane Roche, Eric Sandré, Berni Stark, Fabrice Thalmann, et bien d'autres...

Un grand merci aussi à tous les membres du LEPES, collègues, thésards, techniciens, secrétaires pour la bonne humeur permanente qui y règne.

Table des matières

Introduction générale	5
I Introduction	13
I.A Propriétés spectrales des systèmes électroniques fortement corrélés	13
I.A.1 Supraconducteurs cuivre-oxygène	13
I.A.2 Oxydes de métaux de transition $3d$	16
I.B Importance des corrélations	28
I.B.1 Nature de l'état isolant	28
I.B.1.a Isolants de MOTT-HUBBARD	29
I.B.1.b Isolants de transfert de charge	31
I.B.1.c Compétition entre les deux types d'isolants	32
I.B.2 Transferts de poids spectraux	33
I.B.3 Évolution du pic de quasi-particules	36
I.C Conclusion	37
II Modèle à une bande	41
II.A Introduction	41
II.B Théorie de champ moyen dynamique	42
II.B.1 Modèle de HUBBARD pour les grandes dimensions	42
II.B.2 Équations du champ moyen dynamique	44
II.B.3 Caractère local de la limite de la dimension infinie	47
II.B.4 Cas limites	50
II.B.4.a Limite sans corrélation	50
II.B.4.b Limite atomique	50
II.B.5 Analogie avec les modèles de spins classiques	51
II.B.6 Conclusions et remarques	53

IV.C.4 Description par un modèle à plusieurs bandes	133
IV.C.5 Conclusion	136
Conclusion générale	137
A État singulet de ZHANG et RICE	143
B Découplage des modèles à (D+1) bandes	147
C Problème d'impureté	153
Bibliographie	157

Introduction générale

Introduction générale

D'une manière générale, les matériaux qui sont le siège de fortes corrélations électroniques présentent de nombreuses propriétés encore mal comprises aujourd'hui, et cela malgré la multitude d'investigations expérimentales et théoriques qui existe les concernant. La découverte des supraconducteurs à haute température critique en 1986 a largement contribué à relancer l'étude de ces systèmes et notamment des oxydes de métaux de transition de type pérovskite. Ces oxydes possèdent en effet d'importantes caractéristiques communes avec ces nouveaux supraconducteurs. Les plans cuivre-oxygène semblent y jouer un rôle essentiel et les oxydes de métaux de transition de type pérovskite présentent une géométrie qui en est l'extension en dimension 3. D'un point de vue expérimental également, des mesures spectroscopiques ont mis en évidence des propriétés semblables de première importance. Par exemple l'oxyde de vanadium $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{VO}_3$ et le supraconducteur à haute température critique $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ présentent des transitions isolant-métal très voisines.

Au delà de leurs similitudes avec les supraconducteurs à haute température critique, les oxydes de métaux de transition sont, pour les théoriciens, des systèmes de référence en ce qui concerne les effets des corrélations sur les propriétés électroniques des solides. Les familles de composés sont très vastes et permettent d'explorer une grande variété de régimes allant de la limite des couplages faibles aux couplages forts comme dans $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{VO}_3$, ou de systèmes dilués à des systèmes plus denses dans le cas de $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{TiO}_3$.

En plus des effets dus aux corrélations, il a été observé dans de nombreux composés comme $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-x}\text{O}$, que les états p de l'oxygène jouent un rôle primordial dans les propriétés électroniques.

En dépit des nombreuses études expérimentales disponibles sur les supraconducteurs à haute température critique et les oxydes de métaux de transition $3d$, il est encore difficile aujourd'hui de proposer des approches théoriques satisfaisantes les concernant. Des modèles réalistes doivent en effet tenir compte de la présence de fortes

moments localisés désordonnés dans le système corrélé.

Le chapitre III est consacré à notre extension de la théorie de champ moyen dynamique aux systèmes fortement corrélés de type pérovskite. Les principaux résultats y sont aussi reportés.

Enfin, dans le chapitre IV, nous montrons comment notre approche permet de décrire d'importantes propriétés électroniques de la plupart des matériaux réels des familles d'oxydes de métaux de transition.

Chapitre I

Introduction

Chapitre I

Introduction

La compréhension des propriétés électroniques des oxydes de métaux de transition [2] comme NiO, FeO ou MnO, des pérovskites à base d'autres métaux de transition [3] et des supraconducteurs cuivre-oxygène à haute température critique [4] a été un problème difficile lors des années passées, et contient encore de nombreuses questions non résolues. Parmi ces questions, on trouve celles concernant la nature de l'état isolant, l'évolution et la variation par rapport au dopage des quasi-particules cohérentes proches de l'énergie de FERMI et le transfert de poids spectral des hautes vers les basses échelles d'énergies dans un isolant de MOTT-HUBBARD ou de transfert de charge dopé. Autant de questions qui résultent des corrélations électroniques fortes dans ces matériaux.

Dans ce chapitre, nous allons dans un premier temps et de manière non exhaustive évoquer quelques étapes expérimentales essentielles qui ont permis de mieux cerner les propriétés électroniques étonnantes de ces matériaux.

Nous définirons seulement ensuite, et de manière assez qualitative, le cadre théorique dans lequel nous nous plaçons en précisant quelques unes des notions pertinentes dans le type de système qui nous intéresse.

I.A Propriétés spectrales des systèmes électroniques fortement corrélés

I.A.1 Supraconducteurs cuivre-oxygène

En 1986, la découverte par BEDNORZ et MÜLLER [4] d'un nouveau matériau supraconducteur (SC) à base de cuivre et d'oxygène et de température critique bien supérieure

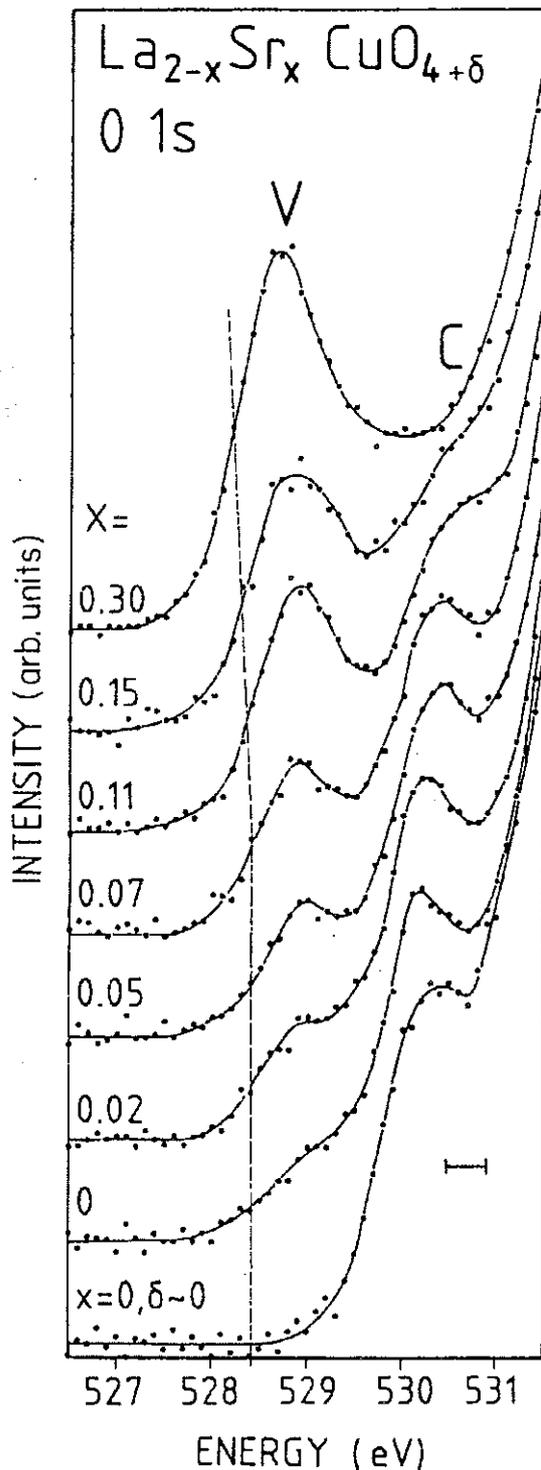


FIG. I.1: Spectres d'absorption $O 1s$ mesurés par spectroscopie de perte d'énergie électronique [5] sur la famille de composés $La_{2-x}Sr_xCuO_4$. Un important transfert de poids spectral de la bande V vers la bande C se produit lorsque x passe de 0 à 0.30.

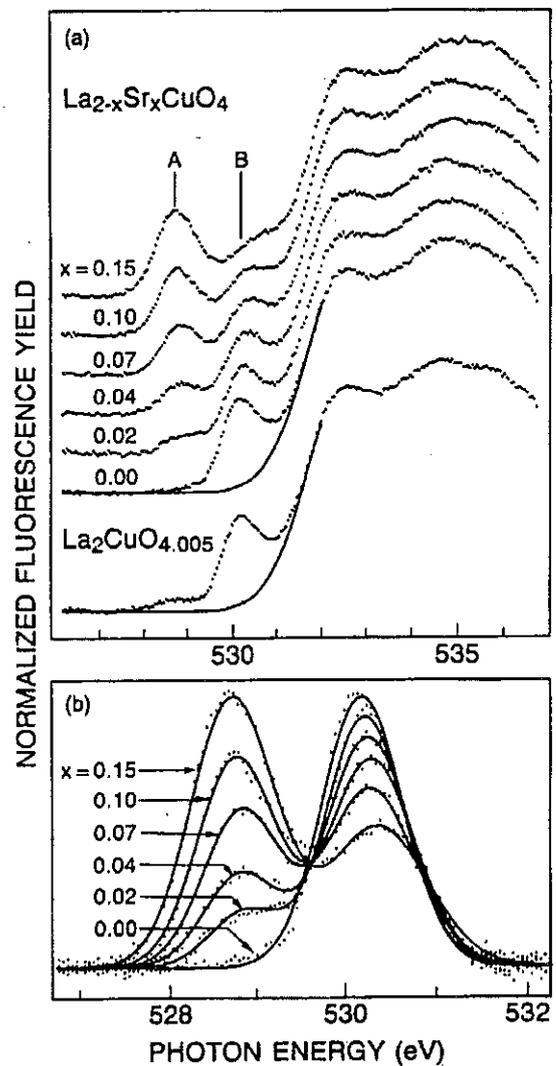


FIG. I.2: (a) Spectres obtenus par fluorescence [6] sur la famille $La_{2-x}Sr_xCuO_4$ pour x variant de 0.00 à 0.15. (b) Les mêmes spectres auxquels a été soustrait le fond commun à tous les spectres.

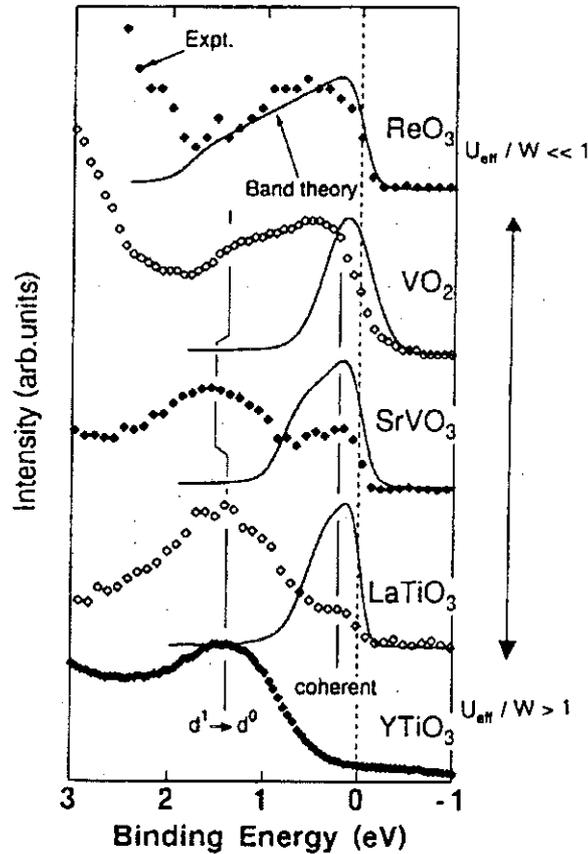


FIG. I.3: Spectres de photoémission [9] de différents oxydes de métaux de transition (d^1) (notamment le vanadium et le titane). Les lignes continues représentent les calculs de structure de bande LDA correspondants.

cale (LDA) sont souvent mises en défaut lorsqu'il s'agit de déterminer les propriétés de ces oxydes. Cela apparaît clairement dans les résultats [9] présentés dans la figure I.3, concernant les spectres de photo-émissions de divers oxydes de métaux de transition dans la configuration d^1 . Le rapport U/W varie continuellement d'une faible valeur pour ReO_3 , à une forte valeur pour YTiO_3 . U est une énergie qui représente les interactions électron-électron sur les sites de métal de transition, tandis que W correspond au recouvrement de deux orbitales $3d$ voisines. D'une manière générale, ces spectres sont constitués de deux structures. Une structure de « quasiparticule » qualifiée de « cohérente » au voisinage du niveau de FERMI, et une structure qui se situe $\approx 1.5\text{eV}$ au dessous du niveau de FERMI, appelée « incohérente », et attribuée aux transitions $d^1 \rightarrow d^0$. En allant de VO_2 à LaTiO_3 , tandis que les corrélations augmentent, la partie cohérente devient plus étroite. Cette structure disparaît même complètement dans le système isolant YTiO_3 . Les calculs de structure de bande per-

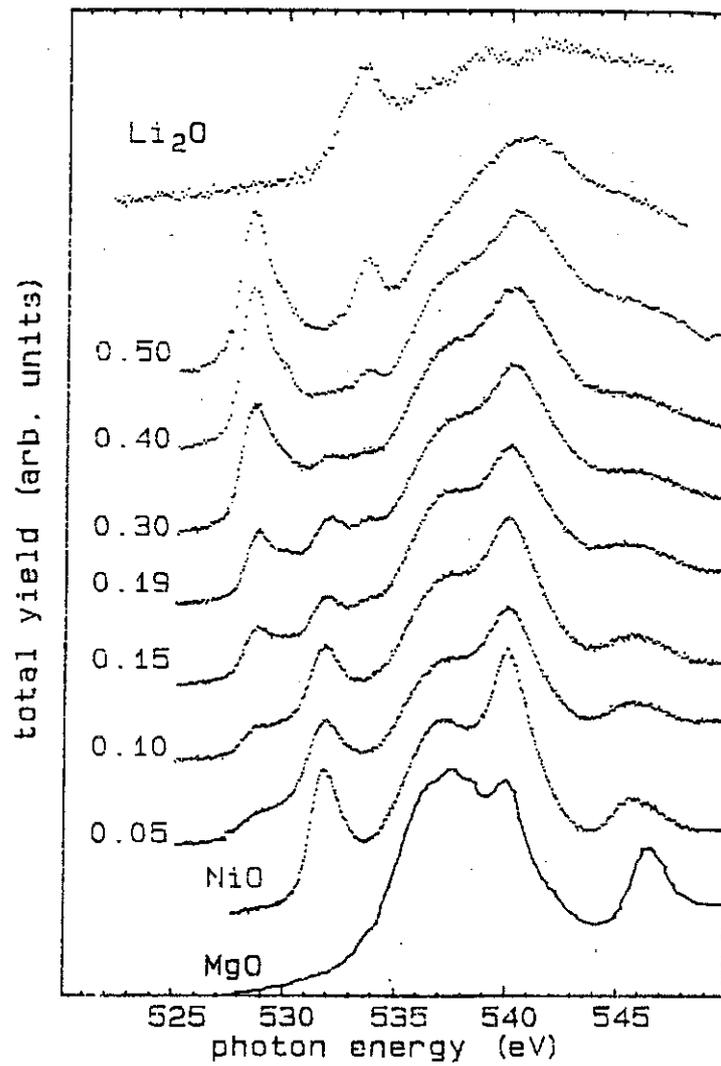


FIG. I.4: Spectres d'absorption [12] de NiO, $Li_xNi_{1-x}O$ (valeurs de x indiquée) et Li_2O .

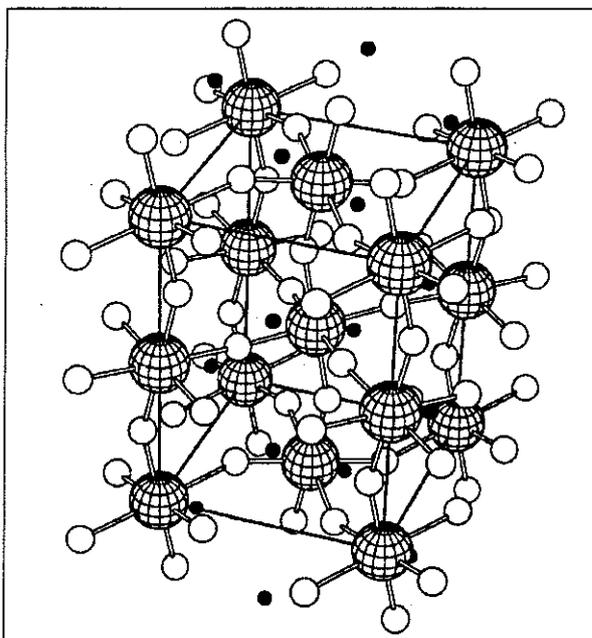


FIG. I.5: Allure et amplitude des distorsions observées dans la structure des oxydes de métaux de transition 3d de formule chimique $RM O_3$.

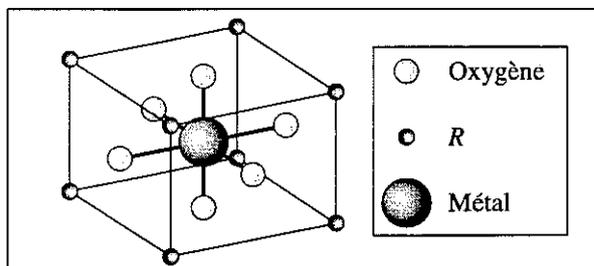


FIG. I.6: Maille cubique (en première approximation) de $RM O_3$. Les atomes de terre rare sont aux sommets du cube, celui de métal de transition est au centre du cube, et ceux d'oxygène sont aux centres des faces.

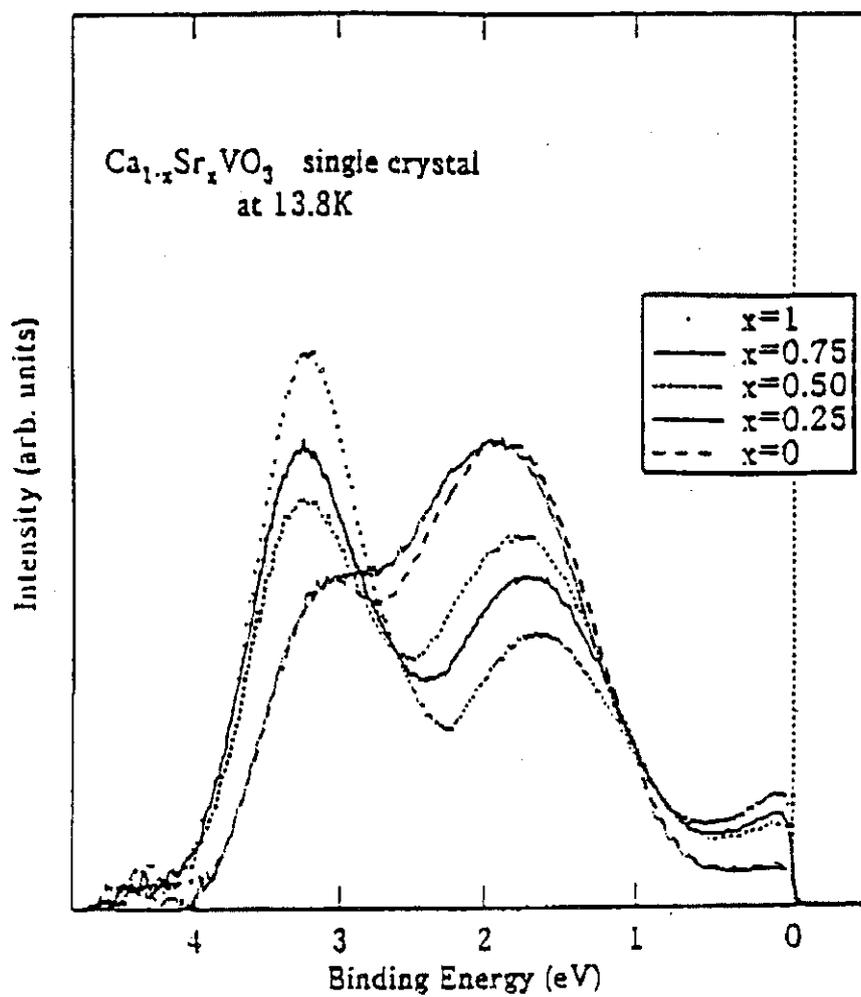


FIG. I.8: Spectres de photoémission à haute résolution [14].

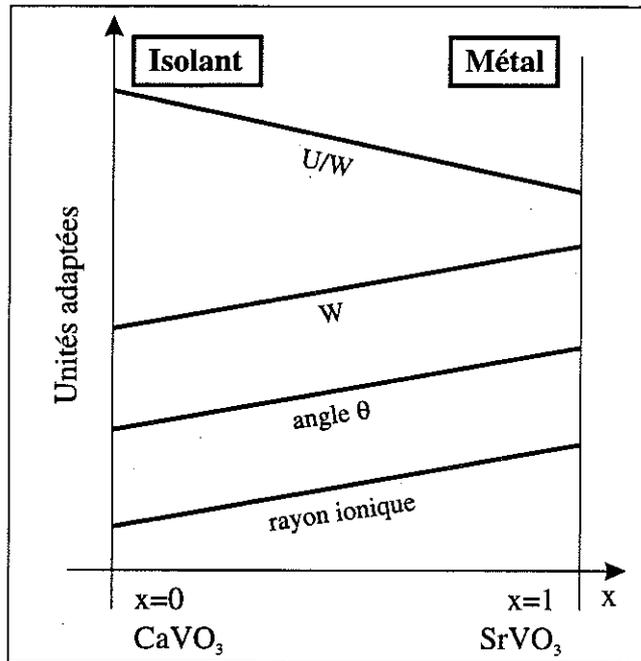


FIG. I.10: Allure des variations des différents paramètres du système $Ca_{1-x}Sr_xVO_3$ en fonction de x . Le tracé ne présume en rien du comportement réel en fonction de x , il indique uniquement le caractère croissant ou décroissant.

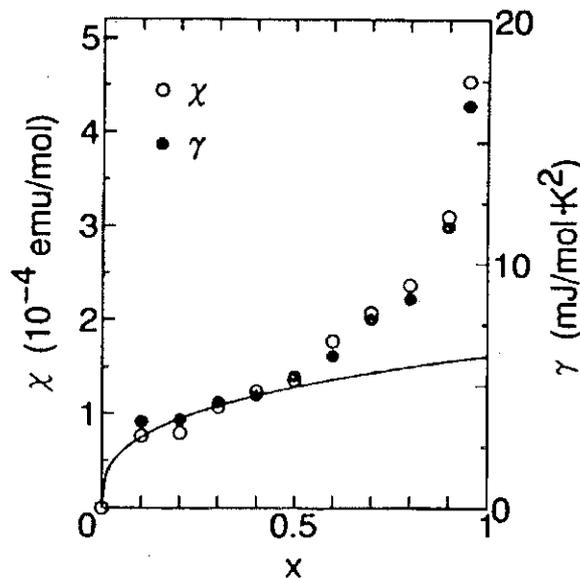


FIG. I.11: Variations du coefficient linéaire en T de la chaleur spécifique à basse température en fonction du dopage x pour l'oxyde $Sr_{1-x}La_xTiO_3$ (référence [16]).

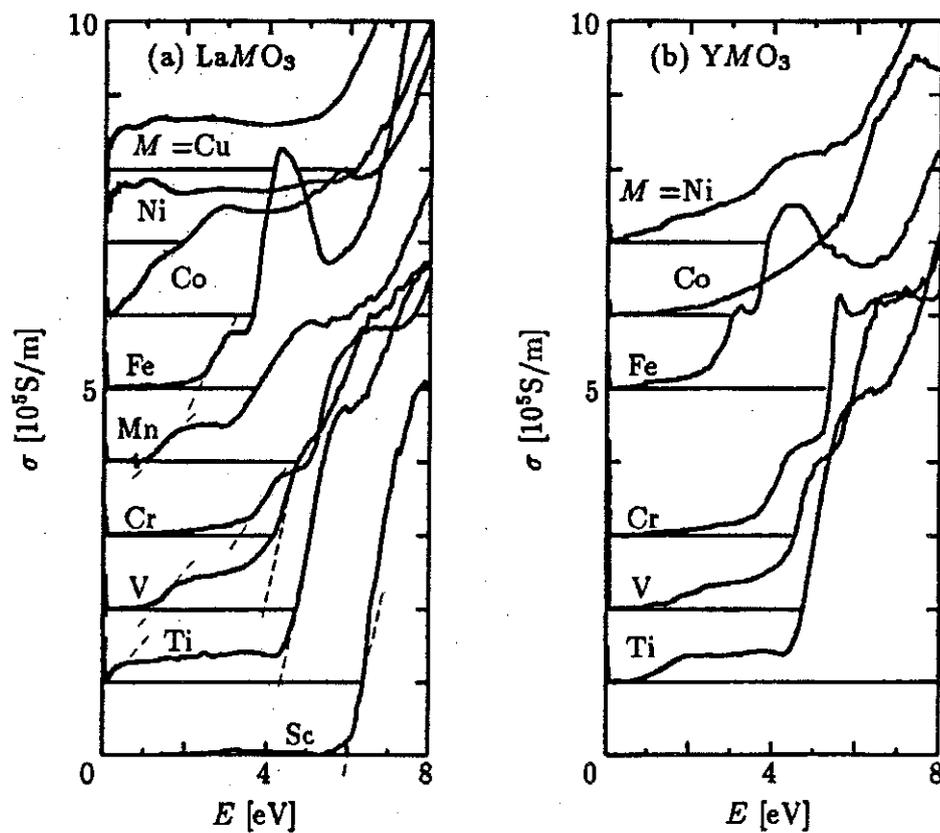


FIG. I.12: Spectres de conductivité optique pour LaMO_3 et YMO_3 , où le métal de transition M de la pérovskite va de $M = \text{Sc}$ à $M = \text{Cu}$ [18].

I.B.1.a Isolants de MOTT-HUBBARD

On appelle ainsi les systèmes obtenus par une transition de phase de l'état métallique vers l'état isolant induite par les corrélations électroniques, c'est à dire la répulsion coulombienne U entre des électrons. Lorsque cette répulsion devient trop forte pour permettre un quelconque mouvement des porteurs de charge, le système se fige et on observe une localisation des électrons sur les sites ioniques du réseau cristallin. Cette transition, induite uniquement par les corrélations, a été décrite pour la première fois par MOTT [20]. Pour étudier ce type de système, le modèle théorique le plus simple est celui de HUBBARD [21] :

$$H = \sum_{i,j} t_{ij} c_{i\sigma}^{\dagger} c_{j\sigma} + U \sum_i n_{i\uparrow} n_{i\downarrow} .$$

On reviendra en détails sur les caractéristiques de ce modèle dans le chapitre II. Sans parler de l'énergie thermique, ce modèle fait intervenir uniquement deux échelles d'énergie : d'une part, l'énergie cinétique des particules caractérisée par t , et d'autre part, l'énergie de répulsion coulombienne U intra-atomique. Cette approximation, qui considère comme locale l'interaction de COULOMB, est importante. Elle se justifie dans des systèmes où le nombre de porteurs de charge est élevé. L'écrantage important réduit alors fortement la portée effective de cette interaction (qui, nue, possède une portée infinie puisqu'elle est en $1/r^2$). Le modèle de HUBBARD ainsi défini met donc en compétition d'une part, l'énergie cinétique t qui tend à délocaliser les porteurs de charge et d'autre part, les corrélations U qui tendent à les localiser. C'est le rapport t/U qui va devenir la grandeur déterminante du système. On connaît la solution exacte dans deux cas extrêmes : le premier est la limite atomique où $t/U = 0$ ($t = 0$), et le second est la limite libre (sans corrélation) où $t/U = +\infty$, c'est à dire $U = 0$. Dans la limite atomique on trouve immédiatement un état isolant, tandis que dans la limite libre, par un simple calcul de bande, on obtient un état métallique.

Ainsi, dans la situation où U est beaucoup plus grand que t , on se trouve dans un état isolant (voir figure I.14). Le gap se situe alors entre deux bandes d dites bandes de HUBBARD. Une de ces deux bandes est située à l'énergie E_0 , c'est la « bande de HUBBARD inférieure » (BHI) et l'autre à l'énergie $E_0 + U$, c'est la « bande de HUBBARD supérieure » (BHS). E_0 (respectivement E_p) est l'énergie de site correspondant à un électron sur le métal de transition (respectivement l'oxygène). La description de la transition vers l'état métallique par ce modèle microscopique est loin d'être triviale. L'approche initiale de HUBBARD [22, 23] sur ce système consiste à réduire U , en partant de l'état isolant. Les deux bandes se rapprochent et se recouvrent pour une valeur

Composé	NiCl ₂	NiBr ₂	NiI ₂
Gap de bande	4.7	3.5	1.8
Affinité électronique	3.61eV	3.36eV	3.06eV

TAB. I.2: Valeurs des gaps de bande obtenus [25] pour différents composés à base de nickel, en fonction de l'affinité électronique de l'anion [26].

du même métal de transition. L'origine de l'apparition de la phase isolante dans ces oxydes n'est donc pas bien décrite, même qualitativement, par l'approche de MOTT-HUBBARD. Ici, la nature de l'état isolant est toute autre, très sensible à l'anion présent dans le composé. Ces isolants sont brièvement décrits ci-dessous.

I.B.1.b Isolants de transfert de charge

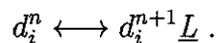
Les propriétés électroniques des composés à base de métaux de transition sont souvent très sensibles à la nature de l'anion. Citons notamment les résultats [25] concernant divers composés à base de nickel, NiCl₂, NiBr₂ et NiI₂ (voir le tableau I.2). Il a été montré que les gaps de bande de ces composés sont fortement affectés par l'électronégativité de l'anion, particulièrement pour les derniers métaux de transition de la série 3d. Ici, les corrélations ne sont plus à l'origine de l'apparition de la phase isolante. Le paramètre pertinent devient l'énergie de transfert de charge déjà introduite plus haut et définie comme suit :

$$\Delta \equiv \varepsilon_p - \varepsilon_d ,$$

où l'énergie ε_d est l'énergie nécessaire pour créer un trou sur la configuration d^{n+1} du métal de transition alors que l'énergie ε_p est l'énergie nécessaire pour créer un trou sur l'oxygène (\underline{L}) à partir d'une configuration d . Ainsi :

$$\begin{aligned} \varepsilon_d &\equiv E(d^n) - E(d^{n+1}) , \\ \varepsilon_p &\equiv E(d^n \underline{L}) - E(d^n) . \end{aligned}$$

Dans le cas d'une géométrie de type pérovskite, on observera une phase isolante dès que la différence d'énergie Δ devient assez grande. Le gap d'excitation des états électroniques sera alors de l'ordre de Δ . Ici, le processus de fluctuation de charge déterminant ne fait plus intervenir l'énergie U . Il s'agit de la transition qui fait passer un électron d'un état p de l'oxygène sur un état d du métal de transition :



quelques dizaines de sites - .

I.B.2 Transferts de poids spectraux

Des transferts de poids spectraux de certaines bandes électroniques sur d'autres au sein d'un même spectre (de photoémission par exemple) ont été observés expérimentalement dans de nombreux composés.

Ces transferts ont été mis en évidence notamment dans des familles de composés de métal de transition. Voir les figures I.4, I.1, I.2 et I.7 du paragraphe I.A.2 concernant l'oxyde de nickel dopé au lithium et les familles $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ et $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{VO}_3$.

Le modèle de HUBBARD en limite atomique peut se résoudre exactement, par exemple en développant les équations du mouvement des fonctions de GREEN G_{ij} . Le résultat est immédiat et, bien que la limite atomique soit loin de la réalité, il donne des indications qualitatives intéressantes concernant l'influence des corrélations sur les transferts de poids spectraux observés expérimentalement. En effet la fonction de GREEN solution exacte s'écrit :

$$G_{\sigma}^{(at)}(\omega) = \frac{1 - \langle n_{-\sigma} \rangle}{\omega + \varepsilon_F} + \frac{\langle n_{-\sigma} \rangle}{\omega + \varepsilon_F - U}$$

où $\langle n_{-\sigma} \rangle$ est le nombre moyen d'électrons de spin $-\sigma$ sur le site considéré. Dans la phase paramagnétique $\langle n_{-\sigma} \rangle = n/2$ où n est le nombre d'électrons par site. L'influence du nombre de porteurs n sur les poids spectraux des différentes bandes apparaît clairement dans cette expression. La présence de corrélations électroniques ne permet plus de traiter les structures des bandes comme si elles étaient rigides. Un déplacement du niveau de FERMİ dans le spectre des états provoque une redistribution importante des poids spectraux.

Plus intuitivement encore, en suivant l'analyse de ESKES *et al.* [29], on peut mettre en évidence l'influence du dopage sur les spectres des systèmes corrélés.

Pour les systèmes de type MOTT-HUBBARD (MH) on peut expliquer qualitativement et d'une manière très simple le transfert anormal de poids spectral observé.

Pour cela, on considère une rangée de N atomes d'hydrogène bien séparés les uns des autres avec un électron par atome et dans leur état fondamental sur lesquels une double occupation d'un site se traduit par un coût énergétique U . Le poids spectral d'**addition** de 1 électron (*spectre de photo-émission inverse*) est proportionnel au nombre de niveaux vides et le poids spectral de **suppression** de 1 électron (*spectre de photo-émission*) est proportionnel au nombre de niveaux occupés. Les bandes

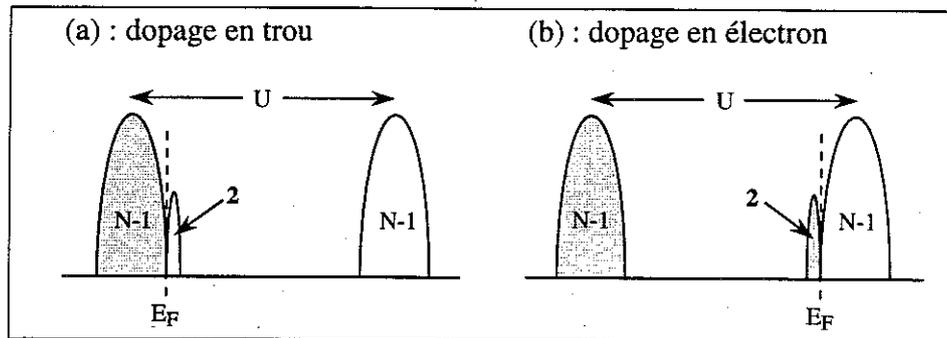


FIG. I.17: Intensités schématiques d'addition et de suppression de 1 électron pour un système de HUBBARD dans la limite localisée avec 1 trou additionnel (a) ou 1 électron additionnel (b).

de HUBBARD supérieure (BHS) et inférieure (BHI) possèdent donc des poids intégrés identiques, égaux à N . Cette situation est représentée dans la figure I.16(a).

Si on considère maintenant une chaîne dopée de N atomes d'hydrogène contenant 1 trou, on a $N-1$ sites simplement occupés, et un site vide. Sur les $N-1$ sites simplement occupés, on a $N-1$ façons de supprimer un électron de la BHI et $N-1$ façons d'ajouter un électron à la BHS. De plus, sur le site vide, on a deux possibilités d'addition de 1 électron (spin $+1/2$ ou $-1/2$), mais à l'énergie de la BHI. Le niveau de FERMI se situe donc comme dans le spectre de la figure I.17(a). Ainsi, le poids spectral d'addition de 1 électron dans la partie de faible énergie varie comme $2x$ où x est le dopage. L'un de ces deux états provient de la BHS. Lors du dopage en trous, il se produit un transfert important de poids spectral des états de haute énergie vers les états de basse énergie. Pour un dopage en électrons, un transfert analogue a lieu (voir la figure I.17(b)).

Le cas des systèmes sans corrélations est fondamentalement différent car les poids spectraux des différentes bandes y sont indépendants du dopage.

Pour les systèmes à transfert de charge, l'allure du spectre auquel on s'attend dans la limite atomique est représenté dans la figure I.16(b). Il y a maintenant une bande pleine *non corrélée* entre les deux bandes de HUBBARD. Un dopage de 1 trou ne crée cette fois-ci qu'un seul état possible pour l'addition de 1 électron. Le seul effet est le déplacement du niveau de FERMI à l'intérieur de la bande $2p$ non corrélée de l'oxygène (voir figure I.18) comme dans le cas d'un semiconducteur. En revanche, un dopage x en électron va induire $2x$ manières de supprimer un électron comme dans les systèmes de MOTT-HUBBARD vus plus haut.

Dans les systèmes à transfert de charge, les transferts de poids spectraux présentent donc une forte asymétrie vis-à-vis de l'échange électron-trou qui les distingue des

I.C Conclusion

En conclusion de ce chapitre nous pouvons dire que les matériaux auxquels nous nous intéressons ici, et notamment les oxydes de métaux de transition, se présentent sous la forme de systèmes dont l'étude des propriétés est à la fois riche et complexe. Leurs propriétés spectrales et thermodynamiques ont suscité l'intérêt de nombreuses équipes de recherche et tous les points délicats ne sont pas encore bien éclaircis.

Nous savons cependant que dans ces systèmes, les corrélations électroniques jouent un rôle primordial car elles sont à l'origine de phénomènes complexes de nature collective. Néanmoins, la prise en compte exclusive de ces corrélations ne suffit pas pour décrire correctement l'immense variété des propriétés observées expérimentalement.

Des modèles incluant certains aspects importants de la structure intrinsèque de chaque composé semblent s'imposer. Faire l'économie de paramètres tels que la présence de plusieurs orbitales ou la dégénérescence des bandes peut gravement compromettre la compréhension de certains phénomènes physiques constatés dans le matériau.

Cependant, les modèles les plus simples, comme celui de HUBBARD, constituent souvent un bon point de départ en ce qui concerne l'étude du rôle des corrélations. Le chapitre suivant lui est consacré.

Chapitre II

Modèle à une bande

paragraphe d'introduction I.B.1.a :

$$H = \sum_{i,j} \sum_{\sigma=\uparrow,\downarrow} t_{ij} c_{i\sigma}^\dagger c_{j\sigma} + U \sum_i n_{i\uparrow} n_{i\downarrow} . \quad (\text{II.2})$$

Pour simplifier les développements, on supposera que le terme de saut t_{ij} est nul sauf pour i et j plus proches voisins. Le terme d'interaction U est local. Dans le cas d'un réseau hypercubique en dimension D , le nombre de plus proches voisins $z = 2D$. Ainsi, pour D grand, l'énergie cinétique devient $\sim t\sqrt{D}$ alors que l'énergie de corrélation reste $\sim U$, c'est à dire d'ordre 1. Plus précisément, l'énergie cinétique présente la dispersion :

$$\begin{aligned} \varepsilon_{\vec{k}} &= -2t \sum_{i=1}^D \cos k_i , \\ &= \mathcal{O}(t\sqrt{D}). \end{aligned}$$

La limite $D \rightarrow \infty$ devient alors triviale puisque toute la complexité (et l'intérêt) du modèle de HUBBARD vient de la compétition entre ces deux termes au sein de l'hamiltonien (II.2), entre une tendance à la localisation (U) et à la délocalisation (t).

Pour éviter cette prépondérance artificielle du premier terme, introduite par la limite de dimension infinie, il est essentiel de renormaliser l'intégrale de saut t de manière à ce que l'énergie cinétique garde le même ordre de grandeur que l'énergie d'interaction. Ainsi, la renormalisation

$$t = t^*/\sqrt{D}$$

avec t^* fixé conduit à un modèle non trivial aux grandes dimensions.

Pour s'en convaincre, il suffit d'exprimer la densité d'états sans interaction $D(\varepsilon)$ comme suit :

$$D(\varepsilon) = \lim_{D \rightarrow \infty} \frac{1}{N} \sum_{\vec{k}} \delta \left(\varepsilon - \sum_j e^{i\vec{k}(R_i - R_j)} t_{ij} \right) .$$

Avec la renormalisation proposée ci-dessus et pour D infinie, le théorème de la limite centrale montre que $D(\varepsilon)$ devient gaussienne :

$$D(\varepsilon) = \frac{1}{\sqrt{\pi t}} \exp \left(-\frac{\varepsilon^2}{t^2} \right) .$$

La largeur de la gaussienne est finie et ainsi, l'énergie cinétique par site reste finie. La définition du modèle de HUBBARD ainsi étendue est susceptible de décrire les propriétés des systèmes corrélés de grande dimension spatiale.

$\eta_i \equiv t_{io}c_{o,\sigma}$ joue alors le rôle d'un champ agissant au site i . La sommation sur tous les champs de fermions tels que $i \neq o$ permet d'exprimer formellement S_{imp} par rapport aux fonctions de GREEN $G^{(o)}$ de l'hamiltonien du système sans le site o :

$$S_{imp} = \sum_{n=1}^{\infty} \sum_{i_1 \dots i_n} \int \eta_{i_1}^\dagger(\tau_{i_1}) \dots \eta_{i_n}^\dagger(\tau_{i_n}) \eta_{j_1}(\tau_{j_1}) \dots \eta_{j_n}(\tau_{j_n}) G_{\tau_{i_1} \dots \tau_{i_n}, \tau_{j_1} \dots \tau_{j_n}}^{(o)} + S_o . \quad (\text{II.4})$$

En tenant compte de la renormalisation de l'intégrale de saut (facteur $1/\sqrt{d}^{|i-j|}$ pour t_{ij}), on peut montrer, en examinant la somme (II.4), que seul le terme $n = 2$ persiste dans la limite $D \rightarrow \infty$, le terme d'ordre n étant de l'ordre de $(1/d)^{n-2}$.

Ainsi, l'action effective (II.4) se réduit à :

$$S_{imp} = - \int_0^\beta d\tau \int_0^\beta d\tau' \sum_\sigma c_{o,\sigma}^\dagger(\tau) \mathcal{G}_o^{-1}(\tau - \tau') c_{o,\sigma}(\tau') + U \int_0^\beta d\tau n_{o,\uparrow}(\tau) n_{o,\downarrow}(\tau) , \quad (\text{II.5})$$

où \mathcal{G}_o^{-1} joue le rôle d'un champ effectif pour le site central $i = o$ et a pour expression :

$$\mathcal{G}_o^{-1}(i\omega_n) = i\omega_n + \varepsilon_F - \sum_{ij} t_{oi}t_{oj} G_{ij}^{(o)}(i\omega_n) . \quad (\text{II.6})$$

Soit $G_{imp}(\mathcal{G}^{-1})$ la fonction de GREEN solution du problème d'impureté défini par l'équation (II.5) :

$$G_{imp}(i\omega_n) \equiv \langle c^\dagger(i\omega_n) c(i\omega_n) \rangle_S .$$

L'approximation du champ moyen dynamique suppose que le milieu effectif défini par \mathcal{G}^{-1} simule, pour le site central $i = o$, le reste du système. Ainsi, on a la relation d'auto-cohérence :

$$G_{ii} = G_{imp} . \quad (\text{II.7})$$

Enfin, il ne reste plus maintenant qu'à fermer le système d'équation (II.7) et (II.6). En effet, l'expression (II.6) fournit le champ effectif qui agit sur l'impureté en fonction de la fonction de GREEN $G_{ij}^{(o)}$, qui n'est pas la fonction de GREEN du système réel, mais celle du système réel privé du site central. La dernière étape reste donc d'exprimer la fonction de GREEN du système privé du site central, en fonction de la fonction de GREEN du système total. Pour un réseau quelconque, cette relation n'est pas simple mais nous nous plaçons ici dans le cas du réseau de BETHE. Dans ce cas, deux sites différents i, j plus proches voisins de o seront complètement déconnectés (voir figure II.1), et dans la sommation (II.6) seules les contributions des fonctions de GREEN locales $G_{ii}^{(o)}$ seront non nulles.

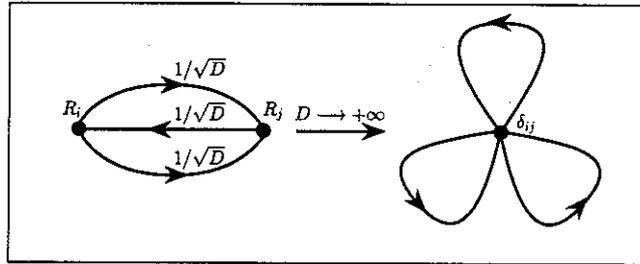


FIG. II.2: Contribution à la self-énergie irréductible pour le modèle de HUBBARD à l'ordre 2 en U , et son équivalent collapsé dans la limite $D \rightarrow \infty$ (espace réel).

II.B.3 Caractère local de la limite de la dimension infinie

Les développements du paragraphe précédent ont montré que la limite de la dimension infinie permet de décrire les aspects dynamiques du modèle de HUBBARD en terme de l'action (II.5). Or cette action est celle d'un hamiltonien local du même type que le modèle d'impureté bien connu de ANDERSON. La nouveauté ici est que le milieu effectif dans lequel l'impureté est plongée est a priori inconnu. Il est déterminé de manière auto-cohérente par l'équation (II.8). Si cette relation est vérifiée, la dynamique locale de l'impureté du modèle de ANDERSON sera la même que la dynamique locale du système d'électrons corrélés défini par l'extension du modèle de HUBBARD aux grandes dimensions décrit plus haut.

On peut comprendre intuitivement le caractère local de la limite de la dimension infinie en examinant le comportement de la self-énergie (voir l'équation (II.1)) lorsque $D \rightarrow \infty$. En effet, cette self-énergie qui, d'une certaine manière, représente l'effet des corrélations puisqu'elle corrige le terme de bande sans interaction $\varepsilon_{\vec{k}}$, devient elle-même locale dans cette limite.

Dans le développement perturbatif de la self-énergie par rapport à U , seuls subsistent les termes n'impliquant qu'un seul site [1]. Les termes non locaux *collapsent*. Un de ces termes $\Sigma_{ij}^{(2)}$ a été représenté dans la figure II.2. Il s'agit d'un terme à deux sites (de l'espace réel). Les lignes continues représentent les fonctions de GREEN des électrons non corrélés. Pour se convaincre de la disparition de ce diagramme quand $D \rightarrow \infty$, on se souviendra de la renormalisation de l'intégrale de saut présentée dans le paragraphe II.B.1. Le facteur $1/\sqrt{D}$ conduit à renormaliser par le même facteur les fonctions de GREEN de l'espace réel sans interaction c'est à dire :

$$G_{ij,\sigma}^o \approx \frac{1}{\sqrt{D}}.$$

Le terme $\Sigma_{ij}^{(2)}$ de la figure II.2 est ainsi d'ordre $(1/D)^{(3/2)}$ et il intervient a priori

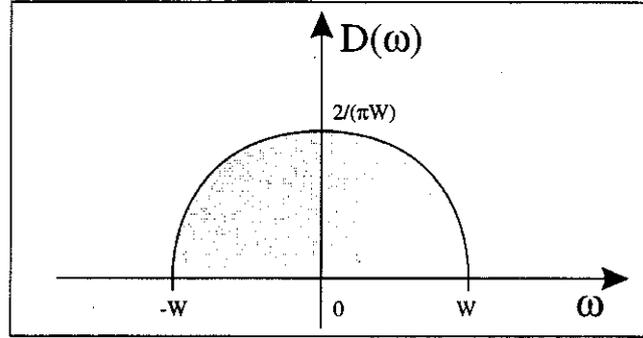


FIG. II.3: Densité d'états de fermions sans interaction sur un réseau de BETHE.

où $D(\varepsilon)$ est la densité des états sans interaction. Dans la situation présentée ici, on remplace la densité d'états réelle par la densité d'états semi-elliptique du réseau de BETHE (figure II.3). On a ainsi :

$$D(\varepsilon) = \frac{2}{\pi W} \sqrt{1 - \left(\frac{\varepsilon}{W}\right)^2},$$

où $W = 2t$ est la demi-largeur de bande. D'autre part, en posant $Z = i\omega_n + \varepsilon_F - \Sigma(i\omega_n)$, on peut exprimer la fonction de GREEN locale comme suit :

$$\begin{aligned} G_{ii}(i\omega_n) &= \int_{-\infty}^{\infty} d\varepsilon \frac{D(\varepsilon)}{Z - \varepsilon} \\ &\equiv \mathcal{F}(Z). \end{aligned} \quad (\text{II.11})$$

Or on a :

$$\mathcal{F}(Z) = \frac{2}{W} \left(Z - \sqrt{Z^2 - W^2} \right),$$

ainsi que la relation :

$$\mathcal{F}^{-1}(Z) = Z - \frac{W^2}{4} \mathcal{F}(Z). \quad (\text{II.12})$$

Cette dernière relation est importante par les simplifications qu'elle apporte. Elle va en effet nous permettre d'exprimer simplement la fonction de GREEN locale par rapport à son inverse. Ainsi, avec (II.11) et (II.12) on obtient :

$$G_{ii}^{-1}(i\omega_n) = Z - \frac{W^2}{4} G_{ii}(i\omega_n).$$

En comparant alors avec l'équation (II.8) on obtient une expression très importante pour la self-énergie du système de fermions corrélés :

$$\Sigma(i\omega_n) = \mathcal{G}_o^{-1}(i\omega_n) - G_{ii}^{-1}(i\omega_n) \quad (\text{II.13})$$

II.B.5 Analogie avec les modèles de spins classiques

On considère dans ce paragraphe l'approche de champ moyen pour des spins de type ISING ou HEISENBERG. La limite de la dimension infinie est dans ce cas très bien connue puisqu'elle n'est rien d'autre que la théorie du champ moléculaire de WEISS. Nous allons ci-dessous montrer en quoi cette théorie et la théorie de champ moyen dynamique se rejoignent.

L'hamiltonien pour le modèle d'ISING avec un couplage entre plus proches voisins s'écrit :

$$H = -\frac{1}{2}J \sum_{\langle i,j \rangle} S_i S_j , \quad (\text{II.14})$$

où le couplage est supposé ferromagnétique ($J > 0$). Chaque spin S_i interagit avec un champ *local* h_i , produit par son environnement immédiat. Dans l'approche de champ moyen de WEISS, l'interaction à deux spins de (II.14) est linéarisée, c'est à dire que H est remplacé par l'hamiltonien de champ moyen (à un seul spin) suivant :

$$H^{CM} = -h_{CM} \sum_i S_i + E_{cte} ,$$

où un spin S_i interagit maintenant avec un champ moyen *global* (moléculaire) défini par la valeur moyenne :

$$h_{CM} = J \sum_j \langle S_j \rangle = J \langle S \rangle .$$

Les moyennes ci-dessus sont des moyennes thermiques. $E_{cte} = 1/2LJZ\langle S \rangle^2$ où L est le nombre total de sites du réseau. La signification physique de la substitution de H par H_{CM} apparaît en considérant la factorisation suivante :

$$\begin{aligned} \langle S_i S_j \rangle &= (\langle S_i \rangle + \Delta S_i) (\langle S_j \rangle + \Delta S_j) \\ &= (\langle S \rangle + \Delta S_i) (\langle S \rangle + \Delta S_j) \\ &= \langle S \rangle^2 + \langle \Delta S_i \Delta S_j \rangle , \end{aligned}$$

où on considère

$$\langle \Delta S_i \Delta S_j \rangle = 0 , \quad \text{avec } \Delta S_i \equiv S_i - \langle S_i \rangle . \quad (\text{II.15})$$

C'est à dire que l'on néglige les corrélations spatiales des fluctuations de spin aux sites i et j .

Dans chacun des cas, on décrit les propriétés à une particule du système en ne considérant qu'un seul site fixé du réseau et en moyennant l'influence des autres sites.

Une différence essentielle demeure cependant : la nature quantique des systèmes électroniques fortement corrélés se manifeste par d'importantes fluctuations locales. Ces fluctuations ne permettent pas de fixer l'état quantique du site de référence. Cet état fluctue en effet dans un ensemble de quatre états locaux : $|0\rangle$ (état vide), $|\uparrow\rangle$, $|\downarrow\rangle$ (états simplement occupés par un spin $+1/2$ ou $-1/2$), et $|\uparrow\downarrow\rangle$ (état doublement occupé, par deux spins opposés). La dynamique quantique de ces processus est décrite par l'action (II.5), où \mathcal{G}_o est une quantité *effective* qui est déterminée par tous les processus se produisant sur les autres sites. Ainsi, \mathcal{G}_o apparaît comme la généralisation aux systèmes d'électrons corrélés du champ effectif h_i agissant sur le site i d'un système de spins localisés. Le « champ moyen » n'est donc plus un simple nombre comme dans le cas classique mais une fonction de l'énergie. Le caractère « dynamique » de l'approximation apparaît ici.

II.B.6 Conclusions et remarques

Nous avons présenté ci-dessus les bases de la théorie de champ moyen dynamique appliquée à l'un des plus simples systèmes quantiques de particules en interaction : le modèle de HUBBARD. Comme dans les théories classiques de champ moyen, ce problème sur réseau a été ramené au problème local d'une impureté (de type ANDERSON) couplée à un milieu effectif déterminé de manière auto-cohérente. Ce caractère local a été justifié dans le cadre d'une extension du modèle de HUBBARD aux grandes dimensions spatiales dans la mesure où l'approximation de champ moyen dynamique y est exacte.

La résolution de ce modèle d'impureté constitue encore un difficile problème quantique car le couplage avec le milieu effectif peut a priori prendre une forme quelconque.

Diverses approches sont possibles pour aborder ce problème. Le paragraphe suivant en présente quelques unes.

II.C Méthodes de résolution du problème local

La plupart des méthodes qui ont été utilisées pour résoudre ce problème se font par itération, jusqu'à la convergence de la solution auto-cohérente. Un milieu effectif de départ est choisi de manière arbitraire, la solution du problème local correspondant est calculée, puis la relation d'auto-cohérence permet de déterminer le nouveau milieu effectif, et ainsi de suite.

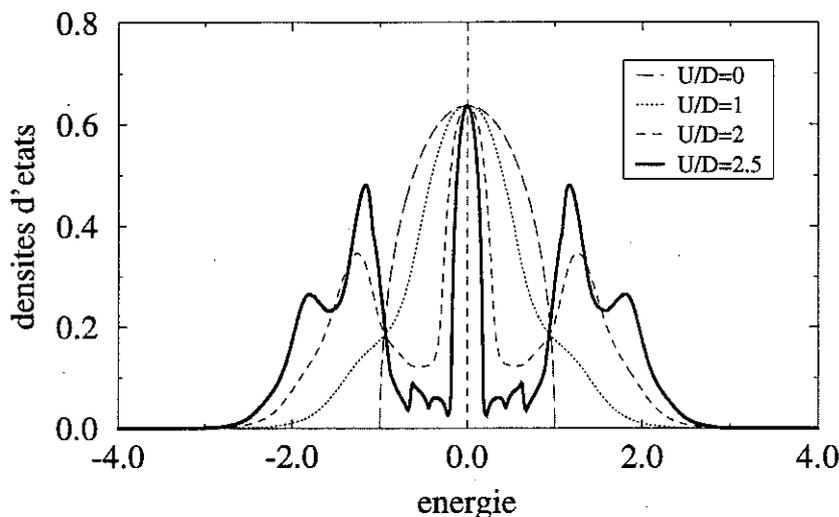


FIG. II.4: Densités d'états de la solution paramagnétique à demi-remplissage ($n = 1$) pour $U = 0$, $U = 1$, $U = 2$, $U = 2.5$ et à température nulle.

Le développement perturbatif est généré par l'hamiltonien d'interaction.

$$H_I = U \left(n_{\uparrow} - \frac{1}{2} \right) \left(n_{\downarrow} - \frac{1}{2} \right).$$

Le propagateur d'ordre 0 en perturbation est exactement \mathcal{G}_o , la fonction de GREEN du problème d'impureté sans corrélations. Au second ordre en U , la contribution à la self-énergie est un simple diagramme « bulle ». On a alors :

$$\Sigma_{imp}(t) = U^2 \mathcal{G}_o(t)^2 \mathcal{G}_o(-t). \quad (\text{II.18})$$

Dans l'approche IPT, l'équation (II.18) permet de calculer Σ_{imp} à partir d'une fonction de départ \mathcal{G}_o arbitraire (par exemple la solution du modèle de HUBBARD dans l'approximation de HARTREE), et d'en déduire par l'équation d'auto-cohérence (II.17) le nouveau propagateur \mathcal{G}_o , et ainsi de suite.

II.C.1.b Résultats

Ci-dessous sont présentés quelques résultats [35, 44] obtenus par la méthode IPT dans le cas du demi-remplissage, où on a 1 électron par site ($n = 1$). Notons que ces densités d'états correspondent à une solution purement paramagnétique des équations de la théorie de champ moyen dynamique. Pour les grandes valeurs de U , le système préférera certainement une phase magnétique. On peut cependant considérer que la ligne de la transition isolant métal traversée ici en faisant varier U , est le prolongement vers les basses températures de la transition paramagnétique à haute température.

l'une des plus grandes échelles d'énergie justifie le développement d'autres approximations.

Nous rappelons ici les bases de l'approximation de « non crossing » qui correspond à un développement perturbatif par rapport à l'hybridation t de l'impureté avec le milieu effectif. Cette approche consiste en une sommation partielle des diagrammes du développement en $1/N$ présenté ci-dessous.

II.C.2.a Théorie des perturbations et développement en $1/N$

Le problème d'un ion magnétique plongé dans un milieu non magnétique donne lieu à des phénomènes dynamiques connus sous le nom d'effet KONDO. L'étude de ce problème par la plupart des théories perturbatives conduit souvent à des divergences non physiques. Un développement perturbatif par rapport à la dégénérescence N du moment angulaire ionique de l'impureté magnétique a pourtant permis [46] de reproduire les principales caractéristiques de l'effet KONDO.

On rappelle dans ce paragraphe les grandes lignes de ce développement perturbatif. Pour cela, on considère un système constitué d'une bande de conduction électronique sans interaction et caractérisée par la relation de dispersion $\varepsilon_{\vec{k}}$ ainsi que d'une (ou plusieurs) « impureté(s) », définie(s) par une énergie de site E_0 et où l'interaction de COULOMB est prise en compte de manière locale. L'impureté et la bande sont hybridées ($V_{\vec{k}}$) et on va supposer que les états de l'impureté sont N fois dégénérés. Ce système est donc décrit par l'hamiltonien

$$\begin{aligned} H &= H_f + H_c + H_{\text{hybridation}} & (II.19) \\ H &= E_0|0,0\rangle\langle 0,0| + \sum_m E_{1,m}|1,m\rangle\langle 1,m| + \sum_{\vec{k},m} \varepsilon_{\vec{k}} c_{\vec{k},m}^\dagger c_{\vec{k},m} \\ &+ \sum_{\vec{k},m} (V_{\vec{k}}|1,m\rangle\langle 0,0|c_{\vec{k},m} + c.c.) , \end{aligned}$$

où les sommations sont étendues aux $2S + 1 \equiv N$ valeurs de m . Cette dégénérescence peut être considérée comme une dégénérescence due à un spin S et dans le cas particulier où $N = 2$ ($S = 1/2$), ce modèle est équivalent à un modèle de ANDERSON où $U = \infty$. La double occupation du site impureté étant alors interdite, l'espace des états locaux se réduit en effet aux 3 états suivants : $|0,0\rangle$ qui est l'état vide de particule, et les états $|1,\sigma\rangle$ simplement occupés et dégénérés de spin. L'hamiltonien (II.19) devient

$$H = E_0 X_{0,0;0,0} + \sum_{\sigma} E_{1,\sigma} X_{1,\sigma;1,\sigma} + \sum_{\vec{k},\sigma} \varepsilon_{\vec{k}} c_{\vec{k},\sigma}^\dagger c_{\vec{k},\sigma} + \sum_{\vec{k},\sigma} (V_{\vec{k}} X_{1,\sigma;0,0} c_{\vec{k},\sigma} + c.c.) ,$$

Le point de départ est l'expression de la fonction de partition Z du système sous la forme d'une intégrale de contour,

$$Z = Tr_f Tr_c \{ e^{-\beta H} \} = \frac{1}{2\pi i} \oint_{\Gamma} e^{-\beta z} Tr_f Tr_c (z - H)^{-1} dz , \quad (\text{II.20})$$

où (Γ) est un contour du plan complexe orienté dans le sens des aiguilles d'une montre qui englobe toutes les singularités de l'argument de l'intégrale, c'est à dire du propagateur défini par :

$$P(z) \equiv (z - H)^{-1} .$$

Dans l'équation (II.20), on a dissocié l'opérateur de trace Tr en explicitant la trace sur les états locaux Tr_f et la trace sur les états de bande Tr_c .

En écrivant l'hamiltonien H comme la somme d'une partie non-perturbée H_o et d'une perturbation V

$$H = H_o + V$$

où H_o est la somme des hamiltoniens H_f et H_c relatifs à l'impureté et à la bande de conduction, on peut développer $P(z)$ comme suit :

$$P(z) = (z - H_o)^{-1} \sum_{n=0}^{\infty} [V(z - H_o)^{-1}]^n .$$

On a donc

$$V = \sum_{\vec{k}, \sigma} (V_{\vec{k}} X_{1, \sigma, 0, 0} c_{\vec{k}, \sigma} + c.c.) . \quad (\text{II.21})$$

Si on appelle E_c les énergies des états non perturbés de la bande de conduction $|c\rangle$,

$$H_c |c\rangle = E_c |c\rangle ,$$

la variable d'intégration z peut être décalée parallèlement à l'axe réel ($z \rightarrow z + E_c$) pour chaque terme de la trace. Ainsi :

$$Z/Z_c = \frac{1}{2\pi i} \oint_{\Gamma} e^{-\beta z} Tr_f P_f(z) dz ,$$

où

$$P_f(z) = \sum_{\alpha} |\alpha\rangle P_{\alpha}(z) \langle \alpha|$$

où le propagateur réduit P_{α} est obtenu en sommant sur les électrons de conduction :

$$P_{\alpha} = \frac{1}{Z_c} \sum_c e^{-\beta E_c} (z - E_{\alpha})^{-1} \langle \alpha | \langle c | \sum_{n=0}^{\infty} [V(z + E_c - H_o)^{-1}]^n |c\rangle | \alpha \rangle . \quad (\text{II.22})$$

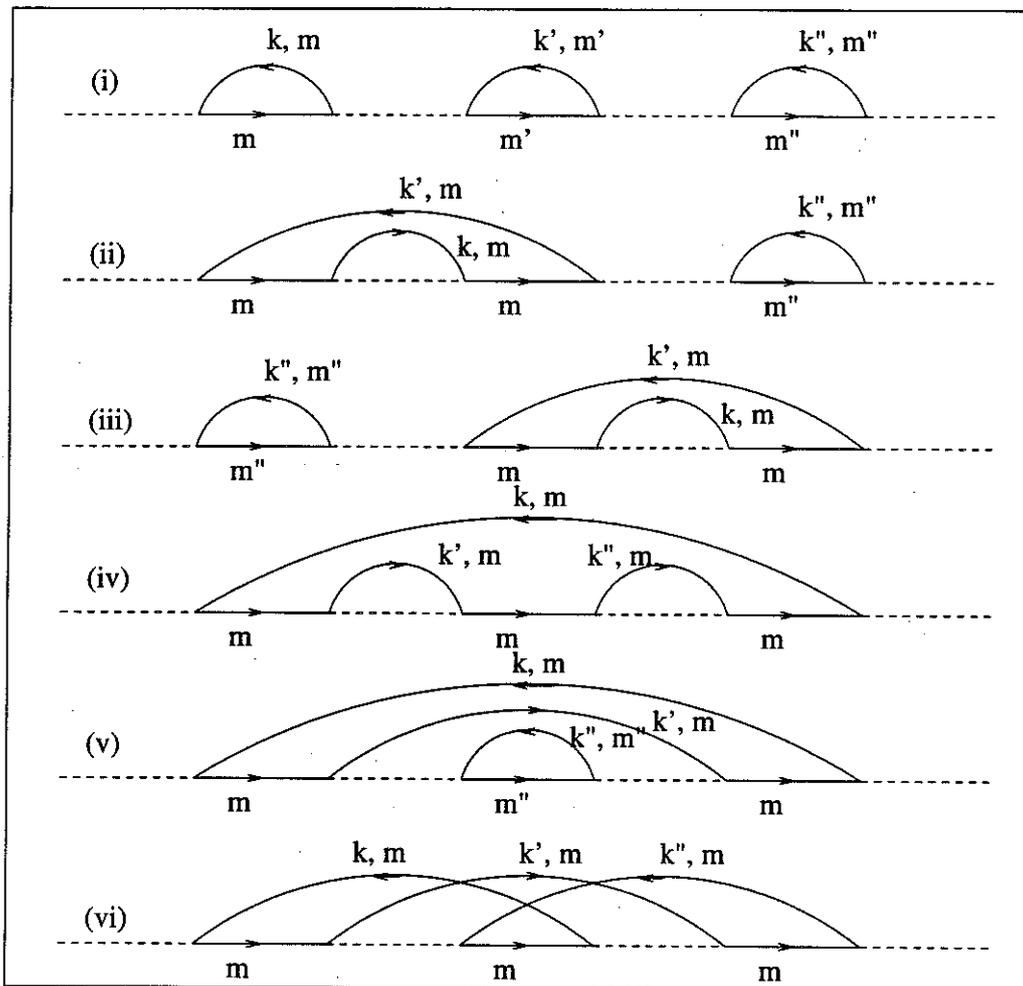


FIG. II.7: Tous les diagrammes d'ordre 6 en $|V|$ contribuant au calcul du propagateur $P_0(z)$.

Des diagrammes analogues existent pour $P_{1,m}(z)$ où sont permutés d'une part les lignes pointillées et les lignes continues et d'autre part les électrons et les trous de conduction. Les propagateurs des électrons de conduction donnent lieu aux facteurs $f(\varepsilon_{\vec{k}})$ ou $1 - f(\varepsilon_{\vec{k}})$ suivant qu'un électron ou qu'un trou se propage, respectivement. Comme ces électrons sont sans interaction, il est possible d'utiliser le théorème de WICK pour factoriser les termes correspondants. Ainsi, les contributions provenant de diagrammes sans croisement des propagateurs des électrons de conduction se factorisent. Par exemple, dans les diagrammes (i), (ii) ou (iii) de la figure II.7, certaines factorisations sont possibles. Une self-énergie $\Sigma_\alpha(z)$ peut donc être introduite pour le propagateur $P_\alpha(z)$,

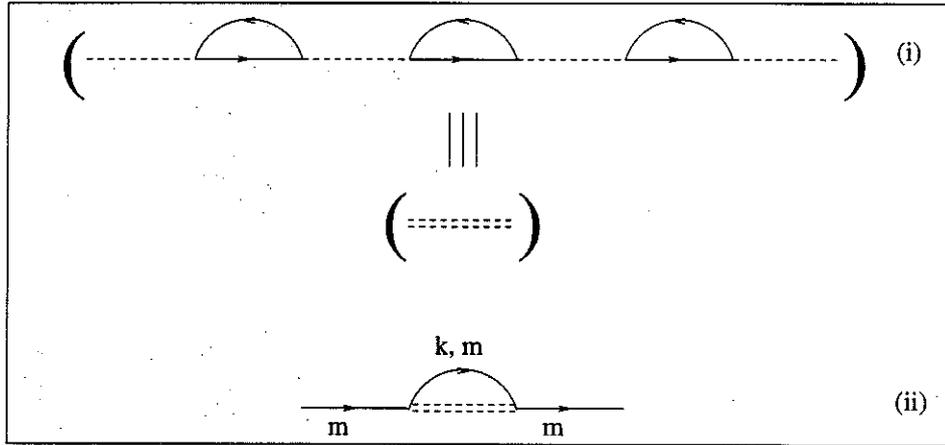


FIG. II.8: Les diagrammes d'ordre prépondérant du développement en $1/N$ pour $P_0(z)$ (i) et $P_{1,m}(z)$ (ii). La ligne double pointillée de la figure (ii) représente la somme des diagrammes bulles comme indiqué dans la figure (i).

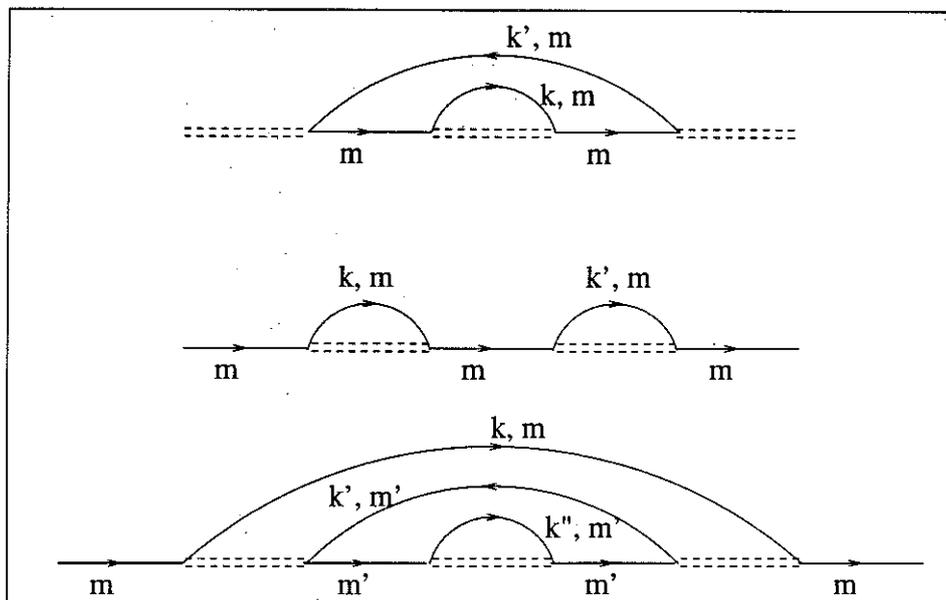


FIG. II.9: Diagrammes d'ordre $(1/N)^1$ correspondant aux propagateurs $P_0(z)$ (i) et $P_{1,m}(z)$ (ii) et (iii).

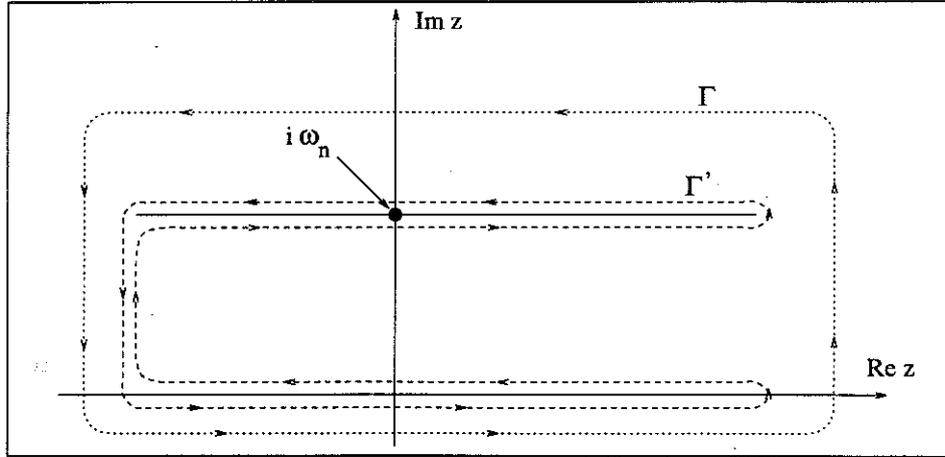


FIG. II.11: Le contour d'intégration (Γ) doit englober tous les pôles de l'intégrant. Ces pôles sont tous sur l'axe réel du plan complexe ou sur la droite $z = -i\omega_n$. Le contour distordu est noté (Γ').

où le chemin (Γ) doit englober toutes les singularités de l'intégrant et est orienté dans le sens des aiguilles d'une montre. Les propagateurs locaux ayant les propriétés d'analyticité des fonctions de GREEN, l'intégrant sera analytique partout sauf éventuellement sur l'axe réel et sur l'axe parallèle à l'axe réel passant par le point d'affixe $i\omega_n$. On peut donc distordre le contour (Γ) comme indiqué dans la figure II.11 et exprimer ainsi la densité spectrale $\rho_{f,m}(\omega) \equiv -1/\pi \text{Im}[G_m^f(\omega + is)]$ en fonction des densités spectrales des propagateurs locaux :

$$\rho_{f,m}(\omega) = \frac{1 + e^{-\beta\omega}}{Z_f} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\beta\varepsilon} p_0(\varepsilon) p_{1,m}(\varepsilon + \omega) d\varepsilon .$$

COLEMAN [51] a utilisé cette approximation pour aborder le problème de KONDO. L'approche a été capable de reproduire le pic très étroit attribué aux excitations collectives magnétiques au voisinage du niveau de FERMI.

II.C.2.c Résultats NCA

L'approximation NCA décrite dans le paragraphe précédent a été appliquée récemment avec beaucoup de succès au modèle de HUBBARD dans la limite $D \rightarrow \infty$ par PRUSCHKE *et al.* [36] pour la résolution du problème d'impureté auto-cohérent. Comme dans le cas du calcul perturbatif itéré (IPT) présenté dans le paragraphe II.C.1, le système corrélé au demi-remplissage est bien décrit par la théorie. La comparaison avec les calculs de MONTE-CARLO quantique (MCQ) de la figure II.12 en est une

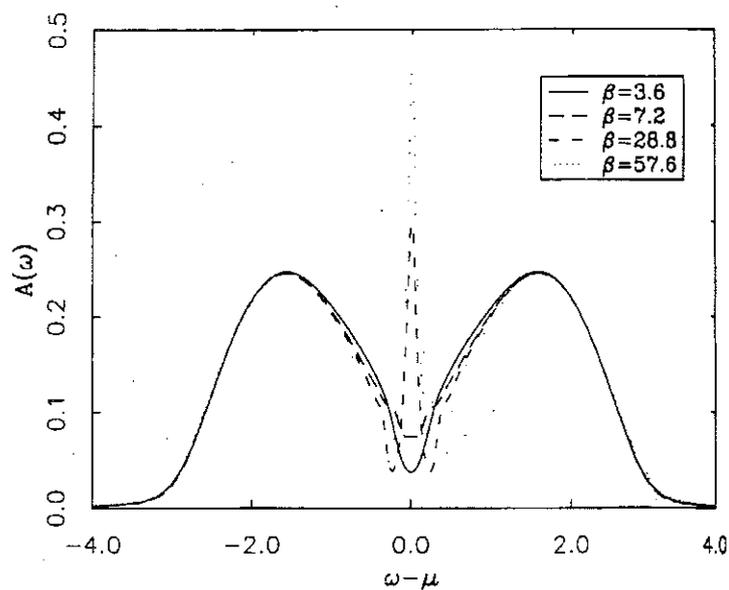


FIG. II.13: Densités d'états pour le modèle de HUBBARD au demi-remplissage avec $U = 3.5$, pour différentes températures.

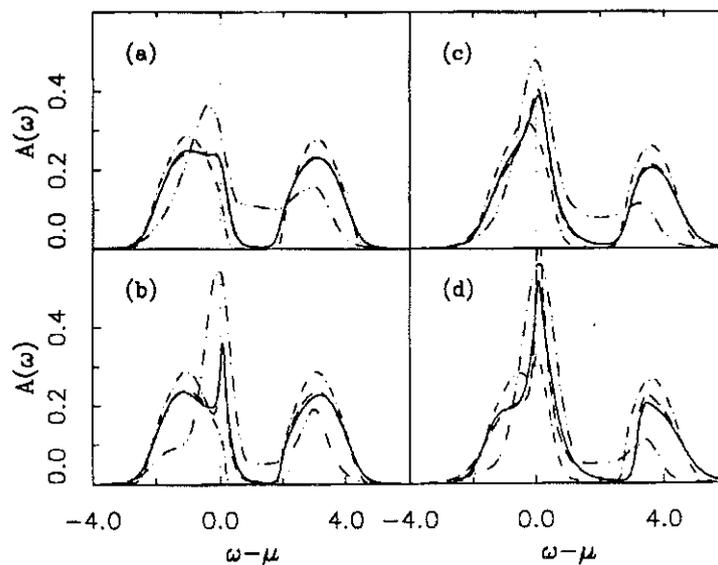


FIG. II.14: Densités d'états pour deux remplissages typiques $n_e < 1$ et $U = 4$. (a) et (b) correspondent à $n_e \approx 0.94$ et $\beta = 3.6$ et 14.4 , respectivement, tandis que (c) et (d) correspondent à $n_e \approx 0.8$ aux mêmes températures.

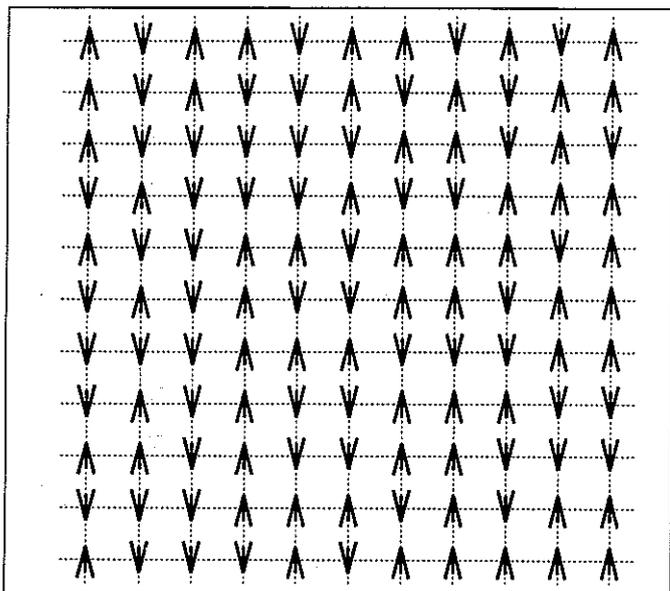


FIG. II.15: Phase de moments magnétiques désordonnés. Les flèches qui pointent vers le haut symbolisent des moments de valeur $+\mu$ et celles qui pointent vers le bas des moments de valeur $-\mu$. On ne peut discerner aucun ordre, même à courte distance.

celle qui constitue le milieu effectif obtenu dans la solution paramagnétique de PAULI pour le modèle de HUBBARD en dimension infinie. La question est donc de savoir si il existe une valeur de U au delà de laquelle l'impureté devient magnétique alors que le bain est encore paramagnétique de PAULI (voir le schéma de la figure II.16).

Le caractère non auto-cohérent de cette approche impose que la transition de phase correspondant à l'apparition du moment localisé soit du deuxième ordre. Dans ce cas en effet, la continuité du paramètre d'ordre justifie le fait que le milieu effectif reste paramagnétique de PAULI, du moins en ce qui concerne un régime proche de la ligne de transition puisque le moment qui apparaît, pour U juste supérieur à la valeur critique U_c , reste très faible.

L'idée de départ est l'analogie entre d'une part un modèle de type ANDERSON avec champ magnétique extérieur et d'autre part le modèle de la figure II.16.

En effet on peut obtenir un développement perturbatif [54] par rapport à U de la self-énergie $\Sigma_{d\sigma}$ des électrons d de l'impureté dans le cas où un moment magnétique existe sur l'impureté. On introduit

$$\delta n_\sigma \equiv n_\sigma - \frac{1}{2}$$

où n_σ est l'occupation moyenne de l'impureté relativement au spin σ . Ainsi, au demi-remplissage,

$$n_\uparrow + n_\downarrow = 1$$

et

$$n_\uparrow - n_\downarrow = \mu,$$

On peut calculer la susceptibilité dynamique $\chi_o^\sigma(\omega)$ pour la valeur particulière $\omega = 0$ en écrivant, d'après l'équation (II.25) :

$$\chi_o^\sigma(0) = -\frac{1}{\beta} \sum_{\omega_F} G_{d\sigma}^o(\omega_F)^2 .$$

Nous exprimons ensuite cette sommation sur les fréquences fermioniques de MATSUBARA comme une intégrale de CAUCHY sur un contour contenant toutes ces fréquences (complexes). Comme d'habitude, on utilise ici le fait que la fonction de distribution de FERMI-DIRAC généralisée dans le plan complexe présente une infinité de pôles qui sont justement les $i\omega_n$. Notons que les résidus correspondants sont tous égaux et valent $-1/\beta$. Ainsi :

$$\chi_o^\sigma(0) = \oint \frac{dz}{2i\pi} f(z) G_{d\sigma}^o(z)^2 .$$

On déforme alors continûment ce contour pour obtenir deux demi-cercles, l'un dans le demi-plan complexe supérieur et l'autre dans le demi-plan complexe inférieur. Le comportement de la fonction de GREEN pour les grands modules de z permet de réduire cette intégrale de contour à deux intégrales unidimensionnelles, l'une sur un axe parallèle à l'axe réel avec une partie imaginaire petite, constante et négative, et l'autre sur un axe équivalent mais de partie imaginaire positive. Ces deux intégrales s'écrivent :

$$\chi_o^\sigma(0) = \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{d\varepsilon}{2i\pi} f(\varepsilon) G_{d\sigma}^o(\varepsilon + i0^+)^2 + \int_{+\infty}^{-\infty} \frac{d\varepsilon}{2i\pi} f(\varepsilon) G_{d\sigma}^o(\varepsilon + i0^-)^2 . \quad (\text{II.26})$$

La propriété analytique des fonctions de GREEN concernant leur caractère discontinu lors de la traversée de l'axe réel induisent la même propriété pour le carré d'une fonction de GREEN (en remarquant simplement que pour tout nombre complexe z , on a $(z^*)^2 = (z^2)^*$). L'intégrale (II.26) s'écrit donc :

$$\chi_o^\sigma(0) = \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{d\varepsilon}{\pi} f(\varepsilon) \text{Im} \left(G_{d\sigma}^o(\varepsilon + i0^+)^2 \right) .$$

Et en décomposant $G_{d\sigma}^o(\varepsilon + i0^+)$ en sa partie réelle $\mathcal{R}_{d\sigma}^o(\varepsilon)$ et sa partie imaginaire $\mathcal{I}_{d\sigma}^o(\varepsilon + i0^+) = -\pi \varrho(\varepsilon)$, on obtient :

$$\chi_o^\sigma(0) = -2 \int_{-\infty}^{+\infty} d\varepsilon f(\varepsilon) \mathcal{R}_{d\sigma}^o(\varepsilon) \varrho(\varepsilon) .$$

On évalue ensuite cette intégrale par la valeur au temps $t = 0$ de la transformée de FOURIER de son argument.

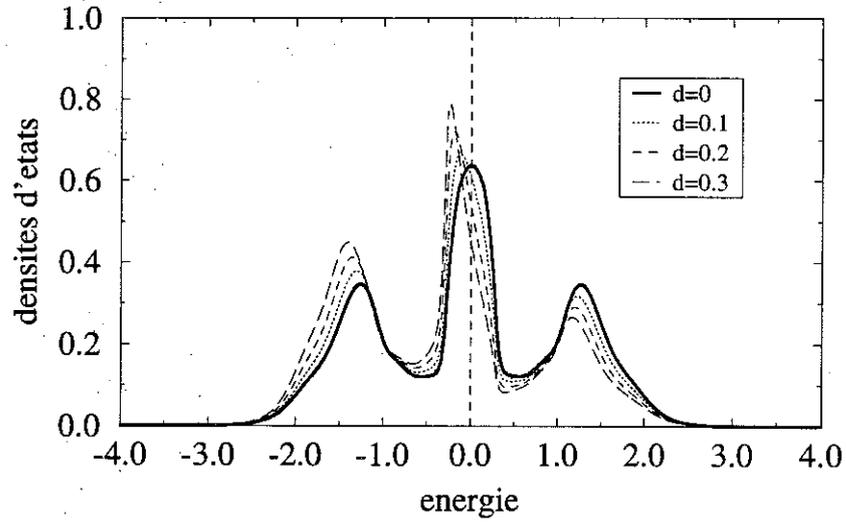


FIG. II.18: Densités d'états locales relatives aux spins \uparrow à $T = 0$, $U = 2$ et $\delta = 0$ à 0.3.

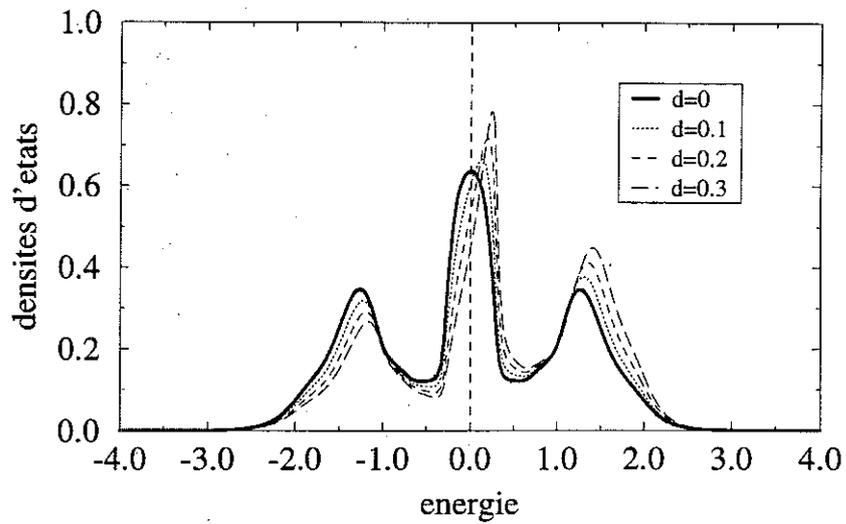


FIG. II.19: Densités d'états locales des spins \downarrow à $T = 0$, $U = 2$ et $\delta = 0$ à 0.3.

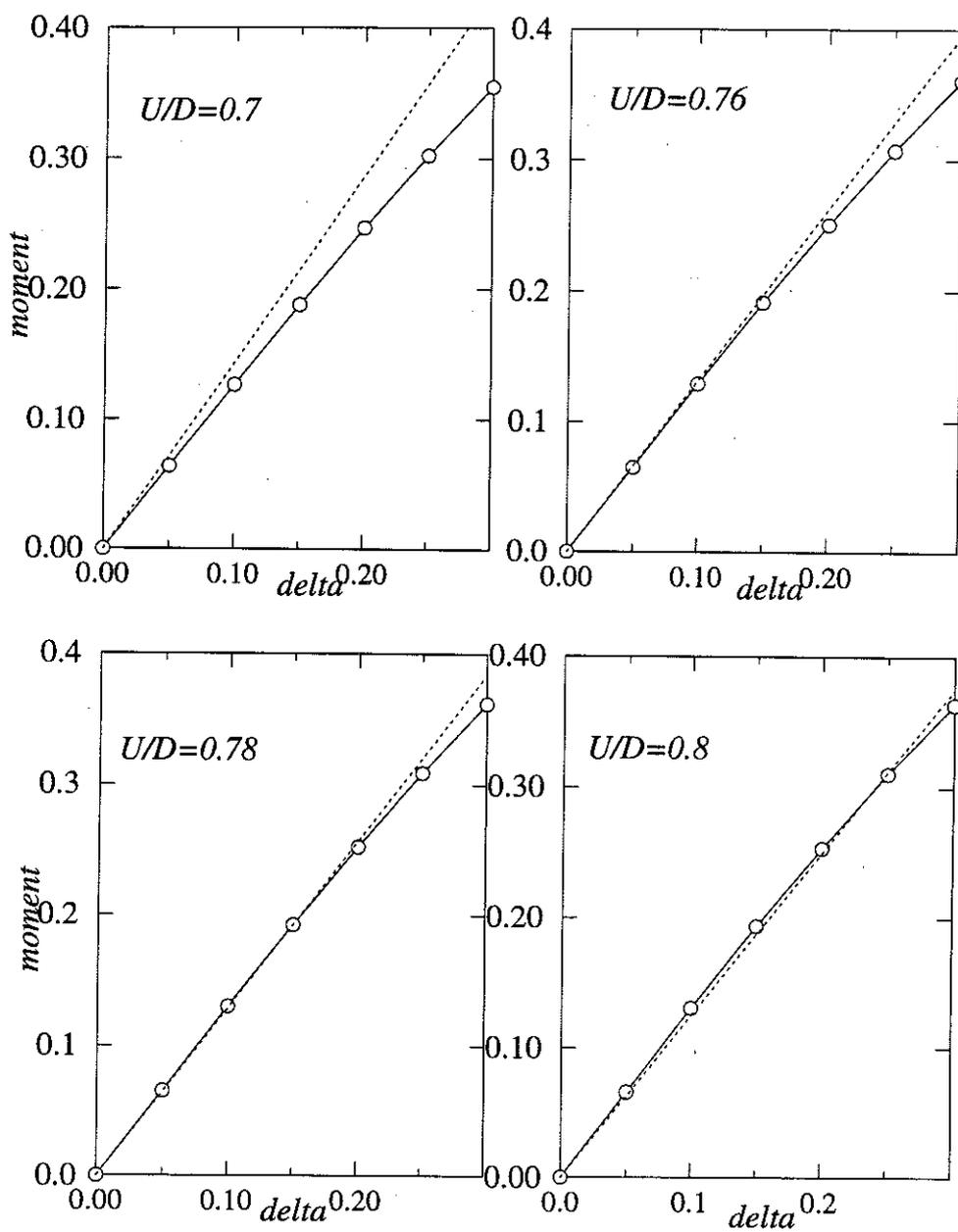


FIG. II.21: Détermination de la condition d'apparition du moment magnétique de l'impureté. La valeur critique de U peut ainsi être calculée précisément.

Chapitre III

Oxydes de métaux de transition

Chapitre III

Oxydes de métaux de transition

III.A Théorie de champ moyen dynamique

Après le succès de la théorie de champ moyen dynamique, présentée dans le paragraphe II.B, concernant l'étude des propriétés des systèmes électroniques fortement corrélés dans le cadre du modèle de HUBBARD à une bande, de récentes investigations ont été réalisées pour tenter d'appliquer cette théorie à d'autres systèmes. Citons par exemple le travail de CIUCHI *et al.* [56] sur les systèmes de polarons.

Parallèlement, des modèles plus complets que le modèle de HUBBARD à une seule bande présenté dans le chapitre précédent ont été envisagés. Les résultats expérimentaux du chapitre I ont en effet mis en évidence l'importance des états de l'oxygène dans les propriétés des oxydes de métaux de transition. Pour beaucoup de ces composés, la prise en compte explicite de ces orbitales en plus des orbitales corrélées $3d$ du métal de transition apparaît comme une nécessité vis-à-vis d'une description correcte de leurs propriétés.

Cependant, seulement peu d'essais ont été faits pour étendre la théorie de champ moyen dynamique à des systèmes dont le degré de liberté est plus qu'une orbitale.

En 1993, VALENTI et GROS [57] ont montré que pour le modèle de HUBBARD à deux bandes avec la structure des pérovskites, une procédure de renormalisation similaire à celle du cas à une bande (voir paragraphe II.B.1) ne conduit pas à une largeur de bande finie, la limite $D \rightarrow \infty$ devenant alors triviale.

Dans le but d'éviter ces difficultés, GEORGES *et al.* [58] ont introduit un modèle CuO dans lequel deux réseaux hypercubiques de sites de cuivre et d'oxygène s'interpénètrent. Ce modèle donne une largeur de bande finie et est capable de décrire des aspects intéressants de la physique du modèle considéré. Cependant, des divergences en racine

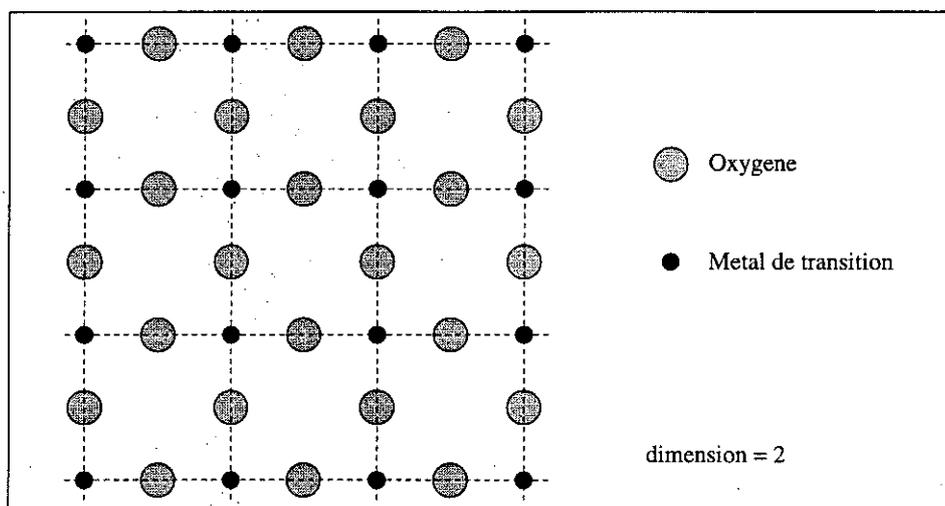


FIG. III.1: On a représenté ici à deux dimensions le type de réseau qui nous intéresse. Bien sûr, à trois dimensions, les sites de métal de transition auront 6 proches voisins oxygène au lieu de 4.

En dimension D quelconque, on doit considérer les $(D + 1)$ bandes suivantes :

- 1 bande provenant des sites MT (du type $3d_{x^2-y^2}$)
- D bandes de l'oxygène $2p_{x_\alpha}$ ($\alpha = 1, \dots, D$).

La description complète de ce système impose donc de considérer le modèle de HUBBARD à $(D + 1)$ bandes suivant :

$$\begin{aligned}
 H = & \sum_{i,\sigma} \varepsilon_d d_{i\sigma}^\dagger d_{i\sigma} + \sum_{l,\sigma,\alpha} \varepsilon_p p_{l\sigma x_\alpha}^\dagger p_{l\sigma x_\alpha} + t \sum_{i,l,\sigma,\alpha} g_{il}^\alpha (d_{i\sigma}^\dagger p_{l\sigma x_\alpha} + H.c.) \\
 & + U \sum_i d_{i\uparrow}^\dagger d_{i\uparrow} d_{i\downarrow}^\dagger d_{i\downarrow}.
 \end{aligned}
 \tag{III.1}$$

Dans cet hamiltonien, $n_{i\sigma}^d \equiv d_{i\sigma}^\dagger d_{i\sigma}$ et $d_{i\sigma}^\dagger$ (respectivement $p_{l\sigma x_\alpha}^\dagger$) est l'opérateur de création d'un trou de spin σ sur l'orbitale MT-3d (respectivement O- $2p_{x_\alpha}$) au site i (respectivement l). ε_d et ε_p sont les énergies de site correspondantes, respectivement. t est l'amplitude de l'intégrale de saut entre plus proches voisins MT-O et U est la répulsion de COULOMB entre les trous MT. La géométrie des orbitales d et p telle qu'elle est représentée à deux dimensions dans la figure III.2 montre que l'élément de matrice du saut $p_{x_\alpha} - d$ a la symétrie $pd\sigma$ c'est à dire que $g_{il}^\alpha = +1$ ou -1 suivant que $l = i + x_\alpha/2$ ou $l = i - x_\alpha/2$, respectivement.

On considère d'abord le cas sans interaction, le caractère local de l'interaction coulombienne permettant de traiter le problème de la renormalisation de l'intégrale de saut pour $U = 0$.

Alors, pour l'hamiltonien (III.1) mais sans interaction, il est possible de combiner les orbitales d'oxygène pour mettre en évidence que seule la combinaison

$$p_{s\sigma} = \frac{1}{2D} \sum_{l\alpha} g_{il}^\alpha p_{l\sigma x_\alpha} \quad (\text{III.2})$$

est hybridée avec les états du MT (voir annexe B).

Les opérateurs (III.2) n'anticommutent pas et il est nécessaire de les orthogonaliser, ce qui conduit à définir

$$p_{\vec{k}\sigma} \equiv \gamma_{\vec{k}}^{-1} p_{s\vec{k}\sigma}$$

où $p_{s\vec{k}\sigma}$ est la transformée de FOURIER de $p_{s\sigma}$ et

$$\gamma_{\vec{k}}^2 \equiv 1 - \frac{1}{D} \sum_{\alpha=1}^D \cos k_\alpha.$$

Les $p_{\vec{k}\sigma}$ satisfont les relations habituelles d'anticommutation des fermions. On peut alors faire apparaître les $(D+1)$ bandes d'énergie par cellule élémentaire comme :

- $(D-1)$ états non liants de l'oxygène à ε_p qui se découplent du reste du système ;
- 2 bandes MT-O restantes, liante et anti-liante.

Ces deux bandes sont caractérisées par les relations de dispersion suivantes :

$$E_{\vec{k}}^\pm = \frac{1}{2} \left\{ \varepsilon_d + \varepsilon_p \pm \sqrt{(\varepsilon_d + \varepsilon_p)^2 + 8t^2 D \gamma_{\vec{k}}^2} \right\}.$$

Les états non liants (d'énergie ε_p) se découplent du reste du système et n'ont pas à être considérés dans la suite des calculs. L'hamiltonien du système (III.1) devient donc l'hamiltonien à deux bandes :

$$\begin{aligned} H = & \sum_{\vec{k}\sigma} \left(\varepsilon_d d_{\vec{k}\sigma}^\dagger d_{\vec{k}\sigma} + \varepsilon_p p_{\vec{k}\sigma}^\dagger p_{\vec{k}\sigma} \right) + \sqrt{2Dt} \sum_{\vec{k}\sigma} \left(\gamma_{\vec{k}} d_{\vec{k}\sigma}^\dagger p_{\vec{k}\sigma} + H.c. \right) \\ & + U \sum_i n_{i\uparrow}^d n_{i\downarrow}^d. \end{aligned} \quad (\text{III.3})$$

L'hamiltonien à $(D+1)$ bandes (III.1) est donc équivalent à un hamiltonien à 2 bandes (III.3).

Ceci est une extension directe du système de pérovskite aux grandes dimensions et peut être utilisé comme base d'un développement en $1/D$. Malheureusement, aucune procédure de renormalisation du type $t = t^*/D^\beta$ ne donne de densité d'états non triviale dans la limite des grandes dimensions.

On peut se faire une idée intuitive de la raison pour laquelle cette limite devient triviale. Pour le modèle de HUBBARD à une bande, c'était la disparition de l'énergie

où la fonction de GREEN locale $G_d^{at}(\omega)$ du MT contient tous les processus MT-O-MT sans repasser par aucun autre site MT. Elle est déterminée par l'expression :

$$G_d^{at}(\omega) = \left(\omega - \varepsilon_d - \frac{2Dt^2}{\omega - \varepsilon_p} \right)^{-1}.$$

D'autre part la fonction de transfert $T_{ij}(\omega)$ qui apparaît dans la somme (III.4) est définie par

$$T_{ij}(\omega) \equiv (-t^2)/(\omega - \varepsilon_p)$$

pour des sites MT voisins et zéro sinon. $T_{ij}(\omega)$ joue ainsi le rôle d'un élément de matrice dynamique de saut effectif MT-MT puisqu'il est de la forme

$$T_{ij} \propto \delta_{\langle ij \rangle} t^2.$$

On propose donc la procédure de renormalisation suivante, qui revient à traiter sélectivement les deux processus de saut discutés ci-dessus. On considère d'une part la fonction de GREEN atomique, qui décrit l'hybridation locale d'un site de MT avec les oxygènes plus proches voisins

$$G_d^{at}(\omega) = \left(\omega - \varepsilon_d - \frac{4(t_1^*)^2}{\omega - \varepsilon_p} \right)^{-1}; \quad t_1^* = \sqrt{D/2t}, \quad (\text{III.5})$$

et d'autre part l'intégrale de saut effective qui représente le couplage entre les différents groupements ayant pour centre un site MT (figure III.2) et qui garantit l'itinérance des porteurs de charge du système :

$$T_{ij}(\omega) = -\delta_{\langle ij \rangle} \sqrt{\frac{2}{D}} \frac{(t_2^*)^2}{\omega - \varepsilon_p}; \quad (t_2^*)^2 = \sqrt{D/2t^2}. \quad (\text{III.6})$$

L'intégrale de saut effective MT-MT T_{ij} (et non t lui-même) est renormalisée par analogie avec le cas à une bande.

Ainsi, dans la limite $D \rightarrow \infty$, les processus de la figure III.3(b) ne sont plus supprimés par rapport à ceux de la figure III.3(a) et le modèle est susceptible de décrire convenablement les systèmes corrélés de type pérovskite.

La sommation sur tous les chemins fermés du réseau hypercubique des MT restants est directe et donne la fonction de GREEN d'un trou d pour $U = 0$:

$$G_d^o(\omega) = \frac{\omega - \varepsilon_p}{4(t_2^*)^2} \int_{-\infty}^{\infty} dy \frac{\varrho_0(y - (t_1^*/t_2^*)^2)}{(\omega - \varepsilon_p)(\omega - \varepsilon_d)/4(t_2^*)^2 - y}$$

où la densité d'états réduite $\varrho_0(y)$ est définie par

$$\varrho_0(y) \equiv \frac{1}{N} \sum_{\vec{k}} \delta \left(y - \frac{1}{\sqrt{2D}} \alpha_{\vec{k}} \right) \quad \text{où} \quad \alpha_{\vec{k}} \equiv \sum_{\nu=1}^D \cos(k_{\nu}).$$

avec

$$\mathcal{F}(z) \equiv 2 \left(z - 1 - \sqrt{(z-1)^2 - 1} \right),$$

et la relation

$$\mathcal{F}(z)^{-1} = z - 1 - \frac{1}{4} \mathcal{F}(z),$$

on obtient l'expression simple :

$$G_d(\omega)^{-1} = \omega - \varepsilon_d - \Sigma_d(\omega) - \frac{4t^2}{\omega - \varepsilon_p} - \frac{1}{4} \left(\frac{4t^2}{\omega - \varepsilon_p} \right)^2 G_d(\omega). \quad (\text{III.9})$$

qui présente le grand intérêt simplificateur de relier simplement la fonction de GREEN locale sur les sites de MT et son inverse.

Comme dans le cas à une bande, la théorie de champ moyen dynamique permet d'identifier le modèle (III.3) lorsque $D \rightarrow \infty$ à un modèle d'impureté effectif. Cette identification est discutée dans le paragraphe suivant.

III.A.2 Modèle d'impureté MT-O effectif

Comme dans le modèle à une bande, la version aux grandes dimensions spatiales du modèle MT-O (III.3) est transposée sur un modèle d'impureté effectif. En effet, on retrouve notamment le caractère local de la self-énergie mais ici, à cause de l'existence d'un degré de liberté orbital supplémentaire, le choix du milieu effectif correspondant n'est pas unique.

Le choix le plus immédiat est d'inclure un site corrélé de MT, dans un milieu effectif, comme on l'avait fait dans le cas à une seule bande.

Cependant, on peut montrer que cela mène à une hybridation dynamique contenant un terme en $1/(\omega - \varepsilon_p)$ et qui présente donc une divergence à l'énergie de site de l'oxygène ε_p . Ceci est dû au fait que le milieu effectif doit simuler non seulement les autres sites corrélés MT du réseau, mais aussi l'existence, dans un très proche voisinage, des sites d'oxygène.

Pour éviter ces divergences, nous proposons ci-dessous un modèle d'impureté dans lequel un *cluster* de un site MT et un site O est inclus dans un milieu effectif. Ceci est illustré schématiquement dans la figure III.4. La géométrie des pérovskites suggère de ne coupler le milieu effectif qu'au site d'oxygène. De plus l'hybridation locale MT-O à l'intérieur du *cluster* est prise en compte explicitement. Ce modèle local conduit cette fois-ci à un milieu effectif bien défini.

L'hamiltonien effectif d'impureté correspondant s'écrit :

$$H_{\text{eff}} = H_{\text{loc}} + H_{\text{med}}, \quad (\text{III.10})$$

Avec la condition supplémentaire que la fonction de GREEN de H_{imp} est identique à celle du système sur réseau, l'équation (III.15) est l'équation d'auto-cohérence du modèle d'impureté défini par (III.10). Ainsi, après chaque résolution du problème local (III.10), l'équation (III.15) permet de calculer le nouveau milieu effectif.

Ce milieu effectif décrit les états du système sur réseau couplés directement à l'oxygène. Il est donc naturellement à dominante métal de transition, par le terme $t^2 G_d(\omega)$.

Ci-dessous, le problème d'impureté correspondant au modèle de HUBBARD à deux bandes est résolu en utilisant la méthode des perturbations itérées (IPT), puis une version étendue de l'approximation de « non-crossing » (NCA).

III.B Approximation des perturbations itérées

La théorie des perturbations itérées pour le modèle de HUBBARD à une bande (voir paragraphe II.C.1) a permis de reproduire avec une grande fiabilité les propriétés spectrales dans le cas du demi-remplissage des bandes.

Nous avons utilisé ici cette approche de couplage faible au second ordre en U pour résoudre le problème local correspondant au modèle de HUBBARD à deux bandes (III.3)

Le demi-remplissage se réfère au sites corrélés de métal de transition, soit 1 trou par site. L'hybridation MT-O conduit à une occupation non nulle des sites d'oxygène. Le dopage en trous x s'écrit donc :

$$x \equiv n_p + n_d - 1 ,$$

où n_p et n_d sont respectivement les nombres d'occupation (en trous) des sites d'oxygène et de métal de transition.

Dans la figure III.5, on a représenté les densités d'états partielles obtenues par IPT pour la situation sans corrélations $U = 0$, au demi-remplissage $x = 0$. Pour $U = 0$, IPT est exacte et les spectres correspondent à une phase métallique dans laquelle les bandes de métal de transition et d'oxygène sont hybridées par le terme t_{pd} .

Toujours au demi-remplissage, le comportement de ces spectres en fonction de la force des corrélations est représenté dans les figures III.6 et III.7, respectivement, pour les états de trou du métal de transition et de l'oxygène. Comme dans le cas à une bande, de nouvelles structures dues aux corrélations apparaissent. La bande de HUBBARD supérieure s'hybride avec la bande dominée par l'oxygène, produisant ainsi une nouvelle structure dans le voisinage de $\varepsilon_p - \varepsilon_F$.

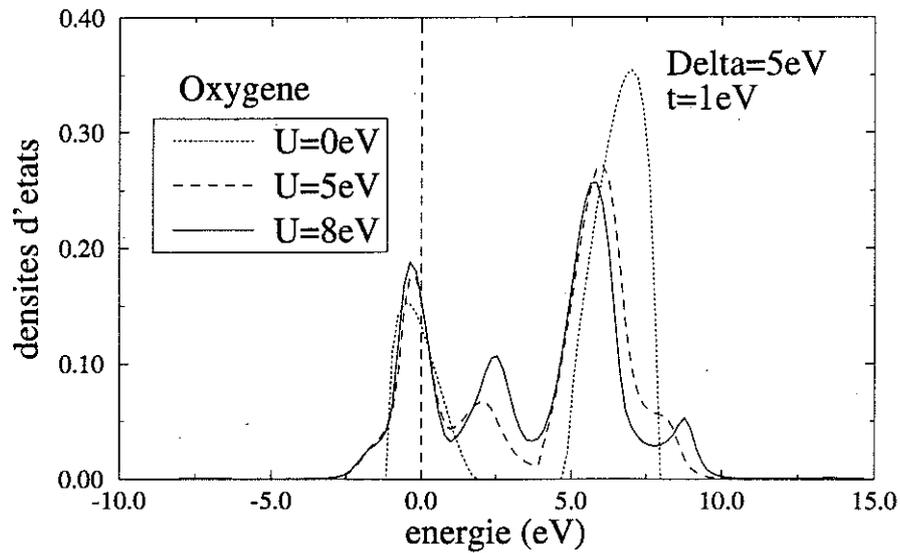


FIG. III.7: Densités d'états de l'oxygène dans les mêmes conditions que la figure précédente.

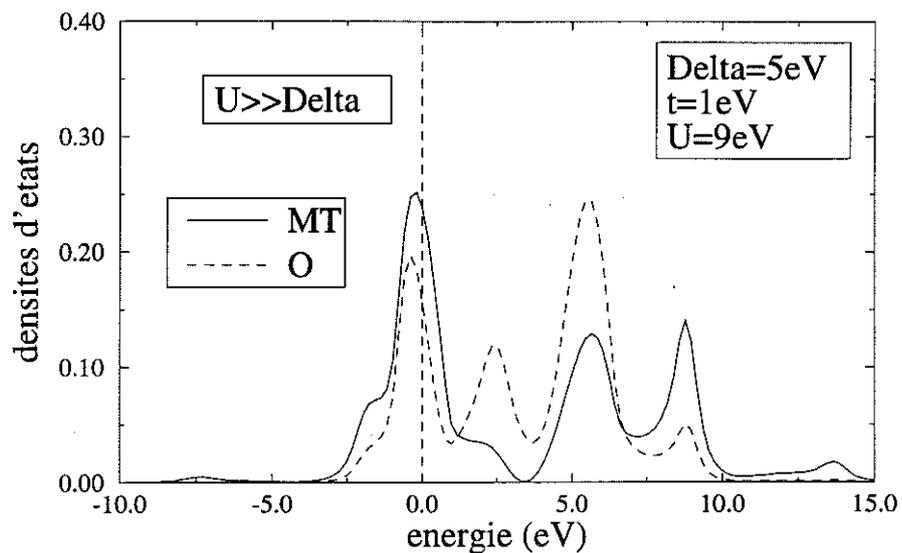


FIG. III.8: Densités d'états IPT dans un régime fortement corrélé ($U \gg \Delta$) et à demi-remplissage. Dans ce régime, le système devrait être isolant.

port au terme de répulsion coulombienne U : elle prend en compte tous les états propres corrélés du terme local de l'hamiltonien d'impureté, en opérant un développement par rapport à l'hybridation $\mathcal{J}(\omega)$ avec le milieu effectif.

III.C.1 Formalisme

Dans ce paragraphe est présentée une version étendue de l'approximation de « non crossing » pour le modèle d'impureté défini par (III.10).

L'annexe C explicite la diagonalisation de la partie locale (III.11) en faisant apparaître les 16 états propres locaux correspondants.

En utilisant les opérateurs de HUBBARD $X_{m'm} \equiv |m'\rangle\langle m|$, où $|m\rangle$ est l'un de ces 16 états propres, de valeur propre E_m , on peut exprimer la partie locale et la partie d'hybridation sous la forme :

$$\begin{aligned} H_{\text{loc}} &= \sum_{\sigma m} E_m X_{mm}, \\ H_{\text{med}} &= \sum_{\bar{k}\sigma mm'} \left(W_{\bar{k}} c_{\bar{k}\sigma}^\dagger P_{mm'}^\sigma X_{mm'} + H.c. \right) + \sum_{\bar{k}\sigma} \varepsilon_{\bar{k}} c_{\bar{k}\sigma}^\dagger c_{\bar{k}\sigma}. \end{aligned}$$

Les deux matrices (16×16), D^σ et P^σ , sont définies par la représentation suivante pour les opérateurs d'annihilation des états MT et O :

$$d_\sigma = \sum_{m,m'} D_{mm'}^\sigma X_{mm'}, \quad (\text{III.16})$$

$$p_\sigma = \sum_{m,m'} P_{mm'}^\sigma X_{mm'}. \quad (\text{III.17})$$

Ces matrices sont données en détail dans l'annexe C. En utilisant cette représentation de l'hamiltonien, on introduit, en suivant la procédure NCA habituelle, les propagateurs locaux pour chacun des états propres $|m\rangle$:

$$P_m(\omega) = \frac{1}{\omega + i0^+ - E_m - \Sigma_m(\omega)}, \quad (\text{III.18})$$

avec les densités spectrales correspondantes

$$p_m(\omega) = -\frac{1}{\pi} \text{Im} P_m(\omega + i0^+).$$

Les self-énergies de NCA sont alors données par :

$$\begin{aligned} \Sigma_m(\omega) &= -\frac{1}{\pi} \sum_{\sigma, m'} \left(|P_{m,m'}^\sigma|^2 + |(P^+)_{m',m}^\sigma|^2 \right) \\ &\times \int_{-\infty}^{+\infty} d\varepsilon f(\eta_{m,m'}\varepsilon) \text{Im} \mathcal{J}(\varepsilon) P_{m'}(\omega + \eta_{m,m'}\varepsilon). \end{aligned} \quad (\text{III.19})$$

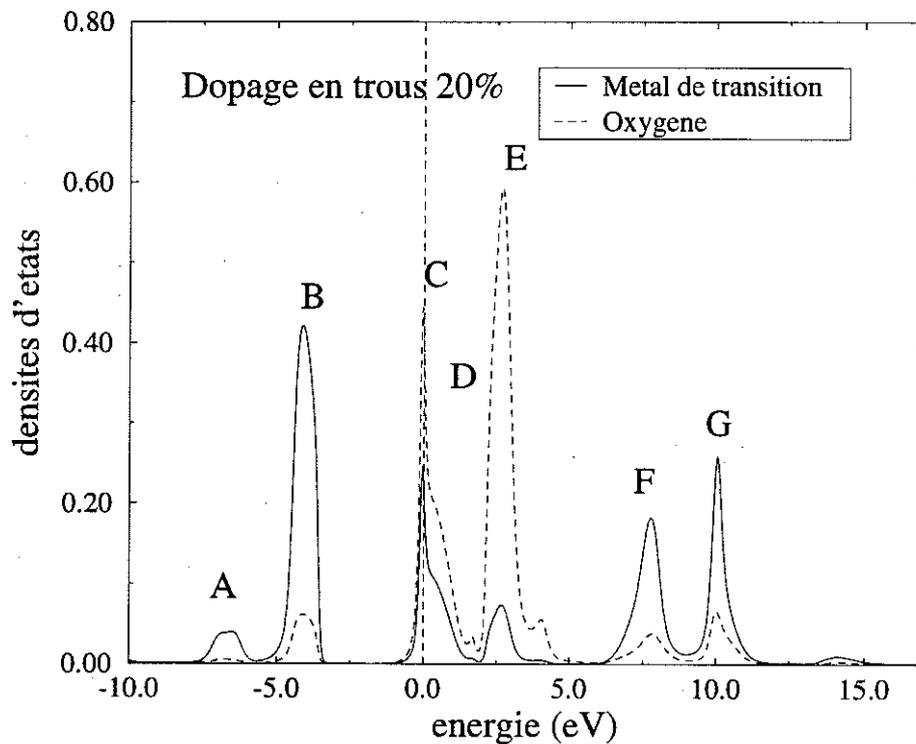


FIG. III.9: Densités d'états relatives au métal de transition (en trait plein) et à l'oxygène (en trait pointillé) obtenues à l'aide de la théorie NCA généralisée. Le dopage en trou est de 20%.

Il s'agit d'équations intégrales non linéaires sur des fonctions singulières. Les transformées de FOURIER-LAPLACE qui permettent de calculer les intégrales de convolution sont réalisées en utilisant la transformation de FOURIER rapide (FFT).

D'autre part, l'introduction de *pseudo-propagateurs*, dont les densités spectrales incluent le problématique facteur de BOLTZMANN ($e^{-\beta\epsilon}$) [63, 64] est nécessaire pour chaque état local.

III.C.2 Résultats NCA

III.C.2.a Structure générale du spectre

L'allure générale des densités d'états obtenues par notre approche NCA est donnée dans la figure III.9. La densité d'états locale du métal de transition, ainsi que celle relative à l'oxygène y sont représentées. Les repères de A à G ont été utilisés pour désigner les différentes bandes. Ces spectres correspondent à un dopage en trou assez important ($\approx 20\%$ au delà du demi-remplissage) pour un système à transfert de charge,

Numéro	État	dég.	occ. n_o	$E_m - \mu n_o$
1	$ 0\rangle$	1	0	0
2	$ d_\sigma\rangle = (\cos \phi d_\sigma^\dagger + \sin \phi p_\sigma^\dagger) 0\rangle$	2	1	-0.701
3	$ p_\sigma\rangle = (\cos \phi d_\sigma^\dagger - \sin \phi p_\sigma^\dagger) 0\rangle$	2	1	5.701
4	$ T_o\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(d_\uparrow^\dagger p_\downarrow^\dagger + d_\downarrow^\dagger p_\uparrow^\dagger) 0\rangle$	1	2	5
5	$ T_\sigma\rangle = d_\sigma^\dagger p_\sigma^\dagger 0\rangle$	2	2	5
6	$ S_o\rangle = [u_1 d_\uparrow^\dagger d_\downarrow^\dagger + v_1 p_\uparrow^\dagger p_\downarrow^\dagger - w_1 (d_\uparrow^\dagger p_\downarrow^\dagger - d_\downarrow^\dagger p_\uparrow^\dagger)] 0\rangle$	1	2	2.738
7	$ dd\rangle = [u_2 d_\uparrow^\dagger d_\downarrow^\dagger + v_2 p_\uparrow^\dagger p_\downarrow^\dagger - w_2 (d_\uparrow^\dagger p_\downarrow^\dagger - d_\downarrow^\dagger p_\uparrow^\dagger)] 0\rangle$	1	2	12.217
8	$ pp\rangle = [u_3 d_\uparrow^\dagger d_\downarrow^\dagger + v_3 p_\uparrow^\dagger p_\downarrow^\dagger - w_3 (d_\uparrow^\dagger p_\downarrow^\dagger - d_\downarrow^\dagger p_\uparrow^\dagger)] 0\rangle$	1	2	10
9	$ D_\sigma\rangle = (\cos \theta d_\sigma^\dagger p_\sigma^\dagger d_{-\sigma}^\dagger + \sin \theta d_\sigma^\dagger p_\sigma^\dagger p_{-\sigma}^\dagger) 0\rangle$	2	3	9.298
10	$ P_\sigma\rangle = (\cos \theta d_\sigma^\dagger p_\sigma^\dagger p_{-\sigma}^\dagger - \sin \theta d_\sigma^\dagger p_\sigma^\dagger d_{-\sigma}^\dagger) 0\rangle$	2	3	15.702
11	$ DP\rangle = d_\uparrow^\dagger p_\uparrow^\dagger d_\downarrow^\dagger p_\downarrow^\dagger 0\rangle$	1	4	20

TAB. III.2: Dégénérescence, occupation et énergie de tous les états propres locaux introduits dans l'approximation de « non-crossing ». Les indices correspondent à ceux utilisés dans le tableau III.1. On a $\tan 2\phi = -\frac{4t}{\Delta}$ et $\tan 2\theta = \frac{4t}{\Delta+U}$. Les coefficients u_i , v_i , et w_i sont obtenus à partir de la diagonalisation de l'espace tri-dimensionnel généré par $|S_o\rangle$, $|dd\rangle$, et $|pp\rangle$ [69].

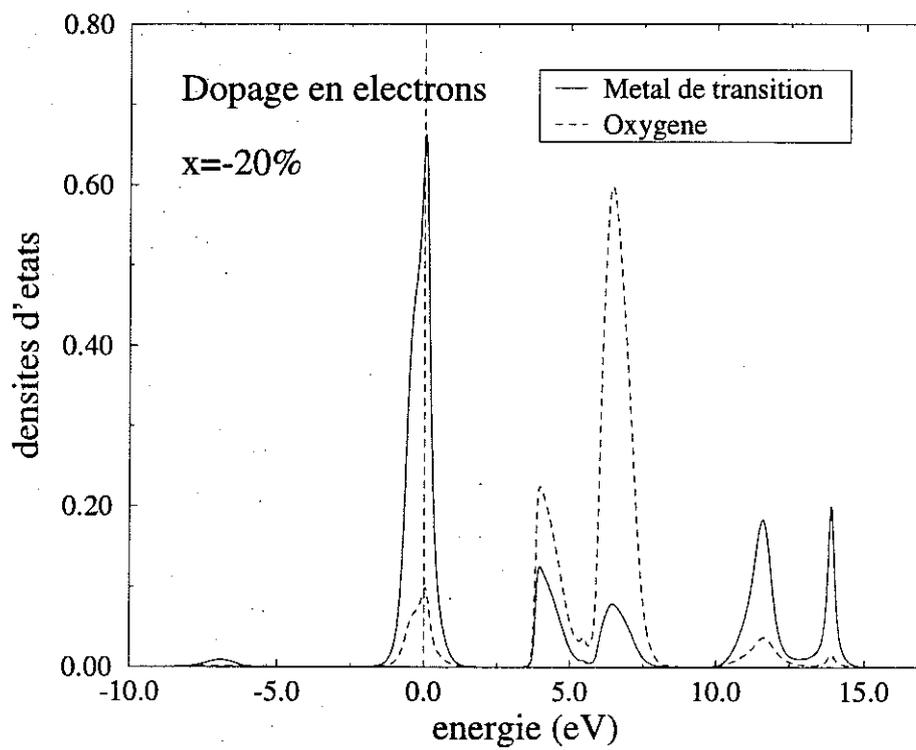


FIG. III.10: Résultats correspondant à ceux de la figure III.9 mais pour un dopage en électron, de 20%.

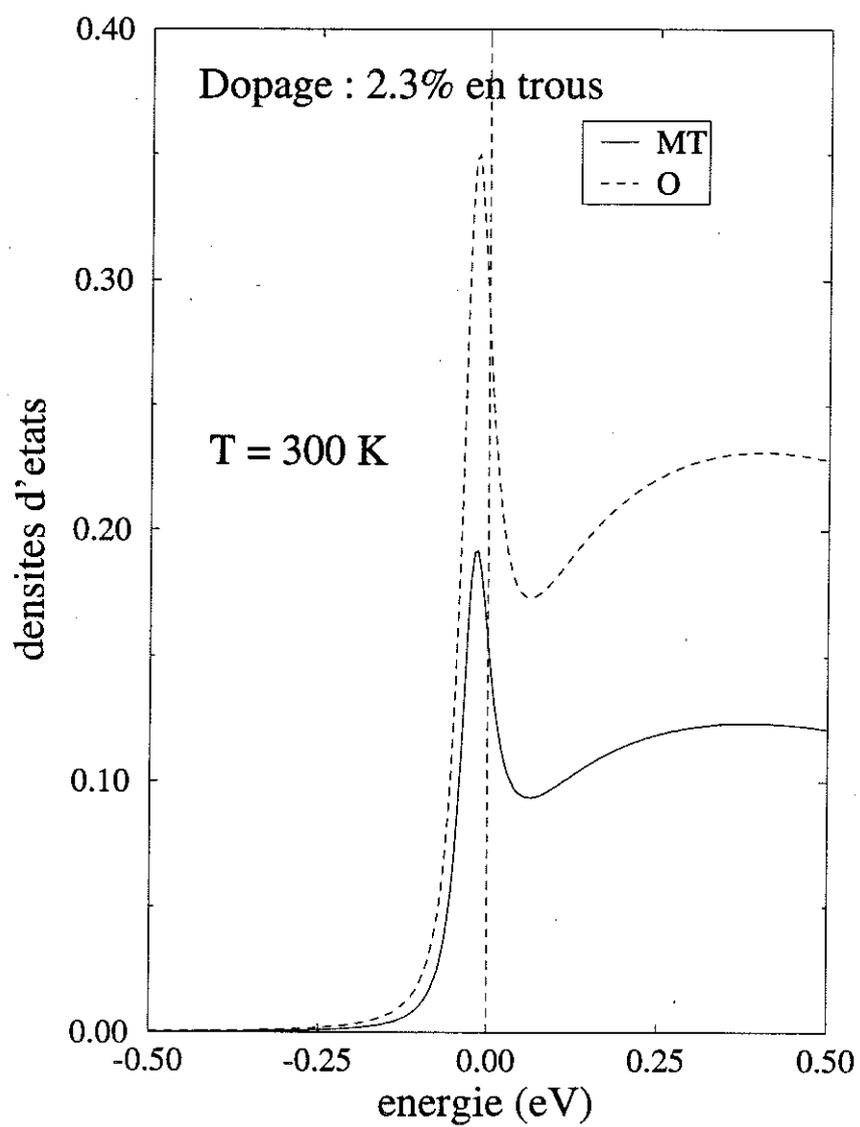


FIG. III.12: Pic de quasiparticule obtenu par notre approche NCA.

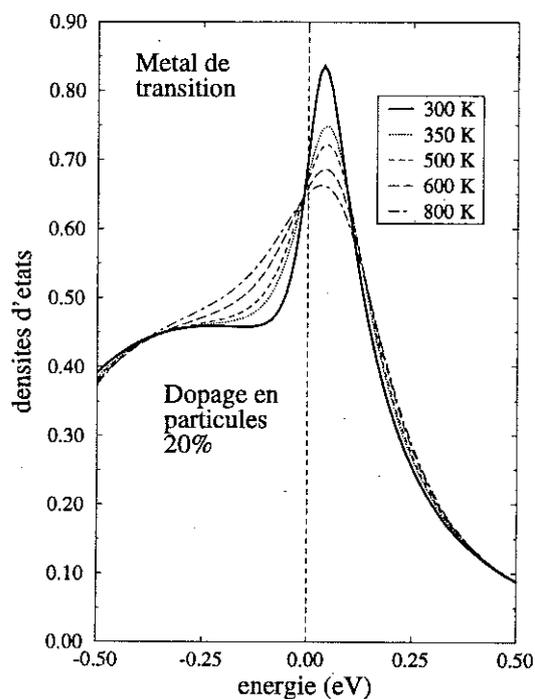


FIG. III.15: Influence de la température sur les excitations de basse énergie du MT dans le cas d'un dopage en électron.

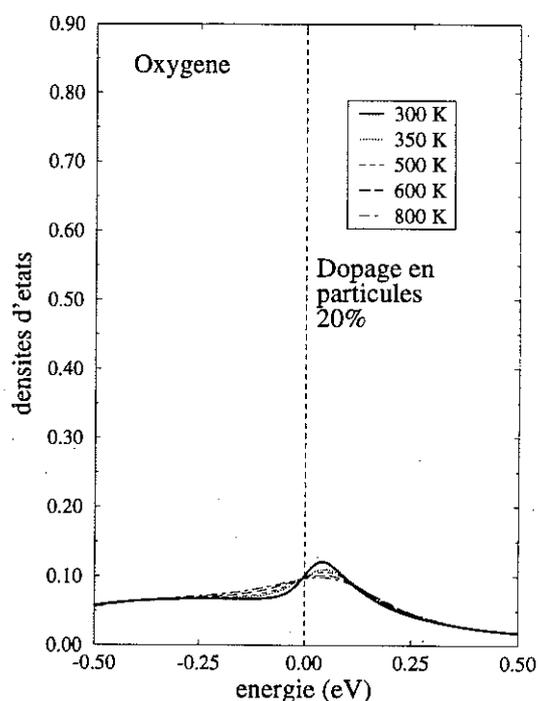


FIG. III.16: Influence de la température sur les excitations de basse énergie de l'oxygène dans le cas d'un dopage en électron.

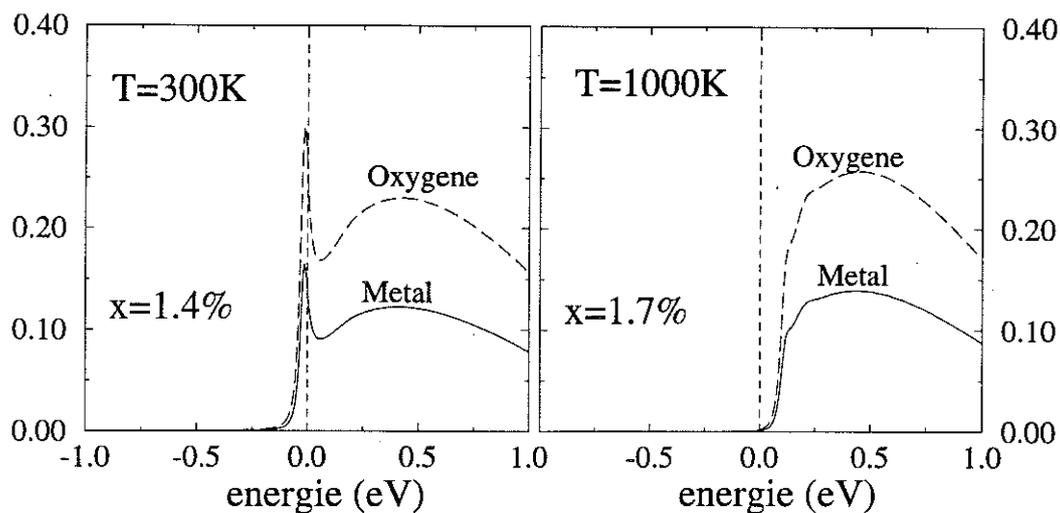


FIG. III.17: Cas d'un dopage en trou très faible où on observe une très forte dépendance en température du pic de quasi-particule.

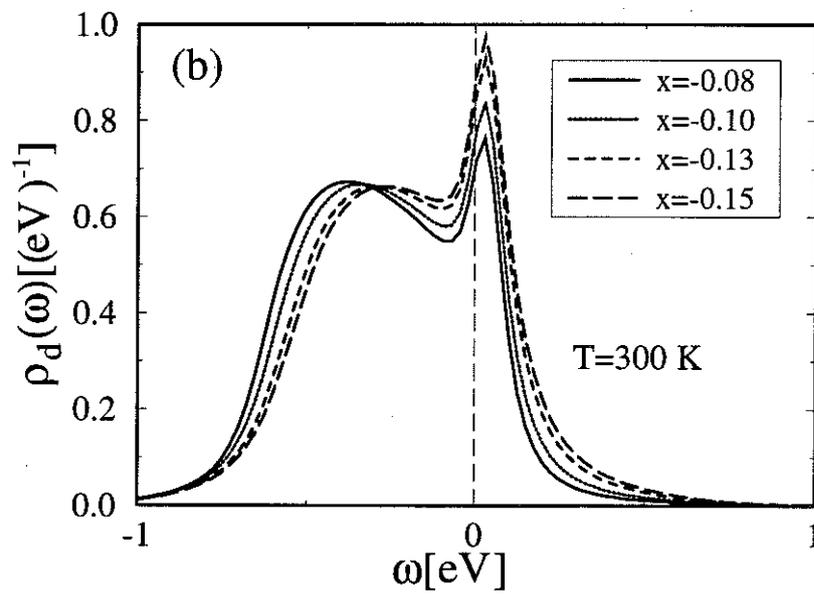


FIG. III.19: Variations du pic de quasi-particules en fonction d'un dopage en électron $x < 0$.

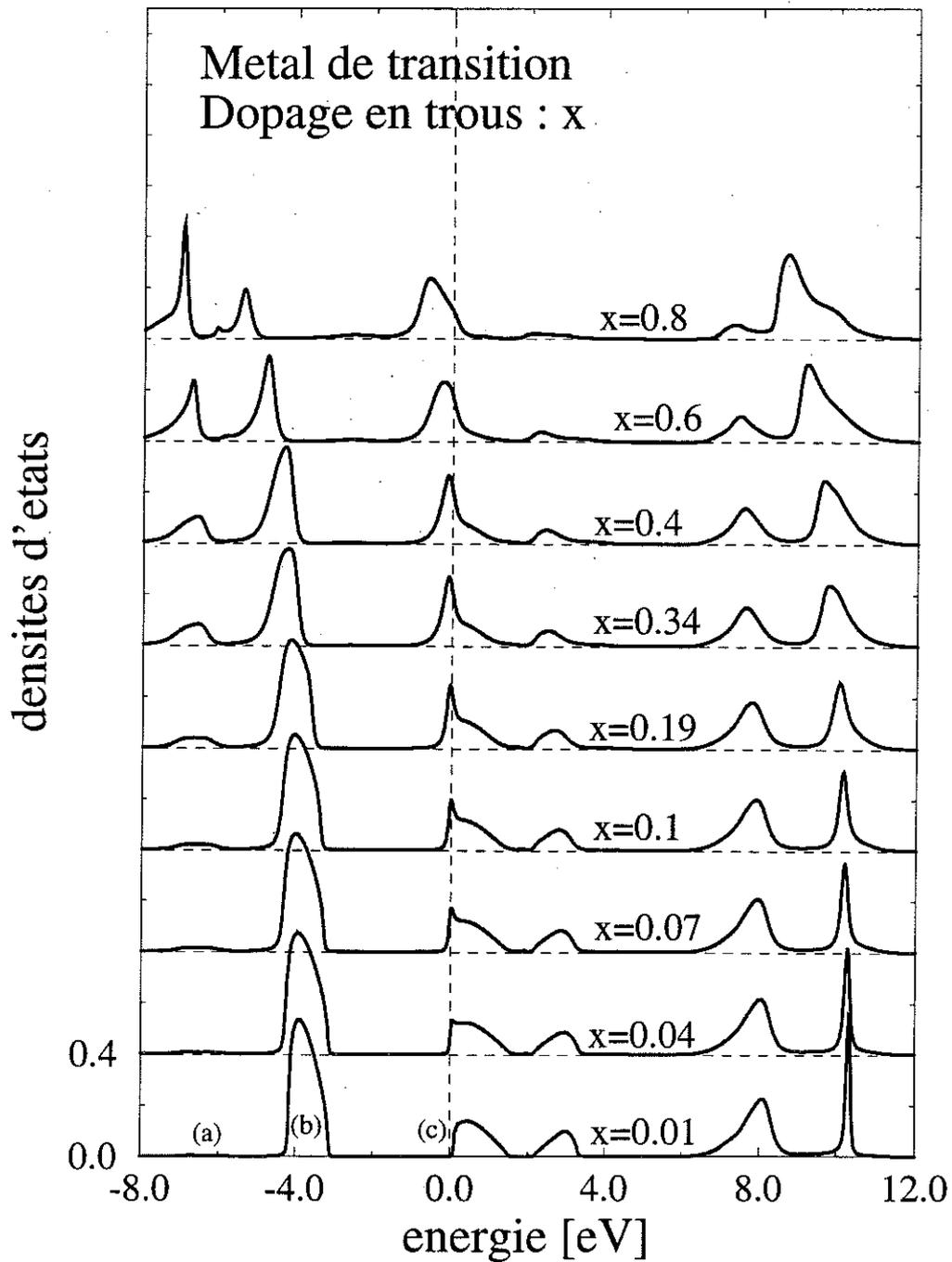


FIG. III.21: Densités d'états obtenues par NCA pour différentes valeurs du nombre de trous dans le système. x est le dopage en trou. L'axe des énergies correspond aux énergies des trous.

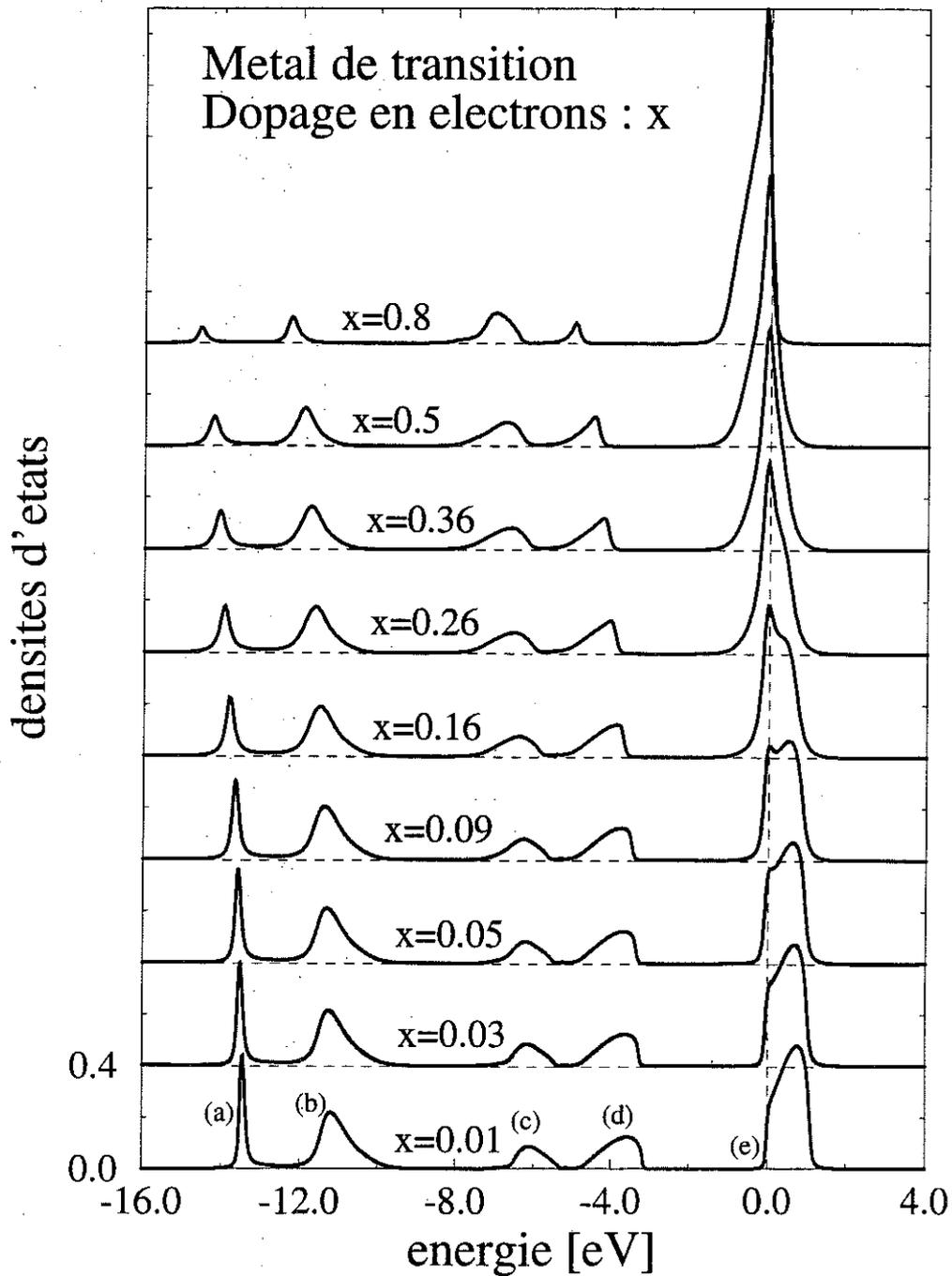


FIG. III.23: Densités d'états relatives au métal de transition obtenues par NCA pour différentes valeurs du nombre d'électrons dans le système. Axe des énergies électroniques.

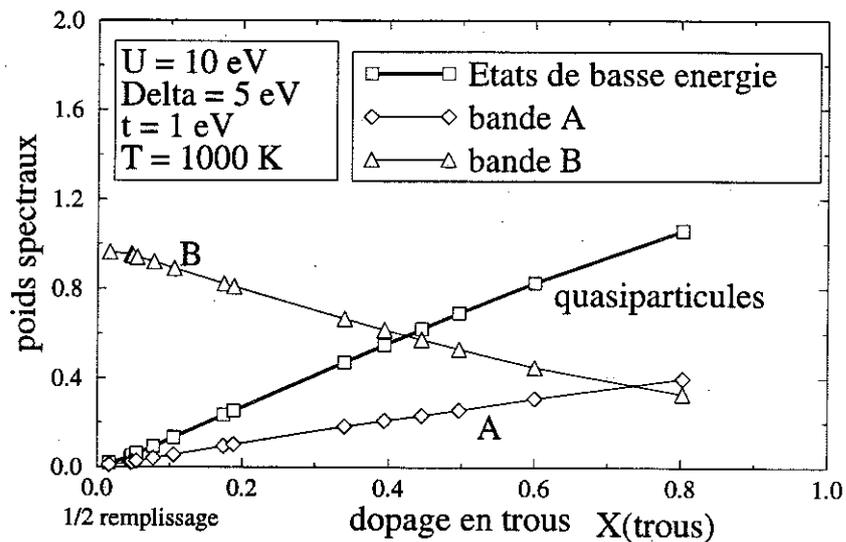


FIG. III.25: Variations, par rapport au nombre de porteurs de charge (ici les trous), des poids spectraux des différentes bandes occupées du spectre, multipliés par la dégénérescence de spin, ainsi que de la partie occupée des états de basse énergie autour du niveau de FERMI.

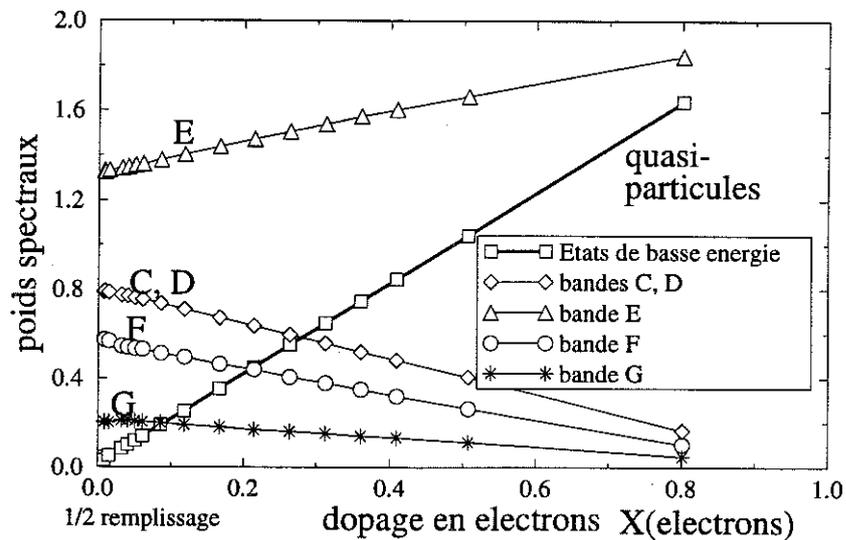


FIG. III.26: Variations, par rapport au nombre de porteurs de charge (ici les électrons), des poids spectraux des bandes occupées par des électrons, ainsi que la partie occupée des états de basse énergie c'est à dire ici, la bande de HUBBARD inférieure.

Chapitre IV

Confrontation avec les résultats expérimentaux

Chapitre IV

Confrontation avec les résultats expérimentaux

IV.A Introduction

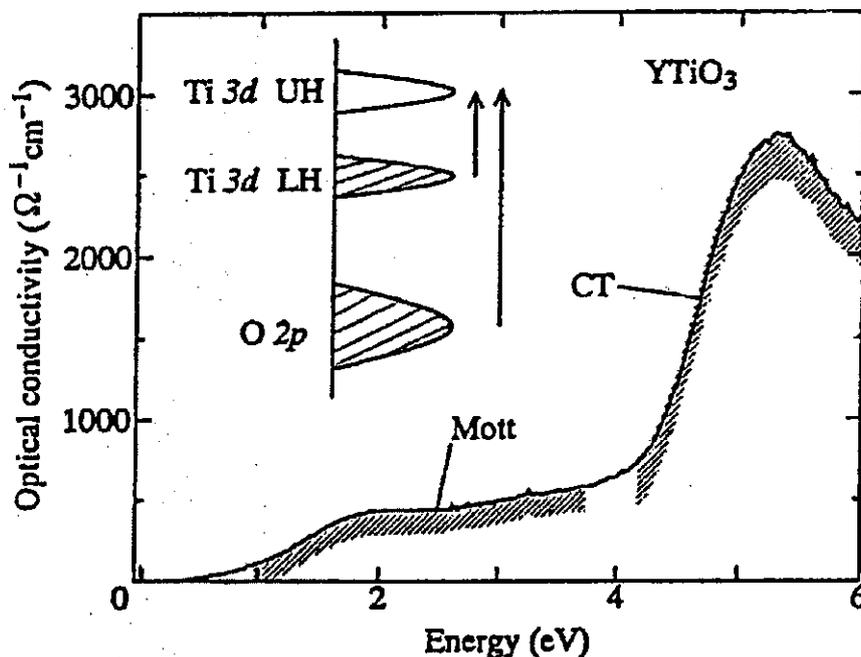
De récentes études expérimentales ont été menées sur des familles de composés de type pérovskite à base de métaux de transition. La grande qualité des échantillons et la résolution expérimentale en progrès constant ont permis d'obtenir des mesures d'une grande précision donnant accès aux détails les plus fins des propriétés électroniques étonnantes de ces matériaux. Dans ce chapitre, nous allons examiner avec attention certaines de ces propriétés, pour tenter de mieux comprendre les mécanismes microscopiques qui en sont à l'origine.

Dans une première partie, nous allons nous concentrer sur les diverses transitions isolant-métal que l'on peut trouver dans ces composés, en prenant pour référence expérimentale une étude systématique réalisée par ARIMA *et al.* [18] en 1993.

Ensuite, nous nous intéresserons à des travaux de INOUE *et al.* [13] réalisés en 1995 sur la famille de composés $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{VO}_3$.

Ces travaux ont déjà été commentés au début de ce manuscrit, dans le chapitre I. Nous avons vu alors quelques aspects expérimentaux importants de ces familles de matériaux. Les principaux résultats concernent des spectres de photoémission ainsi que des spectres de conductivité optique qui mettent en évidence le rôle essentiel des corrélations électroniques.

Nous proposons ci-dessous une interprétation de ces aspects expérimentaux dans le cadre de notre théorie de champ moyen dynamique, en portant une attention particulière aux problèmes posés par la dégénérescence des états électroniques. Pour cela

FIG. IV.1: Spectre de conductivité optique de $YTiO_3$ [73].

IV.B.2 Extension du modèle aux configurations d^n

On propose ici d'étendre [75] la validité de notre approche à des systèmes dans lesquels le métal de transition n'est plus nécessairement dans la configuration atomique nominale d^1 , mais dans une configuration d^n quelconque. Une description appropriée des composés à base des métaux de transition (MT) $3d$ consiste en effet à considérer les états d du MT comme des états corrélés (de type atomique), et de configuration d^n donnée, ces états étant hybridés avec les états non corrélés du ligand (de type états de bande). La largeur de bande propre à l'oxygène est négligée dans un premier temps, c'est à dire que l'on néglige les sauts directs entre deux sites d'oxygène. Ainsi, les configurations atomiques du métal de transition sont entièrement déterminées par le nombre moyen d'électrons par site de MT. Si ce nombre, que l'on déduit de simples considérations relatives à la valence du MT est n , la configuration ionique fondamentale du MT sera noté d^n , et les états excités de plus basse énergie seront d^{n-1} et d^{n+1} . Ces états contiennent intrinsèquement les corrélations intra-atomiques du MT.

En tenant compte de l'itinérance des électrons, la configuration ionique d^n du MT conduit à considérer les configurations $d^{n+1}\underline{L}$, $d^{n+2}\underline{L}^2, \dots$ où \underline{L} représente un trou sur le ligand. De même, d^{n+1} mène à $d^{n+2}\underline{L}, \dots$

Dans la figure IV.4, on a représenté très schématiquement les énergies des états

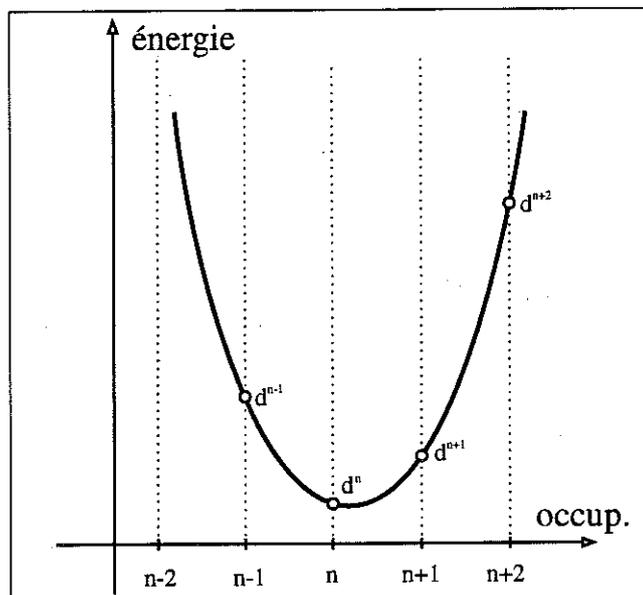


FIG. IV.4: Allure des énergies des états excités successifs correspondant à la configuration nominale d^n .

excités successifs pour une configuration nominale d^n donnée. Dans la plupart des cas, on peut raisonnablement négliger les occupations des états excités au delà des deux états de plus basse énergie cités ci-dessus.

Le diagramme énergétique des configurations du système est représenté dans la figure IV.5. L'hybridation locale entre les états de même nombre de particules mélange ces états, et induit ainsi des décalages par rapport aux énergies des états non hybridés. On a représenté ces décalages sur le diagramme.

Il est utile de redéfinir les différents paramètres de notre modèle de pérovskites dans l'approximation du champ moyen dynamique, dans le contexte des configurations électroniques. Ainsi, les énergies locales ε_d et ε_p s'écrivent :

$$\begin{aligned}\varepsilon_d &= E(d^n) - E(d^{n+1}), \\ \text{et } \varepsilon_p &= E(d^n \underline{L}) - E(d^n).\end{aligned}$$

ε_p correspond en effet à l'énergie nécessaire pour créer un trou sur le ligand, et cela à partir de la configuration d^n . ε_d est défini comme étant l'énergie nécessaire à la création d'un trou sur la configuration d^{n+1} pour donner la configuration d^n . On exprime dans le même contexte les énergies U et Δ . On a :

$$\begin{aligned}\Delta &= E(d^{n+1} \underline{L}) - E(d^n) = \varepsilon_p - \varepsilon_d, \\ \text{et } U &= E(d^{n-1}) + E(d^{n+1}) - 2E(d^n).\end{aligned}$$

structure en multiplet a donc pour principal effet d'« élargir » les niveaux énergétiques atomiques. Par rapport à l'élargissement des raies induit par le solide, c'est à dire par l'hybridation, cette largeur reste toujours très faible. On peut trouver des ordres de grandeurs de ces multiplets dans le travail de BOCQUET *et al.* [77]. En plus de cet élargissement, on peut aussi constater des variations des paramètres U et Δ . Comme l'élargissement discuté précédemment, ces variations sont faibles et elle n'influent quasiment pas sur les propriétés physiques du système.

Le traitement de la dégénérescence orbitale ne pose donc pas de problème fondamental ici. En première approximation on considérera donc uniquement la dégénérescence de spin.

IV.B.3 Résultats numériques

Dans ce paragraphe, nous rappelons d'abord brièvement quelques résultats issus de calculs de bande sur les oxydes de métaux de transition puis nous présentons les résultats de notre approche NCA.

Les calculs de structure de bande présentés ici concernent les oxydes de métaux de transition dont l'élément de terre rare est le lanthane. Ils ne parviennent que très rarement à décrire les propriétés électroniques de manière satisfaisante.

Ainsi, l'approximation [78] de la densité locale de spin (LSDA) dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de densité, tenant compte des détails de la structure cristalline, décrit convenablement l'existence d'un gap de bande pour LaMnO_3 . Cependant, LSDA ne reproduit pas le gap qui existe dans d'autres matériaux comme LaTiO_3 ou LaVO_3 , même si tous les détails de la structure cristalline sont pris en compte. Les densités d'états totales calculées dans cette approximation ont été reportées dans les figures IV.6, IV.7, IV.8, IV.9, respectivement pour les oxydes à base de titane, vanadium, chrome et fer.

D'autres calculs de bande [79], donnant non seulement la densité d'états totale mais aussi les densités d'états partielles du métal de transition et de l'oxygène ont été réalisés récemment. La méthode utilisée est la méthode LMTO (*Linearized Muffin-Tin-Orbital*) dans l'approximation des sphères atomiques (ASA). Les résultats sont reportés dans la figure IV.10. La plupart des gaps de bande observés expérimentalement ne sont pas reproduits par cette approche.

En utilisant notre approche NCA telle qu'elle a été généralisée dans le paragraphe précédent, nous proposons de déterminer quels sont les mécanismes essentiels impliqués dans les propriétés dynamiques de ces matériaux.

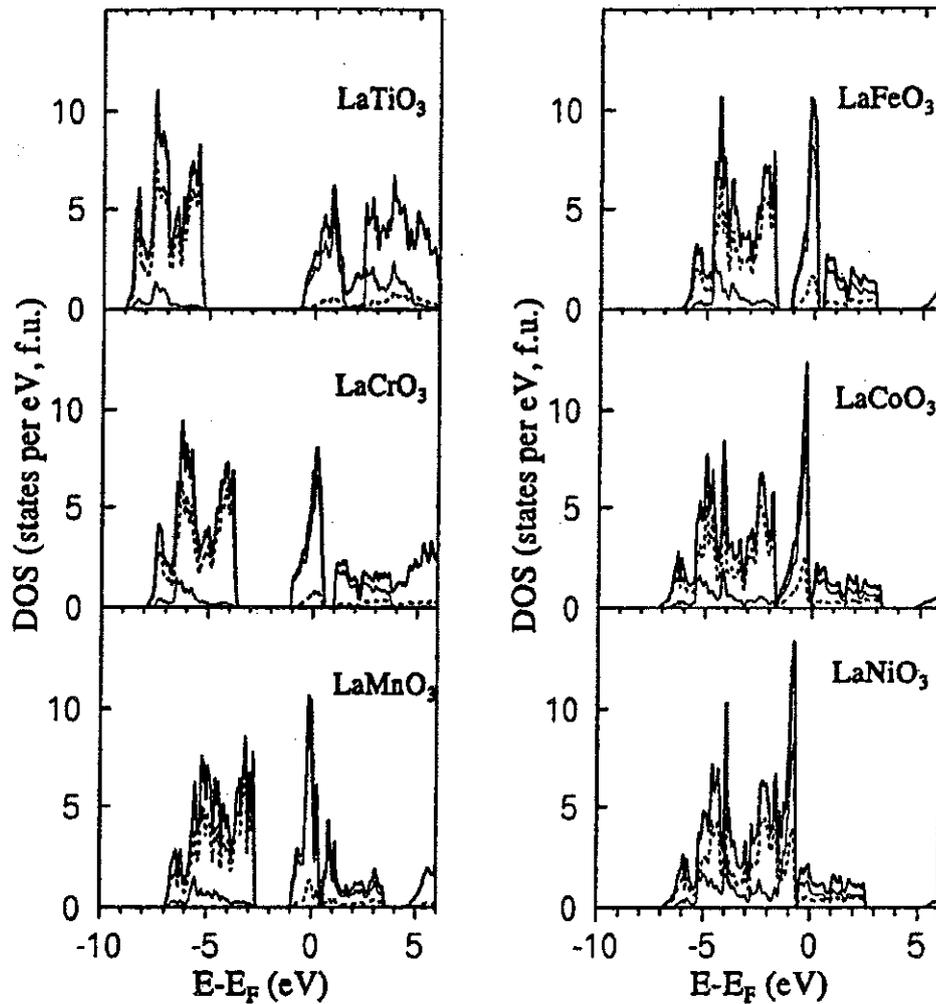


FIG. IV.10: Densités d'états totales (trait gras) et partielles obtenues dans le cadre d'un calcul de bande LMTO-ASA [79] relativement aux états d (trait fin) du métal de transition M et aux états p (trait fin pointillé) de l'oxygène, pour divers oxydes de métaux de transition de type pérovskite.

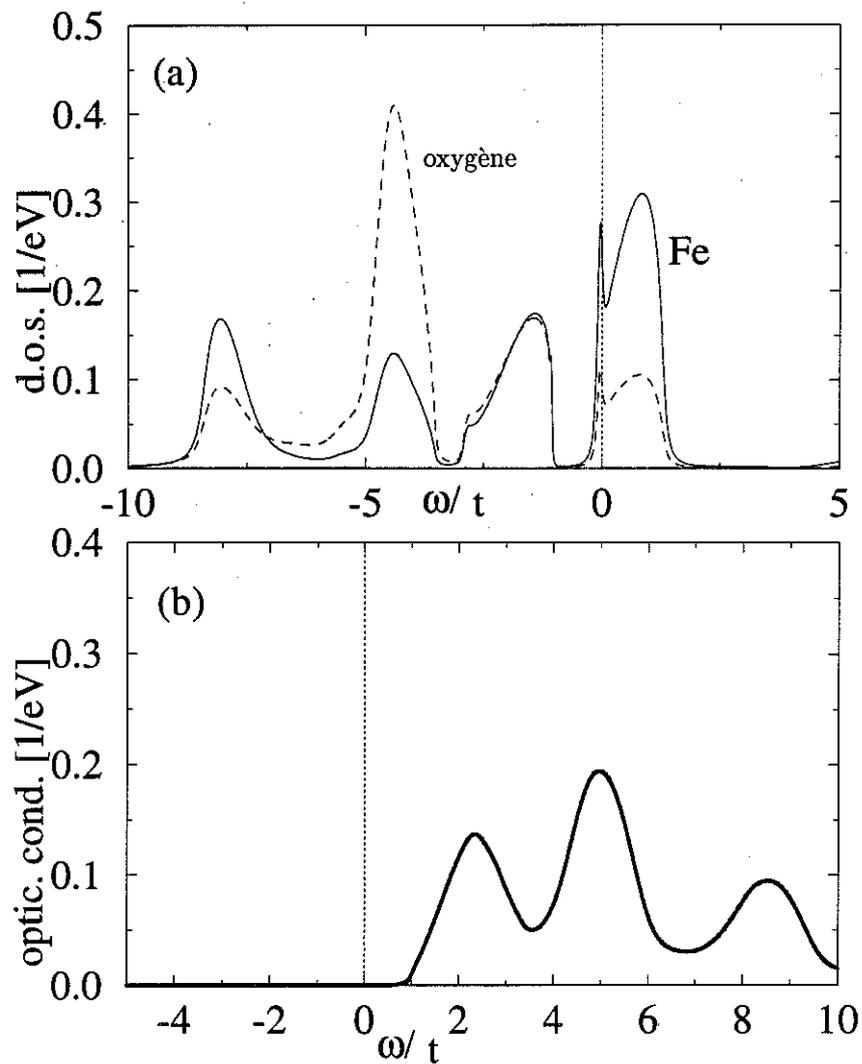


FIG. IV.11: Densités d'états (a) et spectre de conductivité optique du composé LaFeO_3 obtenus par notre approche de théorie de champ moyen dynamique. Les paramètres sont $U_{\text{eff}} = 7.5\text{eV}$ et $\Delta_{\text{eff}} = 2.5\text{eV}$. Dans la partie (a) la densité d'états du fer est en trait plein alors que celle de l'oxygène est en trait pointillé.

optique correspondant. Ces résultats reproduisent les principales caractéristiques des spectres expérimentaux. On retrouve en particulier le pic situé autour de $1.5eV$ et la structure au niveau de FERMI. Le gap est un gap de MOTT, avec deux bandes latérales dominées par les états du MT (et une faible composante d'oxygène). L'occupation effective des sites de MT est 1.18, ce qui est une valeur beaucoup plus faible que celle donnée par SAITOH *et al.* [10]. Les excitations de transfert de charge correspondent, comme dans les résultats expérimentaux, à une plus grande échelle d'énergie. De plus, l'intensité relative de ces deux transitions (spectre de conductivité optique) est comparable à celle obtenue expérimentalement.

Avec le même ensemble de paramètres, on a pu reproduire correctement l'état isolant de $SrTiO_3$ où Ti est dans la configuration nominale d^0 . Ce gap se situe alors entre la bande d'oxygène et la bande de HUBBARD inférieure, comme on le voit dans la figure IV.13.

La nature de l'état isolant de $LaCrO_3$ est plus difficile à discerner, à cause de la proximité des deux échelles d'énergies des processus de transfert de charge et de COULOMB. En effet, les paramètres proposés par SAITOH *et al.* [10] sont $U = \Delta = 5.2eV$. Le spectre de conductivité optique de $LaCrO_3$ dans la figure I.12 montre un fort caractère d'isolant de transfert de charge. Nos résultats concernant ce composé sont représentés dans la figure IV.14. Les densités d'états de la partie (a) mettent en évidence le caractère à transfert de charge de cet isolant, présentant des bandes de bord de gap mixtes. La valeur du gap est en bon accord avec les résultats expérimentaux. Dans le même régime *intermédiaire*, nous avons réussi à reproduire l'évolution des propriétés spectrales des composés allant de $CaVO_3$ à $SrVO_3$ [80]. Cette étude fait l'objet du paragraphe IV.C.

L'allure du diagramme de phase obtenu par notre approche NCA est représenté dans la figure IV.15. Ces phases sont obtenues dans l'état paramagnétique du système corrélé à deux bandes. Les branches $U \gg \Delta$ et $\Delta \gg U$ correspondent respectivement aux transitions isolant-métal de transfert de charge, et de MOTT. Il y a quelques différences entre notre diagramme de phase et celui obtenu par une approche de bosons esclaves, toujours dans l'état paramagnétique, par BALSEIRO *et al.* [72] (voir figure IV.16). On a ici un isolant covalent alors que le traitement par les bosons esclaves conduit à un isolant purement ionique. Ceci provient du fait que l'approche des bosons esclaves renormalise de la même manière l'hybridation au sein d'un *cluster* et l'hybridation entre *clusters*.

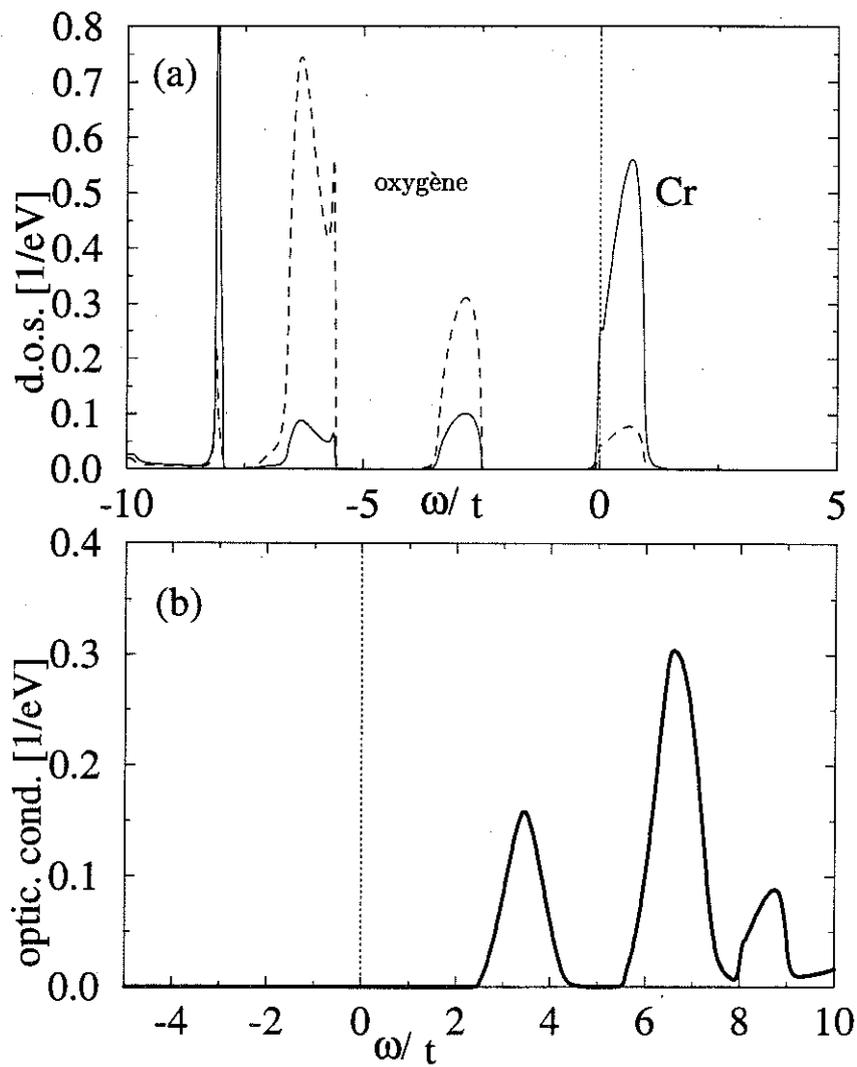


FIG. IV.14: Densités d'états (a) et spectre de conductivité optique (b) du composé LaCrO_3 . $U_{\text{eff}} = \Delta_{\text{eff}} = 5.2\text{eV}$. Dans la partie (a), la densité d'états du chrome est en trait plein alors que celle de l'oxygène est en trait pointillé.

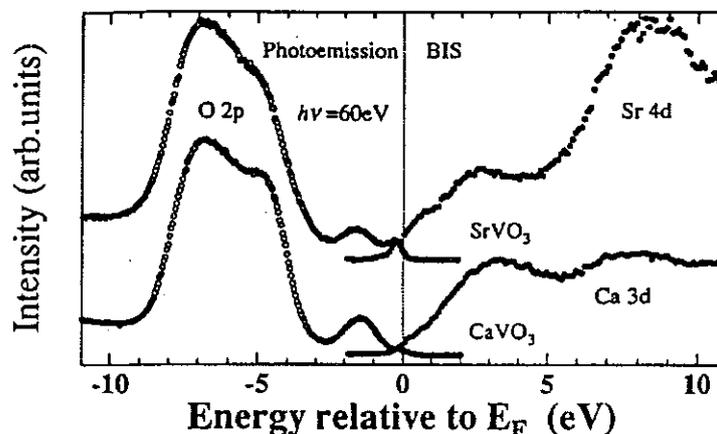


FIG. IV.17: Spectres [82] de photoémission directe et inverse à la température $\approx 80\text{K}$.

IV.C Famille $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{VO}_3$

IV.C.1 Introduction

Une famille de matériaux sur laquelle nous nous sommes particulièrement penchés [80] est celle du composé $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{VO}_3$ dans toute sa gamme de composition allant de CaVO_3 à SrVO_3 lorsque x va de 0 à 1.

Les propriétés électroniques de ces matériaux ont déjà été présentées dans le chapitre d'introduction I.A.2. Ils présentent la particularité de constituer un système corrélé de largeur de bande W ajustable.

Les propriétés de transfert de poids spectral et de quasiparticules proches du niveau de FERMIE des oxydes de métaux de transition sont particulièrement bien illustrées par cette famille de composés.

Ce paragraphe se divise en deux parties. Dans la première, nous rappelons les principaux résultats de ROZENBERG *et al.* [81] concernant $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{VO}_3$ et dans la seconde nous proposons une interprétation différente des propriétés observées, conduisant à reconsidérer la nature même des excitations qui en sont responsables.

IV.C.2 Partie inoccupée du spectre des états

En ce qui concerne la partie inoccupée du spectre des états électroniques des systèmes SrVO_3 et CaVO_3 , une étude récente a été menée à bien par MORIKAWA *et al.* [82].

Aussi bien les spectres de photoémission que les plus délicats spectres de photoémis-

observer les deux structures des spectres expérimentaux de la figure I.7. Les redistributions de poids spectraux entre les états cohérents et incohérents semblent assez bien reproduits.

Il y a cependant de graves contradictions dans cette approche. D'abord, dans le cadre du modèle à une bande, la densité d'états au niveau de FERMİ est déterminée (pour $T = 0$) par sa valeur pour $U = 0$. Elle est donc proportionnelle à l'inverse de la largeur de bande W . Or W est croissante avec x (voir chapitre I.A.2). Cette évolution semble qualitativement opposée au comportement expérimental, même si on tient compte d'un élargissement dû à la résolution expérimentale.

De plus, le choix des paramètres permettant d'ajuster les spectres calculés sur les spectres expérimentaux ne correspond pas au régime réel de cette famille de matériaux. En effet, comme il est indiqué plus haut, la substitution de Sr par Ca entraîne une variation de la largeur de bande W plutôt que de la force des corrélations U . Et si pour la transition isolant-métal, le seul paramètre important est le rapport U/W , il n'en est pas de même pour une confrontation quantitative avec les résultats expérimentaux : il est clair qu'une largeur de bande W variable et des corrélations de force constante ne donnent pas de bons résultats par l'approche à une bande. En particulier, le déplacement de la bande de plus grande énergie s'effectue vers la gauche lorsque U augmente, et vers la droite lorsque W diminue.

Enfin l'observation conjointe des spectres de photoémission et de photoémission inverse de la figure IV.17 a montré une forte asymétrie des propriétés de SrVO_3 et CaVO_3 vis-à-vis de la symétrie électron-trou.

IV.C.4 Description par un modèle à plusieurs bandes

Les incohérences de l'approche basée sur le modèle à une bande nous ont motivés pour développer une autre interprétation des redistributions de poids spectraux observées.

Nous soulignons ici que des expériences récentes de photoémission par rayons X [83] ont montré que plusieurs composés à base des premiers métaux de transition supposés de type MOTT-HUBBARD se situent en réalité dans le régime de transfert de charge. Cette reclassification est probablement valable pour $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{VO}_3$ puisqu'il a été observé une diminution du signal d'absorption O-1s en allant de $x = 1$ à $x = 0.1$ [84], typique des systèmes à transfert de charge lorsque la différence Δ entre les énergies de site de l'oxygène et du métal de transition augmente.

De plus, les valeurs $\Delta = 2.5t_{pd} < U$ proposées par l'étude systématique de la

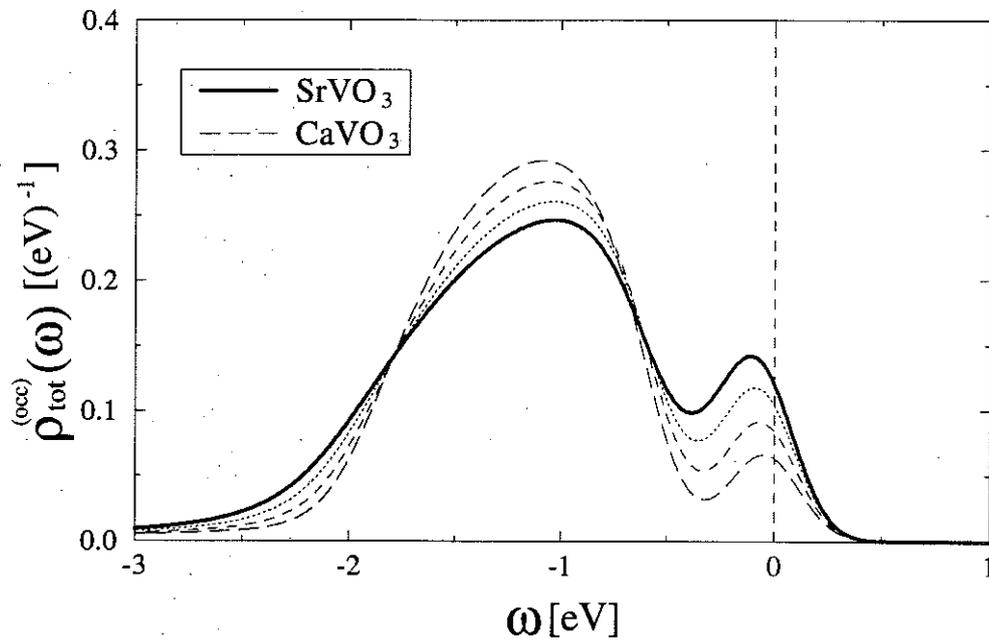


FIG. IV.20: Densités d'états électroniques occupées totale pour SrVO_3 (ligne continue) et CaVO_3 (ligne pointillée). Sont aussi représentés deux composés intermédiaires.

de ces excitations permet au système de rester dans l'état métallique.

Pour comparer nos résultats avec les résultats expérimentaux, nous multiplions la densité d'états théorique par la fonction de distribution de FERMI-DIRAC et nous convoluons par une gaussienne de largeur 0.3eV . La même procédure a été utilisée dans la référence [81] pour simuler la résolution expérimentale.

Les résultats obtenus sont montrés dans la figure IV.20. D'une manière similaire aux résultats expérimentaux (figure I.7), parallèlement à la disparition des états au niveau de FERMII observée lorsqu'on s'approche de la phase isolante, les états incohérents sont décalés vers les hautes énergies.

Conclusion générale

Conclusion générale

Nous avons présenté dans cette thèse une approche de champ moyen dynamique originale pour les oxydes de métaux de transition (MT) de type pérovskite décrits par les états corrélés d du MT, les états p de l'oxygène (O) et l'hybridation entre ces états.

Cette approche est basée sur une nouvelle procédure de renormalisation du modèle de HUBBARD à deux bandes pour l'extension aux grandes dimensions spatiales de la structure pérovskite.

Un traitement sélectif des différents processus de sauts MT-O nous a permis de conserver de nombreux aspects dynamiques non triviaux dans cette limite.

Comme dans le cas du modèle à une bande, la self-énergie devient indépendante du moment \vec{k} lorsque $D \rightarrow \infty$, et le modèle sur réseau peut être projeté sur un modèle d'impureté de ANDERSON. Nous avons montré que le choix le plus naturel consiste à inclure toutes les orbitales locales d'une maille unité et non pas seulement celles qui sont fortement corrélées. Ainsi, un modèle contenant 16 états locaux à plusieurs particules plongés dans un milieu effectif à déterminer de manière auto-cohérente a été introduit. Pour respecter la géométrie des pérovskites, le milieu effectif n'est couplé qu'aux sites d'oxygène de l'impureté et simule ainsi principalement les sites de métal de transition du réseau réel.

La solution du problème local a été obtenue en utilisant la théorie des perturbations itérées (IPT) ainsi qu'une extension de l'approximation de « non-crossing ».

Il s'est avéré que les résultats IPT ne parviennent pas à reproduire les propriétés spectrales attendues, à cause de l'absence de symétrie électron-trou. En particulier, IPT est incapable de prédire une transition métal-isolant au demi-remplissage.

Par contre, la technique NCA nous a permis de décrire correctement ce problème, en donnant des informations intéressantes sur la nature des différentes bandes des densités d'états de métal de transition (MT) et d'oxygène (O), et sur leur comportement en fonction du dopage.

De plus, le pic cohérent de quasiparticule, proche du niveau de FERMI, a été

Nous avons pour l'instant uniquement regardé l'apparition d'une phase désordonnée de moments magnétiques localisés dans le cas d'un modèle à une bande, et l'hybridation avec les orbitales de l'oxygène peut fortement perturber cet état.

D'autre part, nous envisageons actuellement de combiner les calculs de bande LMTO et notre approche de dimension infinie pour améliorer la description des matériaux réels.

Enfin, en introduisant un terme de double échange dans l'hamiltonien modèle, il serait très intéressant d'étudier le phénomène de magnétorésistance colossale [87, 88] observé dans les oxydes de manganèse dopés.

Annexe A

État singulet de ZHANG et RICE

Dans cette annexe, des détails importants sont donnés sur l'introduction par ZHANG et RICE [70] d'un état singulet pour l'étude des systèmes cuivre-oxygène. L'objectif initial de cette étude était de pouvoir décrire la physique de ces systèmes à partir d'un hamiltonien de HUBBARD effectif à une seule bande. En remarquant que de nombreuses études spectroscopiques ont montré que les trous introduits dans ces composés résident en majorité sur les sites d'oxygène plutôt que de former des ions Cu^{3+} , ils ont entrepris de faire le lien d'un hamiltonien général de HUBBARD à deux bandes vers un hamiltonien effectif de HUBBARD à une seule bande. L'argument essentiel est que l'hybridation entre les sites de cuivre et d'oxygène lie fortement un trou du carré de sites O plus proches voisins à l'ion central Cu^{2+} . L'ensemble forme alors un état singulet local qui peut ensuite se déplacer à travers le réseau d'ions Cu^{2+} comme le ferait un trou (ou un site doublement occupé) dans l'hamiltonien effectif à une bande. De plus deux trous ressentent une forte répulsion à se trouver sur le même carré de sorte que l'on retrouve le modèle à une seule bande. On part donc de l'hamiltonien décrivant un plan formé de carrés cuivre-oxygène :

$$H = \sum_{i,\sigma} \varepsilon_d d_{i,\sigma}^+ d_{i,\sigma} + \sum_{l,\sigma} \varepsilon_p p_{l,\sigma}^+ p_{l,\sigma} \\ + U \sum_i d_{i,\uparrow}^+ d_{i,\uparrow} d_{i,\downarrow}^+ d_{i,\downarrow} + H'$$

où : $H' = \sum_{i,\sigma} \sum_{l \in \{i\}} V_{i,l} d_{i,\sigma}^+ p_{l,\sigma} + H.c. ,$

dans lequel $d_{i,\sigma}^+$ crée un trou de spin σ sur l'orbitale $3d_{x^2-y^2}$ du cuivre au site i et $p_{l,\sigma}^+$ crée un trou de spin σ sur l'orbitale $(2p_x, 2p_y)$ de l'oxygène au site l . En prenant la phase des fonctions d'onde en compte telle qu'elle est représentée dans la figure III.2,

i.e. à la configuration $P_{i,\uparrow}^{(S)} P_{i,\downarrow}^{(S)} d_{i,\sigma}$ est $-(6t_1 + 4t_2)$. Le coût énergétique est donc bien plus élevé que deux trous O séparés. Par conséquent, les deux trous ressentent une forte répulsion à se trouver sur le même carré. Une interaction qui rappelle celle de HUBBARD sur les sites de cuivre dans le modèle à une bande.

Notons que l'approche simple développée ci-dessus pour un carré isolé utilise des états générés par les opérateurs de l'équation (A.1) alors que ces opérateurs ne sont pas rigoureusement orthogonaux lorsqu'on considère l'ensemble du réseau. En effet, deux carrés contigus présentent alors un recouvrement par un de leur quatre sites d'oxygène. Ainsi, la relation d'anticommutation habituelle devient :

$$\langle P_{i,\sigma}^{(S)} | P_{j,\sigma'}^{(S)+} \rangle = \delta_{\sigma,\sigma'} \left(\delta_{i,j} - \frac{1}{4} \delta_{\langle i,j \rangle, 0} \right) .$$

où $\delta_{\langle i,j \rangle, 0} = 1$ si i et j sont plus proches voisins. ZHANG et RICE ont alors introduit des états singulets et triplets orthogonalisés par la transformation :

$$\begin{aligned} \phi_{i,\sigma} &= \frac{1}{\sqrt{N_S}} \sum_{\vec{k}} P_{\vec{k},\sigma} e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}_i} \\ P_{\vec{k},\sigma} &= \frac{1}{\sqrt{N_S}} \beta_{\vec{k}} \sum_i P_{i,\sigma}^{(S)} e^{-i\vec{k} \cdot \vec{R}_i} , \end{aligned}$$

où $\beta_{\vec{k}}$ est un facteur de normalisation défini par :

$$\beta_{\vec{k}} \equiv \left(1 - \frac{1}{2} (\cos(k_x) + \cos(k_y)) \right)^{-\frac{1}{2}} .$$

Les fonctions $\phi_{i,\sigma}$ sont orthogonales et sont une base de l'espace des états symétriques de l'oxygène. De la même façon que dans le cas plus simple décrit ci-dessus, on peut combiner ces états de l'oxygène avec le trou Cu du site i et former ainsi un spin singulet (-) ou triplet (+) avec, comme d'habitude :

$$\psi_i^{\pm} = \frac{1}{\sqrt{2}} (\phi_{i,\uparrow} d_{i,\downarrow} \pm \phi_{i,\downarrow} d_{i,\uparrow}) ,$$

Les énergies données par la théorie des perturbations au second ordre s'écrivent comme suit :

$$E_{\pm} = \sum_{\{I\}} \frac{|\langle \psi_i^{\pm} | H' | w \rangle|^2}{\Delta E_I^{(0)}} ,$$

où w parcourt tout l'ensemble des états intermédiaires possibles et $\Delta E_I^{(0)}$ est la différence d'énergie entre ψ et l'état I , à l'ordre zéro en perturbation. Il ne peut donc prendre que deux valeurs, suivant l'occupation du site de cuivre :

Annexe B

Découplage des modèles à $(D+1)$ bandes

Les D états p d'une maille élémentaire MT-O peuvent s'exprimer comme la combinaison de $(D - 1)$ états non-liants qui se découplent du reste du système et de deux états (liant et anti-liant). Le détail de cette procédure de découplage est donné ci-dessous. L'hamiltonien de départ est celui du modèle de HUBBARD déjà défini dans le chapitre III dont on rappelle l'expression :

$$H = \sum_{i,\sigma} \varepsilon_d d_{i,\sigma}^\dagger d_{i,\sigma} + \sum_{l,\sigma,\alpha} \varepsilon_p p_{l,\sigma,\alpha}^\dagger p_{l,\sigma,\alpha} + t \sum_{i,l,\sigma,\alpha} g_{il}^\alpha (d_{i,\sigma}^\dagger p_{l,\sigma,\alpha} + H.c.) + U \sum_i d_{i,\uparrow}^\dagger d_{i,\uparrow} d_{i,\downarrow}^\dagger d_{i,\downarrow} . \quad (\text{B.1})$$

On peut écrire cet hamiltonien sous la forme $H_d + H_p + H_{pd}$. Le caractère local de l'interaction de COULOMB sur les sites de MT nous permet de chercher les combinaisons d'états d'oxygène effectivement couplées aux états d en se restreignant au cas où les corrélations sont inexistantes. La détermination de la solution de ce problème à une seule particule sera suffisante pour obtenir la nouvelle base des états d'oxygène.

On cherche donc les fonctions propres $\varphi_{\vec{k},\alpha,\sigma}^\dagger$ telles que

$$H \varphi_{\vec{k},\beta,\sigma}^\dagger \equiv E_\beta(\vec{k}) \varphi_{\vec{k},\beta,\sigma}^\dagger , \quad (\text{B.2})$$

sous la forme d'une combinaison linéaire [57] de toutes les orbitales à une seule particule du système. Ainsi, dans l'espace réel, on a :

$$\varphi_{i,\beta,\sigma}^\dagger \equiv \sum_j \left(A_{i-j,\beta} d_{j,\sigma}^\dagger + \sum_\alpha B_{i-j,\alpha,\beta} p_{j,\alpha,\sigma}^\dagger \right) ,$$

où $\beta = 1, 2, \dots, D+1$ indexe les $D+1$ états propres à une particule par cellule unité. Les $E_\beta(\vec{k})$ sont les énergies propres associées aux $\varphi_{\vec{k},\beta,\sigma}^\dagger$. Les coefficients $A_{i-j,\beta}$ et $B_{i-j,\alpha,\beta}$

Pour les orbitales non-liantes, tous les coefficients $A_{\vec{k},\beta}$ sont nuls. Elles s'expriment donc uniquement en fonction des orbitales p de l'oxygène. Ainsi, les éléments de matrice de l'hamiltonien entre deux de ces orbitales se réduisent aux éléments de matrice correspondants de H_p seulement. Ces orbitales sont donc complètement découplées du reste du système tant qu'on ne considère pas de saut t_{p-p} direct, ni de corrélations non locales du type U_{pd} . Leur énergie est ε_p .

En ce qui concerne les états liant et non-liant, les coefficients qui les déterminent sont donnés ci-dessous, pour $\beta = 1, 2$:

$$A_{\vec{k},\beta} = \sqrt{\frac{E_\beta(\vec{k}) - \varepsilon_p}{2E_\beta(\vec{k}) - (\varepsilon_p + \varepsilon_d)}} \\ \text{puis : } B_{\vec{k},\alpha,\beta} = -t A_{\vec{k},\beta} \frac{1 - e^{-ik_\alpha}}{E_\beta(\vec{k}) - \varepsilon_p} .$$

On peut faire apparaître ces deux orbitales comme étant le résultat d'une hybridation entre les états de MT $3d$ et une combinaison particulière des états d'oxygène initiaux de la cellule unité considérée. On retrouve ainsi les états singulet (liant) et triplet (anti-liant) introduits par ZHANG et RICE [70]. Pour cela, remarquons tout d'abord que l'on retrouve les états de MT $d_{\vec{k},\sigma}^\dagger$ par la combinaison linéaire suivante :

$$d_{\vec{k},\sigma}^\dagger = \frac{1}{X} \left(\sqrt{\varepsilon_p - E_1(\vec{k})} \varphi_{\vec{k},1,\sigma}^\dagger + \sqrt{E_2(\vec{k}) - \varepsilon_p} \varphi_{\vec{k},2,\sigma}^\dagger \right) .$$

où $X \equiv (4\Delta_{pd})^{\frac{1}{4}}$ est un facteur de normalisation.

De la même manière, on a fait apparaître ci-dessous la combinaison des états d'oxygène qui est effectivement hybridée avec les orbitales de MT. On peut en effet l'obtenir en considérant une combinaison linéaire normalisée $p_{\vec{k},\sigma}^\dagger$ des états liant et anti-liant qui serait constituée uniquement d'orbitales p , et qui serait par définition orthogonale aux états non-liants de l'oxygène. Ainsi :

$$p_{\vec{k},\sigma}^\dagger = \frac{1}{X} \left(\sqrt{E_2(\vec{k}) - \varepsilon_p} \varphi_{\vec{k},1,\sigma}^\dagger - \sqrt{\varepsilon_p - E_1(\vec{k})} \varphi_{\vec{k},2,\sigma}^\dagger \right) .$$

Après quelques développements, on peut mettre cette orbitale sous la forme :

$$p_{\vec{k},\sigma}^\dagger = \frac{1}{\gamma_{\vec{k}}} p_{s,\vec{k},\sigma}^\dagger , \quad (\text{B.7})$$

où $p_{s,\vec{k},\sigma}^\dagger$ est la transformée de FOURIER de la combinaison linéaire locale $p_{s,i,\sigma}^\dagger$ tenant compte de la symétrie ($pd\sigma$) qui s'écrit :

$$p_{s,i,\sigma}^\dagger = \frac{1}{\sqrt{2D}} \sum_{\alpha,l} g_{il}^\alpha p_{l,\sigma,x_\alpha}^\dagger \quad \text{où } l = i \pm \frac{x_\alpha}{2} . \quad (\text{B.8})$$

Comme dans l'approche de ZHANG et RICE, l'état singulet formé par les états du métal de transition et cette orbitale liante est de très basse énergie. Cet état va jouer un rôle de premier plan dans les mécanismes microscopiques qui sont à l'origine des propriétés spectrales des oxydes de métaux de transition de type pérovskite.

Annexe C

Problème d'impureté

Dans cette annexe, nous présentons les détails concernant la diagonalisation de l'hamiltonien d'impureté H_{loc} défini par l'équation (III.11) du chapitre III. On introduit tout d'abord la base \mathcal{A} des états locaux :

$$\mathcal{A} \equiv \{|\alpha_i\rangle \equiv |p, d\rangle\} \text{ où } p, d \in \{0, \uparrow, \downarrow, \uparrow\downarrow\}$$

$ \alpha_i\rangle$	$ 0, 0\rangle$	$ 0, \uparrow\rangle$	$ \uparrow, 0\rangle$	$ 0, \downarrow\rangle$	$ \downarrow, 0\rangle$	$ \uparrow, \uparrow\rangle$	$ \downarrow, \downarrow\rangle$	$ \uparrow, \downarrow\rangle$	$ \downarrow, \uparrow\rangle$	$ 0, 2\rangle$	$ 2, 0\rangle$
i	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
n_i	0	1	1	1	1	2	2	2	2	2	2

$ \alpha_i\rangle$	$ \uparrow, 2\rangle$	$ 2, \uparrow\rangle$	$ \downarrow, 2\rangle$	$ 2, \downarrow\rangle$	$ 2, 2\rangle$
i	12	13	14	15	16
n_i	3	3	3	3	4

Il y a 16 états $|\alpha_i\rangle$. Dans cette base \mathcal{A} , l'hamiltonien local est représenté par la matrice (16×16) $H^{(\mathcal{A})}$. Un élément de matrice $\langle \alpha_i | H | \alpha_j \rangle$ est non nul seulement si les occupations des états $|\alpha_i\rangle$ et $|\alpha_j\rangle$ sont égales.

où l'inverse de X s'identifie à sa transposée car X est unitaire. Bloc par bloc, on peut écrire les transformations suivantes :

$$\begin{aligned}(B_d)M_d(B_d)^t &= (B_p)M_p(B_p)^t = Id_2 \\ (B_D)M_D(B_D)^t &= (B_P)M_P(B_P)^t = Id_2 \\ (B_4)M_4(B_4)^t &= Id_4\end{aligned}$$

En ce qui concerne les matrices de changement de base (2×2), on trouve immédiatement les expressions suivantes :

$$B_d = B_p = \begin{pmatrix} \cos \varphi & \sin \varphi \\ -\sin \varphi & \cos \varphi \end{pmatrix}, \quad B_D = B_P = \begin{pmatrix} \cos \theta & \sin \theta \\ -\sin \theta & \cos \theta \end{pmatrix},$$

où les angles de rotation φ et θ sont définis par leur sinus :

$$\begin{aligned}\sin \theta &= \sqrt{(1/2) \left[1 - (\varepsilon_p - \varepsilon_d - U) / \sqrt{[(\varepsilon_p - \varepsilon_d - U)^2] + 4V^2} \right]}, \\ \sin \varphi &= -\sqrt{(1/2) \left[1 - (\varepsilon_p - \varepsilon_d) / \sqrt{[(\varepsilon_p - \varepsilon_d)^2] + 4V^2} \right]}.\end{aligned}$$

Le bloc (4×4) nécessite un traitement intermédiaire pour se ramener à un bloc (3×3) que l'on saura ensuite déterminer exactement.

$$\text{On a } \begin{pmatrix} \varepsilon_p + \varepsilon_d & 0 \\ 0 & M_3 \end{pmatrix} = Q M_4 Q^{-1}, \quad \text{où } Q = \begin{pmatrix} 1/\sqrt{2} & -1/\sqrt{2} & 0 & 0 \\ 1/\sqrt{2} & 1/\sqrt{2} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}.$$

$$\text{et } M_3 = \begin{pmatrix} \varepsilon_p + \varepsilon_d & -V\sqrt{2} & V\sqrt{2} \\ -V\sqrt{2} & 2\varepsilon_p & 0 \\ V\sqrt{2} & 0 & 2\varepsilon_d + U \end{pmatrix}.$$

Ainsi, on trouve l'expression exacte du bloc B_4 , en multipliant la matrice Q par la matrice des vecteurs propres de M_3 :

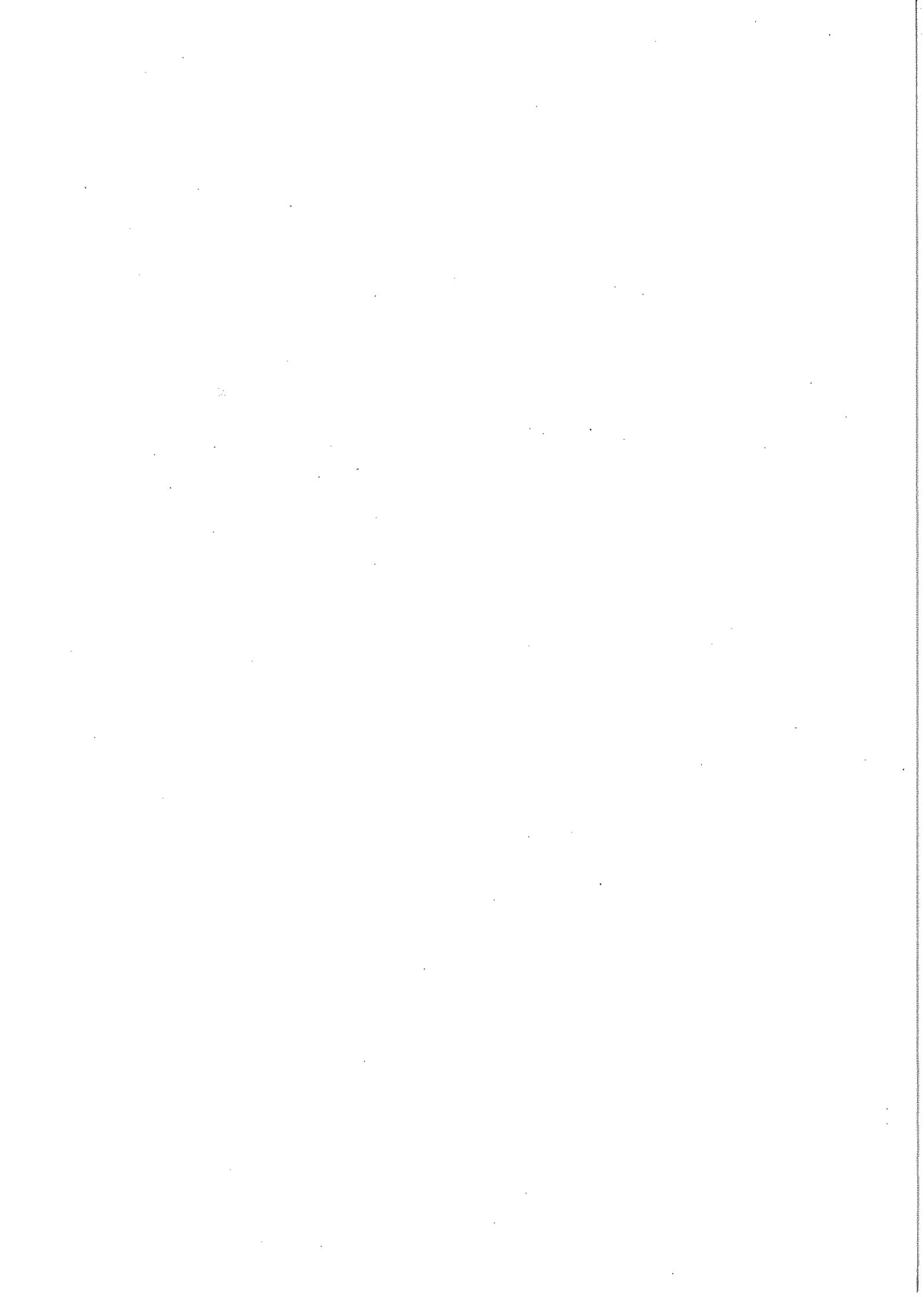
$$B_4 = \begin{pmatrix} 1/\sqrt{2} & 1/\sqrt{2} & 0 & 0 \\ v_{11}/\sqrt{2} & -v_{11}/\sqrt{2} & v_{12} & v_{13} \\ v_{21}/\sqrt{2} & -v_{21}/\sqrt{2} & v_{22} & v_{23} \\ v_{31}/\sqrt{2} & -v_{31}/\sqrt{2} & v_{32} & v_{33} \end{pmatrix},$$

où v_{ij} représente la j -ième composante du i -ième vecteur propre \vec{v}_i de la matrice M_3 .

Bibliographie

- [1] W. Metzner et D. Vollhardt. *Phys. Rev. Lett.*, 62 :324, 1989.
- [2] S. Hübner. *Advances in Physics*, 43 :183, 1995.
- [3] Y. Fujishima, Y. Tokura, T. Arima, et S. Uchida. *Physica C*, 185 :1001, 1991.
- [4] J.G. Bednorz et K.A. Müller. *Z. Phys. B*, 64 :189, 1986.
- [5] H. Romberg, M. Alexander, N. Nücker, P. Adelman, et J. Fink. *Phys. Rev. B*, 42 :8768, 1990.
- [6] C.T. Chen, F. Sette, Y. Ma, et al. *Phys. Rev. Lett.*, 66 :104, 1991.
- [7] P. Dougier, J.C.C. Fan, et J.B. Goodenough. *J. Solid State Chem.*, 14 :247, 1975.
- [8] P. Dougier et P. Hagemüller. *J. Solid State Chem.*, 15 :158, 1975.
- [9] A. Fujimori, I. Hase, H. Namatame, Y. Fujishima, Y. Tokura, H. Eisaki, S. Uchida, K. Takegahara, et F.M.F. de Groot. *Phys. Rev. Lett.*, 69 :1796, 1992.
- [10] T. Saitoh, A.E. Bocquet, T. Mizokawa, et A. Fujimori. *Phys. Rev. B*, 52 :7934, 1995.
- [11] B.H. Brandow. *Adv. Phys.*, 26 :651, 1977.
- [12] P. Kuiper, G. Kruizinga, J. Ghijsen, G.A. Sawatzky, et Verweij. *Phys. Rev. Lett.*, 62 :221, 1989.
- [13] I.H. Inoue, I. Hase, Y. Aiura, A. Fujimori, Y. Haruyama, T. Maruyama, et Y. Nishihara. *Phys. Rev. Lett.*, 74 :2539, 1995.
- [14] I.H. Inoue, H. Makino I. Hase, Y. Aiura, Y. Haruyama, et Y. Nishihara. *Physica B*, 230 :780, 1997.
- [15] J.C. Slater et G.F. Koster. *Phys. Rev.*, 94 :1498, 1954.
- [16] Y. Tokura, Y. Taguchi, Y. Okada, Y. Fujishima, T. Arima, K. Kumagi, et Y. Iye. *Phys. Rev. Lett.*, 70 :2126, 1993.
- [17] J. Zaanen, G.A. Sawatzky, et J.A. Allen. *Phys. Rev. Lett.*, 55 :418, 1985.

- [43] K. Yamada et K. Yosida. *Prog. Theor. Phys.*, 53 :1, 1975.
- [44] X.Y. Zhang, M.J. Rozenberg, et G. Kotliar. *Phys. Rev. Lett.*, 70 :1666, 1993.
- [45] H. Kajueter et G. Kotliar. *Preprint Cond-mat 9509152*, 1996.
- [46] N.E. Bickers. *Rev. Mod. Phys.*, 59 :845, 1987.
- [47] C. Bloch. *Studies in Statistical Mechanics*. 111. eds. J. de Boer and G.E. Uhlenbeck, 1965.
- [48] R. Balian et C. de Dominicis. *Ann. Phys. NY*, 62 :229, 1971.
- [49] H. Keiter et J.C. Kimball. *Int. J. Magnetism*, 1 :233, 1971.
- [50] Y. Kuramoto. *Z. Phys. B*, 53 :37, 1983.
- [51] P. Coleman. *Phys. Rev. B*, 29 :3035, 1984.
- [52] M. Cyrot. *J. Phys.*, 33 :125, 1972.
- [53] A.N. Andriotis, P.N. Pouloupoulos, et E.N. Economou. *Solid State Commun.*, 39 :1175, 1981.
- [54] B. Horvatić et V. Zlatić. *Phys. Rev. B*, 30 :6717, 1984.
- [55] J.P. Julien et D. Mayou. *J. Phys. France*, 3 :1861, 1993.
- [56] S. Ciuchi, F. de Pasquale, S. Fratini, et D. Feinberg. *à paraître dans Phys. Rev. B*, 1997.
- [57] R. Valenti et C. Gros. *Z. Phys. B*, 90 :161, 1993.
- [58] A. Georges, G. Kotliar, et W. Krauth. *Z. Phys. B*, 92 :313, 1993.
- [59] T. Pruschke et N. Grewe. *Z. Phys. B*, 74 :439, 1989.
- [60] H. Keiter et Q. Qin. *Physica B*, 163 :594, 1990.
- [61] F.B. Anders et N. Grewe. *Europhys. Lett.*, 26 :551, 1994.
- [62] F.B. Anders. *J. Phys. : Condens. Matter*, 7 :2801, 1995.
- [63] E. Müller-Hartmann. *Z. Phys. B*, 57 :281, 1984.
- [64] N.E. Bickers, D.L. Cox, et J.W. Wilkind. *Phys. Rev. B*, 36 :2036, 1987.
- [65] G. Baumgärtel et al. *Phys. Rev. B*, 48 :3983, 1993.
- [66] J. Wagner et al. *Phys. Rev. B*, 43 :10517, 1991.
- [67] T. Tohyama et al. *Physica C*, 191 :193, 1992.
- [68] G. Dopf, J. Wagner, P. Dieterich, A. Muramatsu, et W. Hanke. *Phys. Rev. Lett.*, 68 :2082, 1992.



Résumé

Nous avons proposé une approche susceptible d'expliquer de nombreuses propriétés électroniques des matériaux dont les porteurs de charge sont soumis à de fortes corrélations.

Parmi les matériaux considérés, citons en particulier les supraconducteurs à haute température critique et les oxydes de métaux de transition de type pérovskite.

L'approche développée dans cette thèse est une extension de la théorie de champ moyen dynamique à des systèmes électroniques à plus de un degré de liberté orbital. Elle est basée sur une nouvelle procédure de renormalisation du modèle de HUBBARD à deux bandes pour l'extension aux grandes dimensions spatiales de la structure pérovskite. Un traitement sélectif des différents processus de sauts entre sites de métal de transition (MT) et d'oxygène (O) plus proche voisins, nous a permis de conserver de nombreux aspects dynamiques non triviaux dans cette limite.

Le problème sur réseau est projeté sur un modèle d'impureté de type ANDERSON. La solution du problème local a été obtenue par la théorie des perturbations itérées et par une extension de l'approximation de *non-crossing* (NCA).

La technique de NCA nous a permis de décrire correctement d'importantes propriétés spectrales des oxydes de métaux de transition, donnant des informations très intéressantes sur la nature des différentes bandes des densités d'états du métal de transition et de l'oxygène, et sur leur comportement en fonction du dopage.

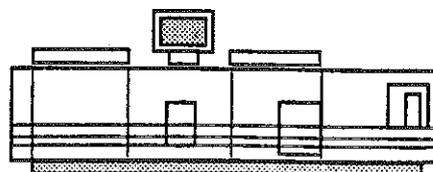
De plus, le pic cohérent de quasiparticule, proche du niveau de FERMÍ, a été obtenu. Ce pic présente d'intéressantes variations en fonction du dopage, mais aussi de la température. Ces excitations de basse énergie proviennent de résonances de type KONDO, entre l'état vide et un état hybridé MT-O dans le cas du dopage en électrons, et entre cet état MT-O et un état singulet de type ZHANG et RICE dans le cas du dopage en trous.

L'application de notre approche NCA à des familles de matériaux réels comme LaMO_3 ou $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{VO}_3$ a mis en évidence l'importance fondamentale des excitations à transfert de charge dans ces composés.

Une description correcte des propriétés électroniques des oxydes de métaux de transition peut donc être donnée par une approche de champ moyen dynamique mais nécessite la prise en compte à la fois des états de l'oxygène et de ceux du métal de transition.



Grenoble, août 1997



Imprimé sur "Xerox 5090",
au Service Reprographie du CNRS de Grenoble.