

THÈSE

présentée à

L'UNIVERSITE SCIENTIFIQUE ET MEDICALE
ET L'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE
DE GRENOBLE

pour obtenir le grade

DOCTEUR ES-SCIENCES PHYSIQUES

par

Claudine Lacroix

SUJET

**Contribution à l'étude de
l'apparition du magnétisme**

Soutenue le 14 décembre 1979 devant la commission d'Examen

Président J. FRIEDEL

Examineurs J. C. BARBIER
E. F. BERTAUT
M. CYROT
J. FLOUQUET
P. NOZIERES

Ce travail a été effectué au Laboratoire Louis Néel du C.N.R.S. à Grenoble, dirigé par J.C. Barbier que je tiens à remercier pour avoir accepté de participer au jury.

Je remercie vivement Monsieur J. Friedel pour l'intérêt qu'il porte à ce travail et pour l'honneur qu'il me fait en présidant le jury de cette thèse.

Messieurs E.F. Bertaut, P. Nozières et J. Flouquet se sont intéressés à ce travail et ont accepté de participer au jury ; je les en remercie sincèrement.

Michel Cyrot a dirigé ce travail et l'a suivi avec un intérêt constant ; je lui suis très reconnaissante de l'aide qu'il m'a apportée.

Je tiens à remercier également mes camarades du laboratoire pour les nombreuses discussions que nous avons eues.

Enfin, je remercie Christiane Monard qui a assuré avec beaucoup de soin la dactylographie de cette thèse, ainsi que Madame Dimitrieff qui a réalisé les figures et Madame Trévisson qui a effectué le tirage.

TABLE DES MATIERES

	Pages
<u>1ERE PARTIE : LA DEGENERESCENCE ORBITALE DANS LE MODELE DE HUBBARD</u>	1
INTRODUCTION	3
<u>CHAPITRE I : LES RESULTATS EXACTS DU MODELE DE HUBBARD</u>	9
I-1 - La limite $\frac{t}{U} \rightarrow 0$	9
I-2 - Les développements à haute température	14
I-3 - Le modèle de Hubbard à une dimension	20
I-4 - Résultats pour les faibles concentrations	28
I-5 - Le théorème de Nagaoka et les généralisations au cas dégénéré	32
I-6 - Conclusion	40
Appendice I-A	42
Appendice I-B	44
Références	47
<u>CHAPITRE II : SOLUTION DU MODELE DE HUBBARD DANS L'ANALOGIE D'ALLIAGE</u>	49
II-1 - Modèle de Hubbard non dégénéré	49
II-2 - Modèle de Hubbard dégénéré	52
II-3 - Conclusion	72
Appendice II-A : les termes de spin-flip dans l'approximation d'alliage	74
Références	79
<u>CHAPITRE III : APPARITION DU MAGNETISME DANS LE MODELE DE HUBBARD.</u> APPLICATION AUX DISULFURES DE METAUX DE TRANSITION	81
III-1 - Apparition du magnétisme dans le modèle de Hubbard	81
III-2 - Apparition du magnétisme dans un alliage	85

III-3 - Les alliages $\text{Fe}_{1-x} \text{Co}_x \text{S}_2$ et $\text{Co}_y \text{Ni}_{1-y} \text{S}_2$	87
III-4 - Les alliages $\text{Co} (\text{S}_x \text{Se}_{1-x})_2$	94
III-5 - Conclusion	97
Appendice III-A : Le modèle d'Ising désordonné	98
Références	102

CHAPITRE IV : EFFETS DE LA DEGENERESCENCE ORBITALE DANS LES ISOLANTS 105

IV-1 - Introduction	
IV-2 - Cas d'un ion E_g	110
IV-3 - Cas d'un ion T_{2g}	116
IV-4 - Conclusion	127
Appendice IV-A : le réseau carré plan	129
Appendice IV-B : calcul des intégrales de transfert effectives dans $\text{Ca Cu}_3 \text{Ti}_4 \text{O}_{12}$	132
Références	137

2ÈME PARTIE : LE RESEAU KONDO 139

INTRODUCTION 141

CHAPITRE V : DIAGRAMME DE PHASES DU RESEAU KONDO 149

V-1 - Modèle et méthode de calcul	149
V-2 - Résultats à $T = 0^\circ\text{K}$	157
V-3 - Solutions à température non nulle	168
V-4 - Conclusion	171
Appendice V-A : Effet d'une interaction d'échange non locale	173
Appendice V-B : Densité d'états dans la phase antiferromagnétique mixte	175
Références	176

CONCLUSION 179

- 1ERE PARTIE -

LA DÉGÉNÉRESCENCE ORBITALE DANS LE MODÈLE DE HUBBARD

INTRODUCTION

La description des propriétés magnétiques des solides peut se faire à partir de deux approches différentes : une première possibilité est de partir d'un modèle localisé dans lequel chaque ion porte un moment magnétique bien défini, les interactions magnétiques entre ces moments étant alors décrites par un modèle de Heisenberg ; cette approche est correcte pour les isolants et pour les ions terre rare (dans ce deuxième cas, l'interaction d'échange se fait par les électrons de conduction). On peut également partir d'un modèle de bande et introduire les interactions coulombiennes entre électrons, en rajoutant un potentiel dépendant du spin : c'est le modèle de Stoner dans lequel on néglige les corrélations entre électrons. Le modèle de Stoner s'applique bien aux faibles ferromagnétiques pour lesquels les moments magnétiques sont très petits.

Cependant aucune de ces deux approches ne permet de décrire les électrons d des métaux et composés de transition autres que les faibles ferromagnétiques : bien que les électrons d forment une bande, beaucoup de leurs propriétés sont comparables à celles des moments localisés ; ils suivent généralement à haute température des lois de Curie-Weiss ce qui est incompatible avec le modèle de Stoner ; les températures de Curie calculées dans le modèle de Stoner sont beaucoup trop grandes. Ce caractère localisé est dû aux corrélations entre les électrons que l'on néglige dans le modèle de Stoner : les corrélations favorisent l'existence de moments localisés.

LES CORRELATIONS DANS LE MODELE DE HUBBARD

Pour traiter l'effet des corrélations, Hubbard ⁽¹⁾ a introduit le modèle suivant (pour une bande non dégénérée) :

$$H = \sum_{\substack{i,j \\ \sigma}} t_{ij} C_{i\sigma}^+ C_{j\sigma} + \frac{1}{2} \sum_{\substack{ijkl \\ \sigma\sigma'}} \langle i\sigma \ j\sigma' | \frac{1}{r} | k\sigma \ l\sigma' \rangle C_{i\sigma}^+ C_{j\sigma'}^+ C_{l\sigma'} C_{k\sigma} \quad (1)$$

Le premier terme est le terme de bande : t_{ij} est l'intégrale de transfert entre les sites i et j (on se restreint généralement aux sites i et j premiers voisins) ; le deuxième terme représente l'interaction coulombienne entre électrons. L'approximation introduite par Hubbard est de ne considérer que les termes d'interaction intraatomique, c'est-à-dire les termes où $i = j = k = l$; le deuxième terme s'écrit alors $U \sum_i n_{i\uparrow} n_{i\downarrow}$. L'approximation Hartree-Fock sur ce terme redonne le modèle de Stoner : la condition d'apparition du magnétisme s'écrit dans cette approximation $Un(E_F) > 1$. Cependant un traitement plus correct des corrélations montre que le critère d'apparition du magnétisme doit être beaucoup plus restrictif que le critère de Stoner : il n'est pas prouvé que l'état de base du modèle de Hubbard non dégénéré soit ferromagnétique pour $n \neq 1$ (pour $n = 1$, il est antiferromagnétique). En effet les corrélations abaissent l'énergie de l'état paramagnétique en réduisant les fluctuations de charge sur chaque site : dans le modèle de Stoner les fluctuations de charge sont importantes, puisque s'il y a n électrons par site en moyenne, la probabilité $P(q)$ qu'un site ait une charge égale à q est : $P(0) = (1 - \frac{n}{2})^2$, $P(1) = n(1 - \frac{n}{2})$, $P(2) = (\frac{n}{2})^2$. Si U est grand par rapport à t_{ij} , une configuration ayant des sites doublement occupés est défavorable du point de vue énergétique, et si $U \rightarrow \infty$ ($n < 1$) les probabilités $P(q)$ doivent avoir les valeurs (pour $n < 1$) : $P(0) = 1 - n$, $P(1) = n$, $P(2) = 0$. En réduisant les fluctuations de charge, les corrélations diminuent l'énergie d'interaction coulombienne. Dans l'état ferromagnétique saturé ($n_{\uparrow} = n$, $n_{\downarrow} = 0$), les corrélations n'ont pas d'effet. La différence d'énergie entre l'état paramagnétique et l'état ferromagnétique est donc réduite par les corrélations.

ORIGINE DU FERROMAGNETISME : ENERGIE COULOMBIENNE ET ENERGIE D'ECHANGE

INTRAATOMIQUE

Van-Vleck (2) a proposé un modèle d'après lequel le ferromagnétisme ne pourrait exister que dans des bandes dégénérées : en effet de même que dans le cas non dégénéré, les corrélations réduisent les fluctuations de charge et si le nombre moyen d'électrons n est compris entre p et $p+1$, si U est suffisamment grand, seules les probabilités $P(p)$ et $P(p+1)$ sont non nulles : $P(p) = p+1-n$ et $P(p+1) = n-p$. (Le modèle de Stoner donnerait dans l'état paramagnétique $P(q) = C_{2m}^q \left(\frac{n}{2m}\right)^q \left(1 - \frac{n}{2m}\right)^{2m-q}$, m étant le nombre d'orbitales sur chaque site). Autrement dit chaque site possède soit p soit $p+1$ électrons et l'interaction magnétique est donc due uniquement aux transferts électroniques entre deux sites ayant respectivement p et $p+1$ électrons : les moments magnétiques de ces deux sites doivent alors être alignés de façon à respecter la règle de Hund.

LE MODELE DE HUBBARD DEGENERE

Le modèle de Hubbard dégénéré permet de traiter quantitativement l'idée de Van-Vleck. Ce modèle s'écrit (3) :

$$\begin{aligned}
 H = & \sum_{i,j} \sum_{\substack{m,m' \\ \sigma}} t_{ij}^{mm'} C_{im\sigma}^+ C_{jm'\sigma} \\
 & + \frac{1}{2} \sum_i \sum_{m,\sigma} \langle m_1 \sigma_1, m_2 \sigma_2 \left| \frac{1}{r} \right| m_3 \sigma_3, m_4 \sigma_4 \rangle \\
 & C_{im_1\sigma_1}^+ C_{im_2\sigma_2}^+ C_{im_4\sigma_4} C_{im_3\sigma_3}
 \end{aligned} \tag{2}$$

m et m' désignent les différentes orbitales.

L'hamiltonien (2) contient plusieurs termes d'interactions coulombiennes intraatomiques :

- énergie coulombienne entre un électron dans l'orbitale m et un électron dans l'orbitale m' :

$$U_{mm'} = \langle m, m' \left| \frac{1}{r} \right| m, m' \rangle$$

- énergie d'échange entre les orbitales m et m' :

$$J_{mm'} = \langle m, m' \left| \frac{1}{r} \right| m', m \rangle$$

- il peut exister d'autres termes de la forme $\langle m_1, m_2 \left| \frac{1}{r} \right| m_3, m_4 \rangle$: tous les termes pour lesquels $m_1 + m_2 = m_3 + m_4$ (m désignant alors une valeur propre de L_z) sont non nuls.

Dans cette première partie, nous nous limiterons (sauf au chapitre IV) à une dégénérescence égale à deux et nous prendrons le modèle de Hubbard sous une forme simplifiée :

- nous négligerons généralement la dépendance des intégrales de transfert par rapport à m et m' et à la direction $i - j$: nous ferons l'hypothèse $t_{ij}^{mm'} = t \delta_{mm'}$, si i et j sont premiers voisins.

- nous ne considérerons dans l'interaction coulombienne que des termes du type $U_{mm'}$ et $J_{mm'}$.

Le modèle de Hubbard prend alors la forme suivante :

$$\begin{aligned}
 H = & \sum_{i,j} \sum_{m\sigma} t_{ij} C_{im\sigma}^+ C_{jm\sigma} + U_1 \sum_{i,m} n_{im\uparrow} n_{im\downarrow} \\
 & + U_2 \sum_i n_{im\uparrow} n_{im\downarrow} + (U_2 - J) \sum_{i,\sigma} n_{i1\sigma} n_{i2\sigma} \\
 & - J \sum_i \left[C_{i1\uparrow}^+ C_{i1\downarrow} + C_{i2\downarrow}^+ C_{i2\uparrow} + C.C. \right]
 \end{aligned} \tag{3}$$

Le dernier terme de l'hamiltonien (3) est nécessaire pour que le modèle soit invariant par rotation dans l'espace des spins. Cependant dans la suite, il sera généralement négligé : dans le cas où $n < 1$ et $\frac{t_{ij}}{U} \ll 1$; les propriétés statiques sont les mêmes si on introduit une re-normalisation des énergies U_1 , U_2 et J :

$$U'_1 = U_1 \left[1 - \left(\frac{J}{U_1} \right)^2 \right]$$

$$U'_2 = U_2 \left[1 - \left(\frac{J}{U_2} \right)^2 \right]$$

$$J' = J \left(1 - \frac{J}{U_2} \right)$$

Par contre ce terme est nécessaire pour décrire les propriétés dynamiques. Cependant il est clair que cette approximation change le spectre des valeurs propres de la partie "atomique" de l'hamiltonien (3). Les valeurs propres pour $t_{ij} = 0$ sont les suivantes :

avec spin-flip	sans spin-flip
$S_z = 0 \equiv U_1$	$S_z = 0 \equiv U_1$
$S_z = 0 \equiv U_2 + J$	$S_z = 0 \equiv U_2$
$S_z = 0, \pm 1 \equiv U_2 - J$	$S_z = \pm 1 \equiv U_2 - J$

Nous montrerons au chapitre II que l'effet du spin-flip est considérablement réduit par les transferts électroniques : lorsque $t_{ij} \neq 0$; si U est grand, la population des états correspondant à $S_z = \pm 1$ est bien supérieure à celle de l'état $S_z = 0$. Ceci justifie à postériori cette approximation.

Le plan de cette première partie est le suivant : dans le chapitre I, nous rappelons les résultats exacts obtenus par différents auteurs pour le modèle de Hubbard non dégénéré et nous montrons que beaucoup de ces résultats peuvent être également obtenus dans le cas dégénéré ; cependant alors que dans le cas non dégénéré on ne peut pas conclure sur

l'état de base pour $n \neq 1$, dans le cas dégénéré, l'état de base peut être ferromagnétique; ceci confirme donc les idées de Van-Vleck. Au chapitre II, nous utilisons l'approximation d'alliage pour obtenir des résultats plus quantitatifs sur la stabilité de l'état ferromagnétique en fonction du remplissage de la bande et de la valeur de l'énergie d'échange J . Dans le chapitre III, nous appliquons le modèle de Hubbard à l'étude du magnétisme des disulfures et disélénoxydes de métaux de transition : les différentes phases magnétiques observées dans ces composés s'interprètent bien en termes de compétition entre énergie d'échange et énergie de création des moments. Le chapitre IV est consacré à l'application du modèle de Hubbard au cas des composés isolants : en effet si le modèle est généralement appliqué à l'étude des métaux il permet également de décrire les propriétés des ions de transition dans les isolants dans la limite $t_{ij} \ll U$; nous montrerons sur des exemples, que dans le cas des isolants, les structures magnétiques et cristallographiques sont très liées.

- REFERENCES -

1. J. Hubbard, Proc. Roy. Soc. A276, 238 (1963)
2. J.H. Van-Vleck, Rev. Mod. Phys. 25, 220 (1953)
3. J. Hubbard, Proc. Roy. Soc. A277, 237 (1964)

CHAPITRE I : LES RESULTATS EXACTS DU MODELE DE HUBBARD

Quelques résultats exacts ont été obtenus par différents auteurs pour le modèle de Hubbard non dégénéré. Dans ce chapitre, nous allons rappeler ces résultats exacts et montrer qu'aucun ne permet de conclure sur la nature de l'état de base (sauf dans le cas d'une bande à moitié pleine). Par contre, nous montrerons que dans le cas du modèle de Hubbard dégénéré, il est possible d'obtenir des résultats exacts et de déterminer dans certains cas l'état de base.

I-1 LA LIMITE $t/U \rightarrow 0$

Dans cette limite, des calculs de perturbation sont possibles à 0°K et permettent, lorsque le nombre d'électrons par site est entier, de trouver l'état de base. En effet, si $t = 0$, et si le nombre d'électrons par site est un entier, il n'y a pas de fluctuation de charge : chaque site a le même nombre d'électrons ; il y a en général plusieurs configurations électroniques possibles et le calcul de perturbation en t/U permet de lever la dégénérescence et de déterminer l'état fondamental. Par contre si le nombre d'électrons par site n'est pas un entier, il faut tenir compte des fluctuations de charge : par exemple si la concentration en électrons n est comprise entre 0 et 1, la probabilité pour un site donné d'avoir un électron sera n et la probabilité de n'avoir pas d'électron est $1-n$; donc si $t = 0$ la dégénérescence de l'état de base est due non seulement aux différentes configurations électroniques possibles mais aussi à la répartition des électrons.

1.1 Bande non dégénérée

Pour le modèle de Hubbard non dégénéré avec un électron par site, le résultat est bien connu : Anderson ⁽¹⁾ a montré que le modèle de Hubbard est équivalent à un modèle de Heisenberg antiferromagnétique :

$$H = \sum_{i,j} J_{ij} (\vec{S}_i \cdot \vec{S}_j - \frac{1}{4}) \quad (1)$$

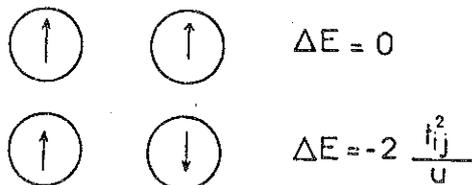
avec une interaction d'échange $J_{ij} = 2 \frac{t_{ij}^2}{U}$ entre premiers voisins. Le spin \vec{S}_i sur le site i est défini par :

$$\begin{aligned} S_i^z &= \frac{1}{2} (n_{i\uparrow} - n_{i\downarrow}) \\ S_i^+ &= c_{i\uparrow}^+ c_{i\downarrow} \\ S_i^- &= c_{i\downarrow}^+ c_{i\uparrow} \end{aligned} \quad (2)$$

Dans le cas où $n_{i\uparrow} + n_{i\downarrow} = 1$, on vérifie facilement que \vec{S}_i a bien les propriétés d'un opérateur de spin.

Cette interaction antiferromagnétique (superéchange) entre premiers voisins s'interprète facilement : si $t_{ij} = 0$, chaque atome possède un électron et les deux configurations de la figure 1 ont la même énergie.

Figure 1 : Les deux configurations possibles pour une paire d'atomes dans le cas non dégénéré.



Si $t_{ij} \neq 0$, un calcul de perturbation au 2e ordre montre que la configuration antiferromagnétique correspond à une diminution d'énergie $\Delta E = -2 t_{ij}^2/U$. Takahashi (2) a calculé le terme suivant du développement en t^4/U^3 ; ce terme est de signe contraire au précédent et il a pour effet de supprimer l'ordre antiferromagnétique en-dessous d'une valeur critique de t_{ij}/U .

Lorsque le nombre d'électrons est différent de 1, l'hamiltonien effectif pour $U \rightarrow \infty$ contient des termes linéaires en t_{ij} qui traduisent les fluctuations de charge (3) - (4) :

$$H = \sum_{\substack{i,j \\ \sigma}} t_{ij} C_{i\sigma}^+ C_{j\sigma} (1 - n_{i-\sigma}) (1 - n_{j-\sigma}) \quad (3)$$

La nature de l'état de base pour cet hamiltonien effectif n'est pas connue pour $n \neq 1$. L'état de base doit résulter de la compétition entre deux effets (5) :

- Dans un état paramagnétique, un électron de spin \uparrow ne peut sauter que sur les atomes n'ayant pas d'électron de spin \downarrow : l'intégrale de transfert effective sera donc réduite par un facteur de l'ordre de $1 - \langle n_{i\downarrow} \rangle$ ce qui aura tendance à diminuer la largeur de bande. Pour un état totalement ferromagnétique, $\langle n_{i\downarrow} \rangle = 0$ (si $n < 1$) et tous les sauts sont donc possibles ; l'hamiltonien effectif (3) peut s'écrire $H = \sum_{i,j} t_{ij} C_{i\uparrow}^+ C_{j\uparrow}$ et la largeur de bande n'est pas réduite. Cet effet agit donc en faveur d'un état ferromagnétique.

- Par contre pour un état ferromagnétique, tous les électrons sont dans la même bande de spin \uparrow et occupent donc des états d'énergie plus élevée que dans un état non magnétique.

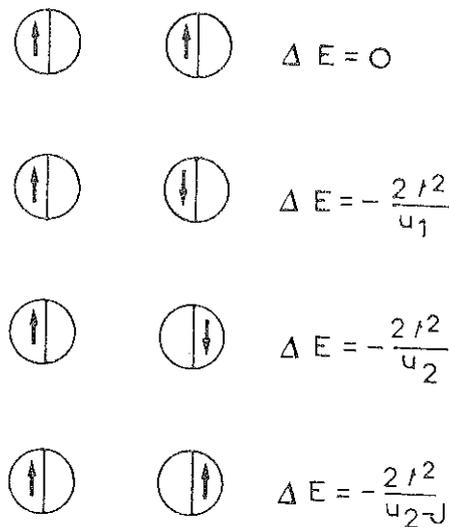
1.2 Bande dégénérée

Nous nous plaçons dans le cas où t/U_1 , t/U_2 et $t/U_2 - J \rightarrow 0$.

Pour une bande deux fois dégénérée avec deux électrons par site, l'état de base pour chaque atome est obtenu lorsque les deux électrons sont dans l'état triplet $S = 1$. Le résultat est alors identique au cas non dégénéré : l'hamiltonien équivalent est un hamiltonien de Heisenberg avec une interaction de superéchange antiferromagnétique $J_{ij} = 2 t_{ij}^2 / U_j + J$ entre les spins \vec{S}_i et \vec{S}_j ($S_i = S_j = 1$). Ce résultat reste vrai lorsque la dégénérescence de la bande est supérieure à deux : pour une bande à moitié pleine, l'interaction de superéchange est toujours antiferromagnétique.

Pour un électron par site, le résultat d'un calcul de perturbation au 2ème ordre est représenté sur la figure 2.

Figure 2 : Les quatre configurations possibles pour une paire d'atomes dans le cas dégénéré.



L'état de plus basse énergie est celui où les deux électrons des sites voisins ont le même spin et sont situés dans des orbitales différentes ^(6 - 15) ; l'interaction de superéchange conduit donc à un ordre ferromagnétique pour les spins et "antiferromagnétique" pour l'occupation des orbitales : le réseau se divise en deux sous-réseaux, chacun des sous-réseaux correspond à l'occupation d'une des deux orbitales. On définit sur chaque site un spin \vec{S}_i et un pseudo moment orbital \vec{L}_i :

$$\begin{aligned}
 S_i^z &= \frac{1}{2} \sum_m C_{m\uparrow}^+ C_{m\uparrow} - C_{m\downarrow}^+ C_{m\downarrow} \\
 S_i^+ &= \sum_m C_{m\uparrow}^+ C_{m\downarrow} \\
 S_i^- &= \sum_m C_{m\downarrow}^+ C_{m\uparrow}
 \end{aligned} \tag{4}$$

$$\begin{aligned}
 L_i^z &= \frac{1}{2} \sum_{\sigma} (C_{1\sigma}^+ C_{1\sigma} - C_{2\sigma}^+ C_{2\sigma}) \\
 L_i^+ &= \sum_{\sigma} C_{1\sigma}^+ C_{2\sigma} \\
 L_i^- &= \sum_{\sigma} C_{2\sigma}^+ C_{1\sigma}
 \end{aligned} \tag{5}$$

On peut vérifier que si $\sum_{m,\sigma} n_{im\sigma} = 1$, \vec{S}_i et \vec{L}_i sont bien des opérateurs de spin ; l'hamiltonien effectif prend alors la forme (13) :

$$\begin{aligned}
 H &= -2 \frac{t_1^2}{U_2 - J} \sum_{i,j} \left(\frac{3}{4} + \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j \right) \left(\frac{1}{4} - \vec{L}_i \cdot \vec{L}_j \right) \\
 &\quad - 2 \frac{t^2}{U_2 + J} \sum_{ij} \left(\frac{1}{4} - \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j \right) \left(\frac{1}{4} + \vec{L}_i \cdot \vec{L}_j - 2 L_{iz} L_{jz} \right) \\
 &\quad - 2 \frac{t^2}{U_1} \sum_{ij} \left(\frac{1}{4} - \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j \right) \left(\frac{1}{2} + 2 L_{iz} L_{jz} \right)
 \end{aligned} \tag{6}$$

L'interaction magnétique dépend donc de l'occupation des orbitales : si l'ordre orbital est antiferromagnétique, cette interaction vaut $-2Jt_{ij}^2/U^2$ si J est petit ; s'il n'y a pas d'ordre orbital, elle peut devenir antiferromagnétique si $t^2/U_2 - J < t^2/U_2 + J + 2t^2/U_1$, c'est-à-dire pour une valeur de J/U_2 petite. Si J/U_2 est grand, l'état stable peut donc être ferromagnétique, même sans ordre orbital.

On peut remarquer que ce résultat n'est valable que si les intégrales de transfert entre les orbitales m et m', $t_{ij}^{mm'}$ ne dépendent pas de la direction i-j. Si elles dépendent de la direction, des structures plus compliquées peuvent être obtenues (10) (11) (14).

Lorsque la dégénérescence est supérieure à deux, l'état de base reste ferromagnétique si $n = 1$; la surstructure orbitale peut être plus complexe (chapitre IV).

Lorsque le nombre d'électrons par site n'est pas entier, comme pour le cas non dégénéré, l'hamiltonien effectif contient des termes du premier ordre en t_{ij} , qui deviennent prépondérants lorsque $t/U \rightarrow 0$. Cependant alors que dans le cas non dégénéré on ne peut rien dire de l'état de base, on peut montrer que dans le cas dégénéré, l'état de base est ferromagnétique pour certaines concentrations (paragraphe I-5).

I-2 LES DEVELOPPEMENTS A HAUTE TEMPERATURE

Le développement de la susceptibilité à haute température ($kT \gg t_{ij}$) renseigne sur le signe des interactions magnétiques au-dessus de la température d'ordre éventuelle : si le développement se met sous la forme $\chi = 1/T + a/T^2 + \dots$ le coefficient a donne la température de Curie paramagnétique θ ; plus généralement θ peut être définie par $\chi^{-1}(\theta) = 0$. La méthode utilisée pour les développements haute température est la suivante ⁽¹⁹⁾ : l'hamiltonien H peut s'écrire comme la somme $H_0 + H_1$, H_0 contenant tous les termes intraatomiques et H_1 , les termes de transfert. Si $kT \gg t_{ij}$, on fait un développement de l'énergie libre en puissances de βH_1 : l'énergie libre s'écrit

$$F = -kT \text{Log } Z_0 - kT \text{Log } \langle S \rangle_0 \quad (7)$$

où $Z_0 = \text{Tr} (\exp - \beta H_0)$

$$S = \sum_{p=0}^{\infty} (-1)^p \int_0^{\beta} d\beta_1 \int_0^{\beta_1} d\beta_2 \dots \int_0^{\beta_{p-1}} d\beta_p H_1(\beta_1) \dots H_1(\beta_p)$$

$$\langle S \rangle_0 = \text{Tr} (S \exp - \beta H_0)$$

En ajoutant à H_0 un terme de champ magnétique, la susceptibilité est alors

déterminée par $\chi = - \frac{\partial^2 F}{\partial h^2}$

2.1 Cas non dégénéré

Pour le modèle de Hubbard non dégénéré, le développement à haute température a été étudié par plusieurs auteurs (16 - 21). Au plus bas ordre, on retrouve l'interaction de superéchange antiferromagnétique

$$J_{ij} = 2 t_{ij}^2 / U :$$

$$\chi = \frac{n}{4kT} \left(1 - \frac{nz}{kT} \frac{t_{ij}^2}{U} \right) \quad \text{si } kT \ll U \quad (8)$$

A très haute température ($kT \gg U$), on trouve :

$$\chi = \frac{n(2-n)}{2kT} \left[1 - \frac{zt^2}{(kT)^2} \frac{n(2-n)}{4} \right] \quad (9)$$

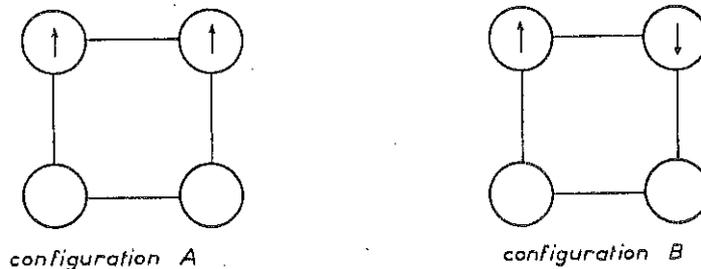
A l'ordre 2 en t_{ij} , les seules interactions magnétiques possibles sont les interactions de superéchange entre atomes voisins. Des termes ferromagnétiques apparaissent à l'ordre suivant (19) : si $\beta U \rightarrow \infty$, les termes du 2ème ordre de l'équation (8) s'annulent et le développement au 4ème ordre donne pour un réseau cubique simple ou cubique centré :

$$\chi = \frac{n}{4kT} \left(1 + z(z-2) \left(\frac{t}{kT} \right)^4 \frac{n(1-n)}{4} \left[\frac{2}{3} (1-n) + \frac{n}{4} \right] \right) \quad (10)$$

La température de Curie ferromagnétique serait donc dans ce cas proportionnelle à t_{ij} et s'annulerait pour $n = 1$. (Pour un réseau c.f.c. on aurait des termes en $(t/kT)^3$, qui changeraient de signe suivant le signe de t_{ij}). Si $\beta U \rightarrow \infty$, les termes d'ordre 4 proviennent des interactions à 4 sites ; on doit calculer la trace de $H_1(\beta_1) \dots H_1(\beta_4)$ sur les différentes configurations de ces 4 sites :

- les configurations où il n'y a qu'un seul électron sur ces 4 sites n'interviennent pas dans la susceptibilité car leur contribution est indépendante du spin.
- il y a plusieurs possibilités pour les configurations à deux électrons ; deux de ces configurations sont représentées sur la figure 3.

Figure 3 : Deux configurations à deux électrons.



Pour la configuration ferromagnétique A, on retrouve l'état initial après 4 sauts : cette configuration intervient donc dans la trace du terme d'ordre 4 : $H_1(\beta_1) \dots H_1(\beta_4)$, dans le cas de la configuration antiferromagnétique B, on retrouve l'état initial après 8 sauts et cette configuration n'intervient donc que dans le terme d'ordre 8.

- De même on peut montrer que pour les configurations à 3 électrons, seules interviennent au 4e ordre, celles où les 3 électrons ont des spins parallèles ; les autres n'interviennent qu'au 12e ordre.

On voit donc que à l'ordre 4 n'interviennent que des configurations ferromagnétiques. Ceci explique le signe du terme d'ordre 4 dans l'équation (10).

Si U est fini il faut inclure au 4ème ordre des termes en $t_{ij}^4 / U^2 (kT)^2$ qui sont également ferromagnétiques (21).

Plischke (20) a calculé les 10 premiers termes du développement pour un réseau c.f.c. dans la limite $U \rightarrow \infty$. En analysant la série par une méthode d'approximants de Padé, il déduit une température de Curie pour des concentrations comprises entre 0,2 et 0,75. Ce n'est cependant pas une démonstration

tion de l'existence d'un ordre ferromagnétique entre ces deux concentrations critiques.

2.2 Cas dégénéré (19)

Dans le cas dégénéré, il est intéressant de calculer en plus de la susceptibilité magnétique, la "susceptibilité orbitale"; cette susceptibilité indique si on a tendance à avoir un ordre orbital ferro ou antiferromagnétique, et elle permet d'obtenir l'ordre de grandeur de la température d'ordre éventuelle. On la calcule en rajoutant à H_0 un terme

$$-h \sum_{i,\sigma} n_{i1\sigma} - n_{i2\sigma}$$

a) $0 < n < 1$

Dans ce cas, si $kT \ll U$, le seul mécanisme d'interaction est le mécanisme de superéchange, décrit au paragraphe I-1 ; on trouve donc pour la susceptibilité magnétique :

$$\chi_m = \frac{n}{kT} \left(1 - \frac{\theta_m}{T} \right) \quad (11)$$

$$\text{avec } k\theta_m = \frac{nZ}{4} \left[t^{11^2} + t^{22^2} + 2(t^{12})^2 \right] \left(\frac{1}{U_1'} + \frac{1}{U_2'} - \frac{1}{U_2' - J'} \right)$$

et pour la susceptibilité orbitale :

$$\chi_o = \frac{n}{kT} \left(1 - \frac{\theta_o}{T} \right)$$

$$\text{avec } k\theta_o = \frac{nZ}{2} \left[t^{11^2} + t^{22^2} - 2(t^{12})^2 \right] \left[\frac{1}{U_2' - J'} + \frac{1}{U_2'} - \frac{1}{U_1'} \right] \quad (12)$$

Supposons d'abord que $t^{12} = 0$. Dans ce cas θ_o est toujours positif ; l'ordre orbital serait donc toujours antiferromagnétique. θ_m peut être positif ou négatif : $\theta_m > 0$ si J est inférieur à une valeur critique et $\theta_m < 0$ si J est

supérieur à cette valeur critique ; θ_m correspond aux interactions magnétiques dans un état sans ordre orbital. D'autre part θ_o est toujours supérieur à $|\theta_m|$: on en déduit que l'ordre orbital est stable à plus haute température que l'ordre magnétique ; en-dessous de la température d'ordre orbital, il faudrait calculer la susceptibilité χ_m dans un état avec ordre orbital ; on trouve alors $k\theta'_m = nz/2 (t^{11^2} + t^{22^2}) (1/U'_2 - 1/U'_2 - J)$; θ'_m correspond donc à l'interaction magnétique trouvée précédemment (paragraphe I.1). Donc dans ce cas, c'est l'apparition de la surstructure orbitale qui favorise des interactions ferromagnétiques. Les températures d'ordre éventuelles seraient données, si J est petit, par :

$$\begin{aligned} k\theta_o &\approx nz \frac{t^2}{U} \\ k\theta'_m &\approx nz \frac{t^2}{U} \frac{J}{U} \end{aligned} \tag{13}$$

Si t^{12} est non nul θ_o peut changer de signe et l'ordre orbital serait alors ferromagnétique. De plus θ_m peut devenir supérieur à θ_o : l'ordre magnétique serait alors stable à plus haute température que l'ordre orbital. Le type d'ordre observé dépend donc de la structure de bande. Si $U \rightarrow \infty$ comme dans le cas dégénéré, les termes du 4e ordre deviennent prépondérants et ces termes sont ferromagnétiques si $n < 1$.

b) $1 < n < 2$

Pour $n = 2$, la susceptibilité magnétique est donnée par :

$$\chi_m = \frac{8}{3kT} \left(1 - \frac{T_N}{T}\right), \text{ avec } kT_N = \frac{2z}{3} \frac{t^{11^2} + t^{22^2} + 2t^{12^2}}{U_1 + J} \tag{14}$$

(si βU et $\beta J \rightarrow \infty$). Le coefficient $\frac{8}{3}$ est la constante de Curie d'un spin $S = 1$: $g^2 S(S+1)/3$ ($g = 2$) et T_N correspond à l'interaction de superéchange entre les deux sites.

Pour $1 < n < 2$, on peut voir l'influence des termes d'échange en cal-

culant la susceptibilité χ_m pour $\frac{J}{kT}$ quelconque et $kT \ll U_1$, $kT \ll U_2$:

Si $J \gg kT$, on trouve :

$$\chi_m = \frac{1}{kT} \left[\left(8 \frac{(n-1)}{3} + 2 - n \right) + \frac{zt^2}{(kT)^2} \frac{(n-1)(2-n)}{2} \right] \quad (15)$$

et si $J \ll kT$:

$$\chi_m = \frac{1}{kT} \left[\frac{4}{3} (n-1) + 2 - n - \frac{zt^2}{(kT)^2} \frac{(n-1)(2-n)}{6} \right] \quad (16)$$

* Les constantes de Curie sont différentes dans les deux cas : si J est grand, seul l'état triplet ($S = 1$) est occupé pour les sites à 2 électrons. Pour les sites à 2 électrons, la constante de Curie est égale à $\frac{8}{3}$, et à 1 pour les sites à un électron : on trouve donc pour une concentration n d'électrons $\frac{8}{3} (n-1) + (2-n)$. Si J est petit, pour les sites à deux électrons, l'état triplet et les trois états singulets ont la même énergie ; on a donc une constante de Curie pour les sites à 2 électrons égale à la moitié de la valeur précédente, puisque la probabilité de l'état triplet est égale à $1/2$; on aura donc une constante de Curie moyenne, pour la concentration n , égale à $\frac{4}{3} (n-1) + 2-n$.

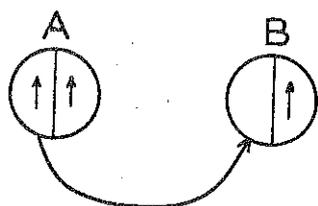
* Le terme en t^2 provient uniquement des interactions magnétiques entre sites voisins, l'un ayant deux électrons, l'autre un électron. En effet si $U \rightarrow \infty$, les interactions de superéchange entre sites ayant le même nombre d'électrons, sont négligeables. On peut donc interpréter le changement de signe du terme en t^2 :

Si J est grand, les deux sites doivent être couplés ferromagnétiquement (Figure 4). Dans le cas ferromagnétique, un des électrons de l'atome A peut sauter en B sans changement de l'énergie totale qui reste égale à $U_2 - J$. Dans le cas antiferromagnétique, si un électron de l'atome A vient sur l'atome B

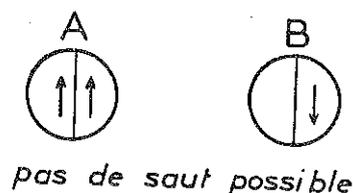
l'énergie de la configuration augmente de J ; si J est grand, de tels sauts sont donc impossibles. Ceci explique le signe de l'interaction dans le cas $J \gg kT$.

Figure 4 : Deux configurations pour une paire d'atomes avec trois électrons.

(a) Configuration ferromagnétique



(b) Configuration antiferromagnétique



Par contre si J est petit, toutes les configurations sont possibles pour l'atome A, et tous les sauts de A vers B sont possibles également. L'interaction globale est antiferromagnétique car il y a dans ce cas plus de possibilités de sauts : par exemple dans la configuration représentée sur la figure 4, les électrons de A peuvent sauter dans l'une quelconque des orbitales de B, (sans changement d'énergie) si la configuration est antiferromagnétique. Ceci n'est pas vrai pour la configuration ferromagnétique, où les électrons de A ne peuvent sauter que dans une des deux orbitales de B.

Le mécanisme qui favorise le ferromagnétisme est donc très différent de celui décrit pour les paires à 2 électrons (ordre orbital). Pour $1 < n < 2$, le ferromagnétisme provient essentiellement du couplage des atomes ayant des nombres d'électrons différents. En fait, si U n'est pas infini, les deux mécanismes sont présents.

I-3 LE MODELE DE HUBBARD A UNE DIMENSION

3.1 Cas non dégénéré

a) Etat fondamental à 0°K

La solution du modèle de Hubbard à une dimension a été donnée par Lieb et Wu (22) pour un remplissage quelconque de la bande : l'état fon-

damental est non magnétique. Ovchinikov ⁽²³⁾ a calculé le spectre des excitations élémentaires (ondes de spin et excitations individuelles) et Takahashi ⁽²⁴⁾ a calculé la susceptibilité à température nulle, pour $n = 1$; Shiba ⁽²⁵⁾ a étendu le calcul à une concentration n quelconque. La solution exacte de Lieb et Wu reflète plus les propriétés d'un système unidimensionnel que les propriétés du modèle de Hubbard : on ne peut rien en conclure pour le modèle à trois dimensions.

b) Fonction de partition

Dans la limite $\beta U \rightarrow \infty$, Beni et al ⁽²⁶⁾ ont calculé la fonction de partition à une dimension. Nous allons rappeler ici la méthode ; dans le paragraphe suivant, nous en donnerons une généralisation dans le cas d'une bande dégénéré.

La fonction de partition s'écrit :

$$Z = \text{Tr} \left[\exp(-\beta H_0) \left(1 + \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^n \int_0^{\beta} dx_1 \dots \int_0^{x_{n-1}} H_1(x_1) \dots H_1(x_n) \right) \right]$$

où $H_1(x) = e^{xH_0} H_1 e^{-xH_0}$ (17)

$$H_0 = \sum_i U n_{i\uparrow} n_{i\downarrow} - h (n_{i\uparrow} - n_{i\downarrow})$$

$$H_1 = t \sum_{i,\sigma} (C_{i\sigma}^+ C_{i+1\sigma} + C_{i\sigma}^+ C_{i-\sigma})$$

- Cas de $N + 1$ électrons (un seul site doublement occupé) : dans ce cas, le terme H_1 n'a d'élément de matrice non nul que s'il opère sur le site doublement occupé ; donc le terme d'ordre n $H_1(x_1) \dots H_1(x_n)$ représente le mouvement du site doublement occupé : après n sauts l'électron supplémentaire doit revenir au point de départ ; on peut remarquer que à une dimension, un tel trajet est indépendant de la configuration de spin de la chaîne car :

- (i) le spin de l'atome voisin n'a pas d'importance ; un des deux électrons peut de toute façon sauter sur ce site.

(ii) A une dimension on repasse nécessairement sur le même trajet dans un sens et dans l'autre et on retrouve la configuration initiale lorsque l'électron revient à son point de départ.

Seuls les termes d'ordre pair contribuent. Le terme d'ordre $2n$ est le nombre de trajets possibles de $2n$ sauts : $p(2n) = (2n)!/(n!)^2$.

La fonction de partition est alors :

$$\frac{Z}{Z_0} = 1 + \sum_n \frac{(\beta t)^{2n}}{(2n)!} p(2n) = I_0(2\beta t) \quad (18)$$

où I_0 est la fonction de Bessel d'ordre 0 et $Z_0 = (2ch\beta h)^{N-1}$. La susceptibilité est donc simplement la susceptibilité de $N-1$ spins sans interaction $\chi = N-1/kT$. La chaleur spécifique électronique est égale à $2t^2/kT^2$ à haute température et $\frac{1}{2}k$ à basse température.

- Cas d'une densité quelconque d'électrons

Si le nombre d'électrons est égal à $N\rho$ ($\rho > 1$), le nombre de sites doublement occupés est égal à $N(\rho - 1)$. Comme dans le cas d'un seul porteur, les $N(\rho - 1)$ porteurs peuvent se déplacer librement dans la chaîne indépendamment de leur spin, pour les mêmes raisons que précédemment. La fonction de partition est donc égale au produit $Z_0 Z'$, Z_0 étant la fonction de partition des sites à 1 électron : $Z_0 = (2ch\beta h)^{N(2-\rho)}$ et Z' la fonction de partition pour les $N(\rho - 1)$ porteurs :

$$Z' = \prod_k (1 + e^{-\beta(\epsilon_k - \mu)})$$

où $\epsilon_k = -2t \cos k$

et μ est déterminé par $N(\rho - 1) = \sum_k (1 + e^{-\beta(\epsilon_k - \mu)})^{-1}$

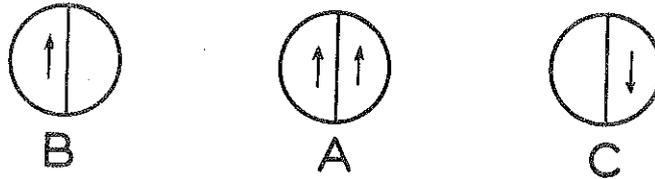
La susceptibilité est encore une loi de Curie à toute température: $\chi = \frac{N(2-p)}{kT}$

3.2 Cas dégénéré (27)

a) Etat fondamental pour $1 < n < 2$

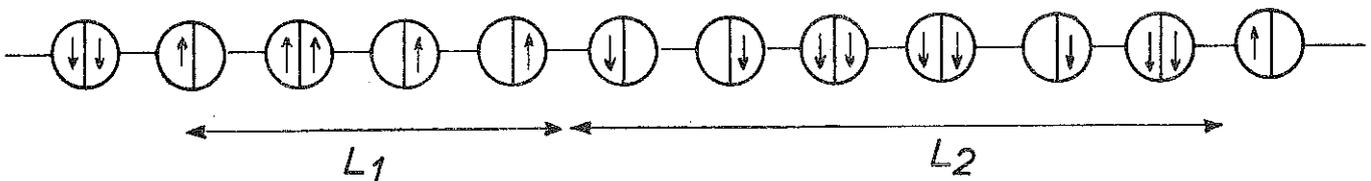
Lorsque le nombre d'électrons N_e est compris entre N et $2N$, dans la limite où $U_2 - J \rightarrow \infty$, il n'y a que des sites à un ou à deux électrons et lorsqu'il y a deux électrons sur le même site, leurs spins sont parallèles. Un électron ne peut sauter sur le site voisin que s'il a le même spin (Figure 5)

Figure 5 : Un électron du site A ne peut sauter que sur le site B.



Un électron du site A peut sauter en B mais non en C. On peut donc définir dans la chaîne des segments de spin \uparrow et des segments de spin \downarrow de longueur $L_1 \dots L_n$ (Figure 6)

Figure 6 : Deux segments de longueur L_1 et L_2



Les électrons ne peuvent pas sortir de leur segment. Ces segments forment des domaines avec un nombre d'électrons $L_1 + N_1, L_2 + N_2 \dots, N_1, N_2 \dots$ étant le nombre de sites doublement occupés ; dans chaque domaine L_i , on a donc N_i électrons libres ($0 < N_i < L_i$). Les niveaux d'énergie pour un segment L_i sont donnés par $E_\lambda = -2t \cos \pi\lambda/L_i+1, \lambda = 1 \dots L_i$. L'énergie d'une configuration donnée est donc :

$$E = -2t \sum_i \sum_{\lambda_i=1}^{N_i} \cos \frac{\pi\lambda_i}{L_i+1} \quad (19)$$

Dans le cas d'un seul électron supplémentaire, l'énergie est simplement $-2t \cos \pi/L+1$. On voit donc que l'énergie est d'autant plus basse que L est plus grand ; l'état fondamental correspond donc à $L \rightarrow \infty$, c'est-à-dire au cas où la chaîne est ferromagnétique.

Pour un nombre quelconque d'électrons, l'inégalité suivante semble toujours vérifiée, quelles que soient les valeurs de L_1, N_1, L_2, N_2 :

$$-2t \sum_{\lambda=1}^{N_1} \cos \frac{\pi\lambda}{L_1+1} + \sum_{\lambda=1}^{N_2} \cos \frac{\pi\lambda}{L_2+1} > -2t \sum_{\lambda=1}^{N_1+N_2} \cos \frac{\pi\lambda}{L_1+L_2+1} \quad (20)$$

Cette inégalité traduit le fait que si on réunit deux segments de longueur L_1 et L_2 en un seul de longueur $L_1 + L_2$, on diminue toujours l'énergie. L'inégalité (20) se démontre facilement dans le cas de grands segments : $L \gg 1$ (Cf. appendice I-A) ; nous n'avons pas trouvé de démonstration dans le cas où L et N sont quelconques.

Si on admet cette inégalité, l'état de base sera obtenu en réunissant tous les segments, c'est-à-dire lorsqu'il n'y a plus qu'un seul domaine. L'état de base est donc ordonné. Cependant comme le modèle est unidimensionnel, la température critique doit être nulle.

b) Densité d'états pour la phase désordonnée dans le cas de N+1 électrons

Lorsque la chaîne est désordonnée, les niveaux d'énergie sont donnés par $-2t \cos(\pi\lambda/M+1)$; la probabilité pour que l'électron supplémentaire soit dans un segment de longueur M est proportionnelle à $\frac{1}{2^M}$. La densité d'états intégrée est donnée par :

$$N(E) = \sum_{E' < E} p(E') \tag{21}$$

Le résultat est représenté sur la figure 7.

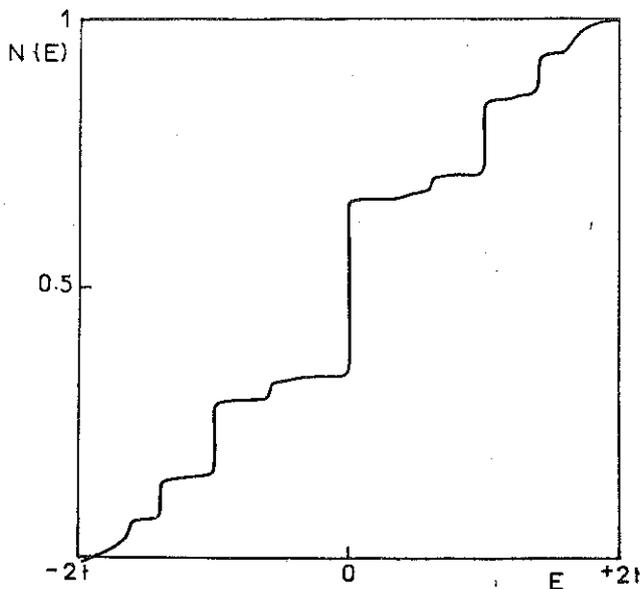


Figure 7
Densité d'états intégrée dans la phase désordonnée.

Près des bords de bande $\pm 2t$, on peut trouver la forme de $N(E)$: si $E = -2t \cos(\pi/M+1)$ (M grand) les niveaux d'énergie E' inférieure à E sont donnés par $E' = -2t \cos(\pi\lambda/M'+1)$ où $M'+1 > \lambda(M+1)$.

Donc $N(E) = \sum_{\lambda=1}^{\infty} \sum_{M'+1 = \lambda(M+1)}^{\infty} \frac{1}{2^{M'}} = \frac{\alpha}{2^M}$. Pour M grand, on a

$E+2t = 2t \pi^2/2(M+1)^2$, donc :

$$N(E) = a \exp \left(- \frac{K}{(2t+E)^{1/2}} \right) \quad (22)$$

Le résultat est identique à celui d'une chaîne avec un désordre off-diagonal (28).

La densité d'états est formée d'une succession de pics, dont la hauteur dépend du nombre d'états de même énergie ; on peut remarquer que un tiers des états sont situés à l'énergie $E = 0$.

c) Propriétés thermodynamiques

Dans le cas de $N+1$ électrons, la fonction de partition se calcule exactement (27) en utilisant l'expression (17). Comme dans le cas non dégénéré, il faut connaître le nombre de trajets possibles pour l'électron ; cependant dans le cas dégénéré, ce nombre de trajets dépend de la longueur L du segment dans lequel est situé l'électron. En présence d'un champ magnétique h , on trouve :

$$Z = N(2ch\beta h)^{N-3} \sum_{L=1}^{N-3} \frac{2ch\beta(L-1)h}{(2ch\beta h)^{L-1}} \sum_{\lambda=1}^L \exp \left(2\beta t \cos \frac{\pi\lambda}{L+1} \right) \quad (23)$$

On peut en déduire la contribution à la susceptibilité et à la chaleur spécifique due à l'électron supplémentaire. Les résultats sont représentés sur les figures 8 et 9.

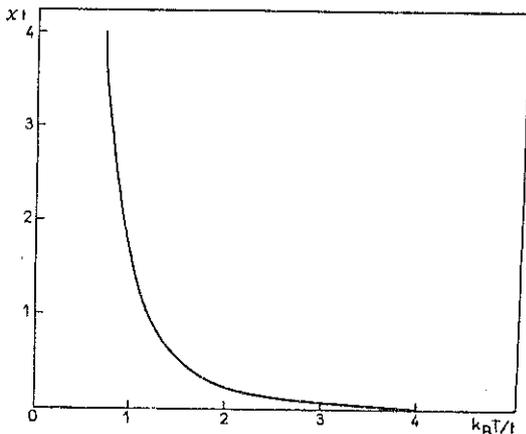


Figure 8

Susceptibilité due à l'électron supplémentaire.

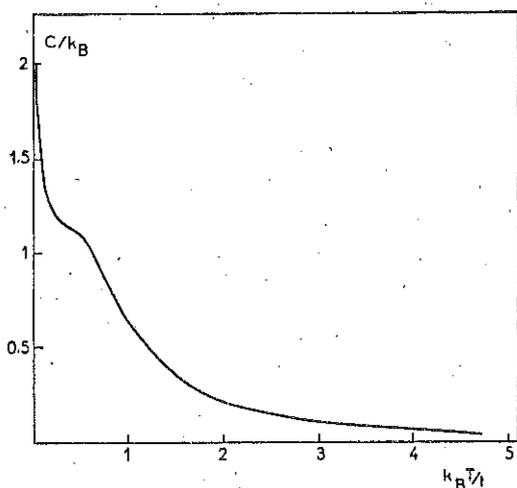


Figure 9

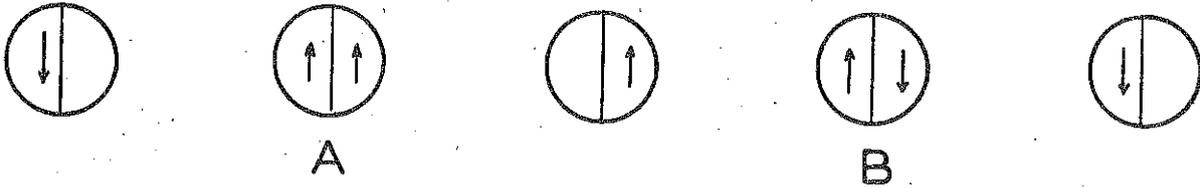
Chaleur spécifique due à l'électron supplémentaire.

La susceptibilité diverge à $T = 0^\circ\text{K}$ avec un exposant critique $\gamma = 7/4$; cette divergence traduit l'existence d'une transition de phase à 0°K . La chaleur spécifique diverge également avec un exposant $\alpha = 1/3$. Beni et al (26) ont trouvé que dans le cas non dégénéré, l'excès de chaleur spécifique tend vers une constante : $k/2$; Ces deux résultats semblent violer la troisième loi de la thermodynamique ; en fait il s'agit dans les deux cas de la chaleur spécifique pour une seule impureté et dans la limite thermodynamique la chaleur spécifique par unité de volume est nulle. Tous les résultats obtenus ci-dessus pour $N+1$ électrons peuvent se transposer facilement pour $2N-1$, $2N+1$ et $3N-1$ électrons.

Le cas de $N-p$ électrons peut également se traiter par analogie avec le cas non dégénéré : dans ce cas il n'y a pas de site à deux électrons et les p trous peuvent se déplacer librement dans la chaîne sans tenir compte de l'état des $N-p$ électrons. On a donc, comme précédemment $Z = Z_0 Z'$, Z_0 étant la fonction de partition des $N-p$ sites occupés : $Z_0 = (4ch\beta h)^{N-p}$ et Z' la fonction de partition des p porteurs (trous) dans une bande sans interaction : $Z' = \prod_k (1 + e^{-\beta(\epsilon_k - \mu)})$. Les propriétés thermodynamiques sont donc analogues au cas non dégénéré.

Un autre cas où l'on peut conclure est le cas de $N+p$ électrons avec $J = 0$, $U_1 > U_2$ et $U_1, U_2 \rightarrow \infty$: dans ce cas les deux configurations A et B de la figure 10 sont dégénérées.

Figure 10 : Si $J = 0$, les configurations A et B sont dégénérées.



On peut vérifier alors que un des deux électrons des sites A ou B peut sauter sur le site voisin s'il n'a qu'un électron quel que soit l'état de spin et d'orbite ; la seule limitation au mouvement des p électrons supplémentaires vient donc du principe de Pauli et les électrons se déplacent librement comme dans le cas non dégénéré.

En conclusion dans la limite $U \rightarrow \infty$, le cas le plus intéressant est le cas où $J \rightarrow \infty$ et où la concentration n est comprise entre 1 et 2 ; dans ce cas le couplage de Hund favorise le ferromagnétisme. Si $J = 0$ ou s'il n'y a pas de site doublement occupé ($n < 1$), à une dimension, les propriétés sont analogues à celles du modèle non dégénéré.

I-4 RESULTATS POUR LES FAIBLES CONCENTRATIONS

Bien que le modèle de Hubbard ne corresponde pas à la réalité physique dans le cas des faibles concentrations (en effet l'interaction coulombienne n'est pas écrantée par les électrons de conduction et elle est donc à longue portée), un certain nombre de résultats ont pu être obtenus dans cette limite ; ces résultats peuvent aider à comprendre le cas des concentrations plus fortes pour lesquelles le modèle de Hubbard est plus réaliste.

4.1 Modèle à deux électrons

Slater, Statz et Koster ⁽²⁹⁾ ont montré que pour deux électrons dans une bande non dégénérée, l'état singulet est l'état de plus basse

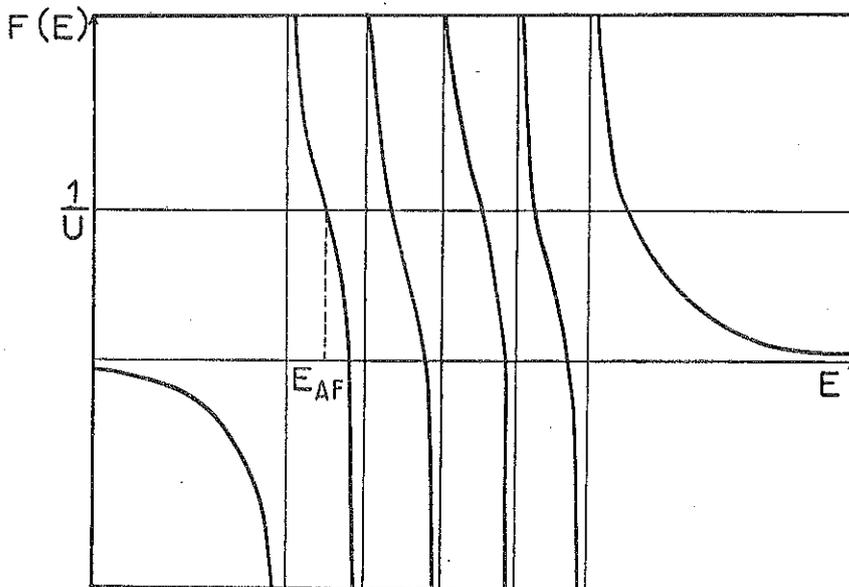
énergie, alors que dans une bande dégénérée l'état triplet peut être l'état de base. Nous donnons ici une démonstration plus simple de ce même résultat :

- Dans le cas non dégénéré, l'énergie de l'état de base pour la configuration ferromagnétique est $E_F = \epsilon_k + \epsilon_{k'}$ ($k \neq k'$), k et k' étant choisis de telle sorte que E_F soit le plus petit possible. Pour une configuration antiferromagnétique, on peut calculer les états propres : l'énergie propre E_{AF} est solution de l'équation :

$$\frac{1}{U} = \sum_q \frac{1}{E - (\epsilon_{k+q} + \epsilon_{k'-q})} = F(E) \quad (24)$$

La solution peut être trouvée graphiquement (Figure 11)

Figure 11 : Résolution graphique de l'équation (24):
 $F(E) = \frac{1}{U}$



$F(E)$ a une infinité de pôles correspondant à $\epsilon_{k+q} + \epsilon_{k'-q}$. La solution antiferromagnétique E_{AF} est donnée par la plus petite racine de l'équation (24) ; elle est supérieure à la plus petite valeur de $\epsilon_k + \epsilon_{k'}$ (dans le cas antiferromagnétique k peut être égal à k').

Supposons que ϵ_k prenne des valeurs discrètes $\epsilon_1 < \epsilon_2 < \epsilon_3 \dots$, la plus petite valeur ϵ_1 étant non dégénérée (ce qui est le cas pour les structures simples). Dans ce cas $E_F = \epsilon_1 + \epsilon_2$ et E_{AF} est compris entre $2\epsilon_1$ et $\epsilon_1 + \epsilon_2$. L'état non magnétique est donc l'état de plus basse énergie.

- Dans le cas dégénéré, il y a quatre situations à considérer :

1) 2 électrons dans la même orbitale avec le même spin :

$$E_F = \epsilon_{km} + \epsilon_{k',m} \quad (k \neq k') \quad (m \text{ désigne la bande 1 ou 2})$$

2) 2 électrons dans la même orbitale avec des spins opposés : E_{AF} est solution de l'équation

$$\frac{1}{U_{mm}} = \sum_q \frac{1}{E_{AF} - (\epsilon_{k+q,m} + \epsilon_{k'-q,m})} = F_m(E_{AF}) \quad (25)$$

Pour la même raison que précédemment E_{AF} est inférieur à E_F .

3) 2 électrons dans des orbitales différentes avec le même spin (état triplet) : l'énergie E_T est solution de l'équation

$$\frac{1}{U_{12}^{-J}} = \sum_q \frac{1}{E_T - (\epsilon_{k+q,1} + \epsilon_{k'-q,2})} = F(E_T) \quad (26)$$

4) Etat singulet : 2 électrons dans des orbitales différentes avec des spins opposés :

$$\frac{1}{U_{12}^{+J}} = \sum_q \frac{1}{E_S - (\epsilon_{k+q,1} + \epsilon_{k'-q,2})} = F(E_S) \quad (27)$$

Si $J \neq 0$, l'énergie de l'état triplet est inférieure à celle de l'état singulet.

De plus si $\epsilon_{k,m}$ ne dépend pas de m , c'est-à-dire si les 2 bandes sont identiques, les fonctions F_m et F sont identiques et E_{AF} est supérieur à E_T et E_S car $1/U_{mm} < 1/U_{12}^{+J} < 1/U_{12}^{-J}$.

L'état de base est alors l'état triplet.

Si $\epsilon_{k,m}$ est différent pour les deux bandes, le résultat n'est plus valable. En particulier si le bas de la bande $m = 1$ est en-dessous du bas de la bande $m = 2$, l'état de base est l'état antiferromagnétique avec les 2 électrons dans la bande $m = 1$.

4.2 Calcul de Kanamori pour les faibles concentrations (30)

Dans la limite où la concentration n tend vers zéro, Kanamori a obtenu l'expression exacte de la self-énergie

$$U_{\text{eff}}(k_1, k_2) = \frac{U}{1 + UG(k_1, k_2)} \quad (28)$$

$$\text{où } G(k_1, k_2) = \sum_q \frac{(1 - n_{k_1+q})(1 - n_{k_2-q})}{\epsilon_{k_1+q} + \epsilon_{k_2-q} - \epsilon_{k_1} - \epsilon_{k_2}}$$

La condition de stabilité du ferromagnétisme est alors analogue à celle obtenue dans l'approximation Hartree-Fock, en remplaçant U par U_{eff} :

$$U_{\text{eff}}(0, 0) \rho(E_F) > 1 \quad (29)$$

où $\rho(E_F)$ est la densité d'états au niveau de Fermi.

$G(0, 0)$ est de l'ordre de $1/W$, W étant la largeur de bande ; U_{eff} est donc de l'ordre de $U/(1+U/W)$; on voit donc que U_{eff} est au maximum de l'ordre de W même si $U \rightarrow \infty$; la condition (29) ne peut pas être remplie si la concentration est faible, car la densité d'états $\rho(E_F)$ est alors trop petite.

Pour une bande dégénérée, le critère devient :

$$(U_{\text{eff}} + (p-1) J_{\text{eff}}) \rho(E_F) > 1 \quad (30)$$

(p étant la dégénérescence).

U_{eff} a la même expression que précédemment et $J_{\text{eff}} = J/(1+U G_0)^2$. On voit donc que les termes d'échange favorisent le ferromagnétisme car le critère (30) est d'autant plus facile à satisfaire que J est grand et que le nombre de bandes est grand.

On peut rapprocher ces résultats de ceux obtenus par Schrieffer et Mattis ⁽³¹⁾ pour le modèle d'Anderson : les critères d'apparition du magnétisme sont identiques aux expressions (29) et (30) lorsque le nombre d'électrons de conduction est faible ; si le niveau d'énergie de l'impureté est non dégénéré, l'impureté n'est jamais magnétique ; elle peut devenir magnétique si le niveau est dégénéré.

I-5 LE THEOREME DE NAGAOKA ET LES GENERALISATIONS AU CAS DEGENERE

5.1 Le théorème de Nagaoka ⁽³²⁾

Nagaoka a montré que pour un réseau cubique simple ou cubique centré, l'état de base, pour un nombre d'électrons $N_e = N \pm 1$ et $U = \infty$, est un état ferromagnétique, le spin ayant sa valeur maximum : $S = N_e/2$ (Pour un réseau c.f.c. ou hexagonal, le résultat n'est vrai que pour $N_e = N + 1$).

La démonstration se fait en deux étapes :

- 1) Il n'y a pas d'état d'énergie inférieure à $-zt$
- 2) Les seuls états d'énergie $-zt$ sont ceux ayant un spin $S = N_e/2$ (en particulier un de ces états est celui où $S_z = N_e/2$, c'est-à-dire un état où tous les électrons sont dans la bande de spin \uparrow)

Dans le paragraphe suivant, nous donnons la généralisation de la démonstration au cas dégénéré.

Cependant dans la limite thermodynamique, l'application du théorème de Nagaoka présente certaines difficultés : en effet le gain d'énergie dans l'état ferromagnétique est $E_F = -zt$; si l'état était antiferromagnétique, le gain d'énergie serait $E_{AF} = -(N-1) z t^2/U$. Dans la limite thermodynamique ($N \rightarrow \infty$), on aurait donc toujours $|E_{AF}| \gg |E_F|$ quelle que soit la valeur de U . En fait, Brinkman et Rice (34) et Heritier et Lederer (40) ont montré que le trou (ou l'électron) supplémentaire a tendance à créer un polaron de spin ferromagnétique, le reste du réseau étant alors ordonné antiferromagnétiquement. La taille de ce polaron dépend du rapport entre l'énergie E_F et l'interaction d'échange antiferromagnétique t^2/U . On peut rapprocher de ceci les résultats numériques obtenus par Visscher (41) pour n voisin de 1 et $t \ll U$: Visscher conclut à la coexistence de deux phases, l'une antiferromagnétique où la concentration est égale à 1, l'autre ferromagnétique de concentration plus faible.

5.2 Généralisations au cas dégénéré (33)

a) N-1 électrons

Dans le cas dégénéré, chaque état est caractérisé non seulement par son spin \vec{S}_i , mais aussi par son moment orbital \vec{L}_i , \vec{S}_i et \vec{L}_i sont définis par les équations (4) et (5).

Chaque configuration α_i du réseau peut être décrite par une fonction d'onde ψ_{α_i} , i désigne alors le site non occupé :

$$\psi_{\alpha_i} = (-1)^i C_{1, m_1, \alpha_1}^+ \dots C_{i-1, m_{i-1}, \sigma_{i-1}}^+ C_{i+1, m_{i+1}, \sigma_{i+1}}^+ \dots C_{N, m_N, \sigma_N}^+ |0\rangle \quad (31)$$

σ_j et m_j désignent l'orbitale et le spin de l'électron sur le site j . Pour

chaque valeur de $N_{1\uparrow}, N_{2\uparrow}, N_{1\downarrow}, N_{2\downarrow}$ ($N_{n\sigma} = \sum_i \langle n_{i\sigma} \rangle$), on peut définir un ensemble de configuration (α_i) . Les éléments de matrice de la fonction de Green sont :

$$(\alpha_i | \beta_j) = \langle \psi_{\alpha_i} | \frac{1}{\omega - H_1} | \psi_{\beta_j} \rangle \quad (32)$$

$$\text{où } H_1 = \sum_{\substack{i,j \\ m\sigma}} t_{ij} C_{im\sigma}^+ C_{jm\sigma}$$

Pour obtenir la première partie du résultat, on montre que la fonction de Green $(\alpha_i | \alpha_i)$ n'a pas de pôle réel pour $\omega < -zt$, ce qui démontre qu'il n'y a pas d'état d'énergie inférieure à $-zt$.

On définit un superréseau, pour chaque valeur des $N_{m\sigma}$, dans lequel chaque configuration (α_i) est représentée par un point. Deux configurations α_i et β_j sont représentées par des sites premiers voisins si $(\alpha_i | H_1 | \beta_j) = t$. En développant $\frac{1}{\omega - H_1} = \frac{1}{\omega} + \frac{1}{\omega} H_1 \frac{1}{\omega} + \dots$ on obtient le développement de la fonction de Green :

$$(\alpha_i | \alpha_i)^{-1} = \omega (1 - f(\omega)) \quad (33)$$

$$\text{avec } f(\omega) = \sum_{p=2}^{\infty} \frac{A_p}{z^p} \left(-\frac{zt}{\omega}\right)^p$$

où A_p est le nombre de trajets dans le superréseau dans lequel le trou part de (α_i) et revient en (α_i) après p sauts, sans repasser par la configuration (α_i) au cours du trajet.

Nagaoka montre que $1-f(\omega)$ ne s'annule jamais pour $\omega < -zt$ (32) ; la même démonstration s'applique au cas dégénéré (33). En effet la seule différence entre le cas non dégénéré et dégénéré provient du nombre d'états possibles sur chaque site pour un électron : 2 dans le cas non dégénéré, et 4 dans le cas dégénéré et la démonstration ne dépend pas de ce nombre d'états : elle

repose simplement sur des relations entre le nombre de trajets dans un état désordonné et dans l'état ordonné (dans le cas ordonné, c'est-à-dire lorsque tous les électrons sont dans le même état, on connaît exactement les états propres, donc les pôles de la fonction de Green).

Dans le cas dégénéré, comme dans le cas non dégénéré, la fonction de Green n'a donc pas de pôle pour $\omega < -zt$, ce qui démontre la première étape.

Un état d'énergie $-zt$ est celui où $S_z = N-1/2$ et $L_z = N-1/2$: tous les électrons ont même spin et sont situés dans la même orbitale. La seconde étape consiste à montrer que pour chaque valeur de S_z et L_z , il n'y a qu'un seul état d'énergie $-zt$, qui correspond alors à $S = N-1/2$, $L = N-1/2$.

Pour ceci il faut d'abord montrer que, pour L_z et S_z fixés, tous les points du superréseau sont connectés directement ou indirectement : en appliquant H_1 un nombre suffisant de fois, on peut toujours passer d'une configuration α_i à une configuration β_j . La démonstration pour le cas dégénéré est donnée dans l'appendice I-B.

La fonction d'onde ψ correspondant à l'état d'énergie $-zt$ peut se développer sur la base des fonctions ψ_{α_i} : $\psi = \sum_{\alpha_i} \Gamma(\alpha_i) \psi_{\alpha_i}$; ψ étant une fonction propre, les coefficients $\Gamma(\alpha_i)$ doivent vérifier l'équation :

$$\Gamma(\alpha_i) = \frac{1}{z} \sum_j \Gamma(\beta_j) \tag{34}$$

les β_j étant premiers voisins de α_i .

L'équation (34) montre que $\Gamma(\alpha_i)$ ne peut pas avoir d'extremum et donc $\Gamma(\alpha_i) = \text{constante}$. Il n'y a donc qu'une seule solution d'énergie $-zt$ pour chaque valeur de $N_{m\sigma}$, ce qui démontre la deuxième étape.

Le théorème de Nagaoka reste donc valable dans le cas dégénéré ; cependant dans la limite thermodynamique, les mêmes problèmes se posent que dans le cas non dégénéré.

b) $\frac{N < N_e < 2N}{e}$

Pour toutes les concentrations comprises entre 1 et 2, nous

montrons que l'état de base est ferromagnétique si U_1 , U_2 et J sont infinis et J/U_2 fini, non nul. Dans cette limite $N_e - N$ sites ont deux électrons, et les spins de ces deux électrons sont alors parallèles.

Un des deux électrons ne peut alors sauter sur le site voisin que si le site voisin n'a qu'un seul électron et si cet électron est de même spin (figure 5). Comme dans le cas de la chaîne, le réseau est donc divisé en domaines de spin \uparrow ou \downarrow (figure 12).

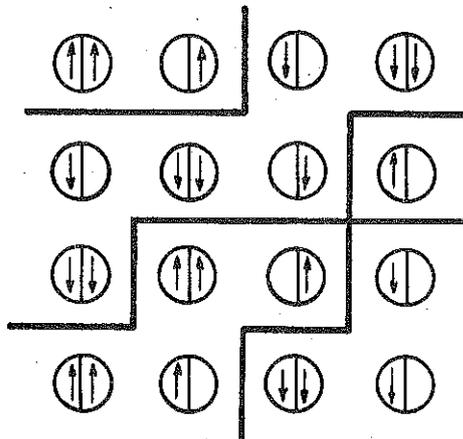


Figure 12

Une configuration en domaines
(— : limite des domaines).

A l'intérieur de ces domaines, les électrons supplémentaires sont libres. L'énergie et la fonction d'onde des électrons dans un domaine dépendent de la forme de ce domaine. La configuration en domaine est fixe et c'est donc un paramètre des états propres. A chaque configuration en domaine correspondent des états propres. Un autre paramètre est le nombre d'électron de chaque état ($N_{1\uparrow}$, $N_{1\downarrow}$, $N_{2\uparrow}$, $N_{2\downarrow}$) dans chaque domaine.

Pour une configuration en domaine, les états propres peuvent être obtenus à partir de l'hamiltonien $H'_1 = \sum' t_{ij} C_{im}^+ C_{jm}$, où $t_{ij} = 0$ si i et j sont dans des domaines différents et $t_{ij} = t$ si i et j sont dans le même domaine. Comme les électrons de spin différent restent dans des domaines différents, on peut dans H'_1 supprimer les indices de spin. Pour comparer un état sans domaine (c'est-à-dire ferromagnétique) et un état avec domaines ($S_z < N_e/2$) on peut remarquer que la différence d'énergie est similaire à une énergie de cohésion car cette différence provient uniquement de l'existence de domaines.

On s'attend donc à ce que l'état sans domaine soit l'état de base. On peut donner une démonstration de ce résultat.

Supposons qu'on fixe une configuration. L'énergie libre pour cette configuration correspond alors à l'hamiltonien H'_1 . La méthode consiste à calculer la fonction de partition et d'en déduire l'énergie libre car à $T = 0^\circ\text{K}$, cette énergie libre est l'énergie de l'état de base. Le développement de la fonction de partition correspondant à H'_1 s'écrit :

$$Z = \text{Tr} \left(e^{-\beta H'_0} (1 + \sum (-1)^n \int_0^\beta \int_0^{x_1} \dots \int_0^{x_{n-1}} dx_1 \dots dx_n H'_1(x_1) \dots H'_1(x_n)) \right) \quad (35)$$

où $\text{Tr} (H'_1(x_1) \dots H'_1(x_n)) = \sum_{\psi'} \langle \psi' | H'_1(x_1) \dots H'_1(x_n) | \psi' \rangle$.

Pour un état ψ' défini par la position de tous les électrons dans chaque domaine, la contribution est égale au nombre de trajets possibles de n sauts $P'_n(\psi')$, l'état final étant identique à l'état initial. Pour des réseaux cubiques simples et cubiques centrés, il n'y a que des termes pairs :

$$Z' = 1 + \sum_n \frac{(\beta t)^{2n}}{(2n)!} A'_{2n} \quad \text{avec} \quad A'_{2n} = \sum_{\psi'} P'_{2n}(\psi') \quad (36)$$

On peut définir dans chaque domaine α des nombres A'^{α}_{2n} correspondant au nombre de trajets faisant intervenir uniquement les électrons d'un domaine :

$$\begin{aligned} Z' &= \prod_{\alpha} \left(1 + \sum_n \frac{(\beta t)^{2n}}{(2n)!} A'^{\alpha}_{2n} \right) \quad (37) \\ &= 1 + \frac{(\beta t)^2}{2!} \sum_{\alpha} A'^{\alpha}_2 + (\beta t)^4 \left[\sum_{\alpha} \frac{A'^{\alpha}_4}{4!} + \sum_{\alpha \neq \beta} \frac{A'^{\alpha}_2 A'^{\beta}_2}{(2!)^2} \right] + \dots \end{aligned}$$

à $T = 0^\circ\text{K}$ l'énergie libre $F' = -kT \log Z'$ est égale à l'énergie de l'état fondamental de H_1 pour une configuration fixée. Il faut comparer cette énergie avec celle de la configuration ferromagnétique $S_z = N_e/2$, avec les mêmes valeurs pour les occupations des orbitales N_1 et N_2 :

$$Z = 1 + \sum_n \frac{(\beta t)^{2n}}{2n!} A_{2n} \quad \text{avec} \quad A_{2n} = \sum_{\psi} P_{2n}(\psi) \quad (38)$$

ψ étant ici un état propre de l'hamiltonien H_1 :

- le nombre d'états ψ est plus grand que le nombre d'états ψ' car dans un état sans domaine N_1 et N_2 sont fixés pour le cristal entier alors que dans un état ψ' , N_1 et N_2 sont fixés dans chaque domaine.

- pour le même état $\psi \equiv \psi'$, on a $P'_{2n}(\psi') < P_{2n}(\psi)$. Cette inégalité vient de l'existence des domaines : les trajets possibles sont limités par l'existence de "parois" ; il est évident que tous les trajets qui contribuent à $P'_{2n}(\psi')$ contribuent aussi à $P_{2n}(\psi)$ et dans l'état ψ il y a plus de trajets possibles.

On a donc $A_{2n} > A'_{2n}$ et $F < F'$ à toute température. Donc l'état sans domaine est l'état de plus basse énergie, pour un réseau cubique simple ou cubique centré ; de plus si $t_{ij} < 0$, tous les termes du développement (35) sont positifs et le résultat reste vrai pour un réseau c.f.c.

Ce résultat est valable pour toutes les valeurs de N_1 et N_2 : pour chaque valeur de $L_z = \frac{N_1 - N_2}{2}$ l'état ferromagnétique est l'état de base. On ne peut rien dire sur l'ordre orbital, sauf dans le cas de $N + 1$ électrons : dans ce cas le théorème de Nagaoka peut être appliqué à l'ordre orbital et l'état fondamental est un état où $L = N + 1/2$ (ferromagnétique orbital)

Nous avons donc montré que l'état fondamental de l'hamiltonien sans termes de spin flip est ferromagnétique et ceci est valable également à 1 et 2 dimensions. On peut également se poser le problème pour l'hamiltonien complet : en effet, l'état de base pour les atomes à deux

électrons est alors l'état triplet $S = 1$ et dans ce cas les électrons peuvent sauter quel que soit l'état de l'atome voisin. Cependant les éléments de matrice de H_1 dépendent de l'état des deux atomes ⁽³⁴⁾ : si on désigne l'état de la paire par $|\pm 1/2, m\rangle$, $\pm 1/2$ étant le spin du site à un électron et m la valeur de S_z sur le site à deux électrons ($m = 0, \pm 1$), on a :

$$\langle 1, 1/2 | H_1 | 1/2, 1 \rangle = t$$

$$\langle 1, -1/2 | H_1 | 1/2, 0 \rangle = t/\sqrt{2}$$

$$\langle 0, 1/2 | H_1 | 1/2, 0 \rangle = t/2$$

On voit donc que l'élément de matrice le plus grand correspond à la configuration ferromagnétique $|1/2, 1\rangle$ et ceci doit favoriser la configuration ferromagnétique car toutes les intégrales de transfert ont alors leur valeur maximale t .

c) Evaluation de la température de Curie ⁽³³⁾

Nous avons montré que la stabilité de l'état ferromagnétique vient de la suppression des domaines. La différence d'énergie due à l'existence des "parois" est analogue à l'énergie de surface d'un cristal. On peut supposer que cette "énergie de paroi" est proportionnelle à la surface de la paroi ou au nombre de liaisons coupées par la paroi (c'est-à-dire les paires pour lesquelles $t_{ij} = 0$) : ceci est exact uniquement pour des domaines infinis, mais permet cependant d'avoir un ordre de grandeur de la différence d'énergie.

Pour évaluer l'énergie W par liaison coupée, nous utilisons l'expression obtenue par F. Cyrot-Lackmann ⁽³⁵⁾ pour une bande en liaisons fortes :

$$W = \frac{t}{\sqrt{2\pi} z} \exp\left(-\frac{E_F^2}{2zt^2}\right) \quad (39)$$

E_F étant le niveau de Fermi.

Le modèle est maintenant analogue à un modèle d'Ising où l'énergie d'échange J_{ij} est remplacée par W : en effet J_{ij} est, comme W , l'énergie perdue par liaison lorsqu'on retourne un spin. On peut alors appliquer l'argument de Peierls ⁽³⁶⁾ pour le modèle d'Ising pour montrer que la température d'ordre est nulle à une dimension et non nulle à 2 et 3 dimensions. On peut alors utiliser l'expression de T_c pour un modèle d'Ising. Pour un réseau cubique simple T_c est donnée approximativement par $kT_c = 2,256 W$. La figure 13 montre la variation de T_c avec le remplissage obtenue par cette formule, ainsi que celle obtenue à partir des développements haute température (équation 15). On voit que T_c est au maximum de l'ordre $\frac{1}{2} t_{ij}$; Pour des largeurs de bande de quelques eV, ceci donne des températures de Curie inférieures ou de l'ordre de $1000^\circ K$, en bon accord avec les valeurs observées pour les métaux de transition.

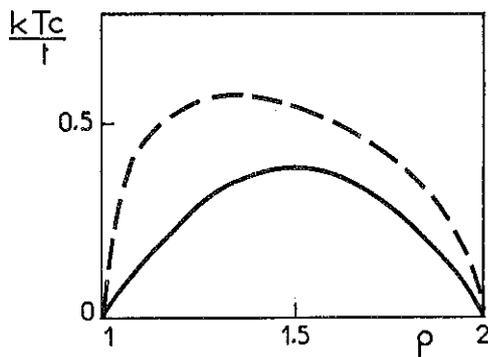


Figure 13

Variation de la température de Curie en fonction du nombre d'électrons dans la bande.

— $kT_c = 2,256 W$
 --- équation 15.

I-6 CONCLUSION

L'ensemble des résultats présentés dans ce chapitre montrent que :

- le modèle de Hubbard non dégénéré est antiferromagnétique pour $n = 1$; pour $n \neq 1$ l'existence d'un ordre ferromagnétique n'est pas prouvée.

- Le modèle de Hubbard dégénéré est ferromagnétique pour $n = 1$ à cause de l'ordre orbital et pour $1 < n < 2$: dans ce deuxième cas, le mécanisme responsable de l'ordre magnétique est analogue au double échange décrit par Anderson et Hasegawa (37) et De Gennes (38). Ce modèle consiste en un réseau de spins localisés \vec{S}_i et des électrons de conduction interagissant avec les spins de l'impureté par un couplage intraatomique $-J \vec{\sigma}_i \vec{S}_i$. Dans le cas d'un état deux fois dégénéré et s'il n'y a qu'un électron localisé sur chaque site ($S_i = 1/2$), le couplage J est positif pour satisfaire la règle de Hund. Le couplage entre les spins \vec{S}_i provient uniquement des électrons de conduction : si la concentration d'électron de conduction est inférieure à 1, les électrons se déplacent préférentiellement sur les sites où \vec{S}_i et $\vec{\sigma}_i$ sont parallèles. Le modèle de double échange conduit donc également à un état ferromagnétique avec une température de Curie proportionnelle à t_{ij} , si J est grand. Un modèle similaire a été étudié par Arai et Parinello (39).

On peut donc conclure que la dégénérescence orbitale est un facteur important pour l'existence du ferromagnétisme grâce aux deux mécanismes décrits dans ce chapitre : superéchange et double échange. Les termes intraatomiques du type $U n_{i\uparrow} n_{i\downarrow}$ sont nécessaires pour stabiliser des moments magnétiques sur les atomes mais ce sont les termes d'échange intraatomique qui sont responsables du couplage ferromagnétique des moments.

APPENDICE I.A

Il s'agit de démontrer l'inégalité :

$$\sum_{\lambda=1}^{N_1} \cos \frac{\pi \lambda}{L_1+1} + \sum_{\lambda=1}^{N_2} \cos \frac{\pi \lambda}{L_2+1} \leq \sum_{\lambda=1}^{N_1+N_2} \cos \frac{\pi \lambda}{L_1+L_2+1}$$

dans le cas où L_1 et $L_2 \gg 1$ et N_1 et $N_2 \gg 1$.

$$\sum_{\lambda=1}^N \cos \frac{\pi \lambda}{L+1} = \frac{1}{2} \left(-1 + \frac{\sin \frac{(2N+1)\pi}{2(L+1)}}{\sin \frac{\pi}{2(L+1)}} \right)$$

et si N et $L \gg 1$, cette somme vaut : $\frac{L}{\pi} \sin \frac{N}{L} \pi$

Dans cette limite, il faut donc montrer que :

$$A = \frac{(L_1+L_2)}{\pi} \sin \frac{N_1+N_2}{L_1+L_2} \pi - \frac{L_1}{\pi} \sin \frac{N_1}{L_1} \pi - \frac{L_2}{\pi} \sin \frac{N_2}{L_2} \pi \geq 0$$

$$- \text{ si } \frac{N_1}{L_1} = \frac{N_2}{L_2}, A = 0$$

$$- \text{ D'autre part } \frac{dA}{dN_2} = \cos \pi \frac{N_1+N_2}{L_1+L_2} - \cos \frac{N_2}{L_2} \pi$$

$$\frac{dA}{dN_2} \text{ est positif si } \frac{N_2}{L_2} > \frac{N_1}{L_1} \text{ et négatif si } \frac{N_2}{L_2} < \frac{N_1}{L_1}.$$

Donc en fonction de $\frac{N_2}{L_2}$, A est minimal pour $\frac{N_1}{L_1} = \frac{N_2}{L_2}$. On a donc bien toujours

$A > 0$ et $A = 0$, seulement si les densités dans les deux segments sont égales

$$\left(\frac{N_1}{L_1} = \frac{N_2}{L_2}\right).$$

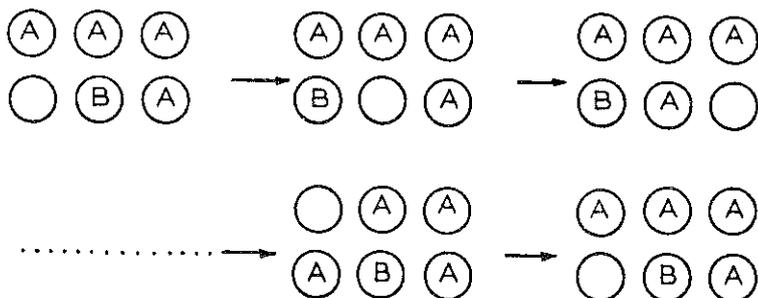
APPENDICE I-B

Dans cet appendice, nous montrons que tous les points du superréseau sont connectés dans le cas dégénéré, c'est-à-dire qu'en appliquant H_1 suffisamment de fois, on peut toujours passer d'une configuration à une autre. Nous allons montrer que c'est possible pour un ensemble de 6 sites formant un réseau rectangulaire 3×2 , contenant 5 électrons. Il y a différentes possibilités pour placer ces 5 électrons dans les différents états :

1) $N_{1\uparrow} = 5$: tous les électrons sont dans le même état. Il y a 6 configurations possibles qui dépendent de la position du trou et la démonstration dans ce cas est évidente : on passe d'une configuration à une autre en appliquant H_1 .

2) $N_{1\uparrow} = 4, N_{2\uparrow} = 1$. Il y a 30 configurations possibles, avec deux types d'atomes A et B selon que c'est l'orbitale 1 ou 2 qui est occupée. La figure 14 montre comment on passe de l'une à l'autre en faisant effectuer au trou une rotation autour du rectangle.

Figure 14 : Chacune des 30 configurations peut être obtenue à partir d'une seule configuration.



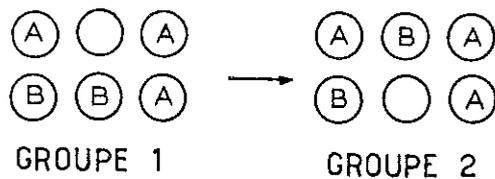
On vérifie facilement que les 30 configurations peuvent être obtenues de cette façon.

3) $N_{1\uparrow} = 3$, $N_{2\uparrow} = 2$. Il y a 60 configurations qu'on peut diviser en deux groupes suivant la succession des atomes autour du rectangle ; ces deux groupes peuvent s'écrire :

A	A	A	B	B	Groupe 1
A	A	B	A	B	Groupe 2

Chaque groupe contient 30 configurations reliées entre elles comme dans le cas précédent. Il suffit donc de montrer que l'on peut passer d'une configuration du groupe 1 à une configuration quelconque du groupe 2 ; c'est ce qui est représenté sur la figure 15.

Figure 15



4) $N_{1\uparrow} = 3$, $N_{2\uparrow} = 1$, $N_{1\downarrow} = 1$. Il y a 3 types d'atome A, B, C et 120 configurations. Comme dans le cas précédent, ces 120 configurations peuvent se diviser en 4 groupes, contenant chacun 30 configurations :

A	A	A	B	C	Groupe 1
A	A	A	C	B	Groupe 2
A	A	B	A	C	Groupe 3
A	A	C	A	B	Groupe 4

On peut montrer comme précédemment que les 30 configurations de chaque groupe sont reliées entre elles en faisant une rotation autour du rectangle et que les différents groupes sont reliés entre eux.

5) $N_{1\uparrow} = 2$, $N_{2\uparrow} = 2$, $N_{1\downarrow} = 1$, il y a 180 configurations réparties en 6 groupes :

A	A	B	B	C	A	B	B	A	C
A	A	B	C	B	A	B	A	B	C
A	A	C	B	B	A	C	B	A	B

6) $N_{1\uparrow} = 2$, $N_{2\uparrow} = N_{1\downarrow} = N_{2\downarrow} = 1$. Il y a 4 types d'atome A, B, C, D et 360 configurations réparties en 12 groupes :

A	A	B	C	D	A	B	A	C	D
A	A	B	D	C	A	B	A	D	C
A	A	C	B	D	A	C	A	B	D
A	A	C	D	B	A	C	A	D	B
A	A	D	B	C	A	D	A	B	C
A	A	D	C	B	A	D	A	C	B

Pour ces deux derniers cas on peut montrer de la même façon que toutes les configurations sont connectées.

On montre donc facilement que pour un réseau de 6 sites, toutes les configurations sont connectées. A deux et trois dimensions, le résultat reste vrai quel que soit le nombre de sites : il suffit de procéder de proche en proche.

REFERENCES DU CHAPITRE I

- 1 P.W. Anderson, Solid State Physics 14, 99 (1963)
- 2 M. Takahashi, J. Phys. C 10, 1289 (1977)
- 3 A.B. Harris, R.V. Lange, Phys. Rev. 157, 295 (1967)
- 4 K.A. Chao, J. Spalek, A.M. Oles, J. Phys. C 10, L271 (1977)
- 5 L.D. Didukh, Soc. Phys. Solid State, 20, 1420 (1978)
- 6 C. Lyon-Caen, Thèse de 3ème Cycle, Grenoble (1974)
- 7 M. Cyrot, C. Lyon-Caen, J. de Physique 36, 253 (1975)
- 8 L.M. Roth, Phys. Rev. 149, 306 (1966)
- 9 L.M. Roth, J. Appl. Phys. 38, 1065 (1967)
- 10 K.I. Kugel, D.I. Khomskii, J.E.T.P., Lett. 15, 446 (1972)
- 11 K.I. Kugel, D.I. Khomskii, Soc. Phys. J.E.T.P. 64, 1429 (1972)
- 12 S. Inagaki, R. Kubo, J. Phys. Soc. Jap. 22, 1404 (1973)
- 13 S. Inagaki, J. Phys. Soc. Jap. 39, 596 (1975)
- 14 C. Castellani, C.R. Natoli, J. Ranninger, Phys. Rev. B18, 4945 (1978)
- 15 J. Ashkenazi, M. Weger, Adv. Phys. 22, 207 (1973)
- 16 G. Beni, P. Pincus, D. Hone, Phys. Rev. B8, 3389 (1973)
- 17 L.N. Bulaevskii, D.I. Khomskii, Sov. Phys. Solid State 14, 3015 (1973)
- 18 L.N. Bulaevskii, D.I. Khomskii, Phys. Lett. 41A, 257 (1972)
- 19 C. Lyon-Caen, M. Cyrot, J. Phys. C8, 2081 (1975)
- 20 M. Plischke, J. of Stat. Phys. 11, 159 (1974)
- 21 W. Brauneck, Z. Physik, B28, 291 (1977)
- 22 E.H. Lieb, F.Y. Wu, Phys. Rev. Lett. 20, 1445 (1968)
- 23 A.A. Ovchinnikov, Sov. Phys. J.E.T.P. 30, 1160 (1970)
- 24 M. Takahashi, Prog. Theor. Phys. 43, 1619 (1970)
- 25 H. Shiba, Phys. Rev. B6, 930 (1972)
- 26 G. Beni, H. Holstein, P. Pincus, Phys. Rev. B8, 312 (1973)
- 27 C. Lacroix-Lyon-Caen, M. Cyrot, J. Phys. C9, 3789 (1976)
- 28 T.P. Eggarter, Phys. Rev. B5, 3863 (1972)
- 29 J.C. Slater, H. Statz, G.F. Koster, Phys. Rev. 91, 1323 (1953)
- 30 J. Kanamori, Prog. Theor. Phys. 30, 275 (1963)
- 31 J.R. Schrieffer, D.C. Mattis, Phys. Rev. 140A, 1412 (1965)
- 32 Y. Nagaoka, Phys. Rev. 147, 392 (1966)

- 33 C. Lacroix-Lyon-Caen, M. Cyrot, J. of Mag. and Magn. Mat. 5, 142 (1977)
- 34 W.F. Brinkman, T.M. Rice, Phys. Rev. B2, 1324 (1970)
- 35 F. Cyrot-Lackmann, J. Phys. Chem. Sol. 29, 1235 (1968)
- 36 R. Peierls, Proc. Camb. Phil. Soc. 32, 477 (1936)
- 37 P.W. Anderson, H. Hasegawa, Phys. Rev. 100, 675 (1955)
- 38 P.G. De Gennes, Phys. Rev. 118, 141 (1960)
- 39 T. Arai, M. Parinello, Phys. Rev. Lett. 27, 1226 (1971)
- 40 M. Heritier, P. Lederer, Phys. Rev. Lett. 42, 1068 (1979)
- 41 P.B. Visscher, Phys. Rev. B10, 943 (1974)

CHAPITRE II : SOLUTION DU MODELE DE HUBBARD DANS

L'ANALOGIE D'ALLIAGE

De nombreuses méthodes d'approximation ont été utilisées pour trouver une solution du modèle de Hubbard ; cependant la solution pour $U \rightarrow \infty$ ($n \neq 1$) n'est pas connue comme nous l'avons vu au chapitre précédent et il est donc difficile de tester la validité de ces méthodes dans la limite $U \gg t_{ij}$, c'est-à-dire la limite où l'état de base pourrait être magnétique.

Dans ce chapitre, nous utiliserons l'approximation d'alliage, qui a l'avantage d'avoir une interprétation physique simple : de plus nous montrerons qu'elle permet de retrouver les résultats exacts obtenus au chapitre I dans le cas dégénéré.

II-1 MODELE DE HUBBARD NON DEGENERE

L'approximation d'alliage a tout d'abord été introduite par Hubbard (1) : cette approximation consiste à remplacer le métal par un alliage formé d'atomes qui n'ont pas le même nombre d'électrons : à un instant donné les électrons de spin \downarrow sont supposés fixés sur des sites distribués au hasard ; le potentiel vu par les électrons de spin \uparrow dépendra donc du site sur lequel il sera, comme dans un alliage : ce potentiel sera nul sur les sites n'ayant pas d'électron de spin \downarrow et il sera égal à U sur les sites déjà occupés par un électron de spin \downarrow . En fait les électrons de spin \downarrow se déplacent aussi et on remplace la moyenne temporelle par la moyenne sur les différentes configurations possibles pour l'alliage ; on

néglige ainsi le caractère dynamique du problème.

On a donc un alliage d'atomes de niveaux atomiques 0 et U et de concentration $1 - n_{-0}$ et n_{-0} . La méthode utilisée par Hubbard ⁽¹⁾ pour traiter ce modèle d'alliage correspond à l'approximation du potentiel cohérent (C.P.A.) pour les alliages binaires ⁽²⁾. Dans cette approximation, la fonction de Green de l'alliage est $G_0^\sigma(z - \Sigma^\sigma)$ où G_0^σ est la fonction de Green pour $U = 0$ et la self énergie Σ^σ est solution de l'équation :

$$\Sigma^\sigma = n_{-0}U + \Sigma^\sigma G_0^\sigma(z - \Sigma^\sigma)(U - \Sigma^\sigma) \quad (1)$$

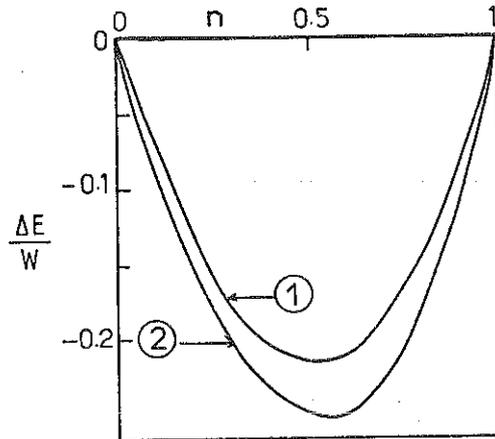
Les concentrations n_{-0} doivent être calculées de façon selfconsistente :

$$n_{-0} = -\frac{1}{\pi} \int_{-\infty}^U \text{Im} G_0^\sigma(z - \Sigma^\sigma) dz \quad (2)$$

Fukuyama et Ehrenreich ⁽³⁾ ont montré que dans l'approximation C.P.A. décrite ci-dessus, la susceptibilité est toujours finie : cette approximation ne donne donc pas d'instabilité ferromagnétique, quelle que soit la concentration, même pour $U \rightarrow \infty$; Brouers et Ducastelle ⁽⁴⁾ ont montré que ce résultat reste vrai pour toute approximation d'alliage : le modèle d'alliage à deux niveaux 0 et U conduit toujours à une susceptibilité finie. Brouers et Ducastelle ⁽⁴⁾ ont montré également que les équations de selfconsistence de l'approximation d'alliage n'ont pas de solution ferromagnétique.

Cependant le modèle de Hubbard a toujours une solution ferromagnétique : $n_\uparrow = n$, $n_\downarrow = 0$ (si $n < 1$). On peut comparer l'énergie de cette solution avec celle de la solution paramagnétique dans l'approximation d'alliage ; pour une bande elliptique, avec une densité d'états $\rho(z) = 2/\pi W^2 \sqrt{W^2 - z^2}$, on trouve que l'état paramagnétique a toujours une énergie inférieure même pour $U \rightarrow \infty$ (Figure 1). Les effets dynamiques qu'on néglige dans l'approximation d'alliage, doivent encore abaisser l'énergie de l'état paramagnétique par rapport à un état ferromagnétique.

Figure 1 : Energie de la solution ferromagnétique (courbe 1) et de la solution paramagnétique (courbe 2) dans le cas non dégénéré.



Un défaut de cette approximation d'alliage est que pour $n = 1$, on ne trouve pas d'instabilité antiferromagnétique ⁽⁶⁾ alors que l'état de base exact est antiferromagnétique. Cyrot et Lacour-Gayet ⁽⁷⁾ ont utilisé une approximation d'alliage selfconsistente qui donne un état antiferromagnétique pour $n = 1$: les niveaux 0 et U sont remplacés par des niveaux $\pm \frac{U\mu}{2}$, μ étant la valeur du moment magnétique calculée de façon selfconsistente.

Une autre possibilité dans la limite $U \rightarrow \infty$ serait de faire une approximation d'alliage sur le modèle équivalent (Cf. Paragraphe I-1) : $H = \sum_{i,j} \sum_{\sigma} t_{ij} C_{i\sigma}^+ C_{j\sigma} (1-n_{i-\sigma}) (1-n_{j-\sigma})$. En effet si on appelle A et B les atomes pour lesquels $n_{i-\sigma}$ vaut respectivement 0 et 1, on aurait $t^{AA} = t$, $t^{BB} = t^{AB} = 0$. On a alors un modèle d'alliage dans lequel le désordre n'est pas dû à la différence des niveaux d'énergie (désordre diagonal), mais à la différence entre les intégrales de transfert t^{AA} , t^{AB} et t^{BB} (désordre non diagonal) ; on peut appliquer à ce modèle, la généralisation de la C.P.A. dans le cas d'un désordre non diagonal (Shiba ⁽⁵⁾) car cette généralisation s'applique si la relation $t^{AB} = \sqrt{t^{AA} t^{BB}}$ est vérifiée. On trouve alors des résultats identiques à ceux obtenus par la méthode précédente ; en particulier la susceptibilité reste finie.

II-2 MODELE DE HUBBARD DEGENERE

2.1 Formalisme (8)

L'analogie d'alliage peut être facilement généralisée au cas dégénéré : le mouvement des électrons dans l'état (m, σ) , (m désignant l'orbitale et σ le spin) est décrit par l'hamiltonien :

$$H^{m\sigma} = \sum_{i,j} t_{ij} C_{im\sigma}^+ C_{jm\sigma} + \sum_i E_i n_{im\sigma} \quad (3)$$

où la valeur du niveau d'énergie E_i sur chaque site peut prendre 8 valeurs selon l'occupation des autres états (m', σ') du site i . Le tableau 1 donne les différentes valeurs de E_i avec leur probabilités, pour $(m, \sigma) = (1, \uparrow)$ en fonction de l'occupation des autres états $m' \sigma'$.

On obtiendrait de même les probabilités $P_\lambda^{1\downarrow}$, $P_\lambda^{2\uparrow}$ et $P_\lambda^{2\downarrow}$. Dans l'approximation C.P.A., la fonction de Green s'écrit :

$$\begin{aligned} G^{m\sigma}(\omega) &= \frac{1}{N} \sum_k \frac{1}{\omega - \epsilon_k - \Sigma^{m\sigma}(\omega)} \\ &= \sum_{\lambda=1}^8 P_\lambda^{m\sigma} G_\lambda^{m\sigma}(\omega) \end{aligned} \quad (4)$$

où P_λ est la probabilité de l'état λ donnée dans le tableau 1 et $G_\lambda^{m\sigma}$ est la fonction de Green locale sur un site de configuration λ :

$$G_\lambda^{m\sigma}(\omega) = \frac{G^{m\sigma}(\omega)}{1 + (\Sigma^{m\sigma} - E_\lambda) G^{m\sigma}(\omega)} \quad (5)$$

TABLEAU I

λ	Configuration des états			Energie E_λ	Probabilité $P_\lambda^{1\uparrow}$
	$1\downarrow$	$2\uparrow$	$2\downarrow$		
1	0	0	0	0	$\langle (1-n_{i1\downarrow})(1-n_{i2\uparrow})(1-n_{i2\downarrow}) \rangle$
2	0	$2\uparrow$	0	$U_2 - J$	$\langle n_{i2\uparrow}(1-n_{i1\downarrow})(1-n_{i2\downarrow}) \rangle$
3	0	0	$2\downarrow$	U_2	$\langle n_{i2\downarrow}(1-n_{i1\downarrow})(1-n_{i2\uparrow}) \rangle$
4	$1\downarrow$	0	0	U_1	$\langle n_{i1\downarrow}(1-n_{i2\uparrow})(1-n_{i2\downarrow}) \rangle$
5	0	$2\uparrow$	$2\downarrow$	$2U_2 - J$	$\langle n_{i2\uparrow}n_{i2\downarrow}(1-n_{i1\downarrow}) \rangle$
6	$1\downarrow$	$2\uparrow$	0	$U_1 + U_2 - J$	$\langle n_{i1\downarrow}n_{i2\uparrow}(1-n_{i2\downarrow}) \rangle$
7	$1\downarrow$	0	$2\downarrow$	$U_1 + U_2$	$\langle n_{i1\downarrow}n_{i2\downarrow}(1-n_{i2\uparrow}) \rangle$
8	$1\downarrow$	$2\uparrow$	$2\downarrow$	$U_1 + 2U_2 - J$	$\langle n_{i1\downarrow}n_{i2\uparrow}n_{i2\downarrow} \rangle$

Les équations (4) et (5) permettent de déterminer la self-énergie $\Sigma^{m\sigma}$ si on connaît les valeurs des probabilités $P_\lambda^{m\sigma}$. On a donc un alliage à huit composantes et les concentrations P_λ doivent être calculées de façon selfconsistente comme dans le cas non dégénéré : les P_λ dépendent des nombres d'occupation de chaque état $\langle n_{im\sigma} \rangle$, mais aussi des fonctions de corrélation $\langle n_{i\alpha} n_{i\beta} \rangle$ et $\langle n_{i\alpha} n_{i\beta} n_{i\gamma} \rangle$ α, β et γ représentant des états $(m, \sigma), (m' \sigma')$ et $(m'' \sigma'')$ différents ; le nombre d'électrons dans l'état (m, σ) est donné par :

$$\langle n_{im\sigma} \rangle = \sum_{\lambda=1}^8 P_\lambda^{m\sigma} \int_{-\infty}^{\mu} \left(-\frac{1}{\pi} \text{Im} G_\lambda^{m\sigma}(\omega) \right) d\omega \quad (6)$$

Le calcul des fonctions de corrélation est plus compliqué (Cf. paragraphe suivant). Dans l'appendice II-A, nous donnons une généralisation pour le cas où on tient compte des termes de spin-flip.

2.2 Expression des fonctions de corrélation

Pour le calcul des fonctions de corrélation $\langle n_{i\alpha} n_{i\beta} \rangle$ il faut en principe faire des approximations supplémentaires : la C.P.A. ne permet pas d'obtenir les fonctions de Green d'ordre supérieur. Cependant dans le cas du modèle de Hubbard non dégénéré, il est possible de calculer $\langle n_{i\uparrow} n_{i\downarrow} \rangle$ sans approximation supplémentaire (8).

a) Cas non dégénéré

L'équation de mouvement de la fonction de Green s'écrit :

$$\omega G_{ij}^{\sigma}(\omega) = \delta_{ij} + \sum_k t_{ik} G_{kj}^{\sigma}(\omega) + U \Gamma_{ij}^{\sigma}(\omega)$$

$$\text{où } G_{ij}^{\sigma}(\omega) = \langle\langle C_{i\sigma} ; C_{j\sigma}^+ \rangle\rangle \quad (7)$$

$$\Gamma_{ij}^{\sigma}(\omega) = \langle\langle n_{i-\sigma} C_{i\sigma} ; C_{j\sigma}^+ \rangle\rangle$$

en C.P.A. on a :

$$G_{ij}^{\sigma}(\omega) = \frac{1}{N} \sum_k \frac{e^{ik(R_i - R_j)}}{\omega - \epsilon_k - \Sigma^{\sigma}(\omega)} \quad (8)$$

On peut donc déduire de l'équation de mouvement (7) la fonction de Green $\Gamma_{ii}^{\sigma}(\omega)$:

$$\Gamma_{ii}^{\sigma}(\omega) = \frac{1}{U} \Sigma^{\sigma}(\omega) G_{ii}^{\sigma}(\omega) \quad (9)$$

On peut donc calculer la fonction de corrélation $\langle n_{i\uparrow} n_{i\downarrow} \rangle$ dans le modèle de Hubbard non dégénéré :

$$\langle n_{i\uparrow} n_{i\downarrow} \rangle = -\frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\mu} \text{Im} \left[\Gamma_{ii}^{\uparrow}(\omega) + \Gamma_{ii}^{\downarrow}(\omega) \right] d\omega$$

soit :

$$\langle n_{i\uparrow} n_{i\downarrow} \rangle = -\frac{1}{2\pi} \sum_{\sigma} n_{-\sigma} \int_{-\infty}^{E_F} \text{Im} \frac{G_{ii}^{\sigma}(\omega)}{1 + (\Sigma^{\sigma} - U) G_{ii}^{\sigma}(\omega)} d\omega \quad (10)$$

L'équation (10) montre que $\langle n_{i\uparrow} n_{i\downarrow} \rangle$ est simplement la demi-somme du nombre d'électron de spin \uparrow sur les sites ayant un électron de spin \downarrow plus un deuxième terme analogue (en intervertissant les spins \uparrow et \downarrow).

b) Cas dégénéré

Dans le cas du modèle de Hubbard dégénéré, il n'est pas possible d'obtenir les fonctions de corrélation $\langle n_{i\alpha} n_{i\beta} \rangle$ mais seulement des règles de somme sur ces fonctions : en effet l'analogie de l'équation (9) devient :

$$\begin{aligned} \Sigma^{1\uparrow}(\omega) G_{ii}^{1\uparrow}(\omega) &= U_1 \langle\langle n_{i1\downarrow} C_{i1\uparrow} ; C_{i1\uparrow}^+ \rangle\rangle \\ &+ U_2 \langle\langle n_{i2\downarrow} C_{i1\uparrow} ; C_{i1\uparrow}^+ \rangle\rangle \\ &+ (U_2 - J) \langle\langle n_{i2\uparrow} C_{i1\uparrow} ; C_{i1\uparrow}^+ \rangle\rangle \end{aligned} \quad (11)$$

La relation (11) permet d'obtenir la valeur de

$U_1 \langle n_{i1\uparrow} n_{i1\downarrow} \rangle + U_2 \langle n_{i2\downarrow} n_{i1\uparrow} \rangle + (U_2 - J) \langle n_{i2\uparrow} n_{i1\uparrow} \rangle$, c'est-à-dire

l'énergie d'interaction due aux sites doublement occupés. On peut prendre pour les valeurs moyennes $\langle n_{i\alpha} n_{i\beta} \rangle$ l'expression suivante, compatible avec la relation (11) et qui est une généralisation de l'équation (10) :

$$\begin{aligned} \langle n_{i1\uparrow} n_{i2\uparrow} \rangle = & \frac{1}{2} \left(\sum_{\lambda = 2, 5, 6, 8} P_{\lambda}^{1\uparrow} \int_{-\infty}^{\mu} \left(-\frac{1}{\pi} \text{Im} G_{\lambda}^{1\uparrow}(\omega) \right) d\omega \right. \\ & \left. + \sum_{\lambda = 2, 5, 6, 8} P_{\lambda}^{2\uparrow} \int_{-\infty}^{\mu} \left(-\frac{1}{\pi} \text{Im} G_{\lambda}^{2\uparrow}(\omega) \right) d\omega \right) \end{aligned} \quad (12)$$

et des expressions similaires pour $\langle n_{i1\uparrow} n_{i2\downarrow} \rangle$ et $\langle n_{i1\uparrow} n_{i1\downarrow} \rangle$. L'équation (12) exprime que $\langle n_{i1\uparrow} n_{i2\uparrow} \rangle$ est le nombre d'électrons $1\uparrow$ sur les sites ayant un électron $2\uparrow$ (et éventuellement des électrons dans les états $1\downarrow$ et $2\downarrow$) plus le nombre d'électrons $2\uparrow$ sur les sites ayant un électron $1\uparrow$; les seuls atomes qui interviennent sont donc ceux qui sont dans des configurations correspondant à $\lambda = 2, 5, 6$ ou 8 .

Cette formule peut se généraliser aux fonctions de corrélation du type

$\langle n_{i\alpha} n_{i\beta} n_{i\gamma} \rangle$:

$$\begin{aligned} \langle n_{i1\uparrow} n_{i1\downarrow} n_{i2\uparrow} \rangle = & \frac{1}{3} \left(\sum_{\lambda = 6, 8} P_{\lambda}^{1\uparrow} \int_{-\infty}^{\mu} \left(-\frac{1}{\pi} \text{Im} G_{\lambda}^{1\uparrow}(\omega) \right) d\omega \right. \\ & + \sum_{\lambda = 7, 8} P_{\lambda}^{1\downarrow} \int_{-\infty}^{\mu} \left(-\frac{1}{\pi} \text{Im} G_{\lambda}^{1\downarrow}(\omega) \right) d\omega \\ & \left. + \sum_{\lambda = 5, 8} P_{\lambda}^{2\uparrow} \int_{-\infty}^{\mu} \left(-\frac{1}{\pi} \text{Im} G_{\lambda}^{2\uparrow}(\omega) \right) d\omega \right) \end{aligned} \quad (13)$$

et à la fonction de corrélation à 4 électrons :

$$\langle n_{i1\uparrow} n_{i1\downarrow} n_{i2\uparrow} n_{i2\downarrow} \rangle = \frac{1}{4} \sum_{m, \sigma} P_8^{m, \sigma} \int_{-\infty}^{\mu} \left(-\frac{1}{\pi} \text{Im} G_8^{m, \sigma}(\omega) \right) d\omega \quad (14)$$

c) Limites $U = 0$ et $U = \infty$

On peut vérifier que dans les limites $U = 0$ et $U = \infty$, les fonctions de corrélation obtenues par les équations (12), (13) et (14) sont correctes :

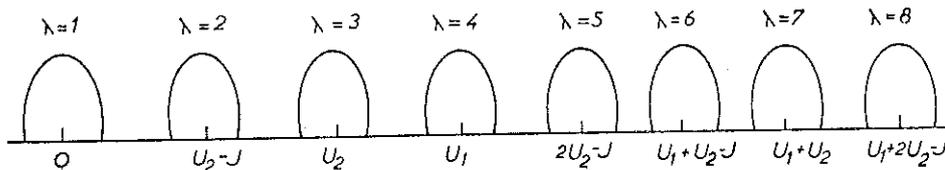
- si $U_1 = U_2 = J = 0$, $\Sigma^{m\sigma}(\omega)$ est nulle et toutes les fonctions de Green $G_{\lambda}^{m\sigma}$ sont identiques à la fonction de Green totale $G^{m\sigma}$. L'équation (12) donne alors :

$$\begin{aligned} \langle n_{i1\uparrow} n_{i2\uparrow} \rangle &= \frac{1}{2} \left(\langle n_{i2\uparrow} \rangle \int \left[-\frac{1}{\pi} \text{Im} G^{1\uparrow}(\omega) \right] d\omega \right. \\ &\quad \left. + \langle n_{i1\uparrow} \rangle \int \left[-\frac{1}{\pi} \text{Im} G^{2\uparrow}(\omega) \right] d\omega \right) \\ &= \langle n_{i1\uparrow} \rangle \langle n_{i2\uparrow} \rangle \end{aligned} \quad (15)$$

ce qui est le résultat correct lorsqu'il n'y a pas d'interaction coulombienne.

- Si les énergies U_1 , U_2 et J sont infinies, toutes les bandes sont séparées par une énergie infinie (Figure 2)

Figure 2 : Position des huit bandes dans le cas U_1, U_2 et $J \gg W$.



Chaque bande λ contient exactement P_{λ} états.

* Si le niveau de Fermi est dans la bande $\lambda = 1$, d'après (12) et (13), on aura $\langle n_{i\alpha} n_{i\beta} \rangle = \langle n_{i\alpha} n_{i\beta} n_{i\gamma} \rangle = 0$ et

$$P_1^{1\uparrow} = 1 - \langle n_{1\downarrow} \rangle - \langle n_{2\uparrow} \rangle - \langle n_{2\downarrow} \rangle$$

$$P_2^{1\uparrow} = \langle n_{2\uparrow} \rangle$$

$$P_3^{1\uparrow} = \langle n_{2\downarrow} \rangle$$

$$P_4^{1\uparrow} = \langle n_{1\downarrow} \rangle$$

$$P_5 = P_6 = P_7 = P_8 = 0$$

La bande $\lambda = 1$ sera donc pleine lorsque $n = \sum_{\sigma} \langle n_{i\sigma} \rangle$ sera égal à 1. Pour $n < 1$, il n'y a donc pas de sites doublement occupés et on a un métal, sauf pour $n = 1$.

* Si le niveau de Fermi est dans la bande $\lambda = 2$, on aura :

$$\langle n_{im\uparrow} n_{im\downarrow} \rangle = 0 \quad \text{et} \quad \langle n_{i\alpha} n_{i\beta} n_{i\gamma} \rangle = 0$$

$$P_1^{1\uparrow} = 1 - \langle n_{i1\downarrow} \rangle - \langle n_{i2\uparrow} \rangle - \langle n_{i2\downarrow} \rangle + \langle n_{i1\downarrow} n_{i2\downarrow} \rangle$$

$$P_2^{1\uparrow} = \langle n_{i2\uparrow} \rangle$$

$$P_3^{1\uparrow} = \langle n_{i2\downarrow} \rangle - \langle n_{i1\downarrow} n_{i2\downarrow} \rangle$$

$$P_4^{1\uparrow} = \langle n_{i1\downarrow} \rangle - \langle n_{i1\downarrow} n_{i2\downarrow} \rangle$$

$$P_7^{1\uparrow} = \langle n_{i1\downarrow} n_{i2\downarrow} \rangle$$

$$P_5 = P_6 = P_8 = 0$$

D'autre part l'équation (12) implique que

$$\langle n_{i1\uparrow} n_{i2\uparrow} \rangle + \langle n_{i1\downarrow} n_{i2\downarrow} \rangle = n - 1 \quad (16)$$

ce qui correspond bien au résultat exact.

La bande $\lambda = 2$ sera pleine lorsque n atteindra la valeur 2 et le poids des bandes 3 et 4 devient alors nul pour $n = 2$. De plus on peut vérifier que le niveau de Fermi ne peut jamais être dans les bandes 3 et 4.

* Si $n > 2$, on remplit donc la bande $\lambda = 5$. Par un raisonnement analogue, on trouvera alors que cette bande sera pleine pour $n = 3$. Les fonctions de corrélation seront alors :

$$\begin{aligned} \Sigma \langle n_{i\alpha} n_{i\beta} n_{i\gamma} \rangle &= n - 2 \\ \langle n_{i1\uparrow} n_{i2\uparrow} \rangle + \langle n_{i1\downarrow} n_{i2\downarrow} \rangle &= 1 \\ \langle n_{im\uparrow} n_{im'\downarrow} \rangle &= \frac{n-2}{2} \end{aligned}$$

Lorsqu'on atteint la valeur 3, les bandes $\lambda = 6$ et $\lambda = 7$ ont un poids nul.

* si $n > 3$, on remplit donc la bande $\lambda = 8$. On trouve alors d'après les équations (12), (13), (14)

$$\begin{aligned} \langle n_{i1\uparrow} n_{i1\downarrow} n_{i2\uparrow} n_{i2\downarrow} \rangle &= n-3 \\ \Sigma_{\alpha, \beta, \gamma} \langle n_{i\alpha} n_{i\beta} n_{i\gamma} \rangle &= 3n - 8 \\ \Sigma \langle n_{i\alpha} n_{i\beta} \rangle &= 3 \frac{n-2}{2} \end{aligned}$$

Dans la limite U_1, U_2 et $J \rightarrow \infty$ les fonctions de corrélation calculées ainsi

sont donc exactes et on a un isolant pour les valeurs entières du remplissage.

Dans le cas où U_1 , U_2 et J sont quelconques, le problème est assez compliqué car il faut :

- résoudre la C.P.A. pour un alliage à huit composantes
- calculer toutes les probabilités de façon selfconsistente en utilisant les équations ci-dessus.

2.3 Résultats

Les résultats ci-dessous concernent l'existence et la stabilité d'un état ferromagnétique dans différents cas limites. Tous les calculs sont faits avec une bande elliptique de densité d'états

$$\rho^0(z) = \frac{2}{\pi W^2} \sqrt{W^2 - z^2}$$

a) Limite $U_1, U_2, U_2 - J \rightarrow \infty$ (8)

Dans cette limite, les 8 bandes sont séparées par des énergies infinies (Fig. 2). Dans chacune des bandes, la densité d'états est donnée par

$$\rho^{m\sigma}(z) = \frac{2}{\pi W^2} \sqrt{P_\lambda^{m\sigma} W^2 - (z - E_\lambda)^2} \quad (17)$$

Il est facile de trouver les valeurs de paramètres $\langle n_{i\alpha} n_{i\beta} \rangle$ (Cf. Paragraphe précédent) :

- si $0 < n < 1$, $\sum \langle n_{im\sigma} \rangle = n$ et $\langle n_{i\alpha} n_{i\beta} \rangle = 0$

- si $1 < n < 2$, $\sum \langle n_{i1\sigma} n_{i2\sigma} \rangle = n-1$ (16) et les autres $\langle n_{i\alpha} n_{i\beta} \rangle$ sont nuls : les sites à deux électrons sont dans l'état de base d'énergie $U_2 - J$

On peut se limiter à $n < 2$ à cause de la symétrie électron-trou.

- $n < 1$: Seules les bandes $\lambda = 1$ sont remplies ; on peut calculer la susceptibilité dans l'état paramagnétique :

$$\chi = \frac{\rho(E_F)}{1 - \frac{1}{\pi} \left(\text{Arcsin} \frac{E_F}{W \sqrt{1 - \frac{3n}{4}}} + \frac{\pi}{2} \right)} \quad (18)$$

$$\text{avec } \rho(E_F) = \frac{2}{\pi W^2} \sqrt{\left(1 - \frac{3n}{4}\right) W^2 - E_F^2}$$

pour $n < 1$, χ est donc toujours positif et fini : il n'y a pas d'instabilité ferromagnétique.

D'autre part, le modèle de Hubbard a toujours une solution ferromagnétique qu'on peut comparer à la solution paramagnétique dans l'approximation d'alliage (les équations 6 et 12 n'ont pas de solution ferromagnétique). Il faut cependant faire une hypothèse sur l'ordre orbital : nous avons regardé deux cas :

- solution avec ordre orbital : $n_{1\uparrow} = 1, n_{1\downarrow} = n_{2\uparrow} = n_{2\downarrow} = 0$

- solution sans ordre orbital : $n_{1\uparrow} = n_{2\uparrow} = \frac{1}{2}, n_{2\downarrow} = n_{2\downarrow} = 0$;

dans ce deuxième cas, nous avons traité le désordre orbital dans l'approximation d'alliage.

Les résultats sont représentés sur la figure 3 : la solution paramagnétique est plus stable que les deux solutions ferromagnétiques.

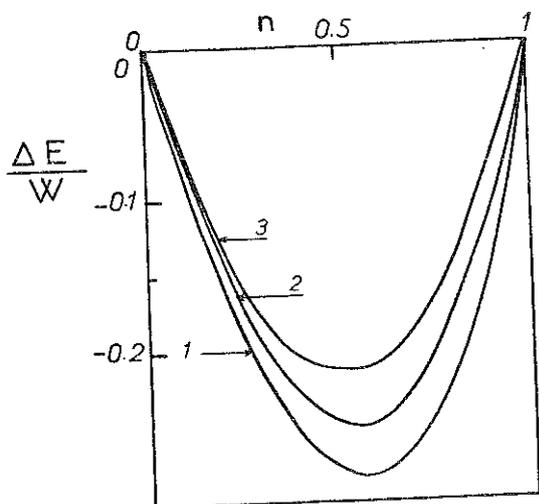


Figure 3

Energie de trois solutions dans la limite $U \rightarrow \infty$

Courbe 1 : solution paramagnétique

Courbe 2 : solution ferromagnétique sans ordre orbital

Courbe 3 : Solution ferromagnétique avec ordre orbital

$$- 1 < n < 2$$

Les équations (6) et (12) ne suffisent pas à déterminer la solution : en effet il y a une solution pour toute valeur de l'aimantation $M = \langle n_{i1\uparrow} \rangle + \langle n_{i2\uparrow} \rangle - \langle n_{i1\downarrow} \rangle - \langle n_{i2\downarrow} \rangle$. L'état stable peut être trouvé en calculant l'énergie totale :

$$E = \sum_{m\sigma} \int_{-\infty}^{\mu} z \rho^{m\sigma}(z) dz - (U_2 - J) \left(\langle n_{i1\uparrow} n_{i2\uparrow} \rangle + \langle n_{i1\downarrow} n_{i2\downarrow} \rangle \right) \quad (19)$$

La figure 4 montre les résultats obtenus pour quelques valeurs du remplissage.

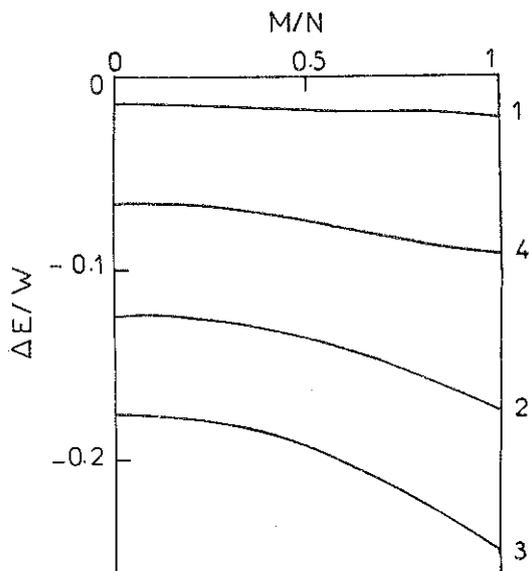


Figure 4

Energie de la solution ferromagnétique en fonction de l'aimantation M/n pour différentes valeurs de n ($U_2 - J \rightarrow \infty$)

Courbe 1 : $n = 1,02$ Courbe 2 : $n = 1,2$
 Courbe 3 : $n = 1,5$ Courbe 4 : $n = 1,9$.

On peut montrer d'après l'expression (19) que la solution paramagnétique ($M = 0$) correspond toujours à un maximum de E et la solution ferromagnétique ($M = n$) à un minimum de E . On trouve donc pour $1 < n < 2$ que l'état de base est toujours ferromagnétique. Dans l'appendice II-A, nous montrons que ce résultat reste vrai si on tient compte des termes de spin flip dans l'approximation d'alliage.

Dans la limite où U_1, U_2 et $J \rightarrow \infty$ on retrouve donc les résultats exacts démontrés au chapitre I : pour $1 < n < 2$, la seule possibilité pour deux électrons sur le même site est d'avoir leurs spins parallèles et il en résulte un état fondamental ordonné ; pour $n < 1$, la dégénérescence ne joue pas et les résultats sont identiques au cas non dégénéré.

b) Limite $U \rightarrow \infty, J = 0, U_1 = U_2 = U$

Si $n < 1$, rien n'est changé par rapport au cas précédent car il n'y a toujours pas de site doublement occupé. Par contre pour $1 < n < 2$, le résultat sera différent : le nombre des sites doublement occupés est toujours égal à $n-1$ mais les $\langle n_{m\uparrow} n_{m\downarrow} \rangle$ ne sont plus nuls car les 3 états à 2 électrons d'énergie $U_2 - J, U_2$ et U_1 sont dégénérés.

On peut poser :

$$L = \langle n_{i1\uparrow} n_{i2\downarrow} \rangle = \langle n_{i1\uparrow} n_{i1\downarrow} \rangle = \langle n_{i1\downarrow} n_{i2\uparrow} \rangle = \langle n_{i2\uparrow} n_{i2\downarrow} \rangle$$

$$K\uparrow = \langle n_{i1\uparrow} n_{i2\uparrow} \rangle$$

$$K\downarrow = \langle n_{i1\downarrow} n_{i2\downarrow} \rangle$$

Les bandes $\lambda = 2, 3$ et 4 sont centrées toutes les trois autour de l'énergie U . Pour ces trois bandes, l'équation (4) devient :

$$\frac{P_2^\sigma + P_3^\sigma + P_4^\sigma}{1 + (\Sigma^\sigma - U) G^\sigma} = 1 \quad (20)$$

$$\text{et } G_2^\sigma = G_3^\sigma = G_4^\sigma = \frac{G^\sigma}{1 + (\Sigma^\sigma - U) G^\sigma} = \frac{G^\sigma}{P_2^\sigma + P_3^\sigma + P_4^\sigma} \quad (21)$$

On en déduit donc l'expression de K_σ, L et $n_{m\sigma}$:

$$L = \frac{1}{2} \sum_{\sigma} \frac{P_3^\sigma}{P_2^\sigma + P_3^\sigma + P_4^\sigma} \int^{\mu} \text{Im} \left(-\frac{1}{\pi} G^\sigma(\omega) \right) d\omega \quad (22)$$

$$K_{\sigma} = \frac{P_2^{\sigma}}{P_2^{\sigma} + P_3^{\sigma} + P_4^{\sigma}} \int^{\mu} \text{Im} \left(-\frac{1}{\pi} G^{\sigma}(\omega) \right) d\omega \quad (23)$$

$$n_{m\sigma} = P_1^{\sigma} + \int^{\mu} \text{Im} \left(-\frac{1}{\pi} G^{\sigma}(\omega) \right) d\omega \quad (24)$$

Dans l'état paramagnétique $K_{\sigma} = L = \frac{n-1}{6}$.

Les relations (22), (23), (24) permettent de calculer la susceptibilité paramagnétique :

$$\chi = \frac{\chi_0}{3} \frac{4+5n}{8(n-1) - 3b(3n-4)} \quad (25)$$

$$\text{avec } \chi_0 = \rho(E_F) = \frac{2}{\pi W^2} \sqrt{\frac{4-n}{4} W^2 - E_F^2}$$

$$b = \frac{1}{\pi} \left(\text{Arcsin} \frac{2E_F}{\sqrt{4-n} W} + \frac{\pi}{2} \right)$$

$$\text{et } E_F \text{ est déterminé par : } \frac{n-1}{2} = \frac{2}{\pi W^2} \int_{-\sqrt{\frac{4-n}{4} W}}^{E_F} \sqrt{\left(\frac{4-n}{4}\right) W^2 - z^2} dz$$

b est toujours compris entre 0 et 1 ; l'expression (25) ci-dessus montre que la susceptibilité ne diverge jamais si $1 < n < 2$.

Dans le cas où J est nul, on n'a donc jamais d'instabilité ferromagnétique.

c) Limite $U_1, U_2 \rightarrow \infty, J$ fini

- Solution ferromagnétique pour $1 < n < 2$

Nous allons montrer tout d'abord que si J est suffisamment grand, la solution complètement ferromagnétique est solution des équations 6 et 12.

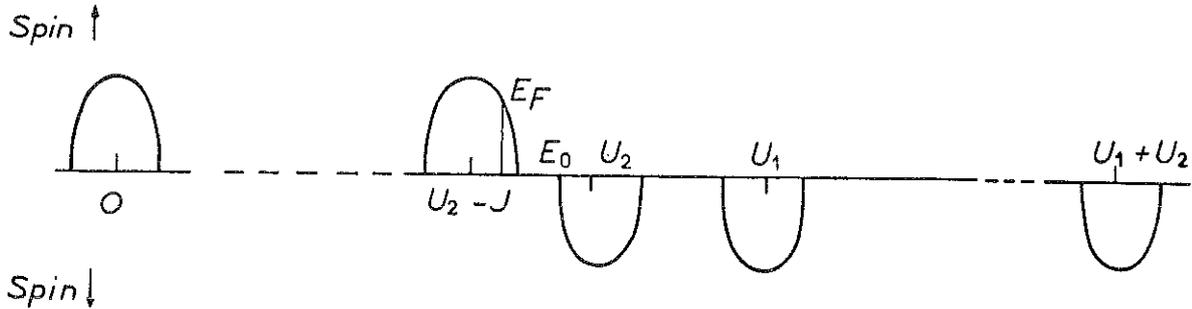
Pour cette solution, on aurait : $n_{m\uparrow} = \frac{n}{2}, n_{m\downarrow} = 0$

$$\langle n_{i1\uparrow} n_{i2\uparrow} \rangle = n-1$$

$$\langle n_{i1\downarrow} n_{i2\downarrow} \rangle = \langle n_{im\uparrow} n_{im'\downarrow} \rangle = 0$$

En reportant ces valeurs dans l'expression de P_λ , on voit que la densité d'états de spin \uparrow est formée de 2 bandes en 0 et $U_2 - J$ et la densité d'états de spin \downarrow de 3 bandes en U_2 , U_1 et $U_1 + U_2$ (Figure 5)

Figure 5 : Position des différentes bandes dans le cas U_1 , $U_2 \rightarrow \infty$, pour la solution ferromagnétique



On voit d'après la Figure 5 que la solution ci-dessus est effectivement une solution selfconsistante si le niveau de Fermi E_F ne coupe pas la densité d'états de spin \downarrow , c'est-à-dire si $E_F < E_0$. Cette condition est réalisée si J est supérieur à une valeur critique, de l'ordre de la largeur de bande W . Pour calculer cette valeur critique, nous avons supposé pour simplifier $U_1 = U_2$. La figure 6 donne la valeur critique de J en fonction du nombre d'électrons n . Si J est plus petit que cette valeur critique J_0 , l'état fondamental ne peut pas être un état où le moment est maximal.

L'énergie de cette solution ferromagnétique est indépendante de J et donnée par :

$$\Delta E_F = E - (U_2 - J) (n-1) = - \frac{4}{3\pi} W \left[\frac{n}{2} W^2 - \left(E_F - (U_2 - J) \right)^2 \right]^{3/2} \quad (26)$$

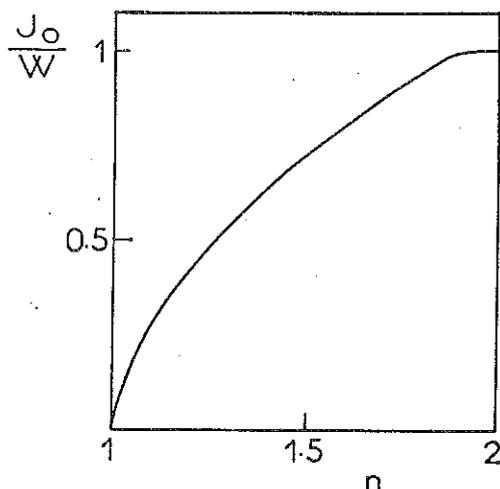


Figure 6

Valeur critique de l'énergie d'échange J_0/W , pour l'existence de la solution totalement ferromagnétique.

- Solution paramagnétique

Lorsque J est fini, la solution paramagnétique est compliquée car elle fait intervenir toutes les valeurs de $\langle n_{1\sigma} n_{2\sigma} \rangle$ et $\langle n_{m\uparrow} n_{m\downarrow} \rangle$, aucune n 'étant nulle.

Cependant pour $J = 0$ et $J = \infty$ on peut résoudre le problème et calculer l'énergie de la solution paramagnétique ΔE_p :

$$\text{si } J = \infty \quad \Delta E_p^\infty = \frac{\Delta E_F}{\sqrt{2}}$$

$$\text{si } J = 0 \quad \Delta E_p^0 = -\frac{8}{3\pi} W \left[\frac{4-n}{4} W^2 - (E_F - U)^2 \right]^{3/2}$$

(Dans ce dernier cas, $J = 0$, on a également $U_1 = U_2$).

La figure 7 montre la variation de ΔE_F , ΔE_p^∞ et ΔE_p^0 en fonction du remplissage. On vérifie que $\Delta E_p^0 < \Delta E_F < \Delta E_p^\infty$.

Si on admet que l'énergie de la solution paramagnétique croît continûment lorsque J augmente, on voit que l'état ferromagnétique a une énergie plus faible que l'état paramagnétique pour les valeurs de J supérieures à une valeur critique J_1 .

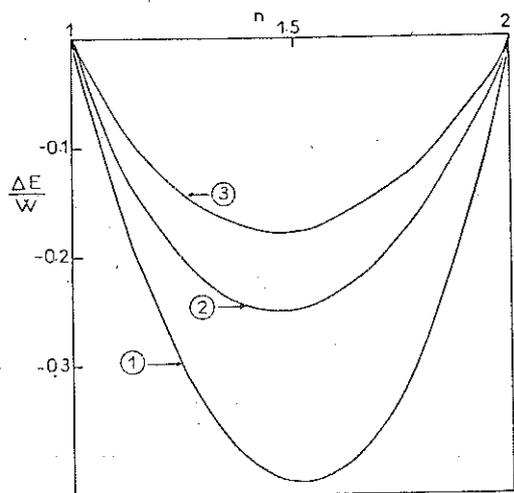


Figure 7

Energie de trois solutions dans la limite $U_1, U_2 \rightarrow \infty$
 Courbe 1 : solution paramagnétique lorsque $J = 0$
 Courbe 2 : solution ferromagnétique lorsque $J > J_0$
 Courbe 3 : solution paramagnétique lorsque $J = \infty$

D'après les résultats du paragraphe précédent, il faut que J soit à la fois supérieur à J_0 et J_1 pour que la solution ferromagnétique avec un moment maximal soit la solution stable. La valeur critique J_c est donc la plus grande des deux valeurs J_0 et J_1 .

Il est vraisemblable que si J diminue en-dessous de J_c , l'aimantation décroît continûment et la valeur critique d'apparition du magnétique doit être inférieure à J_c .

- Dégénérescence $p > 2$

On peut étendre ce résultat pour une dégénérescence p supérieure à 2 (toujours en supposant $U_1 = U_2$). La figure 8 montre la variation de J_0 avec le remplissage pour différentes valeurs de p .

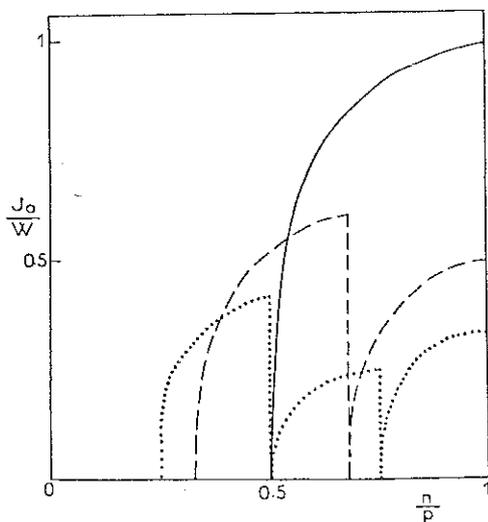


Figure 8

Variation de J_0 pour différentes valeurs de la dégénérescence p , en fonction du nombre d'électrons par orbitale

— $p = 2$
 - - - $p = 3$
 $p = 4$

En particulier pour $n = 2$, on a $J_0 = \sqrt{\frac{2}{p(p-1)}} \quad (p \geq 2)$

$$n = 3 \quad J_0 = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{6}{p(p-1)(p-2)}} \quad (p \geq 3)$$

et pour n entier : $J_0 = \frac{1}{n-1} \sqrt{\frac{n!(p-n)!}{p!}}$ si $n \leq p$.

On voit donc que plus la dégénérescence est grande, plus la valeur critique moyenne de J est petite. D'autre part, la solution ferromagnétique existe si le nombre d'électrons n est supérieur à 1, ce qui donne des concentrations critiques par orbitale, $\frac{1}{p}$, de plus en plus petites lorsque p augmente.

d) Limite $U_2 - J = 0$, U_1 et $U_2 \rightarrow \infty$

Dans ce cas, les deux bandes $\lambda = 1$ et $\lambda = 2$ (Figure 2), sont confondues et de plus comme U_1 et $U_2 \rightarrow \infty$ on a $\langle n_{im\uparrow} n_{im'\downarrow} \rangle = 0$.

Le calcul de $\langle n_{i1\sigma} n_{i2\sigma} \rangle$ se fait facilement : la fonction de Green G^σ , satisfait l'équation C.P.A. :

$$\frac{P_1^\sigma + P_2^\sigma}{1 + \sum G^\sigma} = 1 \quad (27)$$

On a donc :

$$\langle n_{i1\sigma} n_{i2\sigma} \rangle = n_{m\sigma} \int^{\mu} \left(-\frac{1}{\pi} \text{Im} G_2^\sigma(\omega) \right) d\omega \quad (28)$$

$$\text{avec } G_2^\sigma = \frac{G^\sigma}{1 + \sum G^\sigma} = \frac{G^\sigma}{P_1^\sigma + P_2^\sigma} \quad (29)$$

D'autre part $P_1^\sigma + P_2^\sigma = 1 - 2n_{m-\sigma} + \langle n_{i1-\sigma} n_{i2-\sigma} \rangle$

$$\text{et } n_{m\sigma} = \int^{\mu} \left(-\frac{1}{\pi} \text{Im} G^\sigma(\omega) \right) d\omega$$

On en déduit :

$$\langle n_{i1\sigma} n_{i2\sigma} \rangle = \frac{n_{m\sigma}^2}{1 - 2 n_{m\sigma} + \langle n_{i1-\sigma} n_{i2-\sigma} \rangle} \quad (30)$$

On peut remarquer que ces formules sont valables pour $0 < n < 2$.

Pour la solution paramagnétique, $n_{m\sigma} = \frac{n}{4}$ et

$$\langle n_{i1\sigma} n_{i2\sigma} \rangle = \frac{1}{2} \left[\frac{n}{2} - 1 + \sqrt{1 - n + \frac{n^2}{2}} \right], \text{ et pour la solution ferromagnétique } n_{m\sigma} = n/2, \text{ et } \langle n_{i1\uparrow} n_{i2\uparrow} \rangle = \frac{n^2}{4}.$$

On peut calculer la susceptibilité dans l'état paramagnétique :

$$\chi = \chi_0 \frac{\sqrt{1 - n + \frac{n^2}{2}} - 1 + n}{\sqrt{1 - n + \frac{n^2}{2}} + n - 1 - b} \quad (31)$$

$$\text{où } \chi_0 = \rho(E_F)$$

$$b = \frac{1}{\pi} \left(\text{Arcsin} \frac{E_F}{\sqrt{P} W} + \frac{\pi}{2} \right)$$

$$P = \frac{1}{2} \left[1 - \frac{n}{2} + \sqrt{1 - n + \frac{n^2}{2}} \right]$$

et E_F est relié au nombre d'électrons n par la relation :

$$\frac{n}{4} = \frac{1}{\pi} \left[E_F \sqrt{P W^2 - E_F^2} + P \left(\text{Arcsin} \frac{E_F}{\sqrt{P} W} + \frac{\pi}{2} \right) \right]$$

On vérifie facilement que χ^{-1} ne s'annule jamais : il n'y a donc jamais d'instabilité ferromagnétique pour $0 < n < 2$.

On peut également étudier la solution ferromagnétique avec une aimantation M égale au nombre d'électrons n . Cet état n'est pas solution des équations de selfconsistence mais c'est une solution du modèle initial. Pour cet état, on a : $n_{m\uparrow} = \frac{n}{2}$, $n_{\downarrow} = 0$ et $\langle n_{i1\uparrow} n_{i2\uparrow} \rangle = \frac{n^2}{4}$. La figure 9 montre la variation de

l'énergie de l'état ferromagnétique et celle de l'état paramagnétique

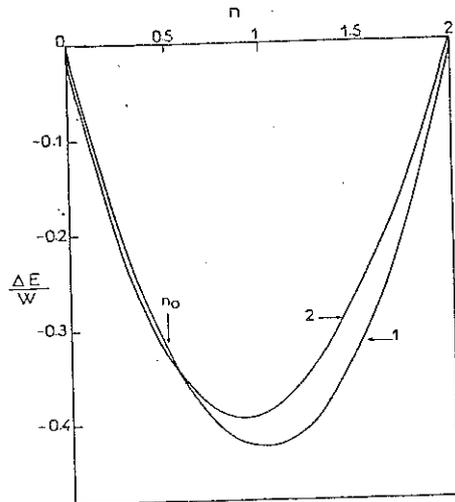


Figure 9

Energie de deux solutions dans le cas $U_2 - J = 0$:

Courbe 1 : solution ferromagnétique
 Courbe 2 : solution paramagnétique

On voit que pour $n > n_0$ ($n_0 \approx 0,5$), l'état ferromagnétique a une énergie plus basse que l'état paramagnétique. Comme la susceptibilité ne diverge jamais, on passe de façon discontinue de la solution non magnétique à la solution magnétique, à la valeur critique n_0 .

Donc si $U_2 - J = 0$ et $U_1, U_2 \rightarrow \infty$ on a un état ferromagnétique stable pour $n > n_0$. Si $U_2 - J$ n'est plus nul, au plus bas ordre en $U_2 - J$, l'énergie augmente de $(U_2 - J)N$, N étant le nombre de sites doublement occupés : $N = \sum_{\sigma} \langle n_{i1\sigma} n_{i2\sigma} \rangle$. Dans l'état ferromagnétique $N_F = n^2/4$ et dans l'état paramagnétique $N_P = n/2 - 1 + \sqrt{1 - n + n^2/2}$. N_F est toujours supérieur à N_P : dans l'état ferromagnétique, il y a plus de sites doublement occupés que dans l'état paramagnétique. En effet, dans l'état ferromagnétique, si $U_2 - J = 0$, les corrélations ne jouent pas et $\langle n_{i1\uparrow} n_{i2\uparrow} \rangle$ a sa valeur maximale c'est-à-dire $\langle n_{i1\uparrow} n_{i2\uparrow} \rangle = n^2/4$. Par contre dans l'état paramagnétique, les corrélations ont un effet puisque il y a des électrons de spin \uparrow et des électrons de spin \downarrow ; la valeur moyenne $\langle n_{i1\sigma} n_{i2\sigma} \rangle$ est donc réduite par les corrélations.

Si $U_2 - J$ est petit, l'augmentation d'énergie sera donc plus grande dans l'état ferromagnétique et la valeur critique n_0 doit augmenter ; on a montré précédemment que si $U_2 - J = \infty$, la valeur critique est égale à 1. Donc si $U_2 - J$ augmente, n_0 doit croître de 0,5 à 1.

e) Diagramme de phases

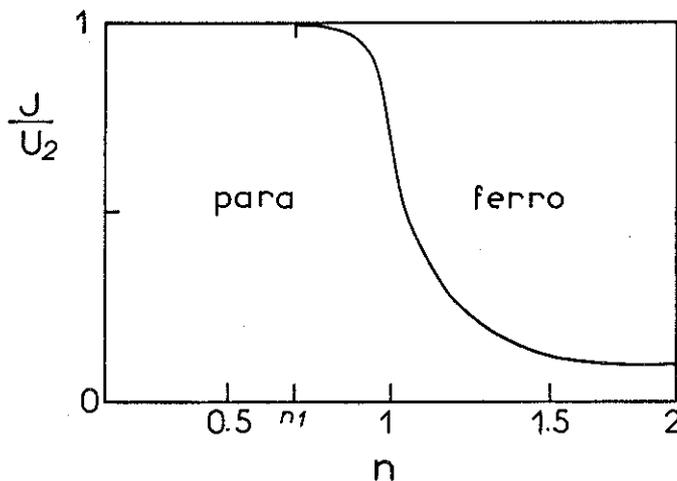
On peut résumer les résultats précédents en donnant la concentration critique d'apparition du ferromagnétisme, n_0 , pour différentes valeurs de J/U_2 , lorsque U_1 et $U_2 \rightarrow \infty$:

- si $J/U_2 = 1$ la valeur critique est $n_0 = 0,5$
- si $0 < J/U_2 < 1$ la valeur critique est $n_0 = 1$
- si $J/U_2 = 0$ (J fini, $U_2 = \infty$), la valeur critique

dépend de J/W , mais elle est toujours supérieure à 1. Plus J/U_2 est grand, plus la concentration critique est petite. Cette concentration critique est de toute façon supérieure à 0,5.

Lorsque U_1 , U_2 et J sont finis, mais suffisamment grands, le diagramme de phase doit avoir l'allure représentée sur la figure 10 obtenue en extrapolant les résultats ci-dessus.

Figure 10 : Diagramme de phases en fonction du remplissage et du paramètre J/U_2 .



Pour U_1 , U_2 et J suffisamment grands, on s'attend à trouver un état ferromagnétique pour des concentrations entre 1 et 2. Pour $n_1 < n < 1$, il est possible d'avoir un état ferromagnétique si J est supérieur à une valeur critique qui dépend de n . Par contre pour $n < n_1$, l'état de base est non magnétique. n_1 doit être supérieur à la valeur 0,5 obtenue lorsque $U_2 \rightarrow \infty$, car

pour $n < 0,5$, l'état de base n'est pas ferromagnétique dans les cas limites étudiés (la limite $U_1, U_2, J \rightarrow \infty$ favorise certainement un état magnétique). En principe lorsque n est voisin de 2, l'état de base est antiferromagnétique ; cependant il est probable que, comme dans le cas dégénéré, l'approximation d'alliage ne donne pas d'instabilité antiferromagnétique ⁽⁶⁾.

Plusieurs auteurs ont étudié le même modèle dans l'analogie d'alliage. Cependant aucun de ces calculs n'est correct :

- Brouers et Ducastelle ⁽⁴⁾ et Brouers ⁽⁹⁾ ont calculé les probabilités P_λ en supposant $\langle n_{i\alpha} n_{i\beta} \rangle = \langle n_{i\alpha} \rangle \langle n_{i\beta} \rangle$ ce qui n'est correct que si $U_1 = U_2 = J = 0$.

- Mizia ⁽¹⁰⁻¹¹⁾ et Mizia et Kajzar ⁽¹²⁾ traitent les termes d'échange intraatomique $J \sum_{\sigma} \langle n_{i1\sigma} n_{i2\sigma} \rangle$ dans l'approximation Hartree-Fock et leurs résultats ne sont donc corrects que si J est petit.

- Dowson ⁽¹³⁻¹⁴⁾ a étudié le cas $U_2 - J = 0$. Cependant ses calculs de la solution ferromagnétique non saturée ($M < n$) ne sont pas selfconsistents (les niveaux de Fermi dans les bandes de spin \uparrow et \downarrow ne coïncident pas).

II-3 CONCLUSION

Cette étude montre que l'analogie d'alliage décrit correctement la stabilité du ferromagnétisme pour le modèle de Hubbard dégénéré : si $U_2 - J \rightarrow \infty$, on retrouve les résultats exacts obtenus au chapitre I. D'autre part, l'état ferromagnétique est stabilisé par l'énergie d'échange J , à condition que la concentration soit supérieure à une concentration critique.

Il semble donc que l'approximation d'alliage soit meilleure dans le cas dégénéré que dans le cas non dégénéré. Ceci vient de ce que l'analogie avec un alliage binaire est correcte en ce qui concerne le désordre de spin, dans le cas dégénéré (pour $1 < n < 2$), alors que cette analogie est difficilement justifiable pour le modèle de Hubbard non dégénéré : en effet

l'approximation principale de l'analogie d'alliage est qu'on étudie le mouvement des électrons dans l'état (m, σ) en supposant les électrons dans les autres états (m', σ') fixes. Dans le cas dégénéré, dans la limite $U_1, U_2 \rightarrow \infty$, $U_2 - J$ quelconque, on peut séparer des régions de spin \uparrow et des régions de spin \downarrow (Cf. Chapitre I-5-2), les électrons ne pouvant pas passer d'une région à l'autre ; pour les électrons de spin \uparrow , un certain nombre de sites répartis au hasard mais fixes, sont donc interdits, comme dans un alliage dans lequel la séparation des niveaux serait infinie ; autrement dit, le mouvement des électrons de spin \downarrow n'intervient pas sur le mouvement des électrons de spin \uparrow . L'analogie d'alliage est donc correcte pour le désordre de spin ; par contre elle n'est pas correcte en ce qui concerne le désordre orbital car dans chaque domaine il y a des électrons appartenant aux deux orbitales.

On peut remarquer également que les fluctuations du moment sur chaque site sont réduites, dans le cas dégénéré : en effet si $U_1, U_2 \rightarrow \infty$, le moment fluctue en grandeur (suivant le nombre d'électrons qui se trouvent sur le site : 1 ou 2) mais pas en direction ; dans le cas non dégénéré, ou dans le cas dégénéré lorsque $n < 1$, le moment sur chaque site fluctue en grandeur et en direction : un électron de spin \uparrow peut être remplacé par un électron de spin \downarrow sur le même site.

Lorsque U_1, U_2 et J ne sont plus infinis, mais grands par rapport à t_{ij} , les fluctuations de la direction du moment sur chaque site restent très lentes et en ce qui concerne le désordre de spin, l'analogie d'alliage reste correcte tant que $J \gg t_{ij}$.

- APPENDICE II-A -

LES TERMES DE SPIN-FLIP DANS L'APPROXIMATION D'ALLIAGE

Il est possible de rendre compte en partie des termes de spin-flip : $-J(C_{1\uparrow}^+ C_{1\downarrow} C_{2\downarrow}^+ C_{2\uparrow} + C.C.)$ en modifiant les énergies E_λ et les probabilités $P_\lambda^{m\sigma}$. En effet les énergies E_λ sont données par les pôles de la fonction de Green $G_o^{m\sigma}$, calculée pour $t_{ij} = 0$ et le poids de chaque pôle donne la probabilité de l'état d'énergie E_λ . Cette fonction de Green s'écrit :

$$\begin{aligned}
 G_o^{1\uparrow} = & \frac{\langle (1-n_{i1\downarrow}) (1-n_{i2\uparrow}) (1-n_{i2\downarrow}) \rangle}{\omega} \\
 & + \frac{\langle n_{i2\uparrow} (1-n_{i1\downarrow}) (1-n_{i2\downarrow}) \rangle}{\omega - U_2 + J} \\
 & + \frac{1}{2} \langle n_{i2\downarrow} (1-n_{i1\downarrow}) (1-n_{i2\uparrow}) \rangle \left(\frac{1}{\omega - U_2 + J} + \frac{1}{\omega - U_2 - J} \right) \\
 & + \frac{1}{2} \langle C_{1\uparrow}^+ C_{1\downarrow} C_{2\downarrow}^+ C_{2\uparrow} \rangle \left(\frac{1}{\omega - U_2 - J} - \frac{1}{\omega - U_2 + J} \right) \quad (32) \\
 & + \frac{\langle n_{i1\downarrow} (1-n_{i2\uparrow}) (1-n_{i2\downarrow}) \rangle}{\omega - U_1} \\
 & + \frac{\langle n_{i2\uparrow} n_{i2\downarrow} (1 - n_{i1\downarrow}) \rangle}{\omega - 2U_2 + J} \\
 & + \frac{1}{2} \langle n_{i1\downarrow} n_{i2\uparrow} (1 - n_{i2\downarrow}) \rangle \left(\frac{1}{\omega - U_1 - U_2} + \frac{1}{\omega - U_1 - U_2 + 2J} \right) \\
 & + \frac{1}{2} \langle C_{i1\uparrow}^+ C_{i1\downarrow} C_{i2\downarrow}^+ C_{i2\uparrow} \rangle \left(\frac{1}{\omega - U_1 - U_2} - \frac{1}{\omega - U_1 - U_2 + 2J} \right)
 \end{aligned}$$

$$+ \frac{\langle n_{i1\downarrow} n_{i2\downarrow} (1-n_{i2\uparrow}) \rangle}{\omega - U_1 - U_2}$$

$$+ \frac{\langle n_{i1\downarrow} n_{i2\uparrow} n_{i2\downarrow} \rangle}{\omega - U_1 - 2U_2 + J}$$

En comparant avec le paragraphe 2-1, on voit que les niveaux $\lambda = 1, 4, 5$ et 8 sont inchangés : les probabilités sont les mêmes. Par contre l'état correspondant à $\lambda = 3$ n'étant plus un état propre de l'hamiltonien avec spin-flip, les configurations $\lambda = 2, 3, 6$ et 7 sont différentes : par exemple, la configuration correspondant à $\lambda = 3$ contribue à la fois aux états d'énergie $U_2 - J$ et $U_2 + J$. Si on ne tient pas compte de la valeur moyenne $\langle C_{1\uparrow}^+ C_{1\downarrow} C_{2\downarrow}^+ C_{2\uparrow} \rangle$, on voit que les probabilités correspondantes sont égales à $\frac{1}{2} P_3^{m\sigma}$. En négligeant les termes $\langle C_{1\uparrow}^+ C_{1\downarrow} C_{2\downarrow}^+ C_{2\uparrow} \rangle$, la fonction G_o s'écrit :

$$G_o^{m\sigma} = \sum_{\lambda = 1, 2, 4, 5, 7, 8} \frac{P_\lambda^{m\sigma}}{\omega - E_\lambda} + \frac{1}{2} P_3^{m\sigma} \left(\frac{1}{\omega - U_2 + J} + \frac{1}{\omega - U_2 - J} \right)$$

$$+ \frac{1}{2} P_6^{m\sigma} \left(\frac{1}{\omega - U_1 - U_2} + \frac{1}{\omega - U_1 - U_2 + 2J} \right)$$

(33)

La probabilité de l'état d'énergie $U_2 - J$ sera donc égale à $P_2^{m\sigma} + \frac{1}{2} P_3^{m\sigma}$, et celle de l'état d'énergie $U_2 + J$ à $\frac{1}{2} P_3^{m\sigma}$; De même les états 6 et 7 sont modifiés. Les termes qu'on néglige ($\langle C_{1\uparrow}^+ C_{1\downarrow} C_{2\downarrow}^+ C_{2\uparrow} \rangle$) dans l'expression des probabilités ne peuvent pas être calculés dans l'approximation d'alliage. Ils doivent être faibles dans l'état de base car ils représentent essentiellement des effets dynamiques : ondes de spin, paramagnons.

Il est possible de refaire les calculs du paragraphe 2-3 en utilisant les expressions modifiées pour les énergies E_λ et les probabilités $P_\lambda^{m\sigma}$:

1) $\underline{U_2 - J \rightarrow \infty}$

La figure 11 montre la variation des fonctions de corréla-

tion $\langle n_{1\uparrow} n_{2\uparrow} \rangle$ et $\langle n_{1\uparrow} n_{2\downarrow} \rangle$ dans le cas paramagnétique. Le nombre total de sites doublement occupés est toujours égal à $n - 1$:

$$\sum_{\sigma} \langle n_{1\sigma} n_{2\sigma} \rangle + \langle n_{1\uparrow} n_{2\downarrow} \rangle + \langle n_{1\downarrow} n_{2\uparrow} \rangle = n - 1 ;$$

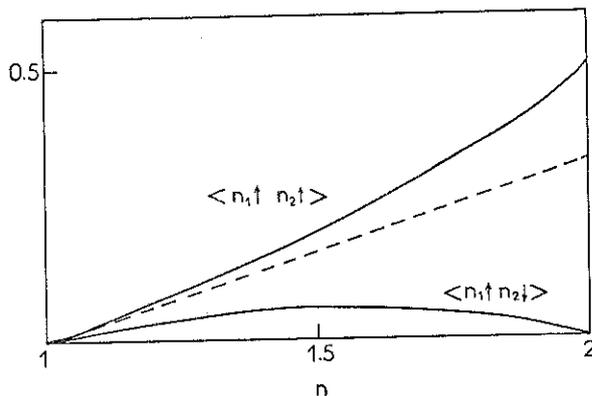


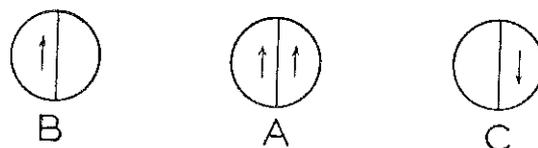
Figure 11

Variation de $\langle n_{1\uparrow} n_{2\uparrow} \rangle$ et $\langle n_{1\uparrow} n_{2\downarrow} \rangle$ lorsque $U_2 - J \rightarrow \infty$ (en pointillé : la valeur "atomique" de $\langle n_{1\uparrow} n_{2\downarrow} \rangle = \frac{n-1}{6}$)

La figure 11 montre que $\langle n_{1\uparrow} n_{2\downarrow} \rangle$ est en général très petit. Dans le cas d'un atome isolé, les trois configurations de l'état triplet sont équivalentes et on aurait $\langle n_{1\uparrow} n_{2\downarrow} \rangle + \langle n_{1\downarrow} n_{2\uparrow} \rangle = \langle n_{1\uparrow} n_{2\uparrow} \rangle = \langle n_{1\downarrow} n_{2\downarrow} \rangle = \frac{n-1}{3}$.

Le nombre de sites dans l'état $S_z = 0$ est donc considérablement réduit par le mouvement des électrons : sur la figure 12, un électron de l'atome A peut aller en B ou en C. Cependant, s'il va en C, la probabilité que l'atome C soit dans l'état d'énergie $U_2 - J$ est égale à $1/2$, alors que s'il va en B,

Figure 12



cette probabilité est égale à 1 ; La probabilité sera donc plus grande pour que l'électron de A passe sur l'atome B, ce qui réduira donc le nombre de sites dans l'état $S_z = 0$.

La figure 13 montre l'énergie de la solution paramagnétique, comparée à celle de la solution ferromagnétique : le spin-flip abaisse l'énergie de la solution paramagnétique mais l'état de base reste l'état ferromagnétique.

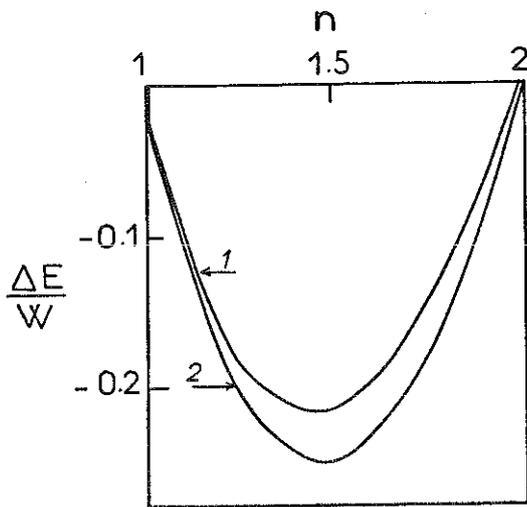


Figure 13

Energie de deux solutions lorsque $U_2 - J \rightarrow \infty$

Courbe 1 : solution ferromagnétique
 Courbe 2 : solution paramagnétique avec spin-flip.

2) $U_2 - J = 0$

La figure 14 montre la variation de $\langle n_{1\uparrow} n_{2\uparrow} \rangle$ et $\langle n_{1\uparrow} n_{2\downarrow} \rangle$ en fonction du nombre d'électrons, dans l'état paramagnétique. Comme dans le cas précédent, $\langle n_{1\uparrow} n_{2\downarrow} \rangle$ est considérablement réduit par rapport à la valeur qu'on aurait pour des atomes isolés : $\langle n_{1\uparrow} n_{2\downarrow} \rangle = \frac{n^2}{8}$.

La figure 15 montre la variation de l'énergie des deux solutions : ferromagnétique et paramagnétique avec spin-flip. L'état de base est paramagnétique si $n < 1,2$ et ferromagnétique si $n > 1,2$.

Lorsqu'on ne tient pas compte du spin flip, la valeur critique de n , obtenue au paragraphe 2-3 d) est $n_0 \approx 0,5$. Avec le spin flip, on abaisse donc l'énergie de l'état paramagnétique et la concentration critique augmente.

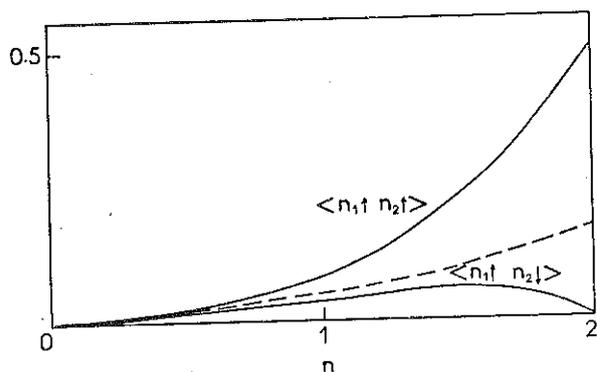


Figure 14

Variation de $\langle n_{1\uparrow} n_{2\uparrow} \rangle$ et $\langle n_{1\uparrow} n_{2\downarrow} \rangle$ lorsque $U_2 - J = 0$ (en pointillé la valeur atomique de $\langle n_{1\uparrow} n_{2\downarrow} \rangle = \frac{n^2}{24}$).

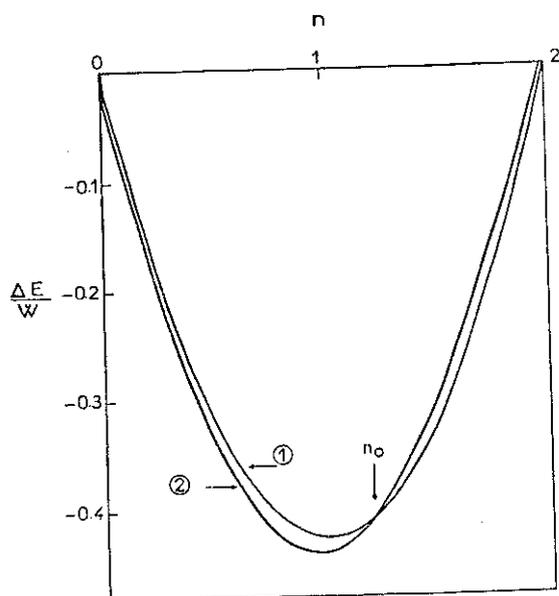


Figure 15

Energie de deux solutions lorsque $U_2 - J = 0$

Courbe 1 : solution ferromagnétique
 Courbe 2 : solution paramagnétique avec spin-flip.

En conclusion, on voit qu'on peut généralement négliger les fonctions de corrélation du type $\langle n_{1\uparrow} n_{2\downarrow} \rangle$. Cependant l'effet du spin-flip peut être important pour la stabilité de l'état ferromagnétique, spécialement si $U_2 - J$ est petit car dans ce cas la différence d'énergie entre les deux solutions est faible.

REFERENCES DU CHAPITRE II

- 1 J. Hubbard, Proc. Roy. Soc. A281, 401 (1964)
- 2 B. Velicky, S. Kirkpatrick, H. Ehrenreich, Phys. Rev. 175, 747 (1968)
- 3 H. Fukuyama, H. Ehrenreich, Phys. Rev. B7, 3266 (1973)
- 4 F. Brouers, F. Ducastelle, J. Phys. 36, 851 (1975)
- 5 H. Shiba, Prog. Theor. Phys. 46, 77 (1971)
- 6 F. Brouers, F. Ducastelle, J. Giner, J. Phys. 37, 1427 (1976)
- 7 M. Cyrot, P. Lacour-Gayet, J. Phys. C7, 400 (1974)
- 8 C. Lacroix-Lyon-Caen, M. Cyrot, Sol. St. Comm. 21, 837, (1977)
- 9 F. Brouers, Phys. Stat. Sol. 76, 145 (1976)
- 10 J. Mizia, Phys. Stat. Sol. 74 (b), 461 (1976)
- 11 J. Mizia, Physica 90 B, 179 (1977)
- 12 J. Mizia, F. Kajzar, Phys. Stat. Sol. 80 (b), K 75 (1977)
- 13 A.E.K. Dowson, Sol. St. Comm. 27, 933 (1978)
- 14 A.E.K. Dowson, J. Phys. F 9, 705 (1979)



CHAPITRE III : APPARITION DU MAGNETISME DANS LE MODELE DE

HUBBARD - APPLICATION AUX DISULFURES DE METAUX

DE TRANSITION

Les deux chapitres précédents ont été surtout consacrés à l'étude de la limite $U \gg t_{ij}$: dans cette limite chaque atome porte un moment magnétique et le problème est alors de savoir si ces moments s'ordonnent ou restent désordonnés. Dans ce chapitre, nous étudions les conditions de stabilité des moments, lorsque U et t_{ij} sont du même ordre de grandeur : dans certains cas, les moments sont stables, même à l'état désordonné ; dans d'autres cas, c'est l'énergie d'échange qui stabilise les moments à l'état ordonné ; l'état de base résulte alors d'une compétition entre l'énergie nécessaire pour créer un moment et l'énergie d'échange. Nous montrons que les propriétés magnétiques des disulfures de métaux de transition : $Fe_{1-x}Co_xS_2$ et $Co_yNi_{1-y}S_2$, ainsi que les composés du type $Co(S_xSe_{1-x})_2$ s'interprètent bien dans un modèle simple faisant intervenir la compétition entre ces deux effets.

III-1 APPARITION DU MAGNETISME DANS LE MODELE DE HUBBARD

Nous allons tout d'abord décrire ce qui se passe pour le modèle de Hubbard non dégénéré, dans le cas d'un électron par atome.

En utilisant une méthode d'intégrale fonctionnelle, on peut

montrer que l'énergie libre s'exprime comme une fonction des moments μ_i sur tous les sites i ⁽¹⁾

$$F = \frac{U}{4} \sum_i \mu_i^2 + \frac{1}{\pi} \sum_{\sigma, i} \int d\omega f(\omega) \text{Tr Log} (1 - V^\sigma G^\sigma) \quad (1)$$

où le potentiel V_i^σ sur le site i est égal à $\frac{\sigma U}{2} \mu_i$ et $G^\sigma(\omega)$ est la fonction de Green sans interaction : $G_k^\sigma(\omega) = 1/\omega - \epsilon_k$. La formule (1) est obtenue dans l'approximation statique : on néglige les fluctuations du moment μ_i sur le site i ; elle décrit donc assez mal le cas où μ_i est petit ; cependant elle permet une discussion qualitative des conditions d'apparition d'un moment. La valeur du moment μ_i est déterminée en minimisant l'énergie totale :

$\frac{\partial F}{\partial \mu_i} = 0$. Si la solution de cette équation donne une valeur non nulle pour

μ_i , on aura alors un moment localisé sur le site i . En fait il est toujours possible de définir un moment sur chacun des sites, ce moment étant celui de l'électron qui s'y trouve à un instant donné ; si U est grand, ce moment fluctue lentement : sous l'effet de l'interaction coulombienne, les électrons de spin opposé se repoussent ; la durée de vie du moment sera donc grande par rapport au temps que chaque électron passe sur l'atome considéré ; si U est grand il y aura donc un moment localisé μ_i . Par contre si la répulsion coulombienne n'est pas assez grande, le moment fluctue rapidement sur chaque site et on n'aura pas de moment localisé : $\mu_i = 0$

L'énergie libre (1) peut s'écrire comme une somme de termes $F_1, F_2, F_3 \dots$ faisant intervenir respectivement 1, 2, 3... sites différents ⁽¹⁾:

$$F = \sum_i F_1(\mu_i) + \sum_{i \neq j} F_2(\mu_i, \mu_j) + \dots$$

$$\text{où } F_1(\mu_i) = \frac{U}{4} \mu_i^2 + \frac{1}{\pi} \sum_{\sigma} \int d\omega f(\omega) \text{Tr Log} \left[1 - \sigma \frac{U}{2} \mu_i G_{ii}^\sigma(\omega) \right] \quad (2)$$

$$F_2(\mu_i, \mu_j) = - J_{ij} \mu_i \mu_j \quad (3)$$

où J_{ij} est négatif entre premiers voisins, ce qui correspond à une interaction antiferromagnétique entre les moments ⁽²⁾. Nous négligerons les termes suivants qui sont beaucoup plus petits ; les termes F_1 et F_2 suffisent pour une discussion qualitative.

Le terme $F_1(\mu_i)$ peut s'interpréter comme l'énergie nécessaire pour créer un moment sur le site i , de façon isolée, c'est-à-dire sans tenir compte des interactions éventuelles avec les moments situés sur les sites voisins ; ce moment est alors déterminé par $\partial F_1 / \partial \mu_i = 0$. Si U/t_{ij} est inférieur à une valeur critique (cette valeur critique est atteinte lorsque U est de l'ordre de la largeur de bande), cette équation n'a pas d'autre solution que $\mu_i = 0$: dans ce cas il n'y a pas de moment localisé. Si U/t_{ij} est supérieur à la valeur critique, la fonction $F_1(\mu)$ a deux minima à $\pm \mu$.

Le terme F_1 décrit l'apparition de moments à l'état désordonné : en effet dans ce cas, le champ moléculaire dû aux voisins est nul et l'énergie d'interaction $F_2(\mu_i, \mu_j)$ n'intervient pas : lorsque F_1 a deux minima, les moments localisés sont stables, même à l'état désordonné (haute température). F_2 décrit l'interaction entre les moments et est donc responsable de l'ordre magnétique. Dans le cas où F_1 a deux minima, l'effet du terme F_2 est essentiellement d'ordonner les moments de façon antiferromagnétique.

Dans le cas où le terme F_1 ne donne pas de moment localisé, il se peut que la somme $F_1(\mu_i) + \sum_j F_2(\mu_i, \mu_j)$ donne une solution magnétique ordonnée ; en effet si μ_i et μ_j sont de signe opposé ($\mu_i = -\mu_j$), l'énergie F s'écrit :

$$F = \sum_i (F_1(\mu_i) - \frac{z}{2} J_{ij} \mu_i^2) \quad (4)$$

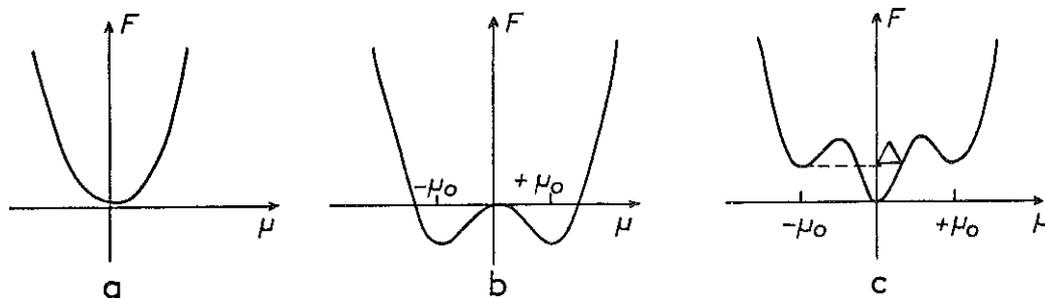
On peut envisager 3 possibilités pour la fonction F_1 , représentée sur la figure 1.

- La situation (b) correspond au cas étudié ci-dessus (F_1 a deux minima à $\pm \mu_0$)

- Dans les situations (a) et (c), si J_{ij} est suffisamment grand, la somme $F_1 - \frac{z}{2} J_{ij} \mu_i^2$ peut avoir également deux minima en $\pm \mu_0$: ceci signifie qu'il peut apparaître un état magnétique ordonné, grâce au champ moléculaire

des atomes voisins : il faut que l'augmentation d'énergie due à l'existence du moment localisé soit au moins compensée par la diminution d'énergie d'échange avec les atomes voisins. Dans ce cas les moments ne sont stables qu'à l'état ordonné, (c'est-à-dire en-dessous de la température d'ordre).

Figure 1 : Les trois variations possibles pour la fonction $F(\mu)$



Dans le cas (a), la condition pour qu'il apparaisse un moment est $z J_{ij} > \partial^2 F_1 / \partial \mu_i^2$ ($\mu_i = 0$) et dans le cas (c), cette condition est approximativement $z/2 J_{ij} \mu_0^2 > \Delta$ (où $\Delta = F_1(\mu_0)$) et la valeur du moment est alors égale à μ_0 .

Un modèle plus complexe, qui tient compte non seulement de la valeur du moment sur chaque site mais aussi de sa direction a été étudié par Korenman et al⁽³⁾ et par Hubbard⁽⁴⁾. A température non nulle, le modèle simple décrit ici ne convient pas car il ne peut pas rendre compte des ondes de spin ; il permet cependant une discussion qualitative de l'état de base.

La même analyse peut se faire pour le modèle de Hubbard dégénéré : l'énergie peut se développer de la même façon, en deux termes F_1 et F_2 . Le signe de J_{ij} , d'après les résultats du chapitre I, doit dépendre du nombre d'électrons sur chaque site : pour 1 électron par site, l'interac-

tion est ferromagnétique, pour 2 électrons elle est antiferromagnétique. Le reste de la discussion est identique : on peut définir trois phases suivant les valeurs de U/t_{ij} :

- une phase non magnétique pour U/t_{ij} petit
- une phase magnétique où les moments sont stables même à l'état désordonné pour U/t_{ij} grand
- une phase où les moments ne sont stables qu'à l'état ordonné pour des valeurs intermédiaires de U/t_{ij} .

III-2 APPARITION DU MAGNETISME DANS UN ALLIAGE

Nous allons tout d'abord généraliser au cas où l'alliage est constitué de deux types d'atomes, l'un magnétique A, l'autre non magnétique B. L'énergie libre pourra alors s'écrire :

$$F = \sum_i F_1(\mu_i) - \sum_{i \neq j} J_{ij} \mu_i \mu_j \quad (5)$$

la somme étant faite sur les sites i et j occupés par des atomes magnétiques. Cette expression n'est valable que si l'énergie $F_1(\mu_i)$ ne dépend pas trop de l'environnement du site i : il faut pour ceci que les deux constituants aient des structures de bande assez voisines et que le transfert de charge soit faible. Comme précédemment, on peut distinguer trois cas :

- si U/t_{ij} est petit, F_1 n'a qu'un minimum en $\mu = 0$ (Figure 1a) et J_{ij} est trop petit pour que les moments soient stabilisés par l'interaction d'échange ; les impuretés A seront non magnétiques.
- si U/t_{ij} est grand, les impuretés seront magnétiques, quel que soit l'environnement.
- lorsque U/t_{ij} a des valeurs intermédiaires, l'état des impuretés A dépend de leur environnement : un atome A isolé n'ayant aucun voisin ma-

gnétique sera non magnétique ; par contre un atome A ayant tous ces voisins magnétiques sera également magnétique d'après la discussion du paragraphe précédent. Plus généralement, un atome A sera magnétique si le nombre de voisins magnétiques est suffisant pour que l'énergie d'échange compense l'augmentation d'énergie due à l'existence du moment. On retrouve dans ce cas un modèle analogue à celui de Jaccarino-Walker ⁽⁵⁾ pour l'apparition du magnétisme dans les alliages métalliques. Dans le cas (a) (figure 1), la valeur du moment pourra même dépendre du nombre de voisins magnétiques ; dans le cas (c), la valeur du moment sera toujours de l'ordre de μ_0 si l'impureté est magnétique.

Pour des alliages où les deux types d'atomes peuvent être magnétiques, nous prendrons toujours l'énergie libre sous la forme (5) ; la fonction F_1 sera alors égale à F_A ou F_B suivant le site et l'interaction J_{ij} prendra 3 valeurs différentes : J^{AA} , J^{AB} , J^{BB} suivant les types des atomes en i et j. L'énergie libre contient donc deux termes : le premier correspond à l'énergie de création des moments :

$$F_A = C F_A(\mu_A) + (1-C) F_B(\mu_B) \quad (6)$$

C étant la concentration d'atomes A ; le second terme est l'énergie d'un modèle d'Ising désordonné avec deux types d'atomes. L'état de base d'un tel modèle d'Ising est ordonné et le type d'ordre observé dépend des valeurs des paramètres d'échange et de la concentration (Appendice III-A). Comme précédemment les valeurs des moments μ_A et μ_B sont déterminées en minimisant l'énergie totale et elles vont dépendre dans certains cas de l'environnement et de l'existence ou non d'un ordre magnétique.

Nous allons appliquer ces modèles aux composés $Fe_{1-x} Co_x S_2$, dans lesquels seul le cobalt est magnétique et aux composés $Co_y Ni_{1-y} S_2$ dans lesquels les deux types d'atome, Co et Ni, sont magnétiques.

Nous étudierons également les composés $Co(S_x Se_{1-x})_2$ pour lesquels il faut utiliser un modèle différent : dans ce cas il n'y a que

des atomes de cobalt, mais l'interaction entre deux atomes de Cobalt dépend des atomes situés entre eux (S ou Se) ; le terme F_1 sera donc identique sur tous les sites ; l'interaction J_{ij} aura deux valeurs J_1 et J_2 : on a alors un modèle d'Ising désordonné, avec un désordre de liaison ; dans l'appendice III-A, nous donnons également les résultats sur l'état de base d'un tel modèle, suivant le signe de J_1 et J_2 et la concentration.

III-3 LES ALLIAGES $Fe_{1-x} Co_x S_2$ et $Co_y Ni_{1-y} S_2$

Ces composés ont été étudiés expérimentalement par de nombreux auteurs (6-7-8-9) : les composés $Fe_{1-x} Co_x S_2$ sont ferromagnétiques si $x > 0,2$ avec un moment correspondant à un magnéton de Bohr par atome de Cobalt jusqu'à $x \approx 0,85$ (Figure 2) ; les composés $Co_y Ni_{1-y} S_2$ sont

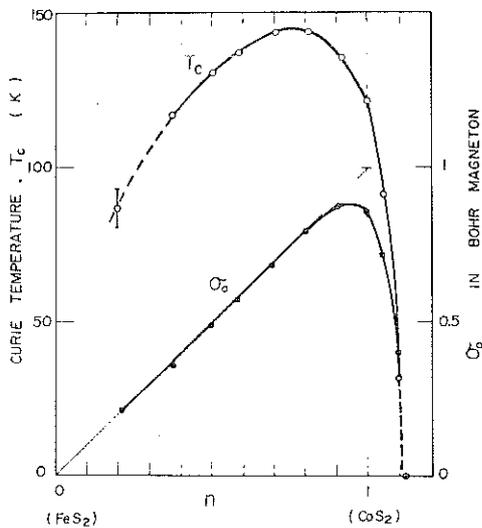


Figure 2
Température de Curie et moment magnétique pour les composés $Fe_{1-x} Co_x S_2$ et $Co_y Ni_{1-y} S_2$ (d'après ref. 9)

ferromagnétiques si $y > 0,88$, puis paramagnétiques lorsque la concentration en nickel augmente et pour y voisin de 0, ils sont antiferromagnétiques. La structure de la bande 3d de ces composés à structure pyrite a également été étudiée (10-11-12) : les bandes E_g et T_{2g} sont séparées, la bande T_{2g} étant pleine avec 6 électrons dans tous les composés. La bande E_g se remplit progressivement lorsqu'on passe de $Fe S_2$ à $Co S_2$ puis à $Ni S_2$: pour $Fe S_2$,

la bande E_g est vide et FeS_2 est donc un isolant non magnétique ; pour $Co S_2$ la bande contient un électron : on se trouve dans le cas d'une bande deux fois dégénérée contenant un électron par site ; d'après les résultats du chapitre I, il pourrait exister un ordre orbital ; cependant cet ordre n'a pu être observé ⁽¹³⁾ ; la structure de bande de $Co S_2$ est plus compliquée que celle utilisée au chapitre I, ce qui pourrait expliquer l'absence d'ordre orbital. Toutefois, l'ordre ferromagnétique trouvé dans $Co S_2$ est conforme aux résultats du chapitre I, car nous avons montré que le ferromagnétisme peut être stable même en l'absence d'ordre orbital. Dans le cas de $Ni S_2$, la bande E_g est à moitié pleine et on observe un ordre antiferromagnétique ; cet ordre est responsable du caractère isolant de $Ni S_2$. Nous allons montrer que le modèle du paragraphe précédent décrit correctement les propriétés de ces composés ; en effet deux phénomènes sont importants pour l'ordre magnétique dans ces composés :

- il y a une compétition entre des interactions ferromagnétiques entre atomes de Cobalt et antiferromagnétiques entre atomes de nickel ;

- le cobalt peut se trouver dans un état non magnétique, en particulier dans la phase non ordonnée de $Co_y Ni_{1-y} S_2$ ⁽¹⁴⁾ ; l'apparition d'un moment sur le cobalt dépend de l'environnement.

3.1 Les alliages $Fe_{1-x} Co_x S_2$

Nous négligerons le transfert de charge éventuel des atomes de cobalt sur les atomes de fer. Dans ce cas, le fer n'ayant pas d'électron d, l'expression de l'énergie se simplifie :

$$F = x F_{Co}(\mu) - \sum_{i,j} J \mu_i \mu_j \quad (7)$$

la somme étant faite sur les sites de cobalt. J est positif car l'interaction entre atomes de cobalt est ferromagnétique. Le deuxième terme donne un ordre ferromagnétique si la concentration x est supérieure à une valeur critique x_0 (Cf. Appendice) ; dans l'approximation de Bethe Peierls, x_0 vaut $1/z-1$ ⁽¹⁵⁾, soit environ 0,1 dans le cas d'une structure pyrite :

- si $x < x_0$, l'état de base n'est pas ordonné et l'énergie libre est simplement $F = x F_{Co}(\mu)$. Si on admet l'hypothèse que les atomes de cobalt isolés ne sont pas magnétiques (Figure 1-a ou 1-c) et qu'ils ne peuvent devenir magnétiques que si l'énergie d'échange est suffisante, pour $x < x_0$, les atomes de cobalt seraient non magnétiques.

- si $x > x_0$, l'état de base est ferromagnétique, à condition que la minimisation de l'énergie totale donne une valeur de μ non nulle : si l'état est ordonné, l'énergie d'échange vaut $-\frac{z}{2} x^2 J \mu^2$ dans l'approximation du champ moléculaire (valable lorsque x est suffisamment loin de la concentration critique x_0). Le moment μ est alors déterminé par $\partial F_{Co} / \partial \mu = zx J \mu$; cette équation a une solution non nulle si x est supérieur à une valeur x_1 : dans le cas de la figure 1-a, $x_1 = F''_{Co}(\mu=0) / zJ$ et dans le cas (1-c) : $x_1 = \frac{2F_1(\mu_0)}{zJ\mu_0^2}$.

Donc si x est supérieur à la valeur x_1 , l'énergie d'échange est suffisante pour compenser l'énergie nécessaire à créer un moment sur le site de Cobalt. La concentration critique d'apparition du magnétisme est donnée par la plus grande des deux valeurs x_0 et x_1 : il faut $x > x_0$ pour avoir un ordre à grande distance et $x > x_1$ pour qu'il existe un moment sur le cobalt. De toute façon, les moments apparaissent à la concentration critique dans un état ordonné. On peut noter que la valeur de x_0 correspond à peu près à la concentration critique observée expérimentalement.

3.2 Les alliages $Co_y Ni_{1-y} S_2$

a) Phases ordonnées

Dans les alliages $Co_y Ni_{1-y} S_2$, les deux types d'atomes sont magnétiques : l'interaction J_{Co-Co} est positive car $Co S_2$ est ferromagnétique, J_{Ni-Ni} est négative car $Ni S_2$ est antiferromagnétique ; le signe de J_{Co-Ni} n'a pas d'influence sur le diagramme de phase (Cf. Appendice III-A) ; on peut cependant supposer qu'il est positif car le cobalt possède un électron, le nickel, deux électrons et les résultats du chapitre I montrent alors que le mécanisme de double échange conduit alors à une interaction ferromagnétique.

Le modèle d'Ising avec désordre de sites possède toujours un état de base

ordonné (Appendice III-A). Donc si les atomes de Cobalt et de Nickel avaient toujours un moment, on observerait toujours un ordre magnétique. L'absence d'ordre pour des concentrations $0,9 < y < 0,1$ peut s'expliquer par l'absence de moment magnétique sur le cobalt, comme l'ont montré des expériences de R.M.N. ⁽¹⁴⁾ : ceci renforce l'hypothèse que nous avons faite au paragraphe 3-1 : un atome de cobalt isolé (ou soumis à un champ moléculaire trop faible) n'est pas magnétique. De plus dans le modèle, les atomes de nickel ne seraient pas magnétiques si $y > 0,1$ (sinon ils s'ordonneraient) ; cependant il n'y a aucun résultat expérimental sur les moments portés par le nickel dans la phase désordonnée.

Dans la phase ferromagnétique, l'énergie totale est égale à (dans l'approximation du champ moléculaire) :

$$\begin{aligned}
 F = & y F_{\text{Co}} (\mu_{\text{Co}}) + (1-y) F_{\text{Ni}} (\mu_{\text{Ni}}) - \frac{z}{2} J_{\text{Co-Co}} y^2 \mu_{\text{Co}}^2 \\
 & - z J_{\text{Co-Ni}} y(1-y) \mu_{\text{Co}} \mu_{\text{Ni}} - \frac{z}{2} J_{\text{Ni-Ni}} (1-y)^2 \mu_{\text{Ni}}^2
 \end{aligned}
 \tag{8}$$

et les moments sont déterminés par les équations $\partial F / \partial \mu_{\text{Co}} = \partial F / \partial \mu_{\text{Ni}} = 0$

$$\begin{aligned}
 \frac{\partial F_{\text{Co}}}{\partial \mu_{\text{Co}}} &= z J_{\text{Co-Co}} y \mu_{\text{Co}} + z J_{\text{Co-Ni}} (1-y) \mu_{\text{Ni}} \\
 \frac{\partial F_{\text{Ni}}}{\partial \mu_{\text{Ni}}} &= z J_{\text{Ni-Ni}} (1-y) \mu_{\text{Ni}} + z J_{\text{Co-Ni}} y \mu_{\text{Co}}
 \end{aligned}
 \tag{9}$$

Les valeurs des moments μ_{Co} et μ_{Ni} sont couplées par ces deux équations ; Pour y voisin de 1, il y a une solution où les moments μ_{Co} et μ_{Ni} sont non nuls tous les deux. Par contre, pour $y = 0$, il n'y a pas de solution autre que $\mu_{\text{Co}} = \mu_{\text{Ni}} = 0$; il y a donc une concentration critique y_0 en-dessous de laquelle la solution ferromagnétique ne peut plus exister. Ceci peut s'in-

interpréter de la façon suivante : lorsque la concentration en nickel est grande, comme les interactions entre atomes de nickel sont négatives, un ordre ferromagnétique est défavorable pour les atomes de nickel et les équations (9) ci-dessus donnent alors $\mu_{Ni} = 0$; le champ moléculaire sur les atomes de Cobalt est alors trop petit pour créer des moments sur le cobalt. On peut par contre envisager un autre état où les atomes de nickel seraient antiferromagnétiques et ceux de cobalt ferromagnétiques. Dans l'approximation de champ moléculaire, l'énergie est alors, (en admettant que toutes les paires de nickel sont dans une configuration antiparallèle, ce qui n'est pas possible dans un réseau c.f.c.) :

$$F = y F_{Co}(\mu_{Co}) + (1-y) F_{Ni}(\mu_{Ni}) - \frac{z}{2} J_{Co-Co} y^2 \mu_{Co}^2 + \frac{z}{2} J_{Ni-Ni} (1-y)^2 \mu_{Ni}^2 \quad (10)$$

Dans ce cas les moments μ_{Co} et μ_{Ni} ne sont pas couplés et ils sont déterminés par :

$$\frac{\partial F_{Co}}{\partial \mu_{Co}} = z J_{Co-Co} y \mu_{Co} \quad (11)$$

$$\frac{\partial F_{Ni}}{\partial \mu_{Ni}} = - z J_{Ni-Ni} (1-y) \mu_{Ni}$$

La première équation ne donne de valeur de μ_{Co} que si y est supérieur à une valeur y_1 et la deuxième ne donne de valeur de μ_{Ni} que si y est inférieur à y_2 . Pour une discussion quantitative, il faudrait connaître les différents paramètres et évaluer les concentrations critiques y_0 , y_1 et y_2 . On peut toutefois montrer que y_1 est supérieur à y_0 : en effet dans l'équation (9), le champ moléculaire des atomes de nickel se rajoute à celui des atomes de cobalt pour créer un moment. De même y_2 est inférieur à y_0 , on a donc la

sucession des phases suivantes :

- $1 > y > y_0$ phase ferromagnétique
- $y_0 > y > y_2$ phase non magnétique
- $y_2 > y > 0$ phase antiferromagnétique.

Ce modèle permet donc de reproduire qualitativement le diagramme de phase de $\text{Co}_y \text{Ni}_{1-y} \text{S}_2$. Il permet également d'interpréter l'absence de moments sur le cobalt dans la phase intermédiaire.

b) Phase désordonnée : comportement métamagnétique

Nous allons montrer que le modèle permet de comprendre le comportement métamagnétique observé dans la phase intermédiaire par Ogawa et al ⁽⁹⁾ pour des concentrations proches de la concentration critique du ferromagnétisme (y_0) : l'aimantation varie de façon discontinue en fonction du champ appliqué. Ceci s'interprète bien si on admet pour la fonction $F_1(\mu)$ une variation du type (c) (Figure 1) : la transition doit avoir lieu lorsque le champ total (champ appliqué + champ moléculaire) sur les atomes de cobalt est suffisant pour compenser l'énergie $\Delta = F_1(\mu_0)$. Le champ critique est donné approximativement par :

$$\mu_0 \left(h + \frac{zJ}{2} \mu_{\text{Co}} \right) > F_1(\mu_0) \quad (12)$$

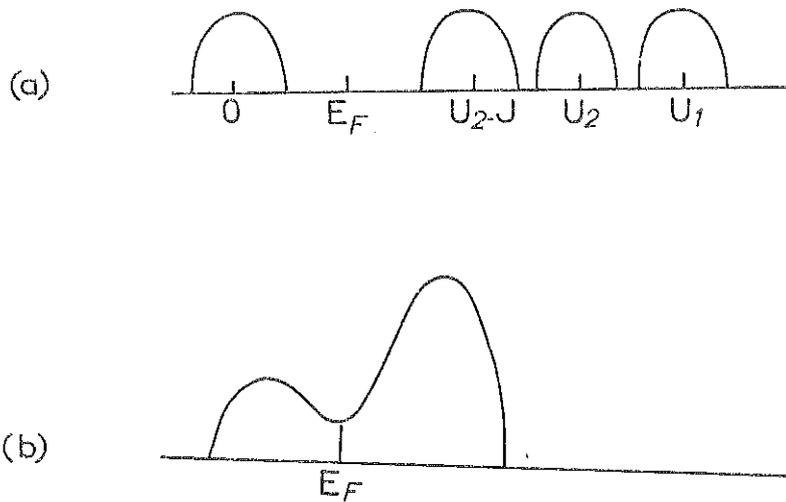
La forme de la fonction $F_1(\mu)$ dépend de la structure de bande. D'autre part, certaines particularités de la structure de bande permettent d'obtenir un tel comportement métamagnétique, en particulier lorsque le niveau de Fermi est situé dans un minimum de densité d'états ⁽¹⁶⁻¹⁷⁾. Les calculs de densité d'états ⁽¹²⁾ ne permettent pas de conclure à l'existence d'un minimum. Une explication de ce minimum peut être la suivante : si U_1, U_2 et $U_2 - J$ sont grands, pour 1 électron par site, la structure de bande a l'allure représentée sur la figure 3a, d'après les résultats du chapitre II. Chaque bande contient 1/4 d'électron par état ($m\sigma$), le niveau de Fermi est donc dans le gap entre les deux premières bandes. Si $U_2 - J, U_2$ et U_1 sont

plus petits, les bandes se rapprochent et on obtient la densité d'état de la figure 3b : la partie de gauche contient à peu près 1/4 d'électron, celle de droite 3/4 pour chaque état (m, σ). Le niveau de Fermi sera donc situé près du minimum de densité d'états pour Co S_2 .

Figure 3 : Densité d'états schématique et position du niveau de Fermi

(a) : U_1, U_2 et $U_2 - J \gg W$

(b) : U_1, U_2 et $U_2 - J$ de l'ordre de W .



Le comportement métamagnétique des atomes de Cobalt peut donc s'interpréter par l'effet des corrélations sur la structure de bande.

c) Estimation des paramètres

La transition ferromagnétique-paramagnétique se produit à une concentration $y_0 = 0,88$, proche de la valeur 1. Les équations (10) et (11) donnent alors approximativement :

$F_1(\mu_0) = \Delta \approx \frac{z J_{\text{Co-Co}}}{2} y_0^2 \mu_{\text{Co}}^2$. La valeur des interactions $J_{\text{Co-Co}}$ peut être déduite de la température de Curie paramagnétique de Co S_2 , $\theta_p = 220^\circ\text{K}$ (9). On obtient alors pour Δ une valeur de 0,015 eV.

D'autre part pour la concentration $y : 0,87$, le champ critique est de l'ordre de 40 kOe (9-29). L'équation (12) donnerait un champ critique de l'ordre de 35 kOe si $\Delta = 0,015 \text{ eV}$ en bon accord avec la valeur expérimentale.

On peut également estimer la valeur de l'interaction coulombienne à partir des interactions d'échange. En effet dans le cas de NiS_2 , l'interaction d'échange antiferromagnétique est donnée approximativement par $4 t_{ij}^2/U$. La valeur expérimentale θ_p est de l'ordre de 1500°K ; la largeur de bande W déduite du calcul de Khan (12) est de l'ordre de 1 eV (0,87 eV dans Fe Se_2); on en déduit que U est environ égal à 0,8 eV. Cette valeur doit être sensiblement la même dans les autres disulfures : ces composés correspondent donc bien au cas où U et W sont du même ordre de grandeur.

On pourrait en principe estimer la valeur du rapport J/U à partir des paramètres d'échange de Co S_2 ; cependant l'interaction est très sensible à l'existence éventuelle d'un ordre orbital à courte distance (il n'y a pas d'ordre orbital à grande distance).

III-4 LES ALLIAGES $\text{Co}(\text{S}_x \text{Se}_{1-x})_2$

4.1 Nature de l'état de base

Ces alliages ont également la structure pyrite. Ils sont ferromagnétiques si $1 > x > 0,86$ (7) (30) et paramagnétiques si $x < 0,86$. Co Se_2 n'est pas ordonné (18-19) mais la température de Curie paramagnétique correspond à des interactions antiferromagnétiques (7). Cependant à basse température, le cobalt n'a pas de moment magnétique (20) et Co Se_2 est un paramagnétique de Pauli.

D'autre part, pour des concentrations comprises entre 0,86 et 0,7, certains atomes de Cobalt n'ont pas de moment (14, 30) et on observe un comportement métamagnétique analogue à celui de $\text{Co}_y \text{Ni}_{1-y} \text{S}_2$. Les propriétés de ces deux composés sont donc similaires, en particulier en ce qui concerne le magnétisme des atomes de cobalt. De plus lorsque $0,7 < x < 0,86$, on observe une faible aimantation en champ nul, car certains atomes de cobalt restent magnétiques.

On ne peut cependant pas appliquer le même modèle, car ici on n'a pas un désordre de sites, mais un désordre de liaison : l'interaction entre atomes de cobalt peut prendre deux valeurs J_1 et J_2 : J_1 est positif et correspond à l'interaction ferromagnétique dans Co S_2 ; J_2 est négatif bien que Co Se_2 ne soit pas ordonné, les interactions déduites de la température de Curie paramagnétique sont antiferromagnétiques ; on peut supposer que dans l'alliage $\text{Co (S}_x \text{Se}_{1-x})_2$ l'interaction entre atomes de cobalt dépend des atomes situés entre les deux cobalt premiers voisins : S ou Se. Dans ces conditions, la concentration de liaison J_1 est égale à x et celle de J_2 à $1-x$.

L'état de base du modèle d'Ising correspondant dépend de la concentration (Cf. Appendice III.A) : si x est voisin de 1, il est ferromagnétique, si x est voisin de 0, il est antiferromagnétique ; pour x intermédiaire on a un état verre de spin. Dans notre cas, ces différentes phases ne peuvent s'observer que s'il y a un moment sur les atomes de cobalt.

Pour un état ferromagnétique, l'énergie serait, (dans l'approximation de champ moléculaire) :

$$F = F_{\text{Co}}(\mu) - (xJ_1 + (1-x) J_2) \frac{z}{2} \mu^2 \quad (13)$$

où $J_2 < 0$ et $J_1 > 0$; si x diminue, l'énergie d'échange diminue et pour $x < x_0$, l'énergie d'échange ne suffit plus à compenser l'énergie nécessaire pour créer un moment ; la concentration critique est

$$x_0 = \frac{F_{\text{Co}}(\mu_0) - J_2 \frac{z}{2} \mu_0^2}{(J_1 - J_2) \frac{z}{2} \mu_0^2} \quad (14)$$

dans le cas où la fonction F_{Co} est du type (c). Si x_1 est la concentration critique du modèle d'Ising en dessous de laquelle on ne peut avoir de solution ferromagnétique, dans l'alliage, la concentration critique serait la plus grande des deux valeurs x_0 ou x_1 . En fait la condition ci-dessus (eq. 14)

doit être appliquée localement : un site de cobalt est magnétique si le nombre d'atomes S dans son environnement est supérieur à x_0 . On peut alors rendre compte des propriétés magnétiques des alliages $\text{Co}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_2$:

- si x est voisin de 1, presque tous les atomes de cobalt sont magnétiques et s'ordonnent ferromagnétiquement.

- si x diminue, un certain nombre d'atomes de cobalt deviennent non magnétiques. Krill et al ⁽³⁰⁾ ont estimé qu'il fallait qu'un atome de cobalt n'ait que des voisins S pour qu'il soit magnétique. Le nombre d'atomes magnétiques serait alors égal à x^6 . On observe alors une composante ferromagnétique tant que le nombre d'atomes magnétiques reste supérieur à la concentration critique de percolation $x_1 \approx 0,1$; il doit donc exister un ordre à grande distance jusqu'à $x \approx 0,7$, ce qui correspond bien aux résultats expérimentaux. L'aimantation est alors très faible car le nombre d'atomes magnétiques est faible.

- si x est inférieur à 0,7, il ne peut plus y avoir d'ordre à grande distance.

L'absence d'ordre dans CoSe_2 montre que l'interaction J_2 n'est pas suffisante pour créer des moments.

Le comportement métamagnétique lorsque la concentration est comprise entre 0,86 et 0,7 peut s'expliquer de la même façon que dans $\text{Co}_y\text{Ni}_{1-y}\text{S}_2$ puisque la structure de bande doit peu varier. Yasuoka et al ⁽¹⁴⁾ et Krill et al ⁽³⁰⁾ ont montré que la transition métamagnétique correspond à l'apparition d'un moment toujours égal à $0,9 \mu_B$ sur les atomes de cobalt qui ne sont pas magnétiques en champ extérieur nul : ceci permet de justifier le modèle utilisé. D'autre part Adachi et al ⁽²⁹⁾ et Krill et al ⁽³⁰⁾ ont observé un comportement métamagnétique dans la phase ordonnée ($x > 0,86$) au-dessus de la température de Curie : ceci confirme que les effets d'environnement sont importants pour l'apparition d'un moment et que la fonction F_{Co} est du type de la figure 1-c.

Hattori et al ⁽²¹⁾ ont proposé un modèle différent pour les alliages $\text{Co}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_2$: l'état de base résulterait d'une compétition entre des interactions ferromagnétiques entre premiers voisins et antiferromagnétiques entre seconds voisins ; ce modèle ne permet pas d'expliquer les résultats expérimentaux, et en particulier l'absence de moment sur le cobalt.

4-2 - Estimation des paramètres

Les températures de Curie paramagnétiques de Co S_2 et Co Se_2 sont respectivement égales à 220°K ⁽⁹⁾ et -160°K ⁽⁷⁾ ; on peut en déduire les valeurs de J_1 et J_2 ; en utilisant la même valeur que précédemment pour $\Delta = F_1 (\mu_0)$ soit $0,015 \text{ eV}$, l'équation (14) donne une concentration critique $x_0 \approx 0,88$, en bon accord avec la valeur expérimentale $0,86$. L'énergie Δ est donc sensiblement la même dans les deux cas ce qui confirme que le métamagnétisme a la même origine dans les deux composés $\text{Co}_y \text{Ni}_{1-y} \text{S}_2$ et $\text{Co} (\text{S}_x \text{Se}_{1-x})_2$. D'autre part le champ critique est donné par une formule analogue à l'équation (12) : pour $x = 0,86$, le calcul donne 18 kOe alors que la valeur expérimentale est 20 kOe ⁽²⁸⁾ ; on trouve donc le bon ordre de grandeur. De plus Krill et al ⁽³⁰⁾ ont observé que le champ critique varie linéairement avec la concentration en bon accord avec le modèle que nous avons présenté (Eq. 12).

III-5 CONCLUSION

Nous avons montré comment le modèle de Hubbard permet de retrouver dans le cas d'un alliage, un modèle de Jaccarino-Walker ; l'application de ce modèle à plusieurs composés, montre qu'on obtient une description qualitative du diagramme de phase et une interprétation du comportement métamagnétique. Un modèle similaire, faisant intervenir une compétition entre l'énergie d'échange et l'énergie de création des moments a été étudié par Wissel ⁽²²⁾ pour $\text{Fe} (\text{Pd}_x \text{Pt}_{1-x})_3$.

APPENDICE III-A

LE MODELE D'ISING DESORDONNE

De nombreuses études ont été faites sur ce sujet ; nous donnons ici les principaux résultats concernant ce modèle. Cependant il n'existe pas de calcul exact et les résultats ci-dessous ont été obtenus dans diverses approximations.

On distingue deux types de modèles :

- si l'alliage est formé de deux types d'atomes A et B, de concentrations C et 1-C, les intégrales d'échange prennent l'une des trois valeurs J^{AA} , J^{BB} et J^{AB} ; on a alors un désordre de sites.

- on peut avoir également un désordre de liaison : tous les atomes sont identiques, l'interaction entre atomes peut prendre deux valeurs J_1 et J_2 avec les concentrations C et 1-C.

1) Désordre des sites

Si les interactions J^{AA} et J^{BB} sont de même signe, par exemple positives toutes les deux, l'état de base est toujours ferromagnétique ⁽²³⁾ quel que soit le signe de J^{AB} .

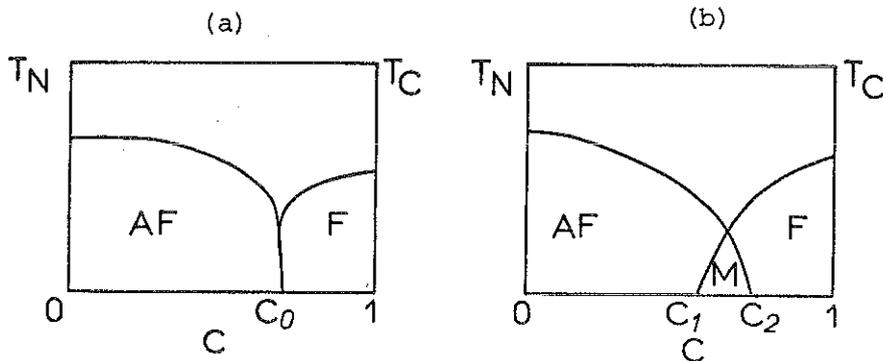
Si les interactions J^{AA} et J^{BB} sont de signe contraire, $J^{AA} > 0$ et $J^{BB} < 0$ par exemple, l'état de base est ferromagnétique si la concentration C est égale à 1 (A pur) et antiferromagnétique si C = 0 (B pur). Pour des concentrations intermédiaires, dans l'approximation de Bethe-Peierls, Eggarter ⁽²⁴⁾ obtient deux types de diagramme de phase suivant la valeur de $|J^{AB}|$ (le signe de J^{AB} n'a pas d'importance) : si $|J^{AB}|$ est grand on obtient le diagramme de la figure 4a : à la concentration critique C_0 , on passe d'un ordre ferromagnétique à un ordre antiferromagnétique. Si $|J^{AB}|$ est petit, on obtient le diagramme de la figure 4-b : entre les concentrations C_1 et C_2 , l'état à T = 0 est un état mixte : on peut définir deux sous réseaux, les valeurs de l'aimantation moyenne sur chaque

sous réseaux, ne sont ni égales, ni opposées (l'aimantation locale dépend de la nature du site A ou B et du sous réseau ; l'aimantation moyenne est calculée en moyennant sur tous les sites, A ou B, d'un sous réseau). On a donc une sorte de ferrimagnétisme.

Figure 4 : Diagramme de phase en fonction de la concentration pour un désordre de sites.

(a) : $|J_{AB}|$ grand

(b) : $|J_{AB}|$ petit



Si un des types d'atome n'est pas magnétique, $J^{BB} = J^{AB} = 0$, l'ordre ne peut apparaître que pour une concentration en atomes A supérieure à une concentration critique (Concentration critique de percolation).

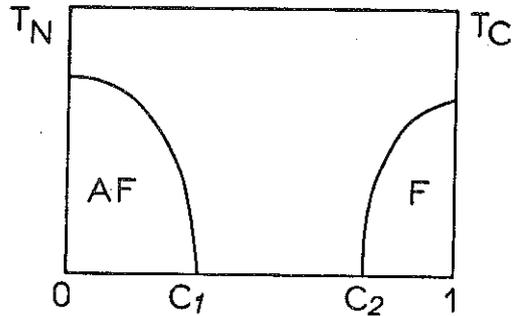
2) Désordre de liaisons

Si J_1 et J_2 sont de même signe, l'état de base est toujours ordonné.

Si J_1 est positif et J_2 négatif, le diagramme de phase est représenté sur la figure 5 (23-25-26-27)

Lorsque la concentration C est inférieure à C_1 , l'état de base est antiferromagnétique ; lorsque C est supérieur à C_2 , il est ferromagnétique. Entre C_1 et C_2 , l'état de base est analogue à un état verre de spin en-dessous d'une température T_G .

Figure 5 : Diagramme de phase en fonction de la concentration dans le cas d'un désordre de liaisons.



Les deux modèles donnent donc des résultats qualitativement différents : pour un désordre de sites, l'état de base est toujours ordonné, alors que pour un désordre de liaisons il apparaît pour certaines concentrations un état verre de spin. Cette différence de comportement peut s'interpréter en terme de frustration : en effet un désordre de liaisons conduit toujours à un nombre de liaisons frustrées plus grand que dans le cas du désordre de sites :

Dans le cas du désordre de sites, il est nécessaire d'avoir au moins deux sites B premiers voisins pour qu'une liaison soit frustrée, alors que dans le cas du désordre de liaisons, une liaison J_1 isolée peut être frustrée. La figure 6 représente toutes les configurations possibles pour 4 sites : sur la figure 6-a (désordre de site) on voit que 4 configurations sur 16 sont frustrées ; par contre pour le désordre de liaison (Figure 6-b), 8 configurations sur 16 sont frustrées.

Le résultat pourrait s'étendre à un nombre de sites plus grand. On comprend donc qu'un état verre de spin puisse être obtenu dans le cas du désordre de liaisons et pas dans le cas du désordre de sites.

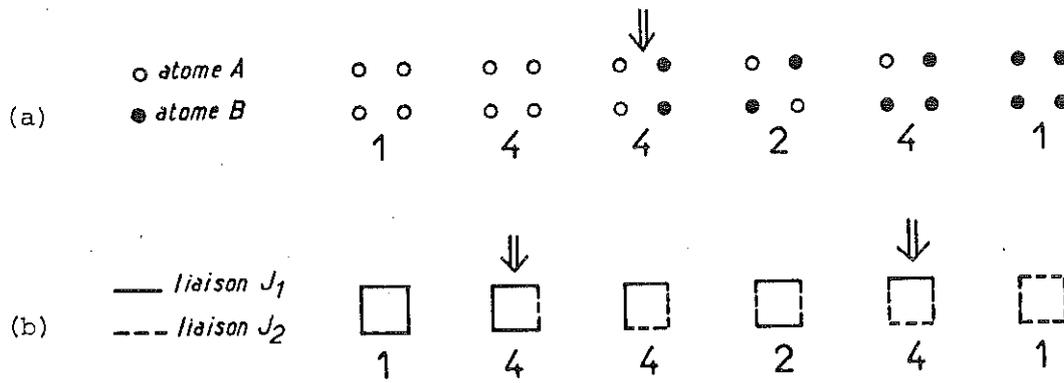


Figure 6 : Les différentes configurations possibles pour 4 sites

(a) désordre de sites

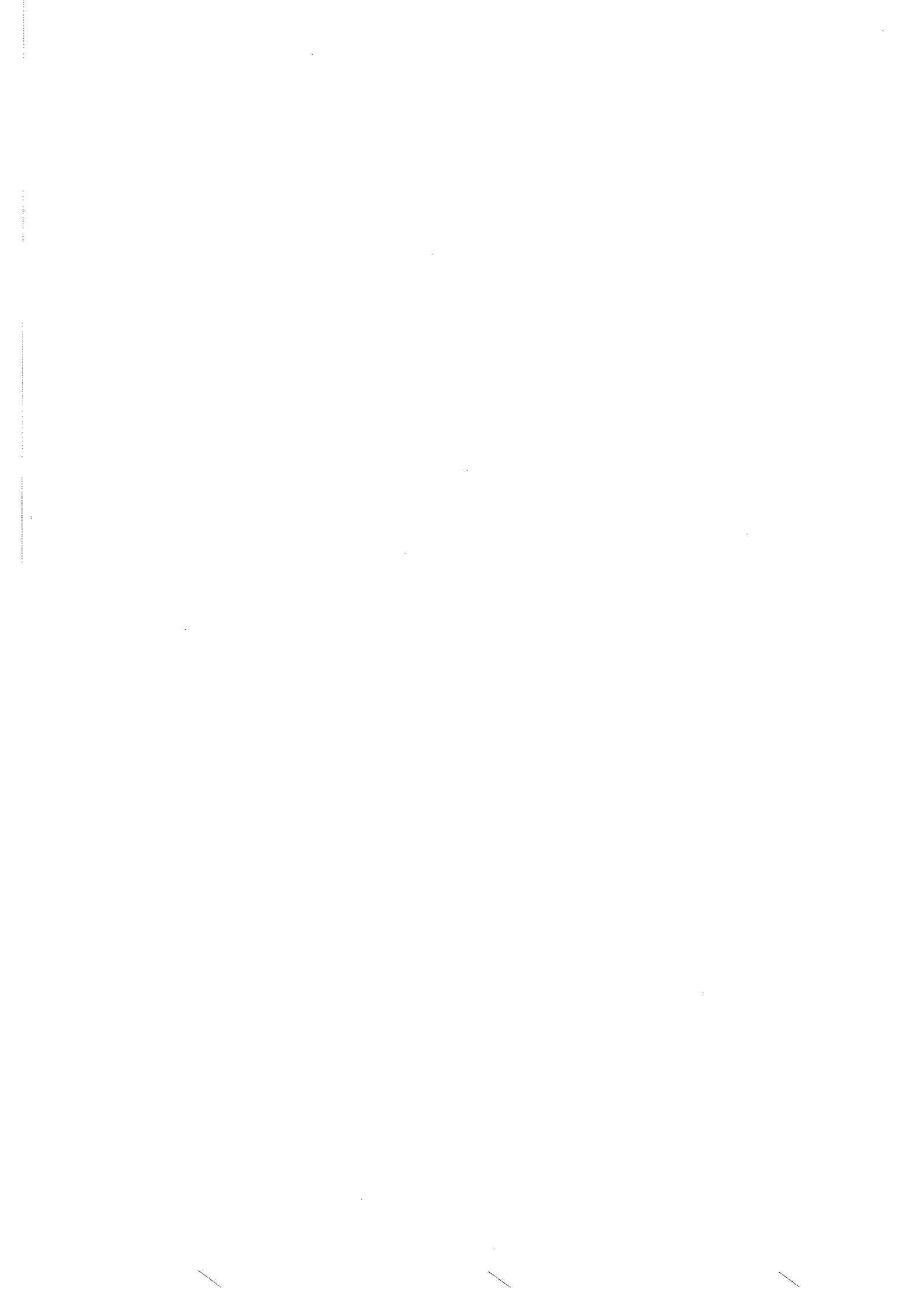
(b) désordre de liaisons

Le nombre en-dessous de chaque configuration indique la dégénérescence de cette configuration ; les flèches indiquent quelles sont les configurations frustrées.

REFERENCES DU CHAPITRE III

- 1 M. Cyrot, Phys Rev. Lett 25, 871 (1970)
- 2 P. Lacour Gayet, M. Cyrot, J. Phys. C7, 400 (1974)
- 3 V. Korenman, J.L. Murray, R.E. Prange, Phys. Rev. B16, 4032 (1977)
- 4 J. Hubbard, Phys. Rev. B19, 2626 (1979)
- 5 V. Jaccarino, L.R. Walker, Phys. Rev. Lett. 15, 258 (1965)
- 6 H.S. Jarrett, W.H. Cloud, R.J. Bouchard, S.R. Butler, C.G. Frederick, J.L. Gillson, Phys. Rev. Lett. 21, 617 (1968)
- 7 K. Adachi, K. Sato, M. Takeda, J. Phys. Soc. Jap. 26, 631 (1969)
- 8 J.M. Hastings, L.M. Corliss, I.B.M. J. Res. Rev. 14, 227 (1970)
- 9 S. Ogawa, S. Waki, T. Teranishi, Int. J. Mag. 5, 349 (1974)
- 10 J.A. Wilson, A.D. Yoffe, Adv. Phys. 18, 193 (1969)
- 11 J.B. Goodenough, J. Solid. St. Chem. 3, 26 (1971)
- 12 M.A. Khan, J. Phys. C9, 81, (1976)
- 13 Y. Ito, A. Oshawa, J. Phys. Soc. Jap. 39, 1623 (1975)
- 14 H. Yasuoka, N. Inoue, M. Matsui, K. Adachi, J. Phys. Soc. Jap. 46, 689 (1979)
- 15 T.P. Eggarter, J. of Stat. Phys. 11, 363 (1974)
- 16 E.P. Wohlfarth, P. Rhodes, Phil. Mag. 7, 1817 (1962)
- 17 M. Shimizu, Proc. Phys. Soc. 84, 397 (1964)
- 18 P. Panissod, G. Krill, M. Lahrichi, M.F. Lapierre, Phys. Lett 59A, 221 (1977)
- 19 S. Ogawa, Y. Nishihara, J. Phys. Soc. Jap. 42, 343 (1977)
- 20 N. Inoue, H. Yasuoka, Sol. St. Comm. 30, 341 (1979)
- 21 M. Hattori, K. Adachi, H. Nakano, J. Phys. Soc. Jap. 26, 642 (1969)
- 22 C. Wissel, Phys. Stat. Sol., 51, 669 (1972)
- 23 S. Katsura, F. Matsubara, Can. J. Phys. 52, 120 (1974)
- 24 E. Eggarter, T.P. Eggarter, Phys. Rev. B15, 2804 (1976)
- 25 I. Ono, J. Phys. Soc. Jap. 41, 2127 (1976)
- 26 S. Katsura, J. Phys. C9, L619 (1976)
- 27 F. Matsubara, S. Katsura, J. Phys. C10, 4361 (1977)

- 28 K. Adachi, K. Sato, M. Matsuura, M. Ohashi, J. Phys. Soc. Jap. 29,
323 (1970)
- 29 K. Adachi, M. Matsui, M. Kawai, J. Phys. Soc. Jap. 46, 1474 (1979)
- 30 G. Krill, P. Panissod, M. Lahrichi, M.F. Lapierre-Ravet
J. Phys. C, à paraître.



CHAPITRE IV : EFFETS DE LA DÉGÉNÉRESCENCE ORBITALE DANS LES ISOLANTS.

Ce chapitre est consacré aux conséquences de la dégénérescence orbitale sur les propriétés magnétiques et cristallographiques dans les isolants : nous montrerons sur des exemples que la structure cristallographique est liée à l'ordre orbital ; la connaissance de cet ordre orbital permet de calculer les interactions magnétiques. Nous étudierons tout d'abord le cas d'un ion E_g qui est plus simple car le couplage spin-orbite n'intervient pas et nous citerons les résultats de Kugel et Khomskii sur l'application aux pérovskites du type $KCuF_3$. Nous étudierons ensuite le cas des ions T_{2g} pour lesquels il est essentiel de tenir compte du couplage spin-orbite et nous montrerons qu'il est possible d'expliquer la structure magnétique des composés du type $CaCu_3Ti_4O_{12}$.

IV-1 INTRODUCTION

Différents effets sont liés à la dégénérescence orbitale : pour un ion de transition, la dégénérescence des états d peut être levée par plusieurs types d'interaction ; nous distinguerons les interactions intraatomiques, qui permettent de déterminer l'état électronique de plus basse énergie pour un ion isolé et les interactions interatomiques responsables des effets coopératifs ; dans les isolants, les interactions interatomiques sont généralement plus faibles que les interactions intraatomiques et elles peuvent être considérées souvent comme des perturbations sur l'état électronique de base.

Les principaux termes d'interaction intraatomique, que nous considérerons sont les suivants :

- L'interaction coulombienne intraatomique

L'énergie d'interaction entre un électron dans l'état orbital m et un électron dans l'état m' s'écrit :

$$U_{mm'} = \int |\phi_m(r)|^2 \frac{e^2}{|r-r'|} |\phi_{m'}(r')|^2 dr^3 dr'^3 \quad (1)$$

Le tableau ci-dessous donne les valeurs de $U_{mm'}$, pour les différentes orbitales d (1) :

m' \ m	xy	yz	zx	$x^2 - y^2$	$3z^2 - r^2$
xy	U_1	U_2	U_2	$4U_2 - 3U_3$	U_3
yz	U_2	U_1	U_2	U_2	$3U_2 - 2U_3$
zx	U_2	U_2	U_1	U_2	$3U_2 - 2U_3$
$x^2 - y^2$	$4U_2 - 3U_3$	U_2	U_2	U_1	U_3
$3z^2 - r^2$	U_3	$3U_2 - 2U_3$	$3U_2 - 2U_3$	U_3	U_1

Toutes les valeurs de $U_{mm'}$, se calculent donc en fonction de 3 de ces paramètres U_1 , U_2 et U_3 .

L'interaction d'échange $J_{mm'}$, s'écrit :

$$J_{mm'} = \int \phi_m^*(r) \phi_{m'}(r) \frac{e^2}{|r-r'|} \phi_{m'}(r') \phi_m^*(r') dr^3 dr'^3 \quad (2)$$

Les valeurs de $J_{mm'}$, se calculent en utilisant la relation :

$$U_{mm} - U_{mm'} = 2J_{mm'} \quad (3)$$

valable pour toutes les orbitales m et m'

- le champ cristallin

En symétrie cubique, le champ cristallin sépare les orbitales d en deux niveaux : le niveau E_g est formé des orbitales $x^2 - y^2$ et $3z^2 - r^2$; le niveau T_{2g} est formé des orbitales xy, yz, zx . Dans un environnement octaédrique, le niveau T_{2g} a une énergie plus basse que le niveau E_g ; l'ordre des niveaux est inversé si l'environnement est cubique.

Pour les ions de la première série de transition, l'interaction coulombienne et le champ cristallin sont prédominants. Si l'interaction d'échange J est plus grande que la séparation des niveaux due au champ cristallin Δ , la règle de Hund sera respectée : l'état de base sera l'état de spin maximum. Par contre si la séparation des deux niveaux, Δ , est supérieure à l'énergie d'échange J , la règle de Hund peut ne plus être vérifiée pour certaines valeurs du remplissage.

- le couplage spin-orbite : $\lambda \vec{L} \cdot \vec{S}$

Pour les ions de la première série de transition, le couplage spin-orbite est généralement faible et n'agit que comme une perturbation sur les niveaux d'énergie. Par contre pour les terres rares, le couplage

spin orbite est très grand et les deux effets prépondérants sont le couplage spin orbite et les interactions coulombiennes. D'autre part, le signe de λ dépend du remplissage de la bande.

Dans ce chapitre nous nous intéressons uniquement à la première série de transition ; dans ce cas le couplage spin-orbite se manifeste essentiellement sur l'anisotropie magnétocristalline (Cf. paragraphe IV-3).

- l'effet Jahn-Teller local :

La dégénérescence orbitale de l'état de base de l'ion considéré peut être levée par des distortions de l'environnement ; en effet si l'environnement n'a plus la symétrie cubique, la dégénérescence orbitale est levée. L'importance de l'effet Jahn-Teller par rapport aux autres effets est difficile à évaluer et dépend beaucoup de l'environnement.

Les distortions attendues pour les différents ions ont été étudiées par Dunitz et Orgel ⁽²⁾ : elles dépendent de l'environnement initial (octaédrique ou cubique) et du nombre d'électrons d. Dans un environnement octaédrique, l'effet Jahn-Teller sera important pour des électrons E_g (un ou trois électrons sur le niveau E_g) ; dans un environnement cubique, ce sont surtout les électrons T_{2g} qui produiront un effet Jahn Teller important (1, 2, 4 ou 5 électrons sur le niveau T_{2g}).

Le couplage entre les différents ions peut être dû à plusieurs mécanismes :

- l'échange magnétique direct

L'intégrale d'échange magnétique directe entre les sites i et j s'écrit :

$$J_{ij} = \int \phi_i(r) \phi_j(r') \frac{e^2}{|r-r'|} \phi_i^*(r') \phi_j^*(r) dr^3 dr'^3 \quad (3)$$

Cette intégrale d'échange est généralement négligeable.

- le superéchange ⁽³⁾ (Cf paragraphe I-1)

Ce chapitre est essentiellement consacré au calcul des interactions de superéchange pour différents composés. Ces interactions dépendent de l'état orbital des deux sites i et j considérés. Elles font intervenir les intégrales de transfert $t_{ij}^{mm'}$ entre l'orbitale m sur le site i et l'orbitale m' sur le site j :

$$t_{ij}^{mm'} = \langle \psi_i^m | \frac{p^2}{2m} + V_i | \psi_j^{m'} \rangle \quad (4)$$

Ces intégrales ont été calculées par Slater et Koster ⁽⁴⁾ pour les différentes orbitales m et m' , en fonction de la direction $i-j$. Elles s'expriment toutes en fonction de trois paramètres $dd\sigma$, $dd\pi$, $dd\delta$.

- l'effet Jahn-Teller coopératif ⁽⁵⁾

L'effet Jahn-Teller produit des distortions de l'environnement autour de chaque site ; les couplages élastiques entre les différents sites permettent d'obtenir un effet coopératif avec une distortion périodique du réseau.

La liste ci-dessus ne contient pas tous les types d'interaction possibles ; cependant ce sont les plus importants en ce qui concerne la levée de dégénérescence orbitale. Dans les deux paragraphes suivants, nous montrerons qu'il est possible de relier les distortions du réseau à cette levée de dégénérescence orbitale et aux propriétés électroniques ; nous distinguerons le cas des ions E_g pour lesquels la structure magnétique peut être déterminée uniquement par le superéchange et celui des ions T_{2g} pour lesquels il faut tenir compte également du couplage spin-orbite.

IV-2 CAS D'UN ION E_g

2.1 Hamiltonien de superéchange

Dans le cas d'ions E_g le couplage spin-orbite peut être négligé en première approximation : en effet, les éléments de matrice du couplage $\lambda \vec{L} \cdot \vec{S}$ sont nuls entre deux états E_g ; le terme $\lambda \vec{L} \cdot \vec{S}$ couple les états E_g aux états T_{2g} et si la différence entre les niveaux E_g et T_{2g} est grande, on peut négliger le couplage spin-orbite pour un ion E_g.

Nous considérons le cas où le niveau E_g contient un électron (ou un trou) et nous supposons que les ions E_g forment un réseau cubique simple. Dans ce cas, les intégrales de transfert entre premiers voisins prennent les valeurs suivantes ⁽⁴⁾ (m = 1 désigne l'orbitale x² - y², m = 2, l'orbite 3z² - r²) :

Direction de la paire i-j	Ox	Oy	Oz
t _{ij} ¹¹	$\frac{3}{4} d\sigma$	$\frac{3}{4} d\sigma$	0
t _{ij} ²²	$-\frac{1}{2} d\sigma$	$-\frac{1}{2} d\sigma$	dσ
t _{ij} ¹²	$-\frac{\sqrt{3}}{4} d\sigma$	$\frac{\sqrt{3}}{4} d\sigma$	0

L'hamiltonien de Hubbard, pour les ions E_g s'écrit donc :

$$\begin{aligned}
 H &= H_0 + H_1 \\
 H_1 &= \sum_{\substack{i,j \\ mn'}} t_{ij}^{mm'} C_{im\sigma}^+ C_{jm'\sigma}
 \end{aligned}
 \tag{5}$$

Le terme H_0 décrit les interactions coulombiennes intraatomiques pour des états E_g :^o(6, 7)

$$\begin{aligned}
 H_0 = & U_1 \sum_{i,m} n_{im\uparrow} n_{im\downarrow} + U_2 \sum_{\substack{i \\ m \neq m'}} n_{im\uparrow} n_{im'\downarrow} \\
 & + (U_2 - J) \sum_{i,\sigma} n_{i1\sigma} n_{i2\sigma} - J \sum_i \left[C_{i1\uparrow}^+ C_{i1\downarrow} C_{i2\downarrow}^+ C_{i2\uparrow} + C.C. \right] \\
 & + J \sum_i \left[C_{i1\uparrow}^+ C_{i2\uparrow} C_{i1\downarrow}^+ C_{i2\downarrow} + C.C. \right]
 \end{aligned}$$

J est égal à $\frac{U_1 - U_2}{2}$.

Un calcul de perturbation au 2e ordre permet d'obtenir l'hamiltonien effectif (6, 7) :

$$H_{\text{eff}} = - H_1 \frac{1}{H_0 - E} H_1 \quad (7)$$

ce qui donne $H_{\text{eff}} = \sum_{\langle i,j \rangle} H_{ij}$, la somme étant faite sur toutes les paires $i - j$ d'atomes premiers voisins. Dans une base où la matrice des $t_{ij}^{mm'}$ est diagonale H_{ij} s'écrit (par exemple le long de l'axe Oz, la matrice est diagonale dans la base représentée par $x^2 - y^2$ et $3z^2 - r^2$) :

$$\begin{aligned}
 H_{ij} = & - \frac{U_1}{U_1^2 - J^2} \sum_{\substack{m \\ \sigma \neq \sigma'}} (t^{mm})^2 (n_{im\sigma} n_{jm\sigma'} - C_{im\sigma}^+ C_{im\sigma'} C_{jm\sigma'}^+ C_{jm\sigma}) \\
 & - \frac{J}{U_1^2 - J^2} \sum_{\substack{m \neq m' \\ \sigma \neq \sigma'}} t^{11} t^{22} (C_{im\sigma}^+ C_{im'\sigma'} C_{jm\sigma'}^+ C_{jm'\sigma} \\
 & \quad - C_{im\sigma}^+ C_{im'\sigma'} C_{jm\sigma}^+ C_{jm'\sigma'})
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 & - \frac{U_2}{U_2^2 - J^2} \sum_{\substack{m \neq m' \\ \sigma \neq \sigma'}} \left[(t^{mm})^2 n_{im\sigma} n_{jm'\sigma'} - t^{11} t^{22} C_{im\sigma}^+ C_{im'\sigma'} C_{jm'\sigma}^+ C_{jm\sigma} \right] \\
 & + \frac{J}{U_2^2 - J^2} \sum_{\substack{m \neq m' \\ \sigma \neq \sigma'}} \left[t^{11} t^{22} C_{im\sigma}^+ C_{im'\sigma'} C_{jm'\sigma}^+ C_{jm\sigma} \right. \\
 & \quad \left. - (t^{mm})^2 C_{im\sigma}^+ C_{im\sigma} C_{jm'\sigma}^+ C_{jm'\sigma} \right] \quad (8) \\
 & - \frac{1}{U_2 - J} \sum_{\substack{m \neq m' \\ \sigma}} \left[(t^{mm})^2 n_{im\sigma} n_{jm'\sigma} - t^{11} t^{22} C_{im\sigma}^+ C_{im'\sigma} C_{jm'\sigma}^+ C_{jm\sigma} \right]
 \end{aligned}$$

Dans cette expression t^{mm} désignent les valeurs propres de la matrice des intégrales de transfert $t_{ij}^{mm'}$. Dans une base où t_{ij}^{12} est non nul, on peut obtenir l'expression de H_{ij} à partir de (8), par un changement de base.

Il n'existe pas de base dans laquelle la matrice des $t_{ij}^{mm'}$ serait diagonale quelle que soit la direction de la paire $i-j$: il n'est pas possible de diagonaliser simultanément selon les trois directions Ox , Oy et Oz . Ceci rend le problème compliqué à résoudre. L'expression (8) montre que l'ordre orbital et l'ordre magnétique sont intimement liés : l'interaction magnétique dépend de l'état orbital de l'électron sur les sites i et j . La méthode la plus simple pour résoudre l'hamiltonien H_{eff} consiste à minimiser l'énergie en fixant l'ordre magnétique : on peut alors trouver la structure orbitale la plus stable pour chaque type de structure magnétique (on peut évidemment procéder également en sens inverse : déterminer la structure magnétique stable pour chaque type d'ordre orbital).

Kugel et Khomskii (8, 9, 10) ont étudié un hamiltonien similaire ; cependant ils n'ont pas tenu compte de tous les termes de H_0 (équation 6) et pour les autres termes, leur calcul n'est correct qu'au premier ordre en $\frac{J}{U}$. L'expression 8 montre que les termes d'ordre plus élevé en J/U peuvent s'interpréter comme une renormalisation des énergies U_1 , U_2 et

$$J : \text{ en effet si on pose } U_1' = U_1 \left[1 - \left(\frac{J}{U_1} \right)^2 \right]$$

$$U_2' = U_2 \left[1 - \left(\frac{J}{U_2} \right)^2 \right]$$

$$J' = J \left[1 - \frac{J}{U_2} \right]$$

les différentes interactions de superéchange sont de la forme $\frac{t^2}{U_1}$, $\frac{t^2}{U_2}$ et $\frac{t^2}{U_2 - J'}$. L'introduction des termes de spin-flip (les deux derniers termes de H_0) conduit à une diminution des énergies coulombiennes effectives.

2.2 Application aux perovskites (Kugel et Khomskii (8, 9, 10))

Nous rappelons ici les résultats obtenus par Kugel et Khomskii pour les perovskites du type $K Cu F_3$: ces résultats mettent bien en évidence la relation entre ordre magnétique et structure cristallographique pour des ions E_g et ils permettent de faciliter la discussion du cas plus compliqué des ions T_{2g} (paragraphe IV-3).

a) Application de l'hamiltonien effectif à $K Cu F_3$

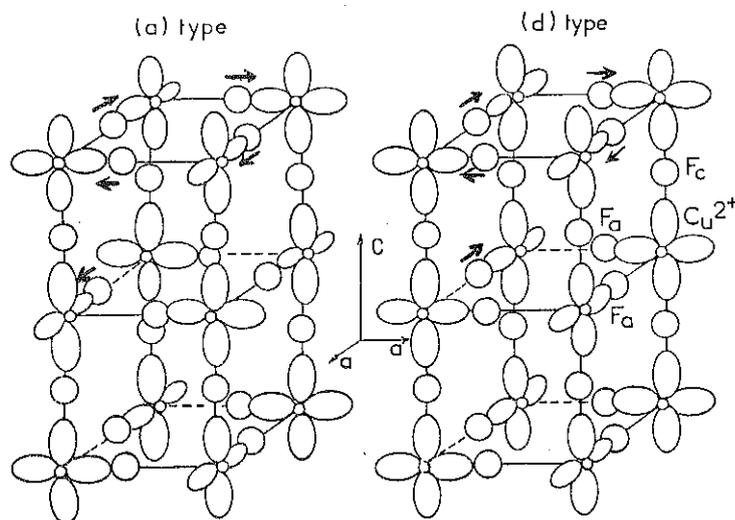
Le composé $K Cu F_3$ a la structure perovskite : les ions Cu^{2+} forment un réseau cubique. L'environnement des ions Cu^{2+} étant octaédrique, le trou de l'ion Cu^{2+} est situé dans un état E_g . On peut donc appliquer l'hamiltonien effectif (8) pour déterminer la structure magnétique et orbitale de ce composé. Kugel et Khomskii ont ainsi obtenu deux types de structures possibles ⁽⁹⁾ représentés sur la figure 1.

Dans les plans xy, on a une surstructure orbitale formée par les orbitales $x^2 - z^2$ et $y^2 - z^2$: l'interaction magnétique dans les plans x - y est alors ferromagnétique. Le long de l'axe Oz, on a soit une alternance d'orbitales $x^2 - z^2$, $y^2 - z^2$ (figure 1-a), soit des états tous identiques $x^2 - z^2$ ou $y^2 - z^2$ (figure 1-b) : dans les deux cas, l'interaction magnétique le long des axes Oz est antiferromagnétique.

L'ordre orbital peut être observé car il produit des distortions de la structure cristallographique : en effet la répartition de charge autour de chaque ion Cu^{2+} n'est pas isotrope et dépend de l'état orbital de chaque ion ; les ions fluor, situés en principe au milieu de deux ions Cu^{2+} dans

la structure perovskite idéale, seront attirées vers l'un des deux ions s'il y a un ordre orbital ; sur la figure 1, les flèches indiquent le sens de déplacement des ions fluor pour chacune des deux structures. Les structures a et b correspondent donc à des déplacements différents pour les ions fluor. Ces deux structures cristallographiques ont effectivement été observées pour KCuF_3 ⁽¹¹⁾.

Figure 1 : Les deux types de structure observées dans KCuF_3 (Réf. 11).



D'autre part l'ordre magnétique de KCuF_3 est bien celui obtenu par le calcul de Kugel et Khomskii : antiferromagnétisme le long des axes Oz et ferromagnétisme dans les plans x-y. L'interaction antiferromagnétique est d'ordre $\frac{t^2}{U}$ Alors que l'interaction ferromagnétique est d'ordre $\frac{J}{U} \frac{t^2}{U}$: ceci permet de comprendre que la température d'ordre de KCuF_3 soit basse : $T_c \approx 30^\circ\text{K}$, car elle correspond aux interactions ferromagnétiques ; d'autre part l'ordre orbital est toujours plus stable que l'ordre magnétique ⁽⁷⁾ : il doit donc subsister au-dessus de la température de Curie ; c'est bien ce qu'on observe dans KCuF_3 . De plus, l'interaction magnétique le long des chaînes est d'ordre $\frac{t^2}{U}$ donc bien supérieure à la température de Curie T_c : ceci explique qu'au-dessus de T_c KCuF_3 présente les propriétés d'un antiferromagnétique à une dimension, avec un maximum de susceptibilité à une température de 240°K , qui correspond aux interactions antiferromagnétiques. Le caractère unidimen-

sionnel des propriétés magnétiques de KCuF_3 est dû uniquement à l'ordre orbital.

L'hamiltonien effectif permet de décrire toutes les propriétés de KCuF_3 : il rend compte des deux structures cristallographiques observées, ainsi que de l'existence d'interactions ferromagnétiques dans les plans xy et antiferromagnétiques le long des axes Oz. Cette approche permet donc de prévoir les structures possibles et le comportement anisotrope de KCuF_3 sans faire appel à l'effet Jahn-Teller.

b) Effet Jahn-Teller et superéchange

On peut se poser la question de la relation entre les effets d'ordre orbital décrits ci-dessus et l'effet Jahn-Teller coopératif : en effet, ce dernier provoque une distorsion périodique du réseau avec levée de la dégénérescence orbitale ; Kanamori ⁽⁵⁾ a montré que cette distorsion peut être "ferromagnétique" (identique sur tous les sites) ou "antiferromagnétique" (il se forme alors deux sous-réseaux avec des distorsions différentes). Dans le cas d'un effet Jahn-Teller l'ordre orbital n'est pas lié à l'ordre magnétique. Si l'effet Jahn-Teller et le superéchange stabilisent la même surstructure orbitale, il est difficile de les distinguer : c'est le cas de KCuF_3 pour lequel Kugel et Khomskii ont montré que l'effet Jahn-Teller donnerait la même structure ⁽⁹⁾.

Par contre dans le cas des composés du manganèse : MnF_3 , LaMnO_3 et du chrome KCrF_3 , l'effet Jahn-Teller et le superéchange ne stabilisent pas la même surstructure orbitale ⁽⁹⁾. La structure observée ⁽¹²⁾ est intermédiaire entre les deux et s'interprète bien si les deux effets sont du même ordre de grandeur. L'ordre orbital dans le composé bidimensionnel K_2CuF_4 ⁽¹³⁾ s'interprète de la même façon en faisant intervenir à la fois le superéchange et l'effet Jahn-Teller ⁽¹⁰⁾.

En conclusion dans le cas des composés cités ci-dessus, la structure orbitale (et cristallographique) et l'ordre magnétique peuvent être déterminés complètement en considérant l'effet Jahn-Teller et le superéchange : la structure orbitale résulte soit de la compétition entre ces deux effets, soit du superéchange seul ; les interactions magnétiques sont dans tous les cas déterminées correctement par le superéchange.

IV-3 CAS D'UN ION T_{2g}

Dans le cas d'un ion T_{2g} , la discussion est plus compliquée car il faut tenir compte des deux facteurs suivants :

(i) la dégénérescence orbitale est égale à 3 ; or il est plus difficile de former un superréseau à 3 sous réseaux. Nous verrons que ceci est possible pour des structures cristallographiques particulières. On pourrait évidemment envisager des structures à deux sous-réseaux seulement ; cependant, plus le nombre de sous réseaux est grand, plus le gain d'énergie est important (21)

(ii) Il faut tenir compte du couplage spin-orbite car le coefficient λ peut être de l'ordre de grandeur des interactions de superéchange $\frac{t^2}{U}$.

Le couplage spin-orbite a deux effets principaux :

- s'il y a un ordre magnétique, le couplage $\lambda \vec{L}_i \cdot \vec{S}_i$ favorise l'occupation d'une des 3 orbitales de façon à minimiser l'énergie de couplage spin orbite et un ordre orbital sera alors associé à l'ordre magnétique : ce mécanisme conduit nécessairement à un ordre du même type (ferro ou antiferromagnétique) pour les spins \vec{S}_i et les moments orbitaux \vec{L}_i . Cet ordre orbital est en général différent de celui qui serait obtenu par le superéchange et il y aura donc compétition entre les deux effets (paragraphe 3-1). De plus l'ordre orbital dû au couplage spin-orbite ne peut exister qu'en dessous de la température d'ordre magnétique, contrairement à l'ordre orbital dû au superéchange.

- s'il y a un ordre orbital dû au superéchange ou à un effet Jahn-Teller, le couplage spin orbite est responsable de l'anisotropie magnéto-cristalline. Nous en verrons un exemple dans le paragraphe 3-2.

3.1 Compétition entre couplage spin-orbite et superéchange

Le couplage spin-orbite peut lever la dégénérescence orbitale ; c'est pourquoi il est important de le considérer car il entre en compétition avec le superéchange.

Considérons tout d'abord les états propres du couplage spin-orbite $\lambda \vec{L} \cdot \vec{S}$ (on se restreint ici aux états T_{2g} , en supposant que la différence d'énergie avec les états E_g est grande). Si on pose

$$\psi_1 = xy f(r)$$

$$\psi_2 = yz f(r)$$

$$\psi_3 = zx f(r)$$

les états propres sont les suivants :

- 2 états ont une énergie égale à λ :

$$\phi_1 = \frac{1}{\sqrt{3}} [\psi_{1\uparrow} + \psi_{2\downarrow} + i \psi_{3\downarrow}]$$

$$\phi_2 = \frac{1}{\sqrt{3}} [\psi_{1\downarrow} + \psi_{2\uparrow} - i \psi_{3\uparrow}]$$

- 4 états ont une énergie égale à $-\lambda/2$:

$$\phi_3 = \frac{1}{\sqrt{6}} [2\psi_{1\uparrow} - \psi_{2\downarrow} - i \psi_{3\downarrow}]$$

$$\phi_4 = \frac{1}{\sqrt{6}} [2\psi_{1\downarrow} - \psi_{2\uparrow} + i \psi_{3\uparrow}]$$

$$\phi_5 = \frac{1}{\sqrt{2}} [\psi_{2\downarrow} - i \psi_{3\downarrow}]$$

$$\phi_6 = \frac{1}{\sqrt{2}} [\psi_{2\uparrow} + i \psi_{3\uparrow}]$$

λ est négatif dans le cas d'un trou dans le niveau T_{2g} et il est positif dans le cas d'un électron T_{2g} .

Considérons maintenant deux ions situés le long d'un axe (001) ; dans ce cas $t^{11} = t^{12} = t^{13} = t^{23} = 0$ et $t^{22} = t^{33} = t$. Ce cas a été étudié par Kugel et Khomskii ⁽¹⁴⁾ pour $U_1 = U_2$ et $J = 0$. Nous supposons ici $J \neq 0$.

Lorsque λ est grand ($\lambda \gg \frac{t^2}{U}$), l'état fondamental pour la paire d'atomes peut être déterminé par un calcul de perturbation :

- si $\lambda < 0$, un des sites sera occupé par ϕ_1 , l'autre par ϕ_2 ; la configuration est alors antiferromagnétique.

- si $\lambda > 0$, si J est petit, la configuration est également antiferromagnétique : ϕ_5 sur un site, ϕ_6 sur l'autre site. Si J est plus grand, on obtient une configuration partiellement ferromagnétique : $\vec{S}_i \cdot \vec{S}_j$ peut devenir positif. On a alors une structure de ferromagnétisme faible. En fait, il est bien connu que l'origine du ferromagnétisme faible peut être le couplage spin-orbite : Moriya (15, 16) a montré que le couplage spin-orbite pouvait produire des interactions d'échange antisymétrique de la forme $\vec{D} \cdot \vec{S}_1 \times \vec{S}_2$ où D est proportionnel à λ .

Lorsque λ est petit par rapport à $\frac{t^2}{U}$, l'état de base est le même que si $\lambda = 0$: $\psi_{2\uparrow}$ sur un site, $\psi_{3\uparrow}$ sur l'autre et l'interaction est alors ferromagnétique. Dans le cas où λ a des valeurs intermédiaires, le calcul devient compliqué même dans le cas d'une paire d'atomes. Pour un réseau, il y a une difficulté supplémentaire due à l'anisotropie, des intégrales de transfert. Cependant dans le cas d'un réseau carré plan, le problème peut être résolu (appendice IV A) : le couplage spin-orbite stabilise une structure orbitale différente de celle obtenue par le superéchange. Lorsque λ varie, on passe de façon continue d'une structure à l'autre.

Ce résultat est identique à celui obtenu lorsque le couplage spin-orbite entre en compétition avec l'effet Jahn-Teller (5, 12) : l'effet Jahn-Teller lève la dégénérescence des 3 états T_{2g} ; pour chacun des états ψ_1 , ψ_2 et ψ_3 , on a $\langle L_z \rangle = \langle L_x \rangle = \langle L_y \rangle = 0$; le couplage spin-orbite n'agit donc qu'au 2e ordre en perturbation et peut produire un couplage antisymétrique (ferromagnétisme faible). Inversement, le couplage spin-orbite lève la dégénérescence et l'effet Jahn-Teller n'agit pas si λ est grand.

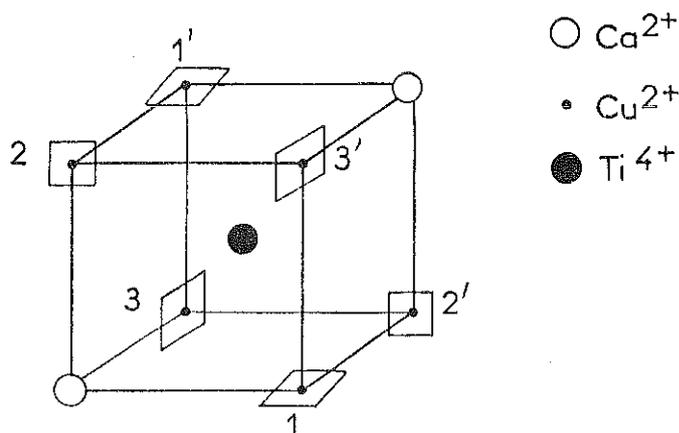
3.2 Interprétation de la structure de $\text{Ca Cu}_3 \text{Ti}_4 \text{O}_{12}$

a) Structure cristallographique

Le composé $\text{Ca Cu}_3 \text{Ti}_4 \text{O}_{12}$ et ceux de la même famille

possèdent une surstructure orbitale à 3 sous réseaux, faisant intervenir les 3 orbitales T_{2g} (17). Dans un réseau cubique (cubique simple, cubique centré ou cubique faces centrées) une telle surstructure n'est pas possible car il faut 3 atomes par cellule unité ; par contre dans les composés du type $CaCu_3Ti_4O_{12}$, ceci est possible : la structure simplifiée est représentée sur la figure 2

Figure 2 : Structure de $CaCu_3Ti_4O_{12}$: le carré autour de chaque ion Cu^{2+} indique dans quel plan se trouvent les quatre premiers voisins O^{2-}



Les ions Cu^{2+} et Ca^{2+} forment un réseau cubique simple, un site sur quatre étant occupé par un ion Ca^{2+} ; il y a donc 3 ions Cu^{2+} par cellule unité. L'ion Ti^{4+} est situé au centre du cube.

Cette structure est obtenue par déformation de la structure perovskite simple : dans la structure perovskite, chaque ion Cu^{2+} serait entouré par 12 voisins oxygène ; dans la structure déformée, 4 ions O^{2-} forment un carré très proche de l'ion Cu^{2+} , les autres ions O^{2-} étant situés à des distances plus grandes. Sur la figure 2, le carré autour de chaque ion Cu^{2+} indique dans quel plan sont situés les premiers voisins : en effet, ceux-ci sont situés dans un des 3 plans xy , yz ou zx . De la position de ces quatre pre-

miers voisins O^{2-} , on peut déduire laquelle des 3 orbitales T_{2g} de l'ion Cu^{2+} est vide : si l'orbitale xy est vide, les ions O^{2-} situés dans le plan xy seront attirés par la charge positive et le carré formé par les premiers voisins sera dans le plan xy .

En fait, en permutant les 3 orbitales T_{2g} sur les sites 1, 2 et 3, il est possible de construire 5 autres structures du même type que celle de la figure 2 ; chacune de ces structures orbitales produira des distortions différentes du réseau des ions O^{2-} . On peut pour chacune de ces structures regarder l'environnement de l'ion Ti^{4+} : dans la structure perovskite idéale cet environnement est octaédrique ; la structure décrite sur la figure 2 et la structure équivalente obtenue par réflexion sur une des faces du cube, sont les seules qui conservent l'environnement octaédrique de l'ion Ti^{4+} : ce sont donc celles pour lesquelles l'énergie élastique est la plus faible.

Tous les autres composés de la même série possèdent la même structure cristallographique ⁽¹⁷⁾ : $Ca Cu_3 Mn_4 O_{12}$, $Th Cu_3 Mn_4 O_{12}$ etc... Du point de vue magnétique le composé $Ca Cu_3 Ti_4 O_{12}$ est le plus simple, car l'ion Ti^{4+} n'est pas magnétique (pas d'électron d) et seuls les ions Cu^{2+} sont magnétiques. La structure magnétique de $Ca Cu_3 Ti_4 O_{12}$ est la suivante ^(17, 18) : les troisièmes voisins sont antiparallèles : $\vec{S}_1 = -\vec{S}_1'$, $\vec{S}_2 = -\vec{S}_2'$, $\vec{S}_3 = -\vec{S}_3'$; les composantes des spins \vec{S}_1 , \vec{S}_2 et \vec{S}_3 sont données ci-dessous (la structure n'est pas collinéaire) :

$$S_{1x} = S_{2y} = S_{3z} = 0,42$$

$$S_{2x} = S_{3y} = S_{1z} = 0,8$$

$$S_{3x} = S_{1y} = S_{2z} = 0,31$$

La température d'ordre est de $27^\circ K$.

Nous allons montrer que cette structure s'interprète bien si on considère simultanément le superéchange et l'anisotropie magnétocristalline due au cou-

plage spin-orbite.

b) Superéchange

Les ions Cu^{2+} avec 9 électrons d, ont un trou dans une des orbitales T_{2g} . La première idée serait de considérer le superéchange dû au recouvrement des orbitales T_{2g} des ions Cu^{2+} premiers voisins : en fait, les intégrales de transfert sont très petites car la distance entre deux ions Cu^{2+} est grande (environ 3,7 Å) et les fonctions d'onde du cuivre ont une décroissance exponentielle très rapide : la variation de la fonction d'onde radiale s'écrit $r^n e^{-qr}$ et la valeur de q pour le cuivre est très grande (20) ($q \approx 2,8$) ; les fonctions d'onde de Cu^{2+} sont donc peu étalées dans l'espace. Nous négligerons le transfert direct.

Par contre les intégrales de transfert $\text{Cu}^{2+} - \text{Ti}^{4+}$ sont importantes : les ions Cu^{2+} et Ti^{4+} sont plus proches (3,2 Å) et les fonctions d'onde des ions Ti^{4+} sont plus étalées ($q \approx 1,3$). Nous considérerons donc des mécanismes de transfert entre 2 atomes de cuivre par l'ion Ti^{4+} du type : $\text{Cu}_1 \rightarrow \text{Ti} \rightarrow \text{Cu}_2$; un tel mécanisme correspond au transfert d'un électron entre les ions Cu_1 et Cu_2 , avec passage sur l'ion Ti^{4+} dans l'état intermédiaire. On peut remarquer que ce type de mécanisme donnera des intégrales de transfert effectives du même ordre de grandeur pour les ions cuivre, premiers, seconds ou troisièmes voisins. Grâce à ceci, on pourra rendre compte de la structure magnétique complexe de $\text{Ca Cu}_3 \text{Ti}_4 \text{O}_{12}$.

L'environnement des ions Ti^{4+} est octaédrique : les états T_{2g} ont une énergie plus basse que les états E_g . Dans l'état intermédiaire, l'électron sur l'ion Ti^{4+} sera donc dans un des états T_{2g} de l'ion Ti^{4+} . Cependant l'octaèdre autour de l'ion Ti^{4+} est incliné par rapport aux axes de la maille cubique (17) d'environ 20° ; les orbitales T_{2g} de l'ion Ti^{4+} ont donc des fonctions d'onde de la forme $XY f(r)$, $YZ f(r)$, $XZ f(r)$, XY et Z peuvent s'exprimer en fonction de x , y et z . Le calcul des intégrales de transfert effectives entre deux ions cuivre est fait dans l'appendice IV-B : ces intégrales sont proportionnelles à $\frac{b^2}{\Delta}$, b étant l'intégrale de transfert $\text{Cu}^{2+} - \text{Ti}^{4+}$ et Δ la différence entre les énergies de l'électron sur l'ion Cu^{2+} et sur l'ion Ti^{3+} .

Connaissant les intégrales de transfert effectives $T_{ij}^{mm'}$

on peut calculer facilement les interactions magnétiques J_1 , J_2 et J_3 entre premiers, seconds et troisièmes voisins :

- le long d'un axe (100), les orbitales occupées sont alternativement $\psi_1 = xy$ et $\psi_2 = yz$; l'interaction entre premiers voisins s'écrit :

$$J_1 = \frac{J}{U_2(U_2-J)} (T_{11}^2 + T_{12}^2 + T_{23}^2 + T_{22}^2) - 2 \frac{T_{12}^2}{U_1} \quad (9)$$

Les valeurs de T_{mm} , sont données dans l'appendice IV-B.

- le long d'un axe (110) les orbitales occupées sont alternativement $\psi_1 = xy$ et $\psi_3 = xz$; l'interaction entre deuxièmes voisins s'écrit donc :

$$J_2 = \frac{J}{U_2(U_2-J)} (T_{11}^2 + T_{12}^2 + T_{33}^2 + T_{32}^2) - 2 \frac{T_{13}^2}{U_1} \quad (10)$$

T_{mm} , désigne ici les intégrales de transfert entre seconds voisins.

- le long des directions (111) les orbitales occupées sont toutes identiques, par exemple ψ_1 ; l'interaction entre troisièmes voisins s'écrit donc :

$$J_3 = \frac{2J}{U_2(U_2-J)} (T_{12}^2 + T_{13}^2) - 2 \frac{T_{11}^2}{U_1} \quad (11)$$

Avec les valeurs de T_{mm} , calculées dans l'appendice IV-B, on a :

$$J_1 = - \frac{1,75}{U_1} \left(\frac{b^2}{\Delta}\right)^2 + 9,75 \frac{J}{U_2} \left(\frac{b^2}{\Delta}\right)^2$$

$$J_2 = - \frac{0,02}{U_1} \left(\frac{b^2}{\Delta}\right)^2 + 1,5 \frac{J}{U_2} \left(\frac{b^2}{\Delta}\right)^2$$

$$J_3 = - \frac{4}{U_1} \left(\frac{b^2}{\Delta}\right)^2 + 6,7 \frac{J}{U_2} \left(\frac{b^2}{\Delta}\right)^2$$

Si $\frac{J}{U_2}$ est petit, de l'ordre de 0,1, J_1 et J_3 sont négatifs et J_2 est positif.

On a maintenant à redoubler un modèle de Heisenberg avec des interactions entre premiers, deuxièmes et troisièmes voisins : dans l'approximation du champ moléculaire, on trouve deux solutions possibles pour lesquelles le moment total est nul :

- si $2 J_2 - J_1 > 0$, la solution est la suivante :

$$\vec{S}_1 = \vec{S}_2 = \vec{S}_3 = - \vec{S}_1', = - \vec{S}_2', = - \vec{S}_3'$$

- si $2 J_2 - J_1 < 0$: l'angle entre les spins des premiers voisins est égal à $\frac{\pi}{3}$ et entre spins seconds voisins à $\frac{2\pi}{3}$: les 3 moments \vec{S}_1 , \vec{S}_2 et \vec{S}_3 sont donc dans un même plan et $\vec{S}_1 \cdot \vec{S}_2 = \vec{S}_1 \cdot \vec{S}_3 = \vec{S}_2 \cdot \vec{S}_3 = -\frac{1}{2}$. De plus on a $\vec{S}_1' = -\vec{S}_1$, $\vec{S}_2' = -\vec{S}_2$, $\vec{S}_3' = -\vec{S}_3$.

Avec les valeurs de J_1 , J_2 et J_3 ci-dessus, on aurait $2 J_2 - J_1 > 0$ si $\frac{J}{U_2}$ est inférieur à 0,25. En fait aucune de ces deux structures n'est observée. Nous allons montrer que la structure observée s'interprète bien si on tient compte de l'anisotropie magnétocristalline.

c) Effet du couplage spin-orbite

Comme l'indiquent les déformations du réseau des ions O^{2-} ,

la dégénérescence orbitale de l'état de base des ions Cu^{2+} est levée complètement et dans l'état de base $\langle L_z \rangle = \langle L_x \rangle = \langle L_y \rangle = 0$. Le couplage spin-orbite ne peut donc avoir des effets qu'au second ordre :

- effets à un site : un calcul de perturbation au deuxième ordre donne pour les effets à un ion :

$$\Delta E = - \lambda^2 \sum_{\alpha, \beta} X_{\alpha\beta} S_{\alpha} S_{\beta} \quad (12)$$

S_{α} , S_{β} étant les composantes du spin (S_x , S_y ou S_z) et

$$X_{\alpha\beta} = \sum_n \frac{\langle 0 | L_{\alpha} | n \rangle \langle n | L_{\beta} | 0 \rangle}{E_n - E_0} \quad (13)$$

où $L_{\alpha} = L_x, L_y$ ou L_z , $|0\rangle$ désigne l'état orbital de base et $|n\rangle$ les autres niveaux de champ cristallin. Si on suppose que le schéma des niveaux est celui de la figure 3, on obtient : $X_{xx} = X_{yy} = \frac{1}{E_1}$

$$X_{zz} = \frac{4}{E_2}$$

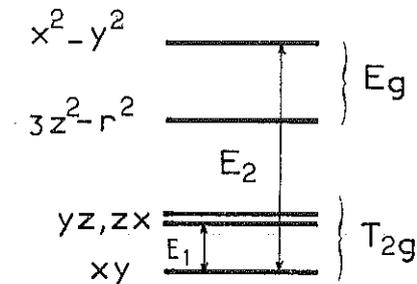
et les éléments non diagonaux X_{xy} , X_{yz} , X_{zx} sont nuls.

(En fait le schéma doit être plus compliqué que celui de la figure 3, qui correspondrait à une distortion tétragonale ; la distortion n'est pas exactement tétragonale).

L'expression de l'énergie ΔE montre cependant que si $E_2 < 4E_1$, on aura une anisotropie de la forme $-D S_z^2$ ($D > 0$) et si $E_2 > 4E_1$, l'anisotropie sera de la forme $+D S_z^2$ ($D > 0$).

De plus dans le cas de $\text{Ca Cu}_3 \text{Ti}_4 \text{O}_{12}$, l'anisotropie a une direction différente sur chaque site, car elle dépend de l'état orbital de base : l'anisotropie sera $-D S_z^2$ sur un site occupé par l'orbitale xy , $-D S_x^2$ sur un site yz et $-D S_y^2$ sur un site zx .

Figure 3 : Schéma de niveaux de champ cristallin pour une distorsion tétragonale.



- Effets à deux sites : couplage antisymétrique. Moriya (15, 16) a montré que le couplage spin-orbite pouvait être à l'origine d'un couplage antisymétrique de la forme $\vec{D} \cdot \vec{S}_1 \times \vec{S}_2$ où D est alors proportionnel à $\frac{\lambda}{E_n - E_0} \cdot \frac{t_{ij}^2}{U}$. Nous supposons ici que ce couplage est négligeable devant le superéchange et que seuls les termes d'anisotropie à un site sont importants.

d) Structure magnétique de $\text{Ca Cu}_3\text{-Ti}_4\text{-O}_{12}$

Cette structure peut s'interpréter si on considère la compétition entre le superéchange et l'anisotropie, à condition que $2J_2 - J_1$ soit positif (ce qui est possible si $\frac{J}{U_2} < 0,2$) et que l'anisotropie soit de la forme $-D S_z^2$ (avec $D > 0$).

On se limite aux structures antiferromagnétiques pour lesquelles $\vec{S}_1 = -\vec{S}_1'$, $\vec{S}_2 = -\vec{S}_2'$ et $\vec{S}_3 = -\vec{S}_3'$ (l'interaction J_3 est négative si $\frac{J}{U_2} < 0,6$; de plus elle est bien supérieure à J_1 et J_2 si $\frac{J}{U_2} \approx 0,1$ à $0,2$). Pour respecter la symétrie autour de l'axe (111), les spins \vec{S}_1 , \vec{S}_2 et \vec{S}_3 doivent se déduire par rotation autour de l'axe (111). Les composantes sont donc les suivantes :

$$S_{1x} = S_{2y} = S_{3z} = \alpha$$

$$S_{1y} = S_{2z} = S_{3x} = \beta$$

$$S_{1z} = S_{2x} = S_{3y} = \gamma$$

$$\text{(avec } \alpha^2 + \beta^2 + \gamma^2 = 1)$$

L'énergie totale par site s'écrit :

$$E = 4 [J_1 - 2J_2] \cdot [\alpha\beta + \beta\gamma + \gamma\alpha] - D\gamma^2 \quad (14)$$

La minimisation de l'énergie permet de calculer α , β et γ : les résultats sont représentés sur la figure 4 en fonction de $\frac{D}{2J_2 - J_1}$

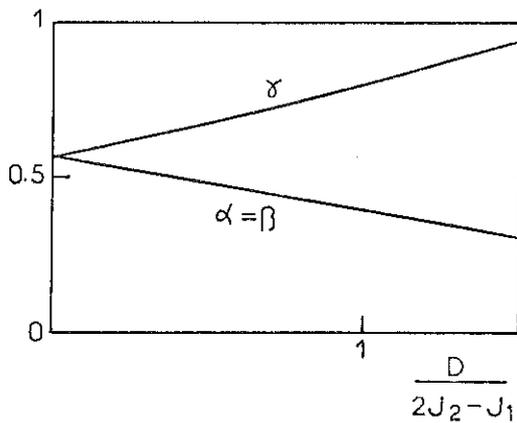


Figure 4

Composantes des spins α , β , γ en fonction de $\frac{D}{2J_2 - J_1}$

Lorsque D est égal à $2J_2 - J_1$, $\gamma \approx 0,8$ et $\alpha = \beta \approx 0,4$. Ces valeurs correspondent bien aux valeurs expérimentales.

On peut remarquer que le cas étudié ci-dessus ($2J_2 - J_1 > 0$ et $D > 0$) est le seul qui permette d'interpréter la structure observée.

On peut relier les valeurs des interactions J_1 , J_2 et J_3 à la température de Néel $T_N = 27^\circ\text{K}$ et à la température de Curie paramagnétique $\theta_p = -25^\circ\text{K}$ ⁽¹⁸⁾. En effet θ_p est donné approximativement par $k\theta_p \approx 8J_3 + 8J_2 + 4J_1$ et T_N est donné par la différence d'énergie entre l'état ordonné et l'état désordonné : $kT_N \approx -8J_3 + (8J_2 - 4J_1) \times 0,8 - 0,36D$. Si $\frac{J}{U_2}$ est de l'ordre de 0,1 et $D = 2J_2 - J_1$, les expressions ci-dessus donnent bien $\theta_p \approx -T_N$.

e) Conclusion

Nous avons montré que la structure magnétique de $\text{Ca Cu}_3 \text{Ti}_4 \text{O}_{12}$ s'interprète bien si on suppose que l'anisotropie à un ion et le superéchange sont du même ordre de grandeur. En fait ces deux interactions doivent être faibles car la température d'ordre est basse ($T_N \approx 27^\circ\text{K}$). Ceci indique que les interactions de superéchange par les ions Ti^{4+} sont faibles.

On peut remarquer que les autres composés de la même série obtenus en remplaçant l'ion Ti^{4+} par un ion magnétique, comme le manganèse, ont des températures d'ordre beaucoup plus élevées et des structures magnétiques plus simples : $\text{Th Cu}_3 \text{Mn}_4 \text{O}_{12}$ ⁽¹⁹⁾ a une structure collinéaire, les moments des ions Cu et Mn sont antiparallèles et la température d'ordre est $T_c = 430^\circ\text{K}$. Dans ce composé les interactions magnétiques prépondérantes sont les interactions de superéchange directes Cu-Mn ou Mn-Mn et elles sont beaucoup plus grandes que les interactions indirectes Cu-Cu calculées pour $\text{Ca Cu}_3 \text{Ti}_4 \text{O}_{12}$. Ceci explique que la température d'ordre soit beaucoup plus grande (16 fois plus grande) ; de plus l'anisotropie est alors négligeable par rapport à l'échange et la structure observée est collinéaire.

IV-4 CONCLUSION

Nous avons montré que la notion d'ordre orbital permet de comprendre les propriétés magnétiques de certains composés isolants et de calculer les interactions d'échange ; l'ordre magnétique et l'ordre cristallographique (qui correspond à un ordre orbital) sont étroitement liés.

Cependant dans les isolants, l'ordre orbital peut être produit soit par l'effet Jahn-Teller, soit par le superéchange et il semble difficile de séparer les deux effets : dans l'effet Jahn-Teller ce sont les distortions du réseau qui permettent de lever la dégénérescence ; dans le cas de l'ordre orbital induit par le superéchange, les distortions sont une conséquence de l'ordre orbital et elles ne sont pas nécessaires à l'existence de l'ordre orbital. Cependant dans les isolants elles existent toujours. On peut distinguer l'effet Jahn-Teller et le superéchange dans les cas où les deux effets ne donneraient pas le même ordre orbital.

Dans un métal l'effet Jahn-Teller est généralement négligeable et il serait donc intéressant de trouver un ordre orbital dans un composé métallique.

APPENDICE IV-A

LE RESEAU CARRE PLAN

Dans un réseau carré, la dégénérescence des états T_{2g} est partiellement levée : pour un réseau dans un plan x-y, les états $\psi_1 = xz$ et $\psi_2 = yz$ restent dégénérés, l'état xy ayant une énergie différente. Nous supposons qu'il y a un électron dans le niveau formé par les deux états ψ_1 et ψ_2 . Le couplage spin-orbite lève la dégénérescence de ces deux états ; les fonctions propres du couplage spin-orbite s'écrivent :

$$\phi_{1\sigma} = \frac{1}{\sqrt{2}} \left[\psi_{1\sigma} + i\sigma \psi_{2\sigma} \right] ; \text{ l'énergie de cet état est } E_1 = \lambda/2$$

$$\phi_{2\sigma} = \frac{1}{\sqrt{2}} \left[\psi_{1\sigma} - i\sigma \psi_{2\sigma} \right] ; \text{ l'énergie de cet état est } E_2 = -\lambda/2.$$

Seules deux intégrales de transfert $t_{ij}^{mm'}$ sont non nulles : dans la direction x, $t_{11}^{11} = t$ et dans la direction y, $t_{22}^{22} = t$. En l'absence de couplage spin-orbite, l'état de base serait le suivant : l'ordre orbital serait antiferromagnétique : alternance d'orbitales ψ_1 et ψ_2 et l'état de base serait alors ferromagnétique. Lorsque λ est non nul, le problème peut également être résolu :

1) Cas ferromagnétique

On divise le réseau en deux sous-réseaux dont les sites sont occupés par des électrons dans l'état ψ_A ou ψ_B :

$$\begin{aligned} \psi_A &= \cos\theta \psi_{1\uparrow} + i \sin\theta \psi_{2\uparrow} \\ \psi_B &= \cos\phi \psi_{1\uparrow} + i \sin\phi \psi_{2\uparrow} \end{aligned} \tag{15}$$

Ces expressions permettent d'extrapoler entre les limites $\lambda = 0$ (dans ce cas $\theta = 0, \phi = \frac{\pi}{2}$) et $\frac{t^2}{U} = 0$ ($\theta = \phi = \frac{\pi}{4}$).

L'énergie par site est alors :

$$E = \lambda/2 (\sin 2\theta + \sin 2\phi) - \frac{t^2}{U_2 - J} (1 - \cos 2\theta \cos 2\phi) \quad (16)$$

Soit $k = \frac{1}{\lambda} \frac{t^2}{U_2 - J}$: si $k < 1$, E est minimal si $\cos 2\theta = \cos 2\phi = 0$. Si on définit un pseudo spin \vec{T}_i sur chaque site i par :

$$T_{iz} = \frac{1}{2} (n_{i1} - n_{i2})$$

$$T_i^+ = C_{i1}^+ C_{i2}$$

$$T_i^- = C_{i2}^+ C_{i1},$$

ce pseudo spin caractérise l'état orbital du site i ; lorsque $k < 1$, l'ordre orbital est ferromagnétique : $\langle \vec{T}_i \cdot \vec{T}_j \rangle = \frac{1}{4}$.

Si $k > 1$, l'état de base est caractérisé par : $\cos 2\theta = -\cos 2\phi = \frac{\sqrt{k^2 - 1}}{k}$ et $\langle \vec{T}_i \cdot \vec{T}_j \rangle = -\frac{1}{4} \frac{k^2 - 2}{k^2}$ $\langle \vec{T}_i \cdot \vec{T}_j \rangle$ devient négatif lorsque $k > \sqrt{2}$. Les résultats sont représentés sur la figure 5.

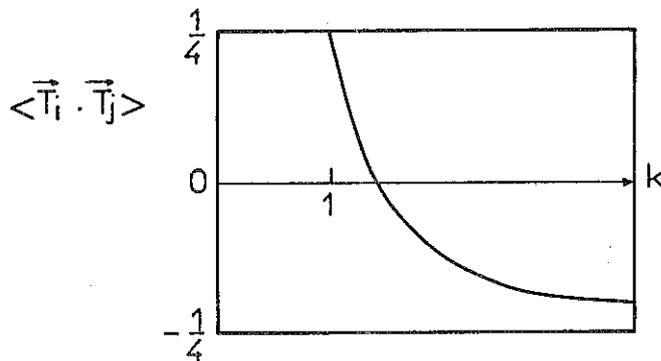


Figure 5
Variation du paramètre $\langle \vec{T}_i \cdot \vec{T}_j \rangle$
pour un ordre ferromagnétique.

2) Cas antiferromagnétique

Les deux fonctions d'onde ψ_A et ψ_B sont maintenant définies par :

$$\begin{aligned}\psi_A &= \cos\theta \psi_{1\uparrow} + i \sin\theta \psi_{2\uparrow} \\ \psi_B &= \cos\phi \psi_{1\downarrow} + i \sin\phi \psi_{2\downarrow}\end{aligned}\tag{17}$$

$\langle \vec{T}_i \cdot \vec{T}_j \rangle$ est toujours égal à $-\frac{1}{4}$: l'ordre orbital est toujours antiferromagnétique, mais l'orbitale occupée sur chaque site dépend de λ . Si

$$k' = \frac{1}{\lambda} \left(\frac{t^2}{U_2} - \frac{t^2}{U_1} \right), \quad \cos 2\theta = -\cos 2\phi = \frac{\sqrt{k'^2 - 1}}{k'} \text{ si } k' > 1 \text{ et } \cos 2\theta = \cos 2\phi = 0$$

si $k' < 1$

Dans les deux cas, ferro et antiferromagnétique, si λ est grand, l'ordre orbital est du même type que l'ordre magnétique ; si λ est petit, le superéchange est l'effet le plus important et l'ordre orbital est alors antiferromagnétique.

APPENDICE IV-B

CALCUL DES INTEGRALES DE TRANSFERT EFFECTIVES DANS $\text{Ca Cu}_3 \text{Ti}_4 \text{O}_{12}$

La détermination des intégrales d'échange J_1 , J_2 et J_3 nécessite le calcul des intégrales de transfert entre ions Cu^{2+} par les ions Ti^{4+} (équations 9-10-11).

L'hamiltonien de départ est le suivant :

$$H = H_1 + H_{\text{Cu}} + H_{\text{Ti}}$$

- H_1 décrit le transfert direct entre les ions Cu^{2+} et Ti^{4+} :

$$H_1 = \sum_{\substack{i,k \\ m,n \\ \sigma}} t_{ik}^{mn} C_{i m \sigma}^+ C_{k n \sigma} + C.C. \quad (18)$$

La somme est faite sur les paires i et k , où le site i est occupé par un atome de cuivre et le site k par un atome de titane, i et k étant premiers voisins ; m désigne une des orbitales T_{2g} du cuivre : xy , yz ou zx et n désigne une des orbitales T_{2g} du titane : XY , YZ ou XZ ; l'environnement octaédrique de l'ion Ti_i^{4+} est incliné d'environ 20° par rapport aux axes de la maille cubique et les fonctions T_{2g} de l'ion Ti_i^{4+} doivent être exprimées dans la base correspondant à l'environnement de l'ion Ti_i^{4+} .

- H_{Cu} est l'hamiltonien d'interaction coulombienne sur l'atome de cuivre.

- H_{Ti} décrit les niveaux d'énergie de l'électron lorsqu'il est sur

l'atome de titane ; on ne considère ici que les états T_{2g} : il suffit donc d'introduire une seule énergie Δ qui est la différence entre l'énergie de l'électron sur l'atome de titane et sur l'atome de cuivre :

$$H_{Ti} = \Delta \sum_{\substack{n,\sigma \\ k}} C_{kn\sigma}^+ C_{kn\sigma} \quad (19)$$

Il n'est pas nécessaire de tenir compte de l'interaction coulombienne sur l'atome de titane, car si Δ est suffisamment grand ($\Delta > U$), il n'y a au maximum qu'un électron d sur l'atome de titane.

L'ion Cu^{2+} a 9 électrons, il y a donc un trou sur les niveaux T_{2g} . Cependant il est plus simple de raisonner sur un électron : si $\Delta \gg J$, le résultat est identique.

1) Hamiltonien effectif

Au 2ème ordre en H_1 , l'hamiltonien effectif s'écrit :

$$\tilde{H} = -H_1 \frac{1}{E - H_{Cu} - H_{Ti}} H_1 \quad (20)$$

Dans l'équation (20), le terme H_{Cu} n'intervient pas car H_1 transfère l'électron de l'atome de cuivre sur l'atome de titane et dans l'état intermédiaire $\langle H_{Cu} \rangle = 0$.

\tilde{H} décrit des processus de transfert entre deux ions cuivre différents mais aussi des processus dans lesquels l'électron revient sur le même site ; nous ne nous intéressons qu'aux premiers car ce sont les seuls qui peuvent décrire des interactions entre deux sites de cuivre. Par contre si le titane est remplacé par un ion magnétique par exemple du Manganèse, ce sont les seconds qui deviennent prépondérants pour décrire les interactions magnétiques Cu - Mn.

En ne considérant que les premiers processus l'hamiltonien effectif peut alors s'écrire :

$$\tilde{H} = \sum_{\substack{i,j \\ m,m' \\ \sigma}} T_{ij}^{mm'} C_{im\sigma}^+ C_{jm'\sigma} \quad (21)$$

où i et j désignent ici deux sites de cuivre. $T_{ij}^{mm'}$ s'exprime en fonction des t_{ik}^{mn}

$$T_{ij}^{mm'} = \sum_{k,n} \frac{t_{ik}^{mn} t_{kj}^{nm'}}{\Delta} \quad (22)$$

où n désigne un des 3 états T_{2g} de l'ion Ti^{4+} . D'autre part selon que les sites i et j sont premiers, seconds ou troisièmes voisins, il y aura 4, 2 ou 1 atome de titane intermédiaire : par exemple entre 2 ions cuivre premiers voisins, dans les positions 100 et 110 (figure 2), l'électron pourra transiter par un des 4 atomes de Titane suivants :

$$\left(\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}\right), \left(\frac{1}{2} \frac{1}{2}, -\frac{1}{2}\right), \left(\frac{3}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}\right) \text{ et } \left(\frac{3}{2} \frac{1}{2} - \frac{1}{2}\right).$$

2) Calcul des intégrales de transfert $T_{ij}^{mm'}$

Elles dépendent des valeurs des intégrales t_{ik}^{mn} entre les atomes de cuivre et de titane (équation 22). Pour calculer les t_{ik}^{mn} , il faut connaître l'expression des orbitales XY, YZ et XZ dans la base (x, y, z). D'après les positions des atomes d'oxygène formant l'octaèdre autour de l'ion Ti^{4+} (17), on déduit x, y, z en fonction de X, Y, Z :

$$x = 0,94X - 0,21Y + 0,27Z$$

$$y = 0,27X + 0,94Y - 0,21Z$$

$$z = -0,21X + 0,27Y + 0,94Z$$

Les orbitales T_{2g} de l'ion T_i^{4+} s'écrivent alors :

$$XY = 0,83 xy - 0,12 yz + 0,29 zx - 0,1 \frac{3z^2 - r^2}{2\sqrt{3}} - 0,45 \frac{x^2 - y^2}{2}$$

$$YZ = 0,29 xy + 0,83 yz - 0,12 zx + 0,44 \frac{3z^2 - r^2}{2\sqrt{3}} + 0,14 \frac{x^2 - y^2}{2}$$

$$XZ = -0,12 xy + 0,29 yz + 0,83 zx - 0,34 \frac{3z^2 - r^2}{2\sqrt{3}} + 0,31 \frac{x^2 - y^2}{2}$$

En utilisant les tables de Slater et Koster ⁽⁴⁾ il est donc possible de calculer les intégrales de transfert t_{ik}^{mn} en fonction de la direction $i - k$. On obtient ensuite $T_{ij}^{mm'}$ en sommant sur les 3 orbitales n et sur tous les sites k possibles.

Si on pose $dd\sigma = -2dd\pi = -2b$, et $dd\delta = 0$ (ces deux approximations sont généralement bien vérifiées), on obtient les résultats suivants :

entre deux sites i et j premiers voisins dans la direction (100), les $T_{ij}^{mm'}$ prennent les valeurs données dans le tableau ci-dessous :

$m' \backslash m$	xy	yz	zx
xy	$0,44 \frac{b^2}{\Delta}$	$-0,93 \frac{b^2}{\Delta}$	$0,44 \frac{b^2}{\Delta}$
yz	$-0,93 \frac{b^2}{\Delta}$	$-3 \frac{b^2}{\Delta}$	$0,67 \frac{b^2}{\Delta}$
zx	$0,44 \frac{b^2}{\Delta}$	$0,67 \frac{b^2}{\Delta}$	$0,44 \frac{b^2}{\Delta}$

On en déduit facilement les valeurs de $T_{ij}^{mm'}$ pour les autres directions.

- Entre deux sites i et j seconds voisins dans le plan (110), on obtient les valeurs ci-dessous :

$m' \backslash m$	xy	yz	zx
xy	$-1,19 \frac{b^2}{\Delta}$	$0,17 \frac{b^2}{\Delta}$	$0,11 \frac{b^2}{\Delta}$
yz	$0,17 \frac{b^2}{\Delta}$	$-0,36 \frac{b^2}{\Delta}$	$-0,07 \frac{b^2}{\Delta}$
zx	$0,11 \frac{b^2}{\Delta}$	$-0,07 \frac{b^2}{\Delta}$	$0,3 \frac{b^2}{\Delta}$

- Enfin entre troisièmes voisins, les valeurs de $T_{ij}^{mm'}$ ne dépendent pas de la direction :

$$T_{ij}^{mm'} = \begin{cases} 1,41 \frac{b^2}{\Delta} & \text{si } m = m' \\ 1,3 \frac{b^2}{\Delta} & \text{si } m \neq m' \end{cases}$$

REFERENCES DU CHAPITRE IV

- 1 E.U. Condon, G.H. Shortley, The theory of atomic spectra, Cambridge University Press (1953)
- 2 J.D. Dunitz, L.E. Orgel, J. Phys. Chem. Sol. 3, 20 (1975)
- 3 P.W. Anderson, Phys. Rev. 115, 21 (1959)
- 4 J.C. Slater, G.F. Koster, Phys. Rev. 94, 1498 (1954)
- 5 J. Kanamori, J. of Appl. Phys. 31, 148 (1961)
- 6 M. Cyrot, C. Lacroix Lyon-Caen, J. de Phys. C4, 184 (1976)
- 7 M. Cyrot, C. Lyon-Caen, J. de Phys. 36, 253 (1975)
- 8 K.I. Kugel, D.I. Khomskii, JETP Lett. 15, 446 (1972)
- 9 K.I. Kugel, D.I. Khomskii, Sov. Phys. JETP 37, 725 (1973)
- 10 D.I. Khomskii, K.I. Kugel, Sol. St. Comm. 13, 763 (1973)
- 11 H. Hirakawa, Y. Kurogi, Prog. Theor. Phys. Suppl. 46, 147 (1970)
- 12 J.B. Goodenough, Magnetism and the Chemical Bond Interscience, New York (1963)
- 13 Y. Ito, J. Akimitsu, J. of Phys. Soc. Jap. 40, 1333 (1976)
- 14 K.I. Kugel, D.I. Khomskii, Sov. Phys. Sol. St. 17, 285 (1975)
- 15 T. Moriya, Phys. Rev. 120, 91 (1960)
- 16 T. Moriya, Magnetism Vol. I (Rado et Suhl), P. 85
- 17 A. Collomb, Thèse d'état, Grenoble 1976
- 18 A. Collomb, D. Samaras, B. Bochu, J.C. Joubert, Phys. Stat. Sol. a41, 459 (1977)
- 19 A. Collomb, D. Samaras, G. Fillion, M.N. Deschizeaux, J.C. Joubert, J. of Mag. and Mag. Mat. 8, 77 (1978)
- 20 J.C. Slater, Phys. Rev. 36, 57 (1930)
- 21 V.L. Pokrovskii, G.V. Uimin, Sov. Phys. JETP 34, 457 (1972)



- 2EME PARTIE -

LE RESEAU KONDO

INTRODUCTION

De nombreux alliages et composés de terres rares ont un comportement magnétique anormal : dans les terres rares dites normales, le niveau 4f est situé bien en-dessous du niveau de Fermi et les ions de terres rares ont alors un nombre entier d'électrons f (la valence est égale à 3) avec un moment magnétique bien défini dont la valeur résulte des interactions coulombiennes, du couplage spin-orbite et du champ cristallin ; d'autre part les terres rares normales ont une interaction d'échange positive avec les électrons de conduction. Les terres rares anormales (Ce, Eu, Yb, Tm, Sm) sont caractérisées par une valence qui peut être différente de 3 ; le niveau 4f étant très proche du niveau de Fermi, les électrons de conduction sont alors fortement diffusés par les impuretés et si l'interaction d'échange entre le spin des électrons de conduction et le spin de l'impureté est négative on observe un effet Kondo : le spin des électrons de conduction au voisinage de l'impureté se couple antiparallèlement au moment de l'ion terre rare, formant ainsi un état singulet ; à basse température l'impureté apparaît alors comme non magnétique. Une autre conséquence de la proximité du niveau 4f et du niveau de Fermi est la possibilité d'observer des valences intermédiaires lorsque deux états de valences différentes, $4f^n$ et $4f^{n-1}$ ont tous les deux des énergies très proches de l'énergie de Fermi.

L'effet Kondo dans le cas d'impuretés de terres rares très diluées s'interprète bien par des modèles à une impureté (modèle s-f ⁽¹⁾). Cependant un effet Kondo a également été observé dans des alliages concentrés ainsi que dans des composés : $CeAl_2$ ⁽²⁾ s'ordonne en dessous de 3,8°K mais il a un comportement Kondo au-dessus de sa température d'ordre et dans la phase ordonnée, les moments des ions cérium sont plus faibles que dans l'ion libre. $CeAl_3$ ⁽³⁾ reste non magnétique jusqu'à 0°K.

COMPETITION ENTRE EFFET KONDO ET ORDRE MAGNETIQUE

Cette deuxième partie est consacrée à l'étude des systèmes Kondo concentrés pour lesquels il y a compétition entre l'effet Kondo et les interactions magnétiques entre impuretés : en effet lorsque les impuretés sont suffisamment proches les unes des autres, il faut tenir compte des interactions d'échange (interaction RKKY) entre impuretés qui favorisent un état magnétique et donc s'opposent à l'effet Kondo. Nous étudierons le cas du réseau Kondo, pour lequel chaque site du réseau est occupé par une impureté Kondo.

Qualitativement, l'énergie caractéristique de l'effet Kondo est de l'ordre de $W_K = D e^{1/\rho J}$, où J est l'interaction d'échange s-f, ρ la densité d'états du niveau de Fermi, et D la largeur de la bande de conduction ; cette énergie doit être comparée avec celle de l'état magnétique W_M proportionnelle à l'interaction RKKY entre les ions :

$$J(q) = J^2 \sum_k \frac{f(\epsilon_k) - f(\epsilon_{k+q})}{\epsilon_k - \epsilon_{k+q}}$$

La figure 1 représente la variation de W_M et W_K en fonction du paramètre $\rho |J|$:

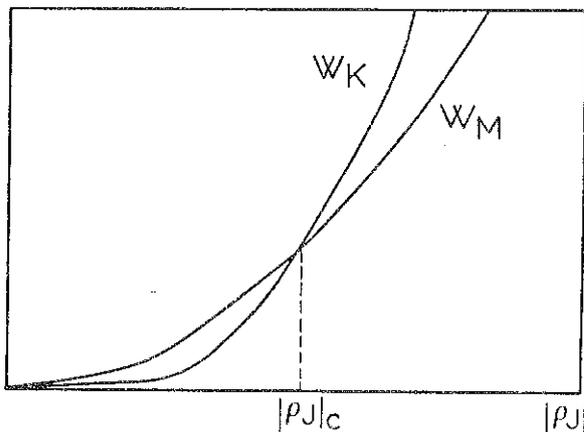


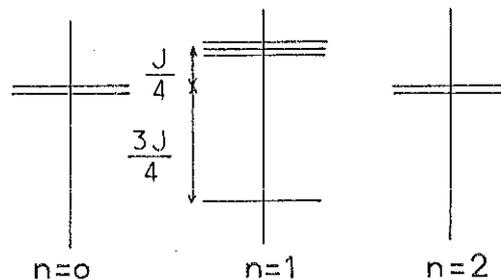
Figure 1

Comparaison des énergies W_M et W_K .

Si $\rho |J|$ est supérieur à la valeur critique $\rho |J|_C$, W_K est supérieur à W_M et on doit avoir un état de base non magnétique ; par contre si $\rho |J|$ est

inférieur à la valeur critique, W_K est inférieur à W_M et on s'attend donc à ce que l'état de base soit magnétique (ordonné dans le cas d'un réseau). Si $\rho|J|$ est grand, chaque électron de conduction est couplé à une impureté de façon à former un singulet sur chaque site. Le schéma des niveaux dans le cas $\rho|J| \gg 1$ est représenté sur la figure 2

Figure 2 : Les niveaux d'énergie du modèle s-f dans le cas $\rho|J| \gg 1$, pour les différentes valeurs du nombre d'électrons s sur le site de l'impureté.



S'il y a exactement un électron de conduction par impureté, l'état singulet est alors occupé sur chaque site et on doit donc obtenir un état isolant. Le couplage des états singulets de deux sites voisins se fait par l'intermédiaire des états $n = 0$ et $n = 2$.

CAS DE DEUX IMPURETES :

Il est intéressant de rappeler les résultats obtenus dans le cas de deux impuretés Kondo couplées par une interaction d'échange W (Sato et Nagaoka ⁽⁴⁻⁵⁾, Ishii ⁽⁶⁾, Tsay et Klein ⁽⁷⁻⁸⁾, Matho et Beal - Monod ⁽⁹⁻¹⁰⁾) : si l'interaction magnétique est suffisamment forte, les spins des deux impuretés peuvent se bloquer dans une configuration déterminée, ferro ou antiferromagnétique selon le signe de W : si W est positif et grand par rapport à la température de Kondo T_K , les deux spins sont alignés ferromagnétiquement et il peut y avoir un effet Kondo sur le spin total ; si W est négatif, par contre, et $|W| \gg T_K$, la paire est antiferromagnétique et le spin total étant nul il n'y a plus d'effet Kondo possible. Ces deux compor-

tements différents (pour $W > 0$ et $W < 0$) se traduisent par un comportement différent de la température de Kondo :

- si $W < 0$, la température de Kondo vaut (2-4-5-6-7) :

$$T_K = T_{K0} \sqrt{1 - \left(\frac{W}{T_{K0}}\right)^2}$$

Lorsque W est supérieur à T_{K0} , il n'y a donc plus d'effet Kondo.

- si $W > 0$, la température de Kondo est donnée par (7) :

$$T_K = T_{K0} \sqrt{\left[1 + \frac{1}{4} \left(\frac{W}{T_{K0}}\right)^4\right]^{1/2} - \frac{1}{2} \left(\frac{W}{T_{K0}}\right)^2}$$

L'effet Kondo subsiste donc quelle que soit la valeur du couplage W . Dans les deux cas la température de Kondo diminue si les interactions magnétiques augmentent : les résultats ci-dessus montrent bien la compétition entre les deux effets.

LES DIFFERENTES APPROCHES DU RESEAU KONDO

L'hamiltonien du réseau Kondo peut s'écrire comme une généralisation du modèle s-f :

$$H = \sum_{k,\sigma} \epsilon_k n_{k\sigma} - J \sum_i \vec{S}_i \cdot \vec{\sigma}_i \quad (1)$$

où \vec{S}_i et $\vec{\sigma}_i$ désignent respectivement le spin de la terre rare et le spin de l'électron de conduction au site i . Il n'est pas nécessaire de rajouter des interactions magnétiques entre impuretés car elles sont contenues implicitement dans l'hamiltonien.

Plusieurs études de ce modèle ont été faites pour préciser la nature de l'état de base :

- Le champ moléculaire (11-12-13-14)

On suppose que chaque impureté est soumise au champ moléculaire des impuretés voisines qui agissent alors comme un champ extérieur.

L'aimantation M_i du site i est reliée au champ sur le site i par la loi d'aimantation d'une impureté Kondo isolée : $M_i = F(H_i)$ où H_i est le champ moléculaire $H_i = \sum_j J_{ij} M_j$. Une telle approche permet d'obtenir une description qualitative de l'état de base : passage d'une phase ordonnée, avec des moments réduits à une phase non magnétique. Cependant tous les effets de cohérence dûs au réseau sont négligés. Ce modèle s'applique qualitativement à $Ce Al_2$: il permet d'interpréter la réduction du moment observée à basse température, ainsi que l'effet du champ magnétique et de la pression (13).

- le modèle de Doniach (15)

Le modèle de Doniach est un modèle unidimensionnel obtenu à partir du modèle s-f : pour une chaîne d'atomes, l'hamiltonien s-f s'écrit :

$$H = -J \sum_i \vec{S}_i \cdot \vec{\sigma}_i + t \sum_{i,\sigma} C_{i\sigma}^+ C_{i+i\sigma} \quad (2)$$

En utilisant une transformation de Wigner Jordan on peut remplacer des fermions sans spins par une chaîne X - Y de pseudo-spins $\vec{\tau}_i$. L'approximation supplémentaire du modèle de Doniach est de remplacer dans le premier terme de l'équation (2), le spin $\vec{\sigma}_i$ par le pseudo-spin $\vec{\tau}_i$. Le modèle de Doniach s'écrit donc :

$$H = -J \sum_i \vec{S}_i \cdot \vec{\tau}_i + t' \sum_i (\tau_i^x \tau_{i+1}^x + \tau_i^y \tau_{i+1}^y) \quad (3)$$

En champ moléculaire, les résultats sont les suivants (12) :

- pour $\left| \frac{J}{t'} \right| < 1$, l'état de base est antiferromagnétique avec un moment inférieur à 1.

- pour $\left| \frac{J}{t'} \right| > 1$, l'état de base est non magnétique.

Ces résultats ont été confirmés par Jullien et al (16-17) par une technique de groupe de renormalisation. La valeur critique de $\left| \frac{J}{t'} \right|$ est alors plus faible ($\frac{|J|}{t'} \approx 0,4$).

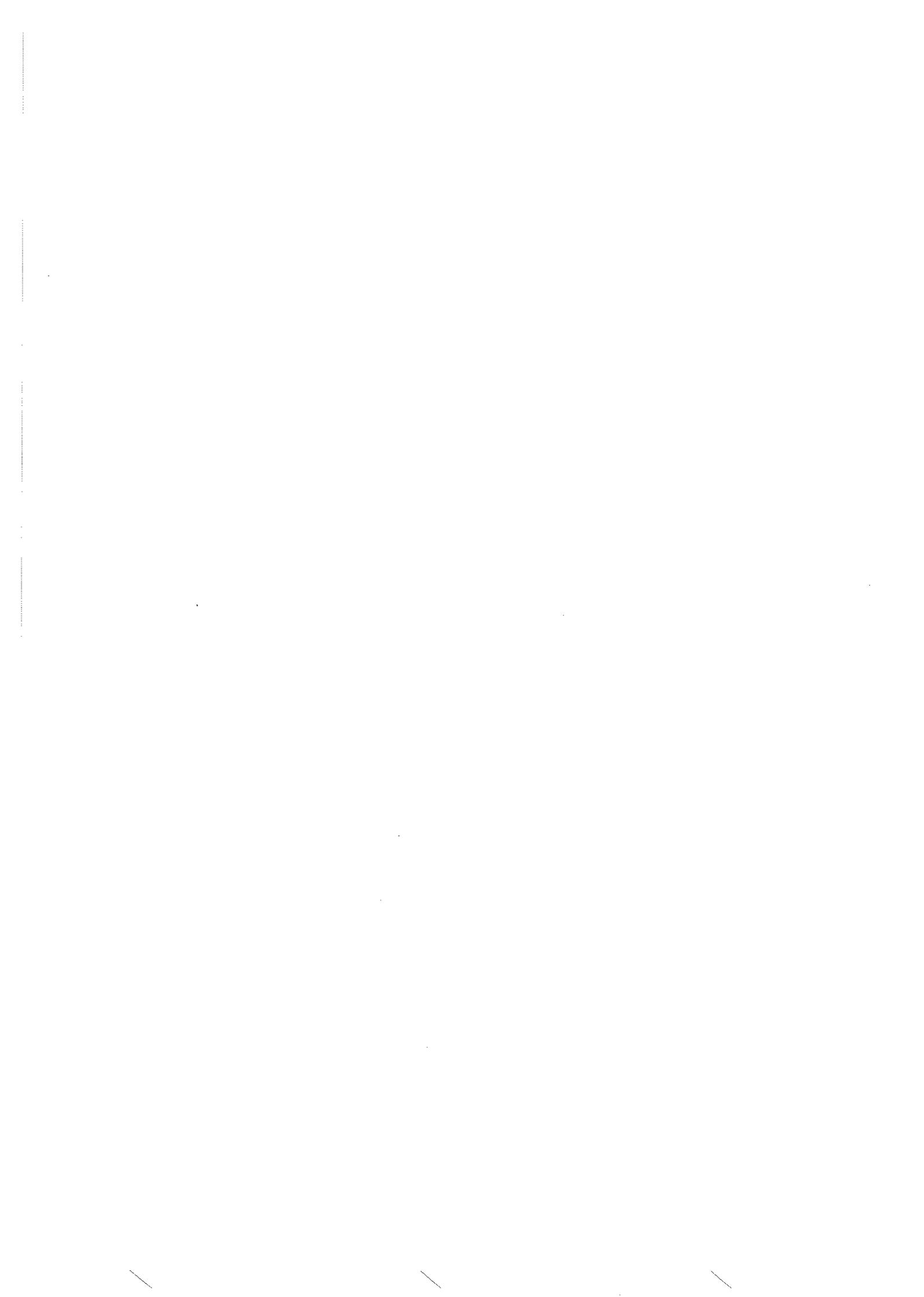
- Résultats de Jullien et al (18-19)

Par une méthode de groupe de renormalisation, Jullien et al ont étudié le modèle du réseau Kondo (éq. 2) à une dimension : lorsque la bande de conduction est à moitié pleine, leurs résultats montrent que l'état de base est isolant. Cependant à une dimension, il n'y a pas de solution magnétique et on ne peut donc pas rendre compte de la compétition entre les deux effets.

Dans le chapitre suivant nous présentons une autre méthode pour traiter le réseau Kondo.

- REFERENCES -

1. J. Kondo, Solid State Physics, Vol. 23, P.183
2. B. Barbara, M.F. Rossignol, J.X. Boucherle, J. Schweizer, J.L. Buevoz
J. Appl. Phys. 50, 2300 (1979)
3. A.S. Edelstein, C.J. Tranchita, O.D. Mc. Masters, K.A. Gschneidner,
Sol. St. Comm. 15, 81 (1976)
4. K. Sato, Y. Nagaoka, Prog. Theor. Phys. 50, 37 (1973)
5. K. Sato, Y. Nagaoka, Prog. Theor. Phys. 47, 348 (1972)
6. H. Ishii, Prog. Theor. Phys. 50, 1777 (1973)
7. Y. Tsay, M. Klein, Phys. Rev. B7, 352 (1973)
8. Y. Tsay, M. Klein, Phys. Rev. B11, 318 (1975)
9. K. Matho, M.T. Beal-Monod, Phys. Rev. B5, 1899 (1972)
10. K. Matho, M.T. Beal-Monod, J. Phys. F3, 136 (1973)
11. C.D. Bredl, F. Steglich, K.D. Schotte, Z. Phys. B 29, 327, (1978)
12. A. Benoit, J. Flouquet, M. Ribault, F. Flouquet, G. Chouteau, R. Tournier,
J. de Phys. Lett. 39, L94 (1978)
13. A. Benoit, J. Flouquet, M. Ribault, J. de Phys. 40, C5, 328 (1979)
14. B. Barbara, M. Cyrot, C. Lacroix Lyon-Caen, M.F. Rossignol,
J. de Phys. 40, C5, 340 (1979)
15. S. Doniach, Physica 91B, 231,(1977)
16. R. Jullien, J. Fields, S. Doniach, Phys. Rev. Lett. 38, 1500 (1977)
17. R. Jullien, J. Fields, S. Doniach, Phys. Rev. B16, 4889 (1978)
18. R. Jullien, P. Pfeuty, J.N. Fields, S. Doniach, J. de Physique, Suppl. 5,
C5, 293 (1979)
19. R. Jullien, P. Pfeuty, A.K. Battacharjee, B. Coqblin, Proceedings of the
M.M.M. Conference, New-York (1979)



CHAPITRE V : DIAGRAMME DE PHASES DU RESEAU KONDO

Dans ce chapitre nous utilisons une méthode basée sur l'intégrale fonctionnelle pour obtenir un diagramme de phases du réseau Kondo en fonction du paramètre ρJ et du nombre d'électrons de conduction n . Cette méthode permet de se ramener à un modèle d'Anderson avec une hybridation s-f fictive qui donne une résonance de largeur T_K près du niveau de Fermi ; la méthode n'est pas exacte mais elle a l'avantage d'être suffisamment simple pour permettre l'étude des différentes phases, magnétiques et non magnétiques.

V-1 MODELE ET METHODE DE CALCUL

1.1 Le modèle

a) Le réseau d'Anderson

Pour une impureté isolée, le modèle s-f peut être obtenu à partir du modèle d'Anderson par la transformation de Schrieffer-Wolff ⁽¹⁾. De la même façon dans le cas d'un réseau il est préférable de partir du réseau d'Anderson où les paramètres ont une interprétation physique plus directe. L'hamiltonien décrivant un réseau d'impuretés d'Anderson est le suivant :

$$H = H_0 + H_1$$

$$H_0 = \sum_{k,\sigma} \epsilon_k c_{k\sigma}^+ c_{k\sigma} + E_0 \sum_i d_{i\sigma}^+ d_{i\sigma} + U \sum_i d_{i\uparrow}^+ d_{i\uparrow} d_{i\downarrow}^+ d_{i\downarrow} \quad (1)$$

$$H_1 = \sum_{k,\sigma,i} V_{k,i} c_{k\sigma}^+ d_{i\sigma} + C.C.$$

Nous négligeons ici la dégénérescence orbitale des électrons f ; $C_{k\sigma}^+$ et $d_{i\sigma}^+$ sont les opérateurs de création respectivement d'un électron de conduction de vecteur d'onde k et d'un électron f au site i. Le premier terme décrit la bande de conduction ; dans la suite nous prendrons une densité d'états constante pour les électrons de conduction :

$$\rho_0(\epsilon) = \begin{cases} \frac{1}{2D} & \text{si } -D < \epsilon < D \\ 0 & \text{sinon} \end{cases} \quad (2)$$

E_0 est l'énergie du niveau 4f, U l'interaction coulombienne entre les électrons f et V_{ki} l'hybridation entre un électron localisé au site i et un électron de conduction de vecteur d'onde k. V_{ki} peut s'écrire également : $V_{ki} = \sum_j V_{ji} e^{-ikR_j}$ où V_{ij} ne dépend que de $R_i - R_j$. On considère souvent que seuls les termes V_{ii} sont non nuls ; cependant si les fonctions d'onde des électrons de conduction sont formés à partir des fonctions de Wannier, V_{ii} est nul et les termes V_{ji} où i et j sont premiers voisins, ne peuvent pas être négligés.

Ce modèle a été étudié dans l'approximation Hartree-Fock par de nombreux auteurs (références 2 à 9) ; cependant cette approximation ne permet pas de décrire l'effet Kondo. Dans le cas où U est grand il est possible de généraliser au réseau la transformation de Schrieffer-Wolff (1) et d'obtenir ainsi un hamiltonien s-f pour décrire l'effet Kondo.

b) Transformation de Schrieffer-Wolff

Dans le cas où U est grand, et l'hybridation V_{ki} petite, il est possible d'obtenir un hamiltonien équivalent à l'hamiltonien (1) : $H = H_0 + H'$ où H_0 est identique à celui de l'expression (1) et H' est du deuxième ordre en V_{ki} .

De même que dans le cas d'une impureté isolée (1), cette transformation ne s'applique que si le niveau E_0 est situé suffisamment en-dessous du niveau de Fermi (et le niveau $E_0 + U$ suffisamment au-dessus du

du niveau de Fermi) pour qu'il n'y ait pas de fluctuation du nombre d'électrons f sur chaque site : la condition peut s'écrire $|E_0 - E_F| > \Delta$ et $|E_0 + U - E_F| > \Delta$, où Δ est la largeur du niveau lié du modèle d'Anderson : $\Delta = \pi \rho(E_F) |V_{ki}|^2$. La transformation de Schrieffer-Wolff ne s'applique donc pas au cas des valences intermédiaires pour lesquelles le niveau E_0 (ou $E_0 + U$) est proche du niveau de Fermi.

H' est composé de quatre types de termes :

- le terme donnant l'interaction s-f s'écrit :

$$H'_1 = \sum_{i,\sigma} \sum_{k,k'} V_{ki} V_{k'i}^* \left(\frac{1}{\epsilon_k - E_0} - \frac{1}{\epsilon_k - E_0 - U} \right) (d_{i-\sigma}^+ d_{i-\sigma} c_{k\sigma}^+ c_{k'\sigma} - d_{i-\sigma}^+ d_{i\sigma} c_{k\sigma}^+ c_{k'-\sigma}) \quad (3)$$

L'interaction d'échange s-f est donc égale à :

$$J_{kk'} = - V_{ki} V_{k'i}^* e^{i(k-k')R_i} \left(\frac{1}{\epsilon_k - E_0} + \frac{1}{\epsilon_{k'} - E_0} - \frac{1}{\epsilon_k - E_0 - U} - \frac{1}{\epsilon_{k'} - E_0 - U} \right) \quad (4)$$

Si on suppose que seuls les termes V_{ii} sont non nuls on peut négliger la dépendance en k de $J_{kk'}$, et l'interaction d'échange avec les électrons situés près du niveau de Fermi vaut alors : $J = 2 \frac{|V|^2}{E_0 - E_F}$. H'_1 correspond alors à une interaction d'échange locale, négative, entre le spin de l'impureté sur le site i et le spin de l'électron de conduction sur le même site.

- le second terme s'écrit :

$$H'_2 = - \sum_{i,j} \sum_{k} V_{ki} V_{kj}^* \left(\frac{1}{\epsilon_k - E_0 - U} - \frac{1}{\epsilon_k - E_0} \right) d_{i-\sigma}^+ d_{i-\sigma} d_{j\sigma}^+ d_{i\sigma} + C.C. \quad (5)$$

Ce terme n'agit que sur des états pour lesquels le site i serait occupé par

deux électrons d; or les conditions de validité de la transformation excluent ces états et le terme H_2' n'est donc pas à considérer.

- Le troisième terme s'écrit :

$$H_3' = \sum_{i,\sigma} \sum_{k,k'} V_{ki} V_{k'i}^* \left(\frac{1}{\epsilon_k - E_0} + \frac{1}{\epsilon_{k'} - E_0} \right) c_{k\sigma}^+ c_{k'\sigma}$$

$$- \sum_{i,j,\sigma} \sum_k V_{ki} V_{kj}^* \frac{2}{\epsilon_k - E_0} d_{j\sigma}^+ d_{i\sigma}$$
(6)

Le premier terme correspond à la diffusion potentielle des électrons de conduction : ces termes conduisent simplement à une renormalisation de l'énergie d'échange J ⁽²²⁾ ; dans la suite nous les négligerons. Le deuxième terme introduit un transfert pour les électrons f du site i au site j : avec les hypothèses faites ci-dessus : $\Delta < |E_0 - E_F|$ et $\Delta < |E_0 - E_F + U|$, le transfert ne peut être que virtuel puisque le nombre d'électrons f sur chaque site doit rester égal à 1 ; la contribution de ces termes serait donc d'ordre $\frac{1}{U} \frac{|V|^4}{(E_0 - E_F)^2}$ et peut donc être négligée.

- le dernier terme s'écrit :

$$H_4' = \frac{1}{2} \sum_{i,\sigma} \sum_{k,k'} V_{ki} V_{k'i} \left(\frac{1}{\epsilon_k - E_0 - U} + \frac{1}{\epsilon_{k'} - E_0 - U} - \frac{1}{\epsilon_k - E_0} - \frac{1}{\epsilon_{k'} - E_0} \right)$$

$$c_{k'-\sigma}^+ c_{k\sigma}^+ d_{i-\sigma} d_{i\sigma} + C.C.$$
(7)

Ce terme peut être négligé car il modifie de deux unités le nombre d'électrons f sur les impuretés et il n'agit donc pas sur les états pour lesquels le nombre d'électrons f vaut un.

En conclusion nous nous limiterons au terme H_1' qui est le terme important pour l'effet Kondo, nous supposerons que l'interaction d'échange est purement locale. Dans l'appendice V-A, nous décrivons l'état de base pour une interaction non locale (entre premiers voisins).

D'autre part la condition $\Delta < |E_0 - E_F|$ montre qu'on doit se limiter aux valeurs de J telles que $|J|$ soit inférieur à la demie largeur de bande D . Dans la suite nous étudierons le modèle pour des valeurs quelconques de $|J|/D$; cependant lorsque $|J|$ devient supérieur à D , le modèle n'a plus de sens car on est alors dans un régime de valence intermédiaire ($\Delta > |E_0 - E_F|$)

1.2 Méthode de Yoshimori et Sakurai pour une impureté (10)

Nous avons utilisé une méthode introduite par Yoshimori et Sakurai pour le cas d'une impureté Kondo isolée. Cette méthode est basée sur la transformation de la fonction de partition par une méthode d'intégrale fonctionnelle.

La fonction de partition du modèle s-f pour une impureté isolée, s'écrit :

$$Z = \text{Tr} \exp(-\beta H)$$

$$\text{où } H = H_0 + V$$

$$H_0 = \sum_{k, \sigma} \epsilon_k c_{k\sigma}^+ c_{k\sigma} + E_0 \sum_{\sigma} d_{\sigma}^+ d_{\sigma} \quad (8)$$

$$V = -\frac{J}{2} \sum_{k, k'} S_z (c_{k\uparrow}^+ c_{k'\uparrow} - c_{k\downarrow}^+ c_{k'\downarrow}) \quad (9)$$

$$+ S_+ c_{k\downarrow}^+ c_{k'\uparrow} + S_- c_{k\uparrow}^+ c_{k'\downarrow}$$

V peut aussi se mettre sous la forme :

$$V = \frac{J}{4} \left[(d_{\uparrow}^+ a_{\uparrow} + a_{\downarrow}^+ d_{\downarrow})^2 + (d_{\downarrow}^+ a_{\downarrow} + a_{\uparrow}^+ d_{\uparrow})^2 \right] \quad (10)$$

$$+ \frac{J}{2} \sum_{\sigma} d_{\sigma}^+ d_{\sigma} a_{-\sigma}^+ a_{-\sigma}$$

$$\text{où } a_{\sigma}^+ = \sum_k c_{k\sigma}^+$$

Les deux premiers termes de (10) proviennent de l'interaction de spin-flip (équation 9) et ce sont donc les termes responsables de l'effet Kondo. Le dernier terme décrit la polarisation des électrons de conduction par le spin de l'impureté, ce terme peut être négligé si on s'intéresse aux solutions non magnétiques.

On peut alors appliquer à Z la transformation de Stratanovitch-Hubbard variable pour tout opérateur borné A :

$$\exp \alpha A^2 = \sqrt{\frac{\alpha}{\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} dx \exp (\alpha x^2 + 2\alpha Ax) \quad (11)$$

En effectuant cette transformation sur les deux premiers termes de V on obtient Z sous forme d'intégrale fonctionnelle :

$$Z = \int dx(\tau) dy(\tau) Z(x,y) \exp \int_0^\beta \frac{J}{4} [x^2(\tau) + y^2(\tau)] d\tau \quad (12)$$

$$\text{où } Z(x,y) = \text{Tr } T_\tau \exp - \int_0^\beta H(\tau) d\tau$$

$$\begin{aligned} \text{et } H(\tau) = H_0(\tau) + \frac{J}{2} x(\tau) & \left[d_\uparrow^+(\tau) a_\uparrow(\tau) + a_\downarrow^+(\tau) d_\downarrow(\tau) \right] \\ & + \frac{J}{2} y(\tau) \left[d_\downarrow^+(\tau) a_\downarrow(\tau) + a_\uparrow^+(\tau) d_\uparrow(\tau) \right] \end{aligned} \quad (13)$$

Dans cette expression T_τ est l'opérateur d'ordre chronologique de Feynmann⁽¹¹⁾. On a donc remplacé l'hamiltonien initial par un hamiltonien $H(\tau)$ analogue à un hamiltonien d'Anderson, avec une hybridation dépendant du temps :

$\frac{J}{2} x(\tau)$ et $\frac{J}{2} y(\tau)$. Il faut donc résoudre l'hamiltonien $H(\tau)$ pour des fonctions $x(\tau)$ et $y(\tau)$ quelconques et effectuer l'intégration fonctionnelle sur toutes les fonctions x et y possibles. En pratique on se limitera ici à l'approximation statique, c'est-à-dire aux fonctions $x(\tau)$ et $y(\tau)$ indépendantes du temps. D'autre part au lieu d'effectuer l'intégrale fonctionnelle, on se limite aux fonctions x et y qui ont le plus grand poids dans l'expression de Z, c'est-à-dire aux valeurs de x et de y qui minimisent l'énergie libre. Moyennant ces deux approximations, on obtient les résultats suivants⁽¹⁰⁾ :

- l'énergie libre de l'état de base ΔE_K est égale à $D e^{1/\rho J}$.
- la susceptibilité à 0°K est proportionnelle à $1/\Delta E_K$
- la chaleur spécifique à basse température varie en $T/\Delta E_K$.

Ces résultats sont donc qualitativement corrects. Cependant la valeur de la susceptibilité est deux fois plus petite que la valeur exacte obtenue par Nozières⁽¹²⁾, Wilson⁽¹³⁾ et Yamada⁽¹⁴⁾.

Cette méthode permet de se ramener à un modèle d'Anderson avec une hybridation fictive $V = Jx/2$; Toulouse⁽¹⁵⁾ a montré que pour une valeur particulière de J , le modèle s-f était exactement équivalent à un modèle d'Anderson. Vigman et Finkelstein⁽¹⁶⁾ ont généralisé ce résultat à toutes les valeurs de J (Cf. aussi ref. 17 et 18). L'hybridation $V = J \frac{x}{2}$ donne une résonance autour de l'énergie E_0 , la largeur de la résonance est égale à $\frac{V^2}{D}$, soit ΔE_K : ceci est en bon accord avec les résultats obtenus par d'autres méthodes⁽¹⁹⁾ : l'effet Kondo implique l'existence près du niveau de Fermi d'une résonance de largeur ΔE_K .

La méthode de Yoshimori et Sakurai permet donc d'obtenir une description qualitativement correcte de l'état de base.

1.3 Généralisation au réseau Kondo ⁽²⁰⁾

La même transformation peut être faite dans le cas du réseau ; V s'écrit alors :

$$\begin{aligned}
 V &= V_1 + V_2 \\
 V_1 &= \frac{J}{4} \sum_i (d_{i\uparrow}^+ c_{i\uparrow} + c_{i\downarrow}^+ d_{i\downarrow})^2 + (d_{i\downarrow}^+ c_{i\downarrow} + c_{i\uparrow}^+ d_{i\uparrow})^2 \\
 V_2 &= \frac{J}{2} \sum_{i,\sigma} d_{i-\sigma}^+ d_{i-\sigma} c_{i\sigma}^+ c_{i\sigma}
 \end{aligned} \tag{14}$$

Pour obtenir des solutions magnétiques, il faut tenir compte du terme V_2 qui décrit la polarisation des électrons de conduction par le spin de l'im-

pureté ; nous le traiterons dans l'approximation Hartree-Fock :

$$\tilde{V}_2 = \frac{J}{2} \sum_{i,\sigma} \langle d_{i-\sigma}^+ d_{i-\sigma} \rangle c_{i\sigma}^+ c_{i\sigma} + \langle c_{i\sigma}^+ c_{i\sigma} \rangle d_{i-\sigma}^+ d_{i-\sigma} \quad (15)$$

Pour le terme V_1 , les mêmes approximations que dans le cas d'une impureté isolée (approximation statique) permet de remplacer V_1 par :

$$\begin{aligned} \tilde{V}_1 = \sum_i \frac{J}{2} x_i (d_{i\uparrow}^+ c_{i\uparrow} + c_{i\downarrow}^+ d_{i\downarrow}) \\ + \frac{J}{2} y_i (d_{i\downarrow}^+ c_{i\downarrow} + c_{i\uparrow}^+ d_{i\uparrow}) \end{aligned} \quad (16)$$

x_i et y_i sont déterminés en minimisant l'énergie libre :

$$\begin{aligned} F = -\frac{J}{4} \sum_i (x_i^2 + y_i^2) - \frac{J}{2} \sum_{i,\sigma} \langle d_{i-\sigma}^+ d_{i-\sigma} \rangle \langle c_{i\sigma}^+ c_{i\sigma} \rangle \\ - \frac{1}{\beta} \text{Tr Log} (1 - \tilde{V} G_0) \end{aligned} \quad (17)$$

où $\tilde{V} = \tilde{V}_1 + \tilde{V}_2$ et G_0 est la fonction de Green correspondant à l'hamiltonien sans interaction H_0 .

L'énergie libre (17) est fonction de deux types de paramètres d'ordre :

- les moments magnétiques μ_i et μ_i' des électrons f et s sur chaque site ; ces moments sont déterminés de façon selfconsistente :

$$\begin{aligned} \mu_i &= \langle d_{i\uparrow}^+ d_{i\uparrow} \rangle - \langle d_{i\downarrow}^+ d_{i\downarrow} \rangle \\ \mu_i' &= \langle c_{i\uparrow}^+ c_{i\uparrow} \rangle - \langle c_{i\downarrow}^+ c_{i\downarrow} \rangle \end{aligned}$$

- les paramètres x_i et y_i qui décrivent l'effet Kondo sont déterminés par $\frac{\partial F}{\partial x_i} = \frac{\partial F}{\partial y_i} = 0$

On peut donc obtenir quatre types de solutions différentes :

(1) si $x_i = y_i = 0$ et $\mu_i = \mu_i' = 0$, il n'y a ni effet Kondo, ni ordre magnétique : c'est la solution à haute température

(2) si $x_i = y_i = 0$ et $\mu_i \neq 0, \mu_i' \neq 0$: on a un état magnétique sans effet Kondo.

(3) si $x_i \neq 0, y_i \neq 0$ et $\mu_i = \mu_i' = 0$, on a un état Kondo, non magnétique.

(4) si $x_i \neq 0, y_i \neq 0$ et $\mu_i \neq 0, \mu_i' \neq 0$, on a un état mixte dans lequel l'effet Kondo et le magnétisme coexistent.

Dans le paragraphe suivant, nous étudions les solutions à 0°K en fonction du paramètre ρJ , et du nombre d'électrons de conduction n (le nombre d'électrons f est supposé égal à un électron par impureté) : seuls les états (3) et (4) sont stables à 0°K . Les solutions (1) et (2) peuvent être stables à plus haute température.

V-2 SOLUTIONS A $T = 0^\circ\text{K}$

2.1 Phase Kondo (20)

Dans la phase non magnétique on peut poser :

$$\langle d_{i\sigma}^+ d_{i\sigma} \rangle = \frac{1}{2}$$

$$\langle c_{i\sigma}^+ c_{i\sigma} \rangle = \frac{n}{2}$$

Il est facile de montrer que $x_i = y_i$; nous supposerons de plus que la solution est uniforme ; x_i et y_i prennent la même valeur sur tous les sites

$x_i = y_i = x$. On peut alors calculer les fonctions de Green correspondant à l'hamiltonien total $H_0 + V$: pour les électrons f cette fonction de Green s'écrit :

$$G_d(\omega) = \sum_k \frac{1}{\omega - E_0 - \frac{Jn}{4} - \frac{J^2 x^2}{4(\omega - \epsilon_k - J/4)}} \quad (18)$$

et pour les électrons de conduction elle vaut :

$$G_c(\omega) = \sum_k \frac{1}{\omega - \epsilon_k - \frac{Jn}{4} - \frac{J^2 x^2}{4(\omega - E_0 - \frac{Jn}{4})}} \quad (19)$$

Si la densité d'états des électrons de conduction est constante (équation 2) les densités d'états ρ_d et ρ_c dans la phase Kondo sont données par :

$$\left. \begin{aligned} \rho_d(\omega) &= \frac{1}{8D} \frac{J^2 x^2}{(\omega - E_0 - \frac{Jn}{4})^2} \\ \rho_c(\omega) &= \frac{1}{2D} \end{aligned} \right\} \begin{aligned} &\text{si } \omega_1 < \omega < \omega_2 \\ &\text{et } \omega_3 < \omega < \omega_4 \end{aligned} \quad (20)$$

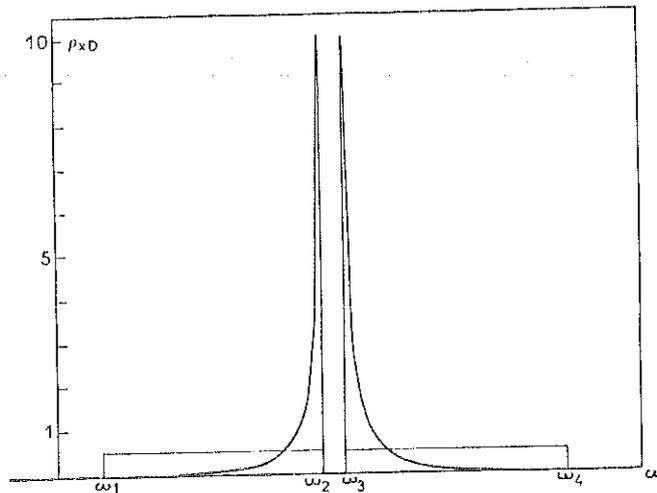
et $\rho_d = \rho_c = 0$ sinon

$\omega_1, \omega_2, \omega_3$ et ω_4 sont donnés par :

$$\begin{aligned} \omega_1 &= \frac{1}{2} \left[-D + E_0 + \frac{J}{4} (1+n) - \sqrt{\left[(D + E_0 - \frac{J}{4} (1-n))^2 + J^2 x^2 \right]} \right] \\ \omega_2 &= \frac{1}{2} \left[D + E_0 + \frac{J}{4} (1+n) - \sqrt{\left[(D - E_0 + \frac{J}{4} (1-n))^2 + J^2 x^2 \right]} \right] \\ \omega_3 &= \frac{1}{2} \left[-D + E_0 + \frac{J}{4} (1+n) + \sqrt{\left[(D + E_0 + \frac{J}{4} (1-n))^2 + J^2 x^2 \right]} \right] \\ \omega_4 &= \frac{1}{2} \left[D + E_0 + \frac{J}{4} (1+n) + \sqrt{\left[(D - E_0 + \frac{J}{4} (1-n))^2 + J^2 x^2 \right]} \right] \end{aligned}$$

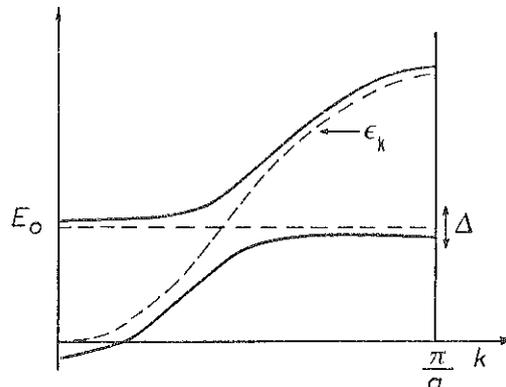
La figure 1 montre l'allure de ρ_d et ρ_c : lorsque x est non nul il apparait un gap autour de l'énergie E_0 , l'ordre de grandeur de ce gap est $\frac{J^2 x^2}{2D}$ si n est voisin de 1.

Figure 1 : Densité d'états des électrons de conduction et des électrons f dans la phase Kondo.



Ce gap provient de l'hybridation du niveau E_0 et de la bande de conduction, et il existe donc quelle que soit la valeur de $\frac{|J|}{D}$ (figure 2)

Figure 2 : Hybridation entre la bande de conduction et le niveau E_0 .



Dans la limite où $|J| \gg D$, ce gap correspond à la séparation entre l'état singulet et l'état triplet obtenus en couplant un électron de conduction

avec une impureté par un échange s-f: $-J \vec{S}_i \cdot \vec{\sigma}_i$.

La position du niveau f, E_0 , et la valeur de l'énergie de Fermi E_F doivent satisfaire les relations (pour $n < 1$) :

$$\langle d_{i\sigma}^+ d_{i\sigma} \rangle = \frac{1}{2} = \frac{J^2 x^2}{8D} \left[\frac{1}{\omega_1 - E_0 - \frac{Jn}{4}} - \frac{1}{E_F - E_0 - \frac{Jn}{4}} \right] \quad (21)$$

$$\langle C_{i\sigma}^+ C_{i\sigma} \rangle = \frac{n}{2} = \frac{1}{2D} \left[E_F - \omega_1 \right]$$

La solution de ces deux équations permet d'obtenir E_0 et E_F en fonction de n :

$$E_0 = -\frac{1-n}{2} D - \frac{1-n}{2n} \sqrt{n^2 D^2 + n J^2 x^2} + \frac{J}{4} (1-n) \quad (22)$$

$$E_F = \frac{nD}{2} - \frac{1}{2} \sqrt{n^2 D^2 + n J^2 x^2} + E_0 + \frac{Jn}{4}$$

Lorsque $n = 1$, le niveau de Fermi est situé dans le gap et le système est donc isolant. Un résultat analogue a été obtenu par Jullien et al ⁽²¹⁾ à une dimension par une méthode de groupe de renormalisation.

Le paramètre x doit être déterminé en minimisant la différence d'énergie entre la phase Kondo, et la phase non Kondo ($x = 0$) :

$$\Delta E = -\frac{1}{2} \sqrt{n^2 D^2 + n J^2 x^2} - \frac{Jx^2}{2} + \frac{J^2 x^2}{4D} \text{Log} \frac{\sqrt{n^2 D^2 + n J^2 x^2} - nD}{\sqrt{n^2 D^2 + n J^2 x^2} + nD} + \frac{nD}{2} \quad (23)$$

Le minimum de ΔE vaut alors :

$$\Delta E_K = -nD \frac{e^{2D/J}}{1-e^{2D/J}} \quad (24)$$

L'expression ci-dessus montre que ΔE_K correspond effectivement à un minimum d'énergie si J est négatif. Si J est positif, il n'y a pas d'effet Kondo, le minimum est atteint pour $x = 0$. D'autre part pour $J < 0$, ΔE_K a la même variation que dans le cas d'une impureté isolée en fonction du paramètre

$\rho J = \frac{J}{2D}$: $\Delta E_K \sim D e^{1/\rho J}$; également, comme pour l'impureté isolée la largeur de la résonance est de l'ordre de ΔE_K , ainsi que le gap.

Pour faire une comparaison plus précise avec le cas d'une impureté isolée nous avons calculé l'énergie de l'état de base pour une impureté Kondo, en fonction du nombre d'électrons dans la bande n , par la même méthode (le résultat obtenu par Yoshimori et Sakurai ⁽¹⁰⁾ n'est correct que pour une bande infiniment large et ne dépend donc pas de la position du niveau de Fermi dans la bande). Les résultats sont représentés sur la figure 3 pour la valeur $\frac{|J|}{2D} = 0,25$.

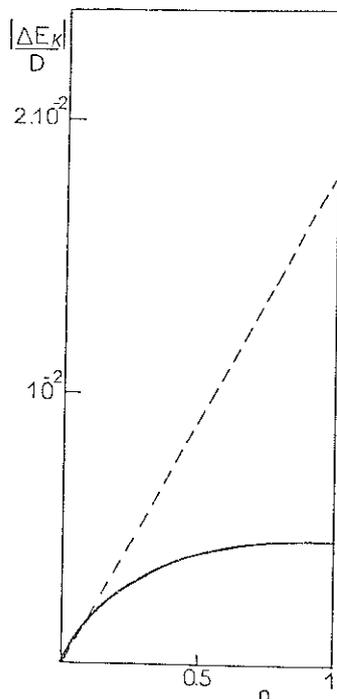


Figure 3
 énergie ΔE_K par impureté
 --- dans le réseau
 — pour une impureté isolée.

On peut faire deux remarques :

- pour $n = 1$, l'énergie $|\Delta E_K|$ par impureté est plus grande dans le réseau que pour l'impureté isolée : $\Delta E_K/D$ vaut $-0,45 \cdot 10^{-2}$ pour une impureté isolée et $-1,85 \cdot 10^{-2}$ pour le réseau. L'explication est la suivante :

lorsque le nombre d'impuretés augmente les fonctions d'onde décrivant l'état singulet associé à chaque impureté se mélangent et ce mélange doit produire une diminution d'énergie.

- lorsque le nombre d'électrons de conduction diminue, l'énergie de l'état Kondo décroît dans les deux cas, mais cette décroissance est beaucoup plus marquée dans le réseau : s'il y a moins d'un électron de conduction par site, l'écrantage du spin des impuretés par les électrons de conduction se fait plus difficilement. Dans le cas d'une impureté isolée, le nombre d'électrons de conduction a moins d'effet puisqu'il suffit d'un électron de conduction pour former un état singulet : on voit sur la figure 3 que ΔE_K varie très peu lorsque n est compris entre 0,7 et 1.

2.2 Phase magnétique

Dans ce paragraphe nous étudions les solutions magnétiques pour lesquelles $x_i = y_i = 0$ et nous nous limitons aux structures ferro et antiferromagnétiques bien qu'en principe l'interaction R.K.K.Y. permette d'obtenir des structures plus compliquées (structure héli magnétique).

En l'absence d'effet Kondo, il n'y a pas d'élargissement du niveau E_0 et on doit donc avoir $\langle d_{i\sigma}^+ d_{i\sigma} \rangle = 0$ ou 1 selon que le niveau f dont l'énergie vaut $E_0 + \frac{J}{2} \langle C_{i\sigma}^+ C_{i\sigma} \rangle$ est situé au-dessus ou au-dessous de l'énergie de Fermi.

Le moment f a donc sa valeur maximale : $|\mu_i| = 1$.

- Solution ferromagnétique :

Dans ce cas $\langle d_{i\uparrow}^+ d_{i\uparrow} \rangle = 1$, $\langle d_{i\downarrow}^+ d_{i\downarrow} \rangle = 0$. Le moment des électrons de conduction $\mu = \langle C_{i\uparrow}^+ C_{i\uparrow} \rangle - \langle C_{i\downarrow}^+ C_{i\downarrow} \rangle$ peut être calculé facilement, ainsi que l'énergie correspondant à cette solution :

$$- \text{si } n > -\frac{J}{4D}, \mu = \frac{J}{4D} \quad \Delta E_F = -\frac{J^2}{32D} \quad (25)$$

$$- \text{si } n < -\frac{J}{4D}, \mu = -n \quad \Delta E_F = n \left[\frac{J}{4} + \frac{nD}{2} \right] \quad (26)$$

La polarisation des électrons de conduction, μ est toujours opposée au moment f (pour $J < 0$) ; elle est très petite pour les valeurs habituelles de J/D .

- Solution antiferromagnétique :

On définit deux sous-réseaux, et $\langle d_{i\sigma}^+ d_{i\sigma} \rangle$ vaut 0 sur un sous réseau et 1 sur l'autre sous-réseau ($\mu_i = \pm 1$). La polarisation des électrons de conduction et l'énergie de la solution antiferromagnétique sont égales à

$$\mu = \frac{J}{4D} \text{Log} \frac{\sqrt{\frac{J^2}{16} + (1-n)^2 D^2} - (1-n) D}{\sqrt{\frac{J^2}{16} + (1-n)^2 D^2} + (1-n) D} \quad (27)$$

$$\Delta E_{AF} = \frac{J\mu}{8} + \frac{1-n}{2} \sqrt{\frac{J^2}{16} + (1-n)^2 D^2} - \frac{1}{2} \sqrt{\frac{J^2}{16} + D^2} + \frac{D}{2} n(2-n)$$

En comparant les énergies E_F et E_{AF} on voit que E_F est inférieure à E_{AF} si n est inférieur à une valeur critique n_c et E_F est supérieur à E_{AF} si $n_c < n < 1$; l'état ferromagnétique est donc plus stable pour n petit et l'état antiferromagnétique est stable pour n voisin de 1. n_c varie peu avec le paramètre $\frac{J}{D}$: si $\frac{|J|}{D}$ varie de 0 à 2, n_c varie de 0,65 à 0,7.

La stabilité relative de ces deux états s'explique facilement par la variation de l'interaction R.K.K.Y. avec le remplissage de la bande : les interactions d'échange $J(R)$ sont proportionnelles à $\frac{\cos 2k_F R}{3}$; si n est petit, k_F est petit et $J(R)$ est positif entre premiers voisins : ceci favorise un état ferromagnétique ; si n augmente k_F augmente également et l'interaction entre premiers voisins devient négative.

2.3 Phase mixte

a) Phase ferromagnétique mixte

Dans la phase mixte, $x \neq 0$ et le moment f n'a donc pas nécessairement sa valeur maximale. Si n^σ et m^σ désignent le nombre d'électrons de spin σ respectivement dans la bande de conduction et dans l'état f , les deux équations selfconsistantes ci-dessous déterminent la solution dans le cas d'un ordre ferromagnétique :

$$E_F - E_0 = D n^\sigma + \frac{J}{2} n^{-\sigma} - \frac{1}{2} \sqrt{4D^2 n^{\sigma^2} + J^2 x^2 \frac{n^\sigma}{m^\sigma}} \quad (28)$$

$$E_F = D (2n^\sigma + m^\sigma - 1) + \frac{J}{2} m^{-\sigma} - \frac{m^\sigma}{2n^\sigma} \sqrt{4D^2 n^{\sigma^2} + J^2 x^2 \frac{n^\sigma}{m^\sigma}}$$

Il faut donc résoudre les équations de selfconsistence (28) pour chaque valeur de x puis minimiser l'énergie par rapport à x .

On obtient les résultats suivants :

- la solution mixte existe en-dessous d'une valeur critique de $\frac{|J|}{D}$ et jusqu'à $\frac{|J|}{D} = 0$. La figure 4 montre la variation du moment f en fonction de $\frac{|J|}{D}$ pour $n = 1$ et $n = 0,5$: le moment s'annule de façon continue à la valeur critique de $\frac{|J|}{D}$.

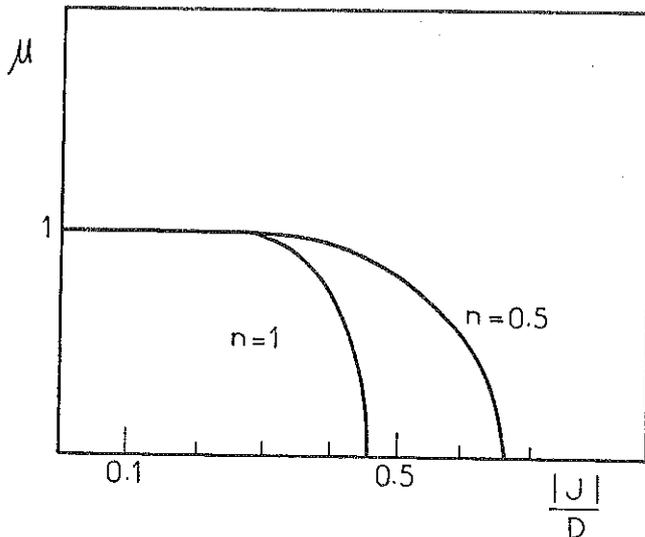


Figure 4

Moment des électrons f dans la phase mixte pour $n = 1$ et $n = 0,5$.

La polarisation des électrons de conduction est encore plus faible que pour la solution magnétique pure. La figure 5 montre la variation du paramètre $\frac{J^2 x^2}{D^2}$ qui mesure l'effet Kondo, pour la solution mixte et pour la solution Kondo : l'effet Kondo est réduit dans la phase mixte.

- L'étude de la stabilité de cette phase mixte montre qu'elle est toujours plus stable que la phase magnétique sans effet Kondo. Autrement dit l'effet Kondo reste présent dans la phase magnétique ; lorsque $\frac{|J|}{D}$ est petit

l'effet Kondo est négligeable et le moment des impuretés vaut pratiquement 1 ; si $\frac{|J|}{D}$ augmente le moment est réduit par l'effet Kondo. Une telle réduction du moment a été observée pour $Ce Al_2$ en-dessous de la température d'ordre (25).

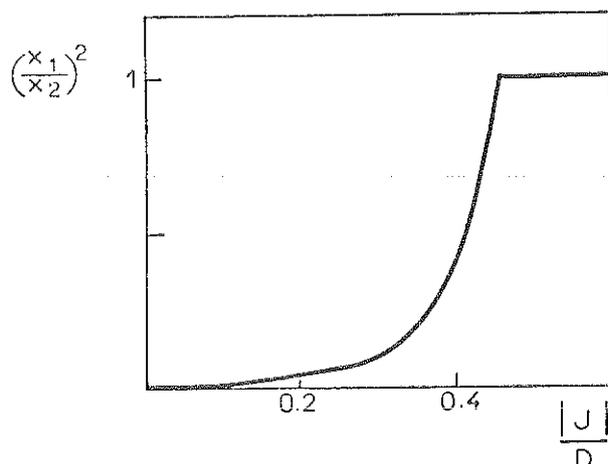


Figure 5

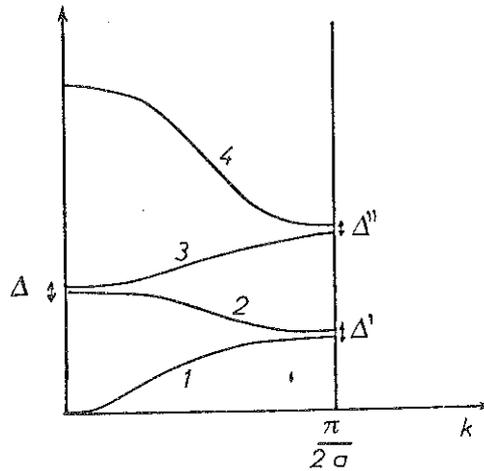
Variation du paramètre x , dans la phase mixte (x_1) comparée à la valeur dans la phase Kondo (x_2).

b) Phase antiferromagnétique mixte

Dans le cas de la phase antiferromagnétique, les équations de selfconsistence ne peuvent pas être résolues simplement. Les résultats doivent être qualitativement les mêmes que dans le cas ferromagnétique : on doit avoir également une réduction des moments magnétiques par l'effet Kondo. Il est intéressant de regarder l'allure de la densité d'états pour cette solution : la densité d'états totale est formée de quatre bandes, contenant chacune un électron : l'hybridation fictive $\frac{Jx}{2}$ introduit un gap Δ dans la densité d'états (figure 2) ; un autre gap apparaît dans chacune des bandes à cause du doublement de la maille lorsqu'on a un état antiferromagnétique (figure 6). (Cf. Appendice V-B)

On peut donc avoir dans ce cas un état isolant pour toutes les valeurs entières du nombre total d'électrons $n_f + n_s$. (dans la phase Kondo on n'avait un isolant que pour $n_f + n_s = 2$). En principe le modèle n'est valable que pour $n_f = 1$. Cependant il décrit correctement les propriétés du composé $Tm Se$ stoechiométrique à basse température pour lequel on a $n_f + n_s = 1$: $Tm Se$ s'ordonne antiferromagnétiquement en-dessous de $3,5^\circ K$ (26) et il est isolant dans la phase ordonnée (27).

Figure 6 : Les 4 bandes dans la phase antiferromagnétique mixte.



Si on applique le modèle à Tm Se, E_0 doit être de l'ordre de $-\frac{D}{2}$. La largeur des gaps est alors (dans le cas où J_μ et J_μ' sont beaucoup plus grand que $\frac{J^2 x^2}{D}$) : $\Delta = \Delta' = -\frac{J^2 x^2}{4 E_0} \frac{D^2}{D^2 - E_0^2}$, $\Delta'' = -\frac{J_\mu}{2}$, μ étant le moment des électrons f, et la largeur des quatre bandes vaut :

$$W_1 = \frac{D}{2}, \quad W_2 \approx -\frac{J_\mu'}{2}, \quad W_3 \approx \frac{D}{2}, \quad W_4 \approx D$$

μ' étant la polarisation des électrons de conduction. Le niveau de Fermi est alors situé dans le gap Δ' : on obtient donc un isolant en-dessous de la température d'ordre. Coqblin et al⁽⁸⁾ ont utilisé un modèle d'Anderson pour expliquer les propriétés de TmSe : bien que ce modèle soit plus justifié qu'un modèle s-f dans le cas des valences intermédiaires, l'ordre de grandeur des résultats obtenus dans ce modèle ne permet pas d'interpréter les résultats expérimentaux : la température de Néel est beaucoup trop grande ; de plus dans le réseau d'Anderson le gap est de l'ordre de $\frac{|V_{kf}|^2}{D}$; les mesures de résistivité sous pression⁽²⁸⁾ montrent que le gap varie très vite avec la pression : ceci s'interprète difficilement dans le réseau d'Anderson car V_{kf} varie peu avec la pression ; par contre dans le réseau Kondo, le gap Δ' est de l'ordre de grandeur de la température de Kondo $T_K = D e^{1/\rho J}$ et il est donc très sensible à des petites variations des paramètres V_{kf} et E_0 .

En conclusion bien qu'un modèle s-f ne soit pas justifié dans le cas de valences intermédiaires, il semble qu'il décrive mieux les propriétés de Tm Se qu'un modèle de réseau d'Anderson ; de plus les résultats expérimentaux montrent l'existence de moments localisés à basse température (Tm Se suit une loi de Curie).

2.4 Diagramme de phases

La figure 7 représente le diagramme obtenu en comparant les phases magnétiques et la phase Kondo.

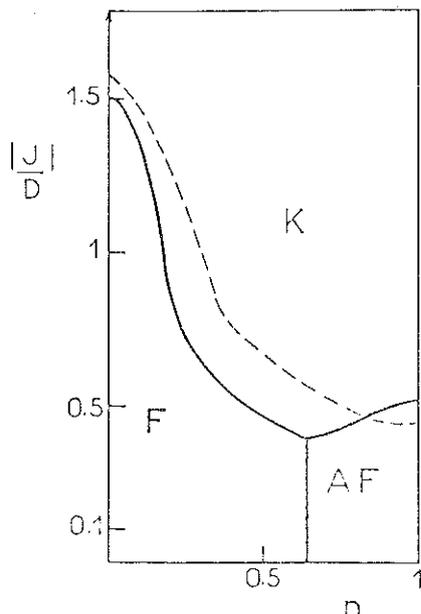


Figure 7

Diagramme de phases à $T = 0^\circ\text{K}$: en traits pleins : diagramme obtenu en comparant la phase Kondo et les phases magnétiques pures ; en pointillé, la limite de stabilité de la phase ferromagnétique mixte.

Les phases magnétiques sont stables pour les faibles valeurs de $\frac{|J|}{D}$; la valeur critique de $\frac{|J|}{D}$ dépend du remplissage de la bande de conduction : elle augmente si n diminue ; la phase Kondo est plus stable pour les valeurs de n voisines de 1.

La valeur critique de $\frac{|J|}{D}$ à laquelle la phase ferromagnétique mixte devient stable peut être calculée à partir de la susceptibilité : si g et g' désignent les facteurs de Landé des électrons f et des électrons de conduction, la susceptibilité des électrons f dans la phase Kondo vaut :

$$\chi = \frac{1}{A} \left[g \left(D + \frac{D}{n} \frac{\frac{2D}{e^{\frac{J}{J}}}}{1 - e^{\frac{2D}{J}}} \right) + g' \left(\frac{J}{4} + \frac{D}{4D} \frac{e^{\frac{J}{J}}}{1 - e^{\frac{4D}{J}}} \right) \right] \quad (29)$$

$$\text{où } A = D \left(D - \frac{J}{2} \right) \frac{\frac{4D}{e^{\frac{J}{J}}}}{1 - e^{\frac{4D}{J}}} + nD^2 \frac{\frac{2D}{e^{\frac{J}{J}}}}{1 - e^{\frac{4D}{J}}} - \frac{J^2}{16}$$

et celle des électrons de conduction vaut :

$$\chi' = \frac{1}{A} \left[g' \frac{nD}{1 - e^{\frac{4D}{J}}} \frac{e^{\frac{J}{J}}}{\frac{4D}{J}} + ng \left(\frac{J}{4} + D \frac{e^{\frac{4D}{J}}}{1 - e^{\frac{4D}{J}}} \right) \right] \quad (30)$$

Ces deux susceptibilités divergent lorsque $A = 0$ et l'état de base est magnétique si $A < 0$.

Lorsque $n \rightarrow 0$ l'équation 29 montre que χ diverge : ceci indique simplement la disparition de l'effet Kondo pour $n = 0$

En conclusion la simplicité de la méthode utilisée nous a permis d'obtenir un diagramme de phase pour le réseau Kondo et de calculer les paramètres de chacune des phases.

V-3 SOLUTIONS A TEMPERATURE NON NULLE

3.1 Diagramme de phase à $T \neq 0^\circ\text{K}$

Ce diagramme de phase peut être obtenu à partir de l'énergie libre à température non nulle (équation 17). Les deux paramètres x et μ varient avec la température. On peut distinguer trois comportements différents suivant les valeurs du paramètre $\frac{J}{D}$ (nous supposons ici $n = 1$, mais pour $n \neq 1$ les résultats sont qualitativement les mêmes) :

(1) si $\frac{|J|}{D}$ est grand, l'état de base à $T = 0^\circ\text{K}$ est non magnétique ; lorsque la température augmente, le paramètre x diminue et s'annule à une température T_1 , solution de l'équation :

$$1 = \frac{J}{2D} \left[\int_{-D}^D \frac{f(\omega)}{\omega} d\omega + f(D) - f(-D) \right] \quad (31)$$

où $f(\omega)$ est la fonction de Fermi : $f(\omega) = \frac{1}{1+e^{\beta\omega}}$.

La solution de cette équation pour $\frac{J}{D}$ petit donne :

$$T_1 \approx D \exp \left(1 + \frac{2D}{J} \right)$$

Au-dessus de la température T_1 , le paramètre x est nul et il n'y a plus d'effet Kondo. D'autre part, le gap disparaît à cette température T_1 .

(2) si $\frac{|J|}{D}$ est petit, l'état de base est magnétique et le moment f est alors peu réduit par l'effet Kondo. Le paramètre x s'annule à une température T_1 et μ à une température T_N supérieure à T_1 . T_N est alors donné par l'équation (pour un ordre ferromagnétique) :

$$\frac{32 D}{J^2} = \beta [f(-D) - f(D)] \quad (32)$$

ce qui donne pour $\frac{J}{D}$ petit : $T_N \approx \frac{J^2}{32D}$

En-dessous de la température T_1 , l'effet Kondo et le magnétisme coexistent. Entre les températures T_1 et T_N , la solution est magnétique, sans effet Kondo. Au-dessus de T_N , on a un état paramagnétique ordinaire.

(3) Pour des valeurs intermédiaires de $\frac{|J|}{D}$, l'effet Kondo dans la phase ordonnée est important : le moment μ s'annule alors à une température T_N inférieure à T_1 . Au-dessus de la température d'ordre magnétique, on peut encore observer un effet Kondo, jusqu'à la température T_1 . Dans l'hypothèse où les deux transitions à T_1 et T_N seraient du deuxième ordre, les résultats sont résumés sur la figure 8.

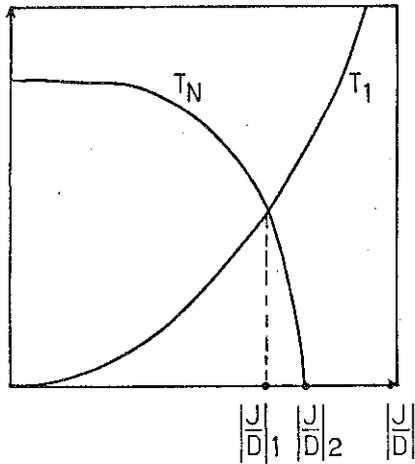


Figure 8

Variation des températures T_N et T_1 avec $\frac{|J|}{D}$.

Lorsque $\frac{|J|}{D} > \left| \frac{J}{D} \right|_2$ la solution est non magnétique à 0°K (cas 1).

Lorsque $\left| \frac{J}{D} \right| < \left| \frac{J}{D} \right|_2$, la solution est magnétique à 0°K

- si $\left| \frac{J}{D} \right| < \left| \frac{J}{D} \right|_1$, T_1 est inférieure à T_N (cas 2)

- si $\left| \frac{J}{D} \right|_1 < \left| \frac{J}{D} \right| < \left| \frac{J}{D} \right|_2$, T_1 est supérieur à T_N (cas 3)

3.2 Définition d'une température de Kondo

Dans le cas d'une impureté isolée la température de Kondo n'est pas une température bien déterminée car elle ne correspond pas à une transition de phase. On peut la définir à partir des développements haute température : T_K^∞ est alors la température à laquelle les développements en perturbation divergent ; on peut également définir une température de Kondo à 0°K , T_K^0 , à partir de la valeur de la susceptibilité à $T = 0^\circ\text{K}$: $T_K^0 = \chi^{-1}$. Pour une impureté isolée, les températures T_K^∞ et T_K^0 sont proportionnelles (23) et également proportionnelles à l'énergie de l'état fondamental ΔE_K .

Dans le cas d'un réseau ces trois quantités ne sont plus proportionnelles :

- l'énergie de l'état de base ΔE_K a été calculée au paragraphe V-2 : elle varie comme $D e^{1/\rho J}$ (équation 24)

- le développement haute température de Tsay et Klein ⁽²⁴⁾ reste valable pour un réseau : à l'ordre W^2 , ce développement montre que la température de Kondo "haute température" varie en $T_K^\infty \left[1 - \alpha \left(\frac{W}{T_K^\infty} \right)^2 \right]$ (W représentant les interactions magnétiques entre les impuretés, et T_K^∞ la température de Kondo de l'impureté isolée).

- la susceptibilité statique (équation 29) permet de définir une température de Kondo à 0°K pour le réseau : si $n \gg e^{2D/J}$, on trouve $g \chi^{-1} \approx n D e^{2D/J} - J^2/16D$.

Ces trois expressions montrent que :

- il n'y a pas proportionnalité entre ΔE_K et χ^{-1}
- la température de Kondo définie à partir de χ^{-1} s'annule pour une valeur critique de $\frac{|J|}{D}$, ce qui indique l'apparition d'un état magnétique en-dessous de cette valeur critique
- la température de Kondo définie à haute température s'annule également, mais elle décroît en $\frac{W^2}{T_K^\infty}$ alors que celle définie par la susceptibilité décroît en W .

Une quatrième estimation de la température de Kondo est donnée par la température T_1 à laquelle le paramètre x s'annule : le modèle décrit dans ce chapitre donne une transition de phase à cette température T_1 . On peut remarquer que pour une impureté isolée, la méthode de Yoshimori et Sakurai donnerait également une transition de phase ; ceci est dû à la méthode, qui est analogue à une approximation de champ moléculaire ; cependant si on calcule l'intégrale fonctionnelle (au lieu de se limiter à la valeur de x qui minimise l'énergie), la singularité à T_K disparaît ⁽²⁹⁾, dans l'approximation statique. Dans le cas d'un réseau on pourrait avoir un phénomène coopératif et une transition Kondo.

V-4 CONCLUSION

Nous avons montré par une méthode d'intégrale fonctionnelle qu'on peut décrire l'effet Kondo par un paramètre x analogue à un paramètre d'ordre ; ce paramètre, conjugué des opérateurs $c_{i\sigma}^+$, $d_{i\sigma}$ et $d_{i\sigma}^+$, $c_{i\sigma}$, décrit

l'existence d'un état lié entre les électrons de conduction et les électrons f sur le même site.

Cette méthode nous a permis d'étudier le réseau Kondo et d'obtenir les résultats suivants :

- à $T = 0^\circ\text{K}$ l'état de base est non magnétique si $|\rho J|$ est supérieur à une valeur critique. Cet état est isolant pour $n = 1$.
- pour des valeurs de $|\rho J|$ plus petite l'état de base est magnétique avec un moment réduit par l'effet Kondo.
- à température non nulle, il peut exister deux transitions : une transition magnétique et une transition Kondo. Cependant la méthode étant analogue à une approximation de champ moléculaire, il n'est pas possible de conclure à l'existence réelle de cette deuxième transition.

APPENDICE V-A

EFFET D'UNE INTERACTION D'ECHANGE NON LOCALE

Dans le cas où V_{kf} dépend de k , le terme H_1' ne s'écrit pas simplement sous la forme (7), mais il contient des termes couplant les électrons des sites i et j différents. On peut poser $V_k = \sum_{\ell, m} V_{\ell m} e^{ik(R_\ell - R_m)}$.

Il est alors correct de supposer que $V_{\ell m}$ n'est non nul que si les sites ℓ et m sont suffisamment proches : les termes les plus importants sont $V_0 = V_{\ell\ell}$ et $V_1 = V_{\ell m}$, ℓ et m étant premiers voisins. Si on se limite à ces deux termes H_1' contient, en plus des termes étudiés au paragraphe V-1.2, des termes de la forme :

$$\frac{V_0 V_1}{E_F - E_0} \sum_j d_{i-\sigma}^+ d_{i-\sigma} c_{i\sigma}^+ c_{j\sigma} + C.C. - (d_{i-\sigma}^+ d_{i\sigma} c_{i\sigma}^+ c_{j-\sigma} + C.C.) \quad (33)$$

où i et j sont premiers voisins, et des termes :

$$\frac{V_1^2}{E_0 - E_F} \sum_{j, k} d_{i-\sigma}^+ d_{i-\sigma} c_{j\sigma}^+ c_{k\sigma} - d_{i-\sigma}^+ d_{i\sigma} c_{j\sigma}^+ c_{k-\sigma} \quad (34)$$

où j et k sont premiers voisins de i .

Nous n'allons pas étudier l'effet de tous ces termes mais seulement montrer qu'ils peuvent avoir des effets importants.

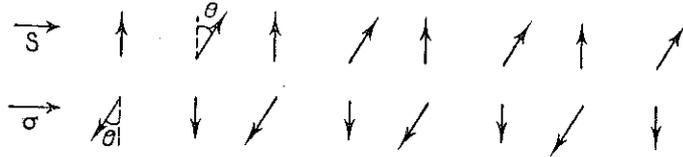
L'expression (34) contient en particulier des termes de la forme

$$- J' \sum_{i, j} \vec{S}_i \cdot \vec{\sigma}_j \quad \text{où } i \text{ et } j \text{ sont premiers voisins et } J' < 0. \text{ Si on n'avait}$$

que ces termes d'échange, dans la limite où J et D seraient nuls, l'état de base serait le suivant, pour $n = 1$ (figure 19) : les spins \vec{S}_i et $\vec{\sigma}_i$ forment

deux chaînes découplées l'une de l'autre, dans chaque chaîne le spin 4f d'un site est couplé antiparallèlement au spin de l'électron de conduction du site voisin

Figure 9 : Etat de base si $D = 0$.



Si $D = 0$ l'angle θ entre les deux chaînes est quelconque : sur un même site \vec{S}_i et $\vec{\sigma}_i$ ne sont pas couplés. L'effet des termes de bande est de coupler antiferromagnétiquement les électrons de conduction de deux sites voisins, ce qui correspond à $\theta = \pi$; les spins \vec{S}_i et $\vec{\sigma}_i$ sur un même site sont alors couplés ferromagnétiquement. Sur chaque site le spin total vaut 1 et l'ordre est alors antiferromagnétique.

Donc si J' est grand par rapport à J , l'état de base peut être magnétique si $|J'| \gg D$. Bien que le modèle ne puisse pas s'appliquer dans le cas $\frac{|J'|}{D} \gg 1$, ce résultat montre cependant que si $|J'| > |J|$, on doit s'attendre à des résultats qualitativement différents (si $J' = 0$ et $|J| \gg D$, l'état de base est formé de singulets sur chaque site).

L'hypothèse $|J'| > |J|$ n'est pas irréaliste car si la bande de conduction est formée par des fonctions de Wannier, on doit avoir $V_0 = 0$, et donc $J = 0$; les termes V_1 deviennent alors importants.

APPENDICE V-B

DENSITE D'ETATS DANS LA PHASE ANTIFERROMAGNETIQUE MIXTE

Si $\mu = \langle nd_{\downarrow} \rangle - \langle nd_{\uparrow} \rangle$ et $\mu' = \langle nc_{\uparrow} \rangle - \langle nc_{\downarrow} \rangle$, les énergies propres ω sont solutions de l'équation (dans le cas où $\epsilon_k + \epsilon_{k+p} = 0$) :

$$\left(\omega - E_0 - \frac{J^2 x^2}{4} \frac{\omega + \epsilon_k}{\omega^2 - \epsilon_k^2 - \frac{J^2 \mu^2}{16}} \right) \left(\omega - E_0 - \frac{J^2 x^2}{4} \frac{\omega - \epsilon_k}{\omega^2 - \epsilon_k^2 - \frac{J^2 \mu'^2}{16}} \right) = \left(\frac{J\mu'}{4} - \frac{J^2 x^2}{4} \frac{\frac{J\mu}{4}}{\omega^2 - \epsilon_k^2 - \frac{J^2 \mu'^2}{16}} \right)^2 \quad (35)$$

On vérifie facilement que si $-D < \epsilon_k < +D$, on obtient 4 bandes. Les densités d'états des électrons de conduction et des électrons f sont données par :

$$\rho_c^\sigma(\omega) = \frac{1}{2D} \frac{|B^\sigma|}{\sqrt{A}}$$

$$\rho_d^\sigma(\omega) = \frac{J^2 x^2}{8D} \frac{|B^\sigma|}{\sqrt{A} (\omega - E_0 + \sigma \frac{J\mu'}{4})^2}$$

où

$$A = \left(\omega - \frac{J^2 x^2}{4} \frac{\omega - E_0}{(\omega - E_0)^2 - \frac{J^2 \mu'^2}{16}} \right)^2 - \left(\frac{J\mu}{4} - \frac{J^2 x^2}{4} \frac{\frac{J\mu'}{4}}{(\omega - E_0)^2 - \frac{J^2 \mu'^2}{16}} \right)^2$$

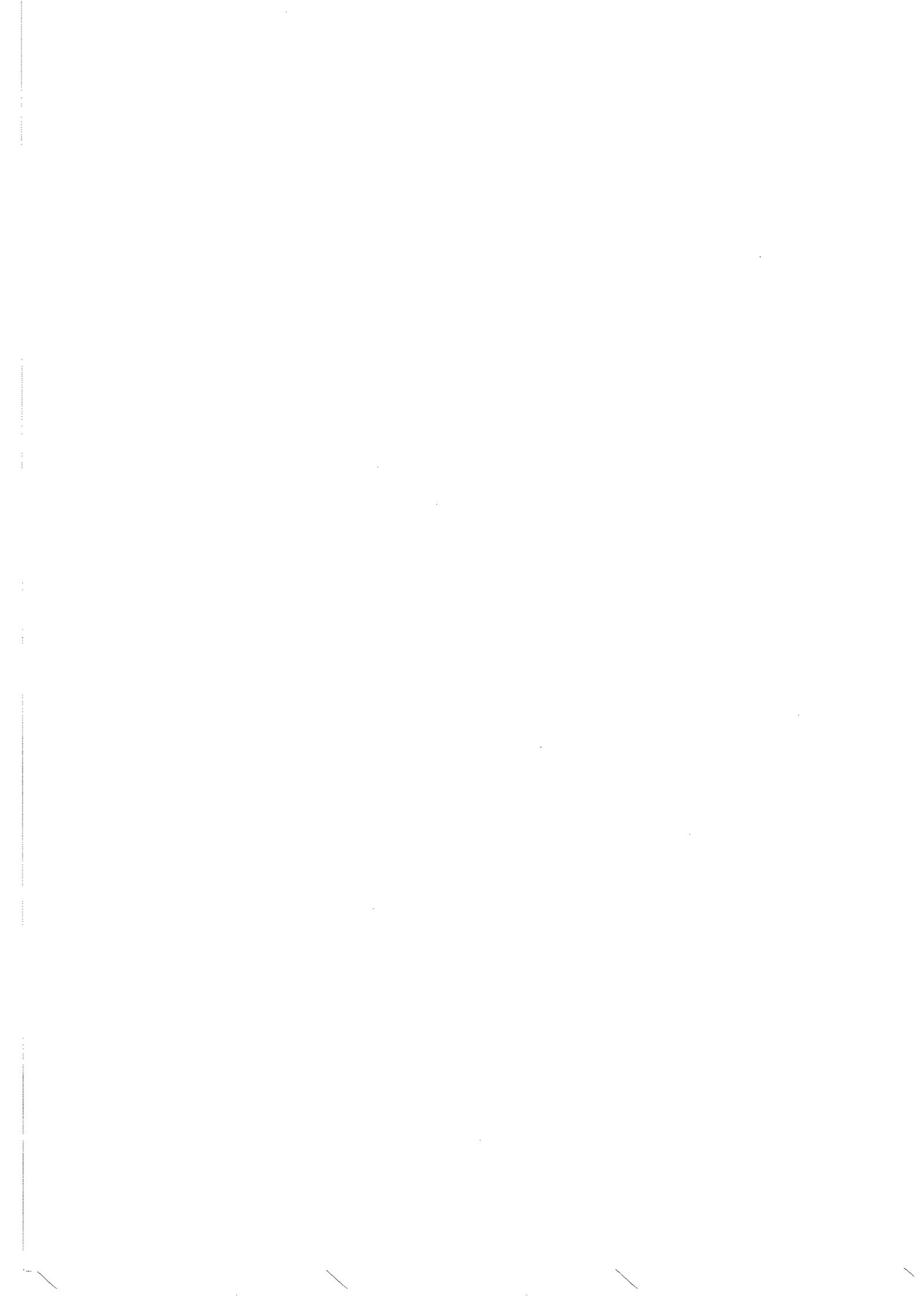
$$B^\sigma = \omega + \sigma \frac{J\mu}{4} - \frac{J^2 x^2}{4(\omega - E_0 - \sigma \frac{J\mu'}{4})}$$

Les bords de bande se calculent à partir de l'équation (35) qui peut également s'écrire. $\epsilon_k^2 = A$. Les bords de bande sont donc donnés par $A = 0$ et $A = D^2$.

REFERENCES DU CHAPITRE V

- 1 J.R. Schrieffer, P.A. Wolff, Phys. Rev. 149, 491 (1966)
- 2 D.A. Smith, J. Phys. C1, 1263 (1968)
- 3 R. Kishore, S.K. Joshi, Phys. Rev. B2, 1411 (1970)
- 4 A.A. Baharmuz, M.J. Zuckermann, J. Phys. F7, 1313 (1977)
- 5 C.M. Varma, Y. Yafet, Phys. Rev. B13, 2950 (1976)
- 6 O. Sakai, S. Seki, M. Tachiki, J. Phys. Soc. Jap. 45, 1465 (1978)
- 7 H.J. Leder, B. Mühlischlegel, Z. Physik B29, 341 (1978)
- 8 B. Coqblin, A.K. Battacharjee, R. Jullien, Conference de magnétisme,
Munich (1979)
- 9 H.J. Leder, G. Czycholl, Z. Physik B35, 7 (1979)
- 10 A. Yoshimori, A. Sakurai, Prog. Theor. Phys. Supp. 46, 162 (1970)
- 11 R.P. Feynmann, Phys. Rev. 84, 108 (1951)
- 12 P. Nozières, J. of Low Temp. Phys. 13, 31 (1974)
- 13 K.G. Wilson, Collective properties of Physical systems, Nobel Symposi-
sium 24 (Academic Press 1974)
- 14 K. Yamada, Prog. Theor. Phys. 53, 970 (1975)
- 15 G. Toulouse, C.R. Acad. Sci. 268, 1200 (1969)
- 16 P.B. Vigman, A.M. Finkelstein, Sov. Phys. JETP, 48, 102 (1978)
- 17 P.W. Anderson, G. Yuval, D.R. Hamann, Phys. Rev. B1, 4464 (1970)
- 18 P. Schlottmann, J. of Mag. and Mag. Mat. 7, 72 (1978)
- 19 F.D.M. Haldane, Phys. Rev. Lett. 40, 416 (1978)
- 20 C. Lacroix, M. Cyrot, Phys. Rev. B20, 1969 (1979)
- 21 R. Jullien, P. Pfeuty, A.K. Battacharjee, B. Coqblin
M.M.M. Intermag. Conference, New-York (1979)
- 22 P. Nozières, J. de Phys. 39, 1117 (1978)
- 23 P. Nozières, Proceedings of the 14th Conference on Low Temperature
Physics (1975) p. 339
- 24 Y.C. Tsay, M.W. Klein, Phys. Rev. B11, 318 (1975)
- 25 B. Barbara, J.X. Boucherle, J.L. Buevoz, M.F. Rossignol, J. Schweizer,
Sol. Stat. Commun. 24, 481 (1977)

- 26 S.H. Shapiro, H.B. Moller, J.D. Axe, R.J. Birgeneau, F. Bucher
J. Appl. Phys. 49, 2101 (1978)
- 27 P. Haen, F. Lapierre, J.M. Mignot, R. Tournier, F. Holtzberg,
Phys. Rev. Lett. 43, 304 (1979)
- 28 J. Flouquet, P. Haen, F. Holtzberg, F. Lapierre, J.M. Mignot, M. Ribault,
R. Tournier, à paraître
- 29 M. Ahmed, J. Phys. F7, 1543 (1977)



CONCLUSION

Dans la première partie nous avons cherché à montrer ce que l'introduction de la dégénérescence orbitale dans le modèle de Hubbard pouvait apporter, par rapport au modèle non dégénéré :

Nous avons montré que l'apparition du ferromagnétisme est due essentiellement aux deux mécanismes, double échange et superéchange avec ordre orbital. Le double échange est l'effet le plus important lorsque le nombre d'électrons par site n'est pas entier.

Nous avons utilisé l'analogie d'alliage pour discuter la stabilité de l'état ferromagnétique en fonction des différents paramètres ; cette analogie d'alliage est plus justifiée dans le cas dégénéré que dans le cas non dégénéré, car les fluctuations du moment sont réduites par la règle de Hund.

Nous avons proposé un modèle pour interpréter les propriétés des disulfures et disélénoxydes mixtes de métaux de transition : nous avons pu expliquer les différentes phases observées et leurs propriétés : nous avons proposé pour interpréter le comportement métamagnétique de ces composés, que le niveau de Fermi soit dans un minimum de densité d'états, dû non pas à la forme de la bande mais aux corrélations dans la bande E_g .

Dans le cas des isolants, nous avons montré, sur l'exemple du composé $\text{Ca Cu}_3 \text{Ti}_4 \text{O}_{12}$, que l'ordre magnétique et la structure cristallographique sont étroitement liés et que ceci s'interprète bien dans le modèle de Hubbard dégénéré.

Dans la deuxième partie, nous avons développé une méthode pour traiter le réseau Kondo. La simplicité de cette méthode permet de prévoir les différentes phases : phases magnétique et non magnétique. Nous avons

montré que dans la phase magnétique, les moments magnétiques sont réduits par l'effet Kondo : ceci s'applique bien au composé $Ce Al_2$.
Le modèle décrit également correctement les propriétés du composé $Tm Se$; cependant il reste à prouver qu'un modèle s-f reste valable dans le cas de valence intermédiaire.