

THÈSE

présentée à

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

pour obtenir le grade

DOCTEUR DE 3^{eme} CYCLE

par

ROBERT BAPTIST

SUJET

CONTRIBUTION A L'ETUDE DE LA TRANSITION DE VERWEY DANS $Fe_{3.4}O_4$

Soutenue le 4 Juillet 1975 devant la commission d'Examen

Président

E. Belorizky

Examineurs

M. Avignon
B.K. Chakraverty
R. Maynard
K. Moorjani

M. Michel SOUTIF : Président
M. Gabriel CAU : Vice-président

MEMBRES DU CORPS ENSEIGNANT DE L'U.S.M.G.

PROFESSEURS TITULAIRES

MM.	ANGLES D'AURIAC Paul	Mécanique des fluides
	ARNAUD Paul	Chimie
	AUBERT Guy	Physique
	AYANT Yves	Physique approfondie
Mme	BARBIER Marie-Jeanne	Electrochimie
MM.	BARBIER Jean-Claude	Physique expérimentale
	BARBIER Reynold	Géologie appliquée
	BARJON Robert	Physique nucléaire
	BARNOUD Fernand	Biosynthèse de la cellulose
	BARRA Jean-René	Statistiques
	BARRIE Joseph	Clinique chirurgicale
	BEAUDOING André	Clinique de Pédiatrie et Puériculture
	BERNARD Alain	Mathématiques Pures
Mme	BERTRANDIAS Françoise	Mathématiques Pures
MM.	BEZES Henri	Pathologie chirurgicale
	BLAMBERT Maurice	Mathématiques Pures
	BOLLIET Louis	Informatique (IUT B)
	BONNET Georges	Electrotechnique
	BONNET Jean-Louis	Clinique ophtalmologique
	BONNET-EYMARD Joseph	Pathologie médicale
	BOUCHERLE André	Chimie et Toxicologie
	BOUCHEZ Robert	Physique nucléaire
	BOUSSARD Jean-Claude	Mathématiques Appliquées
	BRAVARD Yves	Géographie
	CABANEL Guy	Clinique rhumatologique et hydrologie
	CALAS François	Anatomie
	CARLIER Georges	Biologie végétale
	CARRAZ Gilbert	Biologie animale et pharmacodynamie
	CAU Gabriel	Médecine légale et Toxicologie
	CAUQUIS Georges	Chimie organique
	CHABAUTY Claude	Mathématiques Pures
	CHARACHON Robert	Clinique Oto-Rhino-Laryngologique
	CHATEAU Robert	Thérapeutique (Neurologie)
	CHIBON Pierre	Biologie animale
	COEUR André	Pharmacie chimique et chimie analytique
	CONTAMIN Robert	Clinique gynécologique
	COUDERC Pierre	Anatomie Pathologique
	CRAYA Antoine	Mécanique
Mme	DEBELMAS Anne-Marie	Matière médicale
MM.	DEBELMAS Jacques	Géologie générale
	DEGRANGE Charles	Zoologie
	DELORMAS Pierre	Pneumo-Phthysiologie
	DEPORTES Charles	Chimie minérale
	DESRE Pierre	Métallurgie
	DESSAUX Georges	Physiologie animale
	DODU Jacques	Mécanique appliquée
	DOLIQUE Jean-Michel	Physique des plasmas
	DREYFUS Bernard	Thermodynamique
	DUCROS Pierre	Cristallographie
	DUGOIS Pierre	Clinique de Dermatologie et Syphillographie
	FAU René	Clinique neuro-psychiatrique

MM.	GAGNAIRE Didier	Chimie physique
	GALLISSOT François	Mathématiques Pures
	GALVANI Octave	Mathématiques Pures
	GASTINEL Noël	Analyse numérique
	GAVEND Michel	Pharmacologie
	GEINDRE Michel	Electroradiologie
	GERBER Robert	Mathématiques Pures
	GERMAIN Jean-Pierre	Mécanique
	GIRAUD Pierre	Géologie
	JANIN Bernard	Géographie
	KAHANE André	Physique générale
	KLEIN Joseph	Mathématiques Pures
	KOSZUL Jean-Louis	Mathématiques Pures
	KRAVTCHENKO Julien	Mécanique
	KUNTZMANN Jean	Mathématiques Appliquées
	LACAZE Albert	Thermodynamique
	LACHARME Jean	Biologie végétale
	LAJZEROWICZ Joseph	Physique
	LATREILLE René	Chirurgie générale
	LATURAZE Jean	Biochimie pharmaceutique
	LAURENT Pierre	Mathématiques Appliquées
	LEDRU Jean	Clinique médicale B
	LLIBOUTRY Louis	Géophysique
	LONGEQUEUE Jean-Pierre	Physique nucléaire
	LOUP Jean	Géographie
Mie	LUTZ Elisabeth	Mathématiques Pures
	MALGRANGE Bernard	Mathématiques Pures
	MALINAS Yves	Clinique obstétricale
	MARTIN-NOEL Pierre	Seméiologie médicale
	MAZARE Yves	Clinique médicale A
	MICHEL Robert	Minéralogie et Pétrographie
	MICOUD Max	Clinique maladies infectieuses
	MOURIQUAND Claude	Histologie
	MOUSSA André	Chimie nucléaire
	MULLER Jean Michel	Thérapeutique (néphrologie)
	NEEL Louis	Physique du Solide
	OZENDA Paul	Botanique
	PAYAN Jean-Jacques	Mathématiques Pures
	PEBAY-PEYROULA Jean-Claude	Physique
	RASSAT André	Chimie systématique
	RENARD Michel	Thermodynamique
	RINALDI Renaud	Physique
	DE ROUGEMONT Jacques	Neuro-chirurgie
	SEIGNEURIN Raymond	Microbiologie et Hygiène
	SENGEL Philippe	Zoologie
	SIBILLE Robert	Construction mécanique
	SOUTIF Michel	Physique générale
	TANCHE Maurice	Physiologie
	TRAYNARD Philippe	Chimie générale
	VAILLANT François	Zoologie
	VALENTIN Jacques	Physique Nucléaire
	VAUQUOIS Bernard	Calcul électronique
Mme	VERAIN Alice	Pharmacie galénique
M.	VERAIN André	Physique
MM.	VEYRET Paul	Géographie
	VIGNAIS Pierre	Biochimie médicale
	YOCOZ Jean	Physique nucléaire théorique

PROFESSEURS ASSOCIES

MM.	CHEEKE John	Thermodynamique
	COPPENS Philip	Physique
	CORCOS Gilles	Mécanique
	CRABBE Pierre	CERMO
	GILLESPIE John	I.S.N.
	ROCKAFELLAR Ralph	Mathématiques appliquées

PROFESSEURS SANS CHAIRE

Mlle	AGNIUS-DELORD Claudine	Physique pharmaceutique
	ALARY Josette	Chimie analytique
MM.	AMBROISE-THOMAS Pierre	Parasitologie
	BELORIZKY Elie	Physique
	BENZAKEN Claude	Mathématiques appliquées
	BERTRANDIAS Jean-Paul	Mathématiques appliquées
	BIAREZ Jean-Pierre	Mécanique
	BILLET Jean	Géographie
Mme	BONNIER Jane	Chimie générale
MM.	BOUCHET Yves	Anatomie
	BRUGEL Lucien	Energétique
	CONTE René	Physique
	DEPASSEL Roger	Mécanique des Fluides
	GAUTHIER Yves	Sciences biologiques
	GAUTRON René	Chimie
	GIDON Paul	Géologie et Minéralogie
	GLENAT René	Chimie organique
	GROULADE Joseph	Biochimie médicale
	HACQUES Gérard	Calcul numérique
	HOLLARD Daniel	Hématologie
	HUGONOT Robert	Hygiène et Méd. Préventive
	IDELMAN Simon	Physiologie animale
	JOLY Jean-René	Mathématiques pures
	JULLIEN Pierre	Mathématiques appliquées
Mme	KAHANE Josette	Physique
MM.	KUHN Gérard	Physique
	LOISEAUX Jean	Physique nucléaire
	LUU-DUC-Cuong	Chimie Organique
	MAYNARD Roger	Physique du solide
	PELMONT Jean	Biochimie
	PERRIAUX Jean-Jacques	Géologie et minéralogie
	PFISTER Jean-Claude	Physique du solide
Mlle	PIERY Yvette	Physiologie animale
MM.	RAYNAUD Hervé	M.I.A.G.
	REBECQ Jacques	Biologie (CUS)
	REVOL Michel	Urologie
	REYMOND Jean-Charles	Chirurgie générale
	RICHARD Lucien	Biologie végétale
Mme	RINAUDO Marguerite	Chimie macromoléculaire
MM.	ROBERT André	Chimie papetière
	SARRAZIN Roger	Anatomie et chirurgie
	SARROT-REYNAULD Jean	Géologie
	SIROT Louis	Chirurgie générale
Mme	SOUTIF Jeanne	Physique générale
MM.	VIALON Pierre	Géologie
	VAN OUTSEM Bernard	Mathématiques appliquées

MAITRES DE CONFERENCES ET MAITRES DE CONFERENCES AGREGES

MM.	AMBLARD Pierre	Dermatologie
	ARMAND Gilbert	Géographie
	ARMAND Yves	Chimie
	BARGE Michel	Neurochirurgie
	BEGUIN Claude	Chimie organique
Mme	BERIEL Héléne	Pharmacodynamique
M.	BOUCHARLAT Jacques	Psychiatrie adultes
Mme	BOUCHE Liane	Mathématiques (CUS)
MM.	BRODEAU François	Mathématiques (IUT B)
	BUISSON Roger	Physique
	BUTEL Jean	Orthopédie
	CHAMBAZ Edmond	Biochimie médicale
	CHAMPETIER Jean	Anatomie et organogénèse
	CHARDON Michel	Géographie
	CHERADAME Hervé	Chimie papetière
	CHIAVERINA Jean	Biologie appliquée (EFP)

MM.	COHEN-ADDAD Jean-Pierre	Spectrométrie physique
	COLOMB Maurice	Biochimie médicale
	CORDONNIER Daniel	Néphrologie
	COULOMB Max	Radiologie
	CROUZET Guy	Radiologie
	CYROT Michel	Physique du solide
	DELOBEL Claude	M.I.A.G.
	DENIS Bernard	Cardiologie
	DOUCE Roland	Physiologie végétale
	DUSSAUD René	Mathématiques (CUS)
Mme	ETERRADOSSI Jacqueline	Physiologie
MM.	FAURE Jacques	Médecine légale
	FONTAINE Jean-Marc	Mathématiques Pures
	GAUTIER Robert	Chirurgie générale
	GENSAC Pierre	Botanique
	GIDON Maurice	Géologie
	GRIFFITHS Michaël	Mathématiques Appliquées
	GROS Yves	Physique (stag.)
	GUITTON Jacques	Chimie
	HICTER Pierre	Chimie
	IVANES Marcel	Electricité
	JALBERT Pierre	Histologie
	KOLODIE Lucien	Hématologie
	KRAKOWIAK Sacha	Mathématiques appliquées
Mme	LAJZEROWICZ Jeannine	Physique
MM.	LEROY Philippe	Mathématiques
	MACHE Régis	Physiologie végétale
	MAGNIN Robert	Hygiène et Médecine préventive
	MARECHAL Jean	Mécanique
	MARTIN-BOUYER Michel	Chimie (CUS)
	MICHOULIER Jean	Physique (I.U.T. "A")
Mme	MINIER Colette	Physique
MM.	NEGRE Robert	Mécanique
	NEMOZ Alain	Thermodynamique
	PARAMELLE Bernard	Pneumologie
	PECCOUD François	Analyse (IUT B)
	PEFFEN René	Métallurgie
	PERRET Jean	Neurologie
	PHELIP Xavier	Rhumatologie
	RACHAIL Michel	Médecine Interne
	RACINET Claude	Gynécologie et obstétrique
	RAMBAUD Pierre	Pédiatrie
Mme	RENAUDET Jacqueline	Bactériologie
MM.	ROBERT Jean Bernard	Chimie-Physique
	ROMIER Guy	Mathématiques (IUT B)
	SHOM Jean Claude	Chimie Générale
	STIEGLITZ Paul	Anesthésiologie
	STOEBNER Pierre	Anatomie pathologique
	VROUSOS Constantin	Radiologie

MAITRES DE CONFERENCES ASSOCIES

MM.	COLE Antony	Sciences nucléaires
	FORELL César	Mécanique
	MOORSANI Kishin	Physique

CHARGES DE FONCTIONS DE MAITRES DE CONFERENCES

MM.	BOST Michel	Pédiatrie
	CONTAMIN Charles	Chirurgie thoracique et cardio-vasculaire
	FAURE Gilbert	Urologie
	MALLION Jean Michel	Médecine du travail
	ROCHAT Jacques	Hygiène et hydrologie

Fait à Saint Martin d'Hères, OCTOBRE 1974 .

Je remercie Monsieur B.K. Chakraverty, Directeur du Groupe des Transitions de Phases, qui a bien voulu m'accueillir dans son laboratoire et m'a encouragé par ses conseils tout au long de cette étude.

Que Monsieur Belorizky, Professeur, qui a accepté de présider le Jury et Messieurs Avignon, Maynard et Moorjani, qui ont bien voulu faire partie du Jury, trouvent ici l'expression de ma gratitude.

Je remercie Monsieur Ranninger et Monsieur Avignon pour les échanges fructueux que nous avons eus, ainsi que Monsieur C. Mukendi, du Centre de Recherche I.R.M.A., pour l'aide apportée lors de l'élaboration des programmes de calcul.

En outre, j'exprime mes remerciements :

- Aux personnes du G.T.P. pour leur gentillesse et leur esprit de camaraderie.
- A Madame Maio pour la dactylographie,
- A Madame Trévisson pour le tirage des épreuves,
- et à Marc Baptist, mon frère, qui a consacré quelques heures à dessiner certaines figures.

INTRODUCTION

Comme son titre l'indique, le présent ouvrage se propose d'étudier la transition métal-nonmétal dite de Verwey dans Fe_3O_4 . La magnétite de formule Fe_3O_4 subit une brusque transition de phase du premier ordre à 119°K ⁽¹⁾ accompagnée des symptômes courants dans les propriétés telles que conductivité électrique, chaleur spécifique, constantes élastiques etc ... Afin d'expliquer ce phénomène, Verwey et al en 1947 ⁽²⁾ ont supposé qu'en abaissant la température, un ordre apparaissait sur les sites octaédriques de la spinelle inverse et qu'ainsi, succédant à une occupation uniforme, se formaient des plans alternativement occupés par des ions Fe^{2+} et par des ions Fe^{3+} . Conjointement, une transition structurale cubique-orthorombique prend place et les rangées d'ions Fe^{2+} sont parallèles au petit axe a de la nouvelle structure. Cet ordre fut ultérieurement confirmé en 1958, par Hamilton ⁽³⁾, grâce à la diffusion des neutrons. Cependant depuis une dizaine d'années, plusieurs expériences ont montré que ce schéma initial devait être modifié ; les théories basées sur le modèle de Verwey se révélant incapables de décrire correctement ces nouveaux faits, diverses explications ont été proposées pour expliquer la transition isolant-métal à 119°K .

L'objet de la présente thèse est double :

- 1) Du très grand nombre de résultats expérimentaux, déduire et situer les mécanismes de la transition.
- 2) Présenter quelques-uns des arguments théoriques proposés pour décrire la transition de Verwey.

Nous sommes donc naturellement conduits à scinder ce travail en trois chapitres :

- I) Les résultats expérimentaux.
- II) Les théories proposées.
- III) Une tentative visant à élaborer un modèle rendant compte

du maximum des propriétés physiques observées près de la température critique.

La comparaison des résultats expérimentaux nous permettra de préciser la nature des porteurs de charge et d'évaluer l'ordre de grandeur des énergies suivantes :

- . Interactions de Coulomb intra et interatomique.
- . Largeur de la bande issue des orbitales cationiques a_{1g} .
- . Réduction de cette bande par les effets polaroniques.

Nous présenterons successivement au chapitre II, les modèles purement électrostatiques (ioniques), la théorie de Cullen et Callen et enfin le modèle de Chakraverty pour lequel l'interaction ion-réseau constitue le mécanisme prépondérant de la transition.

Enfin, dans le troisième chapitre, nous indiquons à travers deux développements les voies à emprunter pour expliquer le phénomène de transition métal-nonmétal : D'une part une connaissance exacte du système de phonons (symétrie et phénomène critiques) et d'autre part une structure de bande plus fidèle.

Toujours dans ce chapitre, nous considérons aussi la chaîne linéaire introduite dans le modèle de Cullen et Callen (chap. II, paragraphe VI) et appliquons l'approximation de Hartree-Fock pour tester la validité de cette approximation.

En somme, au point où nous en serons parvenus au chapitre III, le lecteur aura une idée dont la situation se présente dans Fe_3O_4 .

CHAPITRE I

SYNTHESE DES RESULTATS EXPERIMENTAUX

$$a_0 = 5.912 \text{ \AA}$$

$$b_0 = 5.945 \text{ \AA}$$

$$c_0 = 8.388 \text{ \AA}$$

$$\Delta a = -0.00696 \%$$

$$\Delta b = +0.00594 \%$$

$$\Delta c = -0.00302 \%$$

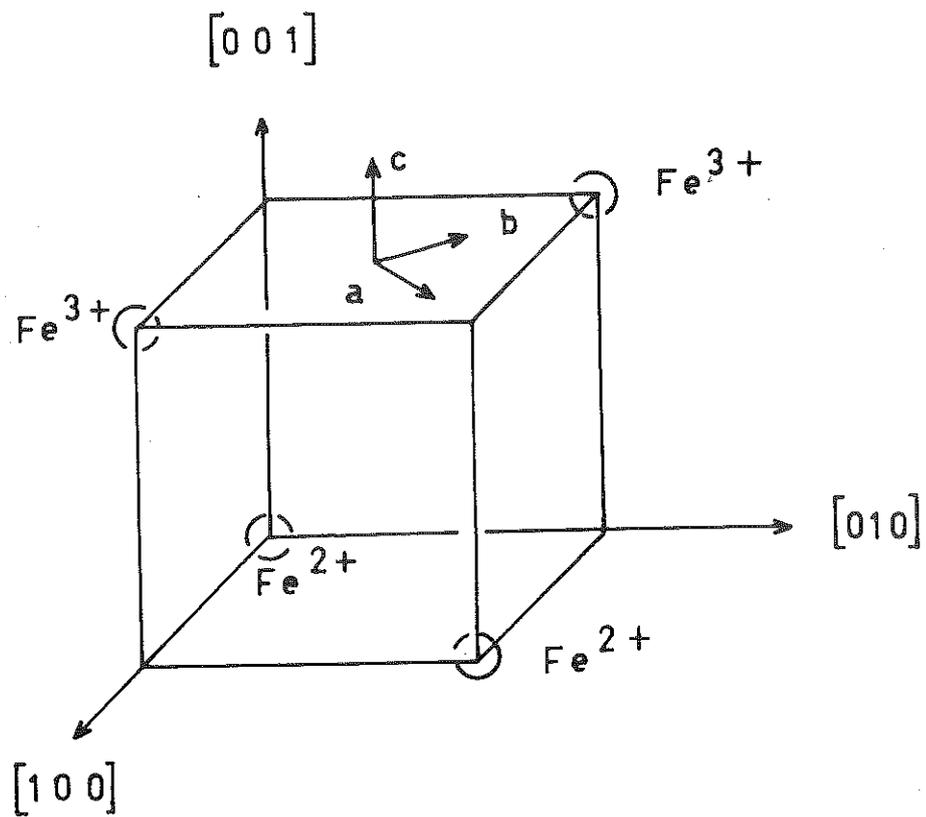


FIG 1

I. STRUCTURE

A. LES HYPOTHESES DE VERWEY (2)

La magnétite dont la maille contient 8 unités moléculaires Fe_3O_4 cristallise dans la structure spinelle inverse. Le réseau charpenté par 32 atomes d'oxygène, est de symétrie c.f.c. A chaque oxygène est associé un site entouré d'un complexe octaédrique d'oxygènes (B) et de 2 sites entourés d'un tétraèdre d'oxygènes (A). Seize sites (B) sont occupés par 8 ions Fe^{2+} et 8 ions Fe^{3+} aux températures inférieures à 119°K , tandis que les 8 sites (A) de la maille élémentaire sont occupés à toute température par les ions trivalents.

La transition (isolant-métal, ordre-désordre) à 119°K est accompagnée d'un changement structural. Verwey en postulant l'apparition d'ordre sur le sous-réseau (B) - les plans 001 sont alternativement occupés par des ions Fe^{2+} puis par des ions Fe^{3+} - a proposé pour décrire les phases "haute" et "basse" température, les groupes d'espace suivants :

H.T. - Phase cubique O_h^7 (F d 3 m)

B.T. - Phase orthorombique ... D_{2h}^{28} (I m m a)

Les mesures de rayons X (4) et de diffusion des neutrons ont tout d'abord confirmé cette structure. L'observation de la raie magnétique (0,0,2) en révélant la différence de spins des ions Fe^{2+} et Fe^{3+} sur les plans alternés, était une confirmation éclatante de l'ordre de Verwey, malgré la largeur liée à l'imperfection de l'ordre ainsi que l'intensité en désaccord avec le calcul. Nous représentons sur la figure 1 les paramètres de la maille ainsi que la disposition des ions Fe^{2+} par rapport aux axes orthorombiques ou cubiques. Les variations de longueur ($\approx 0,05\%$) sont très inférieures à celles observées dans les systèmes V.O ou Ti-O. Les figures 2 et 3 représentent la première zone de Brillouin du réseau c.f.c ainsi que la charpente formée par les sites B.

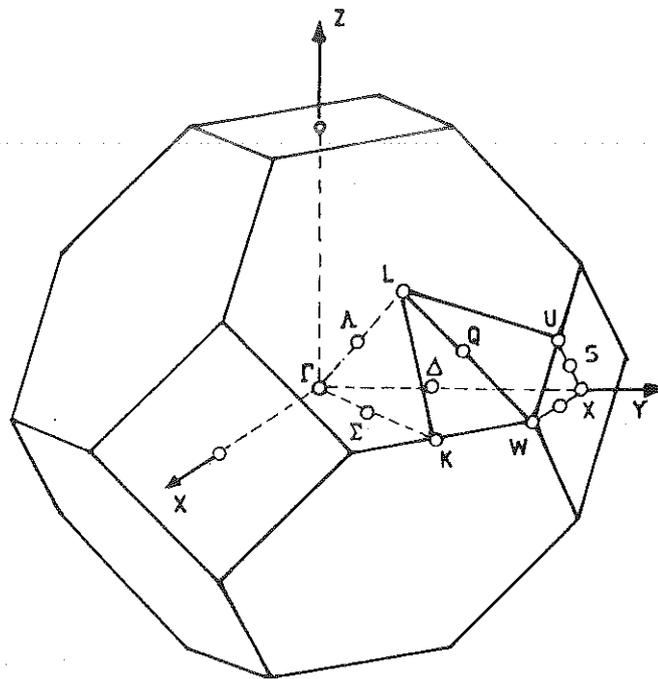


FIG 2

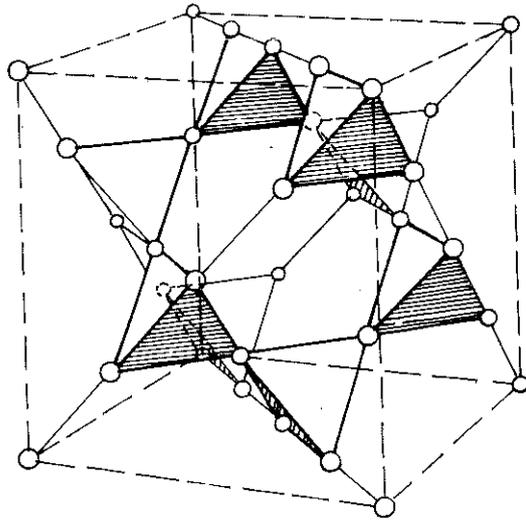


FIG 3

B. ECART A LA SYMETRIE

Des mesures anciennes de RX ⁽⁵⁾ avaient jeté un doute quant à la nature de la phase ordonnée (trigonale ?) par suite de l'apparition d'un splitting de la ligne (0,0,8). Dans des expériences de diffraction de neutrons et d'électrons, Samuelsen et al ⁽⁶⁾ et Yamada et al ⁽⁷⁾, respectivement, ont observé des satellites à certains points du réseau réciproque avec des indices demi-entiers. Les nouvelles raies (4, 0, 1/2), (8, 8, 1/2) de diffraction neutronique ainsi que les spots de microscopie électronique (0, 0, 1/2) (1, 0, 0) (1, 1, 1/2) (référence aux axes cubiques) montrent que le schéma proposé par Verwey est inadéquat et que l'axe \vec{c} devrait au minimum être doublé. (Groupe d'espace C_{2v}^{11}).

Samuelsen et al ⁽⁶⁾ ont noté que l'intensité des satellites en certains points du réseau réciproque était proportionnelle au carré du vecteur du réseau réciproque et résulterait ainsi des déplacements atomiques plutôt que de l'ordre magnétique des ions Fe^{2+} et Fe^{3+} ; cette observation a été confirmée par Schirane et al ⁽⁶²⁾.

D'autres expériences de résonance magnétique ⁽⁸⁾, nucléaire et d'effet Mössbauer ⁽⁹⁾ en décelant plus de deux sites inéquivalents dans la maille élémentaire, traduisent une structure plus complexe, sinon totalement différente, de celle imaginée par Verwey. La structure rhomboédrique n'a pas été confirmée définitivement par les mesures de rayons X.

C. STRUCTURE MAGNETIQUE

Pour Fe_3O_4 , la température de Néel est de 858°K ⁽¹⁰⁾. Au-dessous de cette température, la magnétite est ferrimagnétique.

L'état fondamental de l'atome libre de fer, Fe^0 , est :

$$3d^6 4s^2 \quad 5D$$

celui de Fe^{2+} est :

$$3d^6 \quad 5D$$

et celui de Fe^{3+} :

$$3d^5 \quad 6S$$

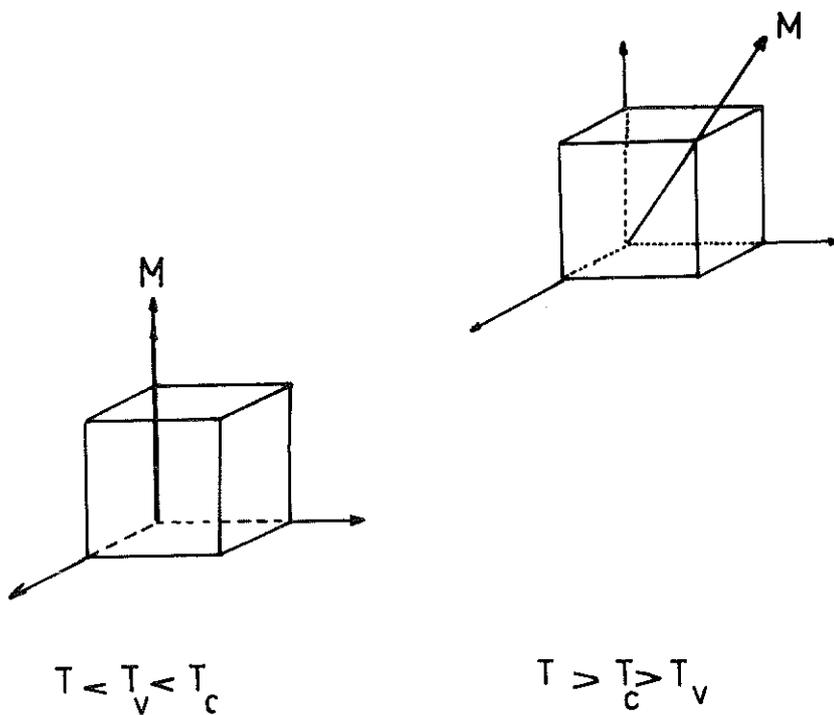
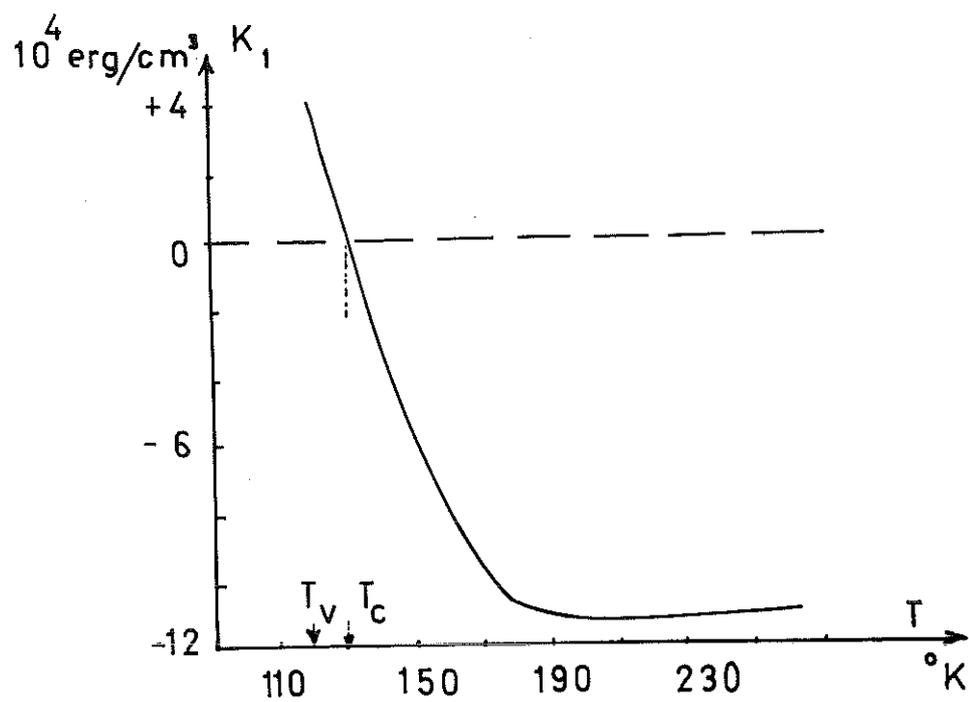


FIG 4&5

La figure suivante représentant les spins électroniques parallèles suivant $[1,1,1]$ (ou $[0,0,1]$) donne la valeur du moment magnétique de chaque sous-réseau dont l'origine est due essentiellement aux spins électroniques.



Le couplage est antiferromagnétique entre les sites A et B, et ferromagnétique pour un même sous-réseau. Les intégrales d'échange phénoménologiques ont pour valeurs respectives (11) (12).

$$J_{AB} = - \begin{cases} 1,6 \text{ meV} & \text{(Température de Néel)} \\ 0,44 \text{ " } & \text{(Chaleur spécifique)} \\ 2,13 & \text{(magnons)} \end{cases}$$

$$J_{AA} = - 0,1 J_{AB}$$

$$J_{BB} = 0,2 \text{ meV}$$

L'aimantation résultante est parallèle aux spins des sites B. La valeur expérimentale du moment magnétique $4,1 \mu_B$ à $T = 480^\circ K$, concorde assez bien avec la valeur théorique $4 \mu_B$ (12) et indique clairement que le moment orbital $\vec{L} = 2$ des électrons d est largement bloqué. Le magnétisme de Fe_3O_4 est un magnétisme d'électrons localisés.

L'absence d'anomalie dans les propriétés conductrices du corps à $858^\circ K$ ou dans l'aimantation à $119^\circ K$ traduit l'indépendance entre le magnétisme et les autres propriétés de Fe_3O_4 . La variation d'aimantation suivant $[001]$ à la transition mesurée par S. Iida et al (13) est inférieure à $\pm 0.015 \%$ et s'oppose à un modèle de bande pour la transition. Le changement d'axes de facile aimantation à $130^\circ K$ (la constante d'anisotropie K_1 devient positive) suivi par la transition isolant-métal, s'accompagne d'une dilatation des rangées d'ions Fe^{3+} et d'une contraction des rangées de Fe^{2+} dont l'origine d'après Bickford serait due à une striction d'échange.

Sur les figures 4 et 5 sont représentés les changements d'axes de facile aimantation et la variation en fonction de la température de la constante d'anisotropie K_1 . Au-dessous de T_v , par suite du triple choix

d'axes de facile aimantation $[100]$, $[010]$, $[001]$ et du double choix pour \vec{a} et \vec{b} , existent des domaines cristallographiques que l'on supprime en imposant l'axe \vec{c} à l'aide d'un champ magnétique extérieur et l'axe \vec{a} en comprimant suivant la direction $[110]$.

II. PROPRIETES PHYSIQUES

La modification profonde de l'état physique de Fe_3O_4 à la température de Verwey T_v , se manifeste dans plusieurs propriétés classiques du corps : chaleur spécifique, résistivité, vitesse du son etc ...

Malgré le nombre très important de résultats expérimentaux, l'intérêt pour les expériences reste vif car les théoriciens n'ont pu jusqu'à présent les confronter d'une façon univoque avec les théories.

Afin d'éclairer le phénomène de la transition, il semble donc primordial de mesurer les rôles respectifs joués par les électrons, les corrélations électroniques et les phonons et d'en isoler de manière sélective les mécanismes responsables. Toutefois, les critères aptes à distinguer ces mécanismes restant flous et susceptibles d'interprétations multiples, nous dresserons un tableau rendant compte des propriétés principalement utilisées par les théoriciens.

Dans un premier paragraphe, nous rappelons brièvement les propriétés fondamentales de la transition de Verwey, tandis que dans le deuxième les propriétés secondaires seront envisagées. Enfin dans le dernier paragraphe de ce chapitre, la compilation systématique des résultats expérimentaux précédera l'élaboration du tableau.

A. PROPRIETES FONDAMENTALES DE LA TRANSITION

a) Lorsque la température augmente, la résistivité présente à T_v une discontinuité brutale (facteur $\times 10^2$)⁽¹⁴⁾. Le comportement complexe de σ est assimilable à celui d'un semi-conducteur au-dessous de

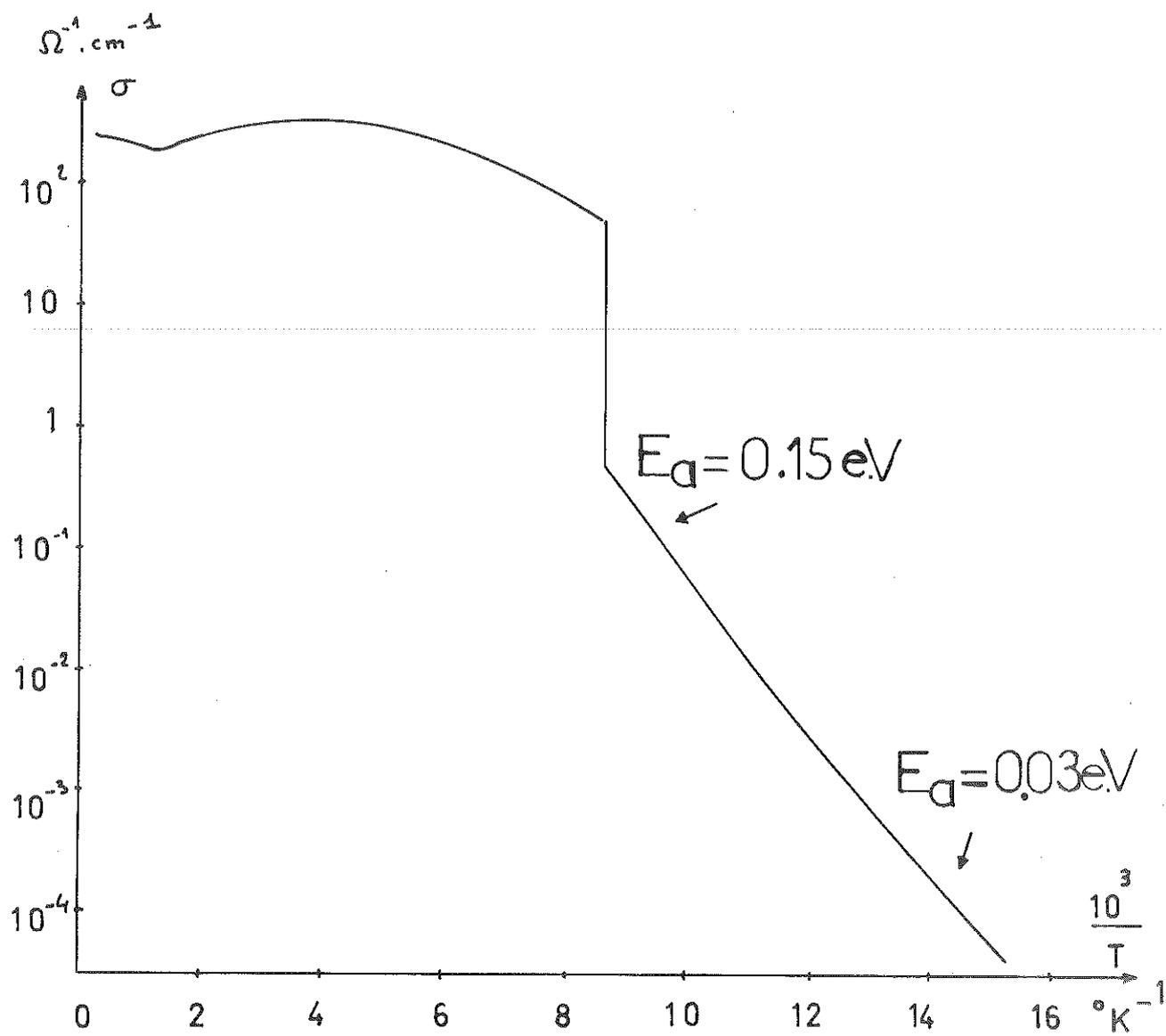


FIG 6

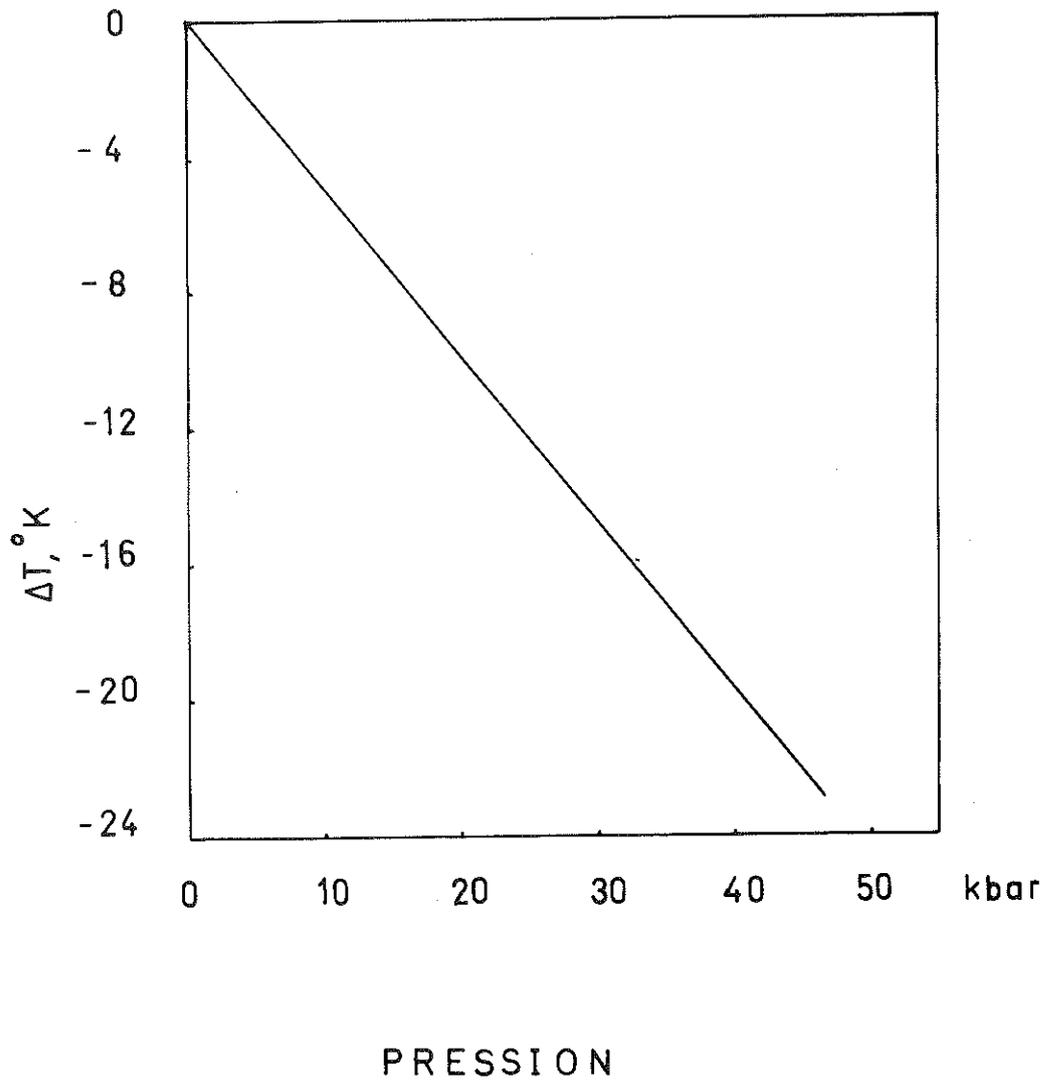


FIG 7

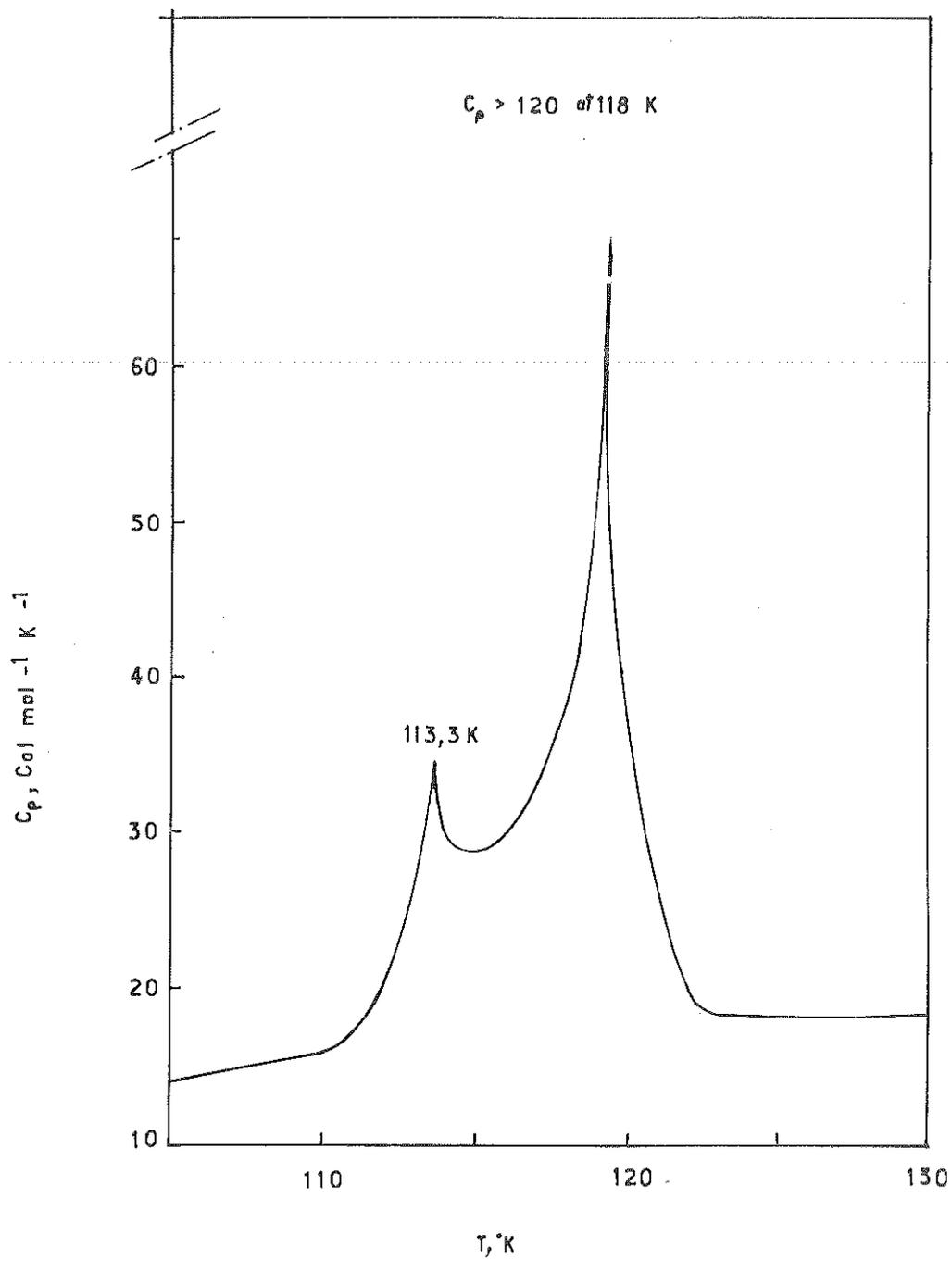


FIG 8

T_v et peut être expliqué dans la phase métallique (semi-métallique ?) grâce au modèle de conduction par sauts de petits polarons (maximum suivi d'un minimum).

Une anisotropie de conduction ⁽¹⁵⁾ importante semble liée à l'ordre des cations et n'existe que pour des températures inférieures à T_v . ($\sigma_a / \sigma_b = 90$). Les variations de T_v et σ_a en fonction de la pression ont été étudiées par Samara ⁽¹⁶⁾ dans l'intervalle 0 - 45 Kg bar. Les résultats (Fig. 7) sont susceptibles d'interprétations diverses et même contradictoires. On peut en effet tirer argument dans un sens ou dans un autre en supposant que la pression augmente la largeur de bande ou diminue l'interaction de Coulomb. La figure 6 représente $\sigma (1/T)$ et les énergies d'activation des divers régimes de température (0,03 \rightarrow 0,15 eV).

b) Les mesures de chaleur spécifique ⁽¹⁷⁾ montrent 2 pics bien distincts à 114 °K et 119 °K. Quoique la transition soit du 1er ordre, la courbe se rapproche d'une anomalie λ vers T_v . Deux interprétations de C_p sont possibles : la première repose sur l'ordre multiple ⁽¹⁸⁾ et la deuxième sur les localisations successives du 1er et du 2ème électron de la cellule élémentaire formée à partir de 4 sites octaédriques de Fer ⁽¹⁹⁾.

c) Les mesures de modules d'Young ⁽²⁰⁾ dans les deux directions $[100]$ $[111]$ et du module de torsion G_{100} révèlent une forte anomalie des constantes d'élasticité adiabatiques vers la température de transition, en particulier pour $C_{44}(T)$. Cependant $C_{44}(T_v)$ est différent de zéro, ce qui confirme l'hypothèse d'une transition du premier ordre.

Les effets magnéto-élastiques entrepris par Moran et Lüthi ⁽²¹⁾ nous permettent de conclure qu'aux températures faibles devant T_N (858 °K) seul le réseau est responsable de la variation de C_{44} en fonction de T. (Pas de couplage entre les magnons et l'onde \vec{K} polarisée suivant $[100]$ $[001]$). Quoiqu'il soit difficile ici de relier simplement les mesures de modules aux trois constantes élastiques cubiques C_{11} , C_{12} et C_{44} à cause des

variations importantes dues aux effets non élastiques, une connaissance même partielle de ces constantes permet d'obtenir des informations utiles et judicieuses en ce qui concerne la principale interaction responsable de la transition (Modèle de B.K. Chakraverty).

L'atténuation d'ondes ultrasonores ($T < T_v$), étude entreprise par Kamigaki (22), est en accord dans le cadre du modèle de Verwey avec l'hypothèse d'une redistribution sur les sites octaédriques des électrons localisés. Nous pensons également que le premier pic de friction interne observé à 60°K pour une onde $\vec{K} // [1.1.0]$ polarisée suivant $[100]$ correspond à une diffusion d'un électron suivant la formule $Fe^{2+} \leftrightarrow Fe^{3+} + e^-$ ou autrement dit à un effet tunnel à travers la barrière de potentiel séparant les deux puits.

Par contre, Kamigaki interprète le 2ème pic à 90°K comme un processus de diffusion simultanée de deux électrons. Il nous semble plus probable qu'à cette température l'atténuation soit attribuée à un processus multiphonons ou Orbach. Le temps de relaxation global τ serait alors donné par la relation $\frac{1}{\tau} = \frac{1}{\tau_1} + \frac{1}{\tau_2}$

où τ_1 et τ_2 sont respectivement les temps de relaxation du tunneling et du processus Orbach.

B. PROPRIETES SECONDAIRES

a) L'application de l'effet Mössbauer dans les composés de ⁵⁷Fer est instructive car elle permet de déterminer les propriétés électroniques des ions ou les vibrations cristallines en fonction de la température.

Rappelons brièvement qu'un noyau de Fer dans un cristal est soumis aux interactions hyperfines magnétiques et électriques. Le champ magnétique hyperfin vu par le noyau est relié aux propriétés électroniques de l'ion Fer par l'intermédiaire du terme de Fermi, par l'interaction entre moment magnétique de spin ou d'orbite des électrons avec le moment magnétique nucléaire et aussi à cause du recouvrement du noyau par

les électrons (déplacement isomérique et effets de covalence). L'origine de l'effet quadrupolaire électrique est le gradient de champ électrique créé au niveau du noyau du ^{57}Fe par les couches incomplètes 3d de l'ion auquel elles appartiennent. Le spectre d'un ion Fe^{2+} est donc différent de celui d'un ion Fe^{3+} et dépend bien sûr de l'environnement.

Les résultats de Hargrove et Kündig (9) révèlent qu'au-dessus de T_V le spectre possède deux composantes correspondant aux ions :

- i) Ferriques en sites tétraédriques,
- ii) Ferreux et Ferriques en sites octaédriques.

En ce qui concerne ii) les électrons mobiles sautent très rapidement d'un site B à l'autre avec un temps de hopping $\tau_{\text{hop}} \approx 10^{-9}$ s, alors que dans le cas des électrons localisés τ_{hop} est de l'ordre de $10^{-12} - 10^{-13}$ s. Il n'existe donc pas de distinction entre les ions Fe^{2+} et Fe^{3+} (B) au-dessus de T_V . Dans la phase isolante ($T < T_V$), le spectre d'un cristal unidomaine présente 5 raies correspondant à un ion ferrique tétraédrique, deux ions bivalents et deux ions trivalents octaédriques. La situation normale à laquelle on aurait pu s'attendre dans le cas de l'ordre de Verwey, aurait dû fournir 3 raies (Une tétraédrique et deux octaédriques).

D'autre part, le faible déplacement isomérique de Fe^{3+} octaédrique accompagné d'une valeur minime de la composante anisotrope du champ hyperfin magnétique par rapport aux autres spinelles ou grenats, montrent que, dans la magnétite, les effets de covalence sont prépondérants.

b) Le champ hyperfin de la magnétite peut aussi être déterminé au moyen de la R.M.N. ou par les techniques d'échos de spin.

A 42°K et 23°K , les spectres R.M.N. résolvent 24 raies dont

8	sont	approximativement	du	type	ferrique	
8	"	"	"	"	ferreux	sites (B)
et 8	sont	nettement	ferriques			sites (A)

Dans la phase métallique, on observe seulement une raie correspondant aux noyaux des sites (A) et deux raies d'intensité 1/3 pour les sites (B). Lorsque l'aimantation est dirigée suivant [111] (axe de facile aimantation aux températures supérieures à 130°K) la partie anisotrope du champ local est proportionnelle à $(3 \cos^2 \theta - 1)$, θ étant l'angle entre l'aimantation et l'axe local de symétrie trigonale ; les sites B deviennent donc alors magnétiquement inéquivalents d'où le déplacement de fréquence de 7,5 KOe observé à 300°K. Les mesures typiques de l'anisotropie du champ hyperfin sont de l'ordre de 400 KOe dans les composés de type spinelle. La très faible valeur obtenue pour Fe_3O_4 est peut-être provoquée par le caractère mitigé des électrons. En supposant en effet que la largeur de la bande W formée à partir des orbitales a_{1g} (voir chapitre II - paragraphe 1) soit supérieure au splitting trigonal Δ , les interactions hyperfines anisotropes sont réduites d'environ Δ/W .

La figure 9 représente la variation des raies de résonance avec la température.

c) La localisation des électrons au-dessus de T_v associée à la déformation du réseau conduit à un comportement polaronique dont l'évidence expérimentale se manifeste dans les propriétés optiques, la dépendance en température des mobilités drift et Hall, ainsi que dans le pouvoir thermo-électrique. Les propriétés optiques étudiées par Muret ⁽²³⁾ sur des couches minces et par Samokhvalov ⁽²⁴⁾ et al montrent un pic d'absorption dans le proche infra-rouge (centré à 0,7 eV et de largeur à mi-hauteur 0,6 eV) qui est indépendant du dopage et ne dépend que très faiblement de la température. Cette absorption résonante liée aux résultats connus de la théorie des petits polarons (article de revue de I.G. Austin and N.F. Mott, référence 25) est un critère important dans l'identification des petits polarons ; dans le cas d'électrons "libres", on aurait au contraire un processus de relaxation.

D'autre part, la très faible mobilité de Hall ⁽²⁷⁾ μ_H dans la phase haute température est en accord avec l'hypothèse de hopping non adiabatique de petits polarons.

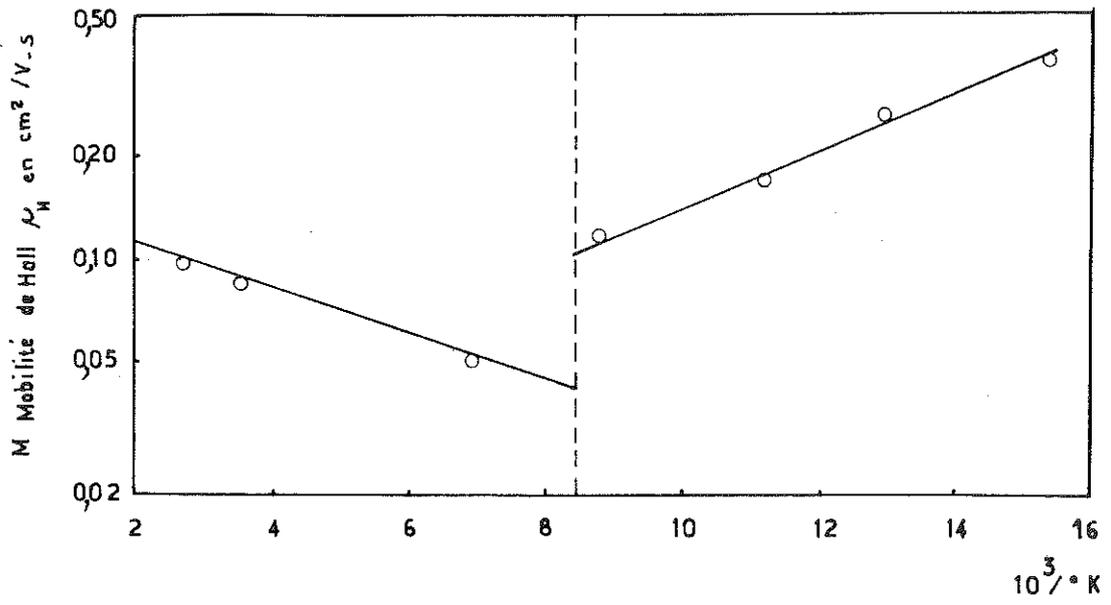


FIG 10

Enfin, les mesures de pouvoir thermoélectrique (26) (27) donnent des résultats contradictoires

$$s = - 50 \mu\text{V}/^\circ\text{C} \text{ à } 300^\circ\text{K} \text{ et } 77^\circ\text{K} \quad (26)$$

$$s = + 57 \mu\text{V}/^\circ\text{C} \quad (27)$$

desquels on ne peut donc déduire la concentration en petits polarons.

Les mesures d'absorption et de réflectivité liées respectivement à la partie réelle et à la partie imaginaire de la conductivité optique $\sigma(\omega, T)$ ont permis à Camphausen (28) d'estimer la valeur de l'intégrale de résonance J et donc de la largeur de la bande $\Delta W = 6 J$. J désigne l'intégrale de résonance entre les deux ions Fe^{2+} et Fe^{3+} et a pour valeur maximale $0,06 \sim 0,07$ eV. Cette valeur est en accord avec la relation d'applicabilité de la théorie des petits polarons postulant que $2 J < E_b$, où E_b énergie de liaison du polaron vaut $0,24$ eV.

$$E_b = - \frac{1}{2} \frac{e^2}{a} \left(\frac{1}{\epsilon_\infty} - \frac{1}{\epsilon_0} \right)$$

D'après la référence 24, $\epsilon_\infty = 5$ est la contribution du réseau à la constante diélectrique haute fréquence et $\epsilon_0 = 16$ correspond à la constante diélectrique de fréquence nulle du composé $\text{Ni Fe}_2\text{O}_4$. a désigne la distance $\text{Fe}^{2+} - \text{Fe}^{3+}$ et constitue une valeur supérieure ou égale au rayon du polaron r_p . ($a = 2,97$ Å).

d) Conclusion

Si de tout ce qui précède, un point se dégage avec évidence, c'est que la situation expérimentale de Fe_3O_4 à la lumière des faits exposés dans ce chapitre semble relativement confuse. On peut toutefois en déduire les traits généraux suivants quant à la nature des porteurs de charge :

Au-dessous de T_v , les électrons peuvent être décrits en terme de petits polarons. La bande polaronique, combinaison linéaire d'états de petits polarons, est semblable à une très étroite bande de Bloch et sa largeur décroît lorsque la température augmente, conformément

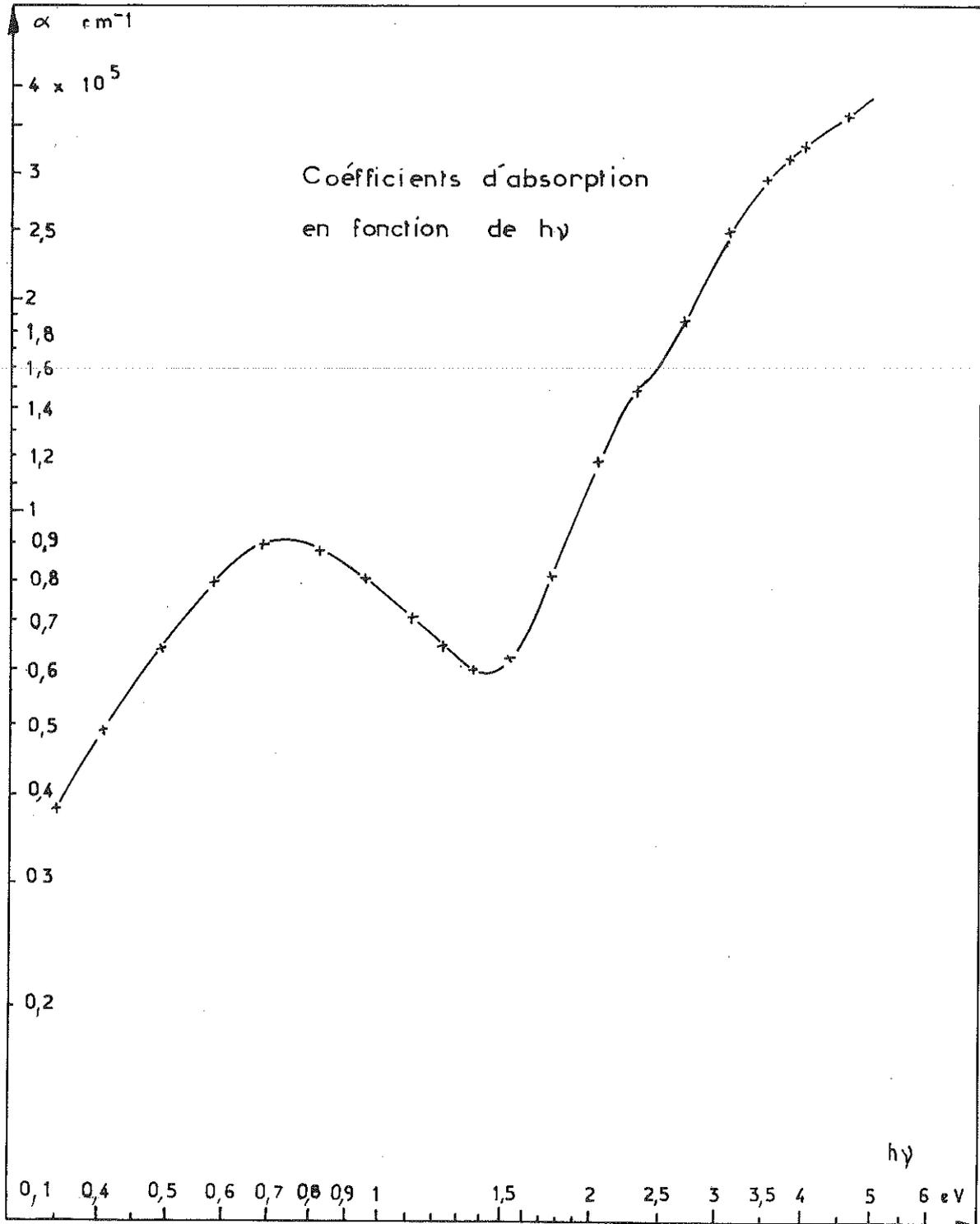


FIG 11

à la formule $E_p \propto E^{-\alpha}$, où α constante de couplage électron-phonon croît fortement avec la température.

Au-dessus de T_v la situation est moins claire ; Camphausen propose un comportement de petits polarons, tandis que Goodenough (29) s'appuyant sur la covalence mise en évidence par effet Mössbauer et sur les mesures d'effet Hall de Lavine propose des groupements cationiques $Fe^{2+} - Fe^{3+}$ ou des polarons intermédiaires. (La valeur de μ_H proposée par Lavine - $0,5 \text{ cm}^2 / \text{Vs}$ - est dans le domaine transitoire petits polarons - grands polarons $0,1 - 5 \text{ cm}^2 / \text{Vs}$).

Enfin, au-dessus de 300°K , on ne peut trancher de façon définitive entre un modèle d'électrons collectifs ou de polarons intermédiaires.

En conclusion, les effets de covalence mis en évidence par effet Mössbauer), les déplacements atomiques (diffraction de neutrons) l'absence de changement dans les propriétés infra-rouge et dans J_{BB} à la température de transition, excluent un modèle purement ionique et accréditent l'hypothèse d'une répartition presque uniforme des sites B (ou tout au moins de paires de sites B).

	$T < T_v$	$T > T_v$	références
$\sigma (0,T)$	→ semi-conducteur	→ valeur faible pour un métal	14, 27
Energie d'activation	0,03 eV → 0,15 eV (Basse Temp.) $\sim T_v$		14
Chaleur spécifique	2 pics 114°K 119°K		17
Constantes élastiques	Anomalie pour C_{44} → . Mesures de la vitesse du son $k // [100]$ polarisée suivant $[0.1.0]$. Accord plus ou moins bon avec les vitesses mesurées par diffusion de neutrons.		20, 21
			64
R.X	(orthorombique ?)	cubique	4
	structure trigonale : élongation de 0,2 % suivant $[111]$		5, 13
	Désaccord : Apparition d'une ligne (0,0,1/2) pour $T < T_v$. Faut-il abandonner le postulat d'Anderson ? ou supposer que les ions sont écartés de leur position régulière ?		
Neutrons	La raie (002) confirme-t-elle l'ordre de Verwey où est-ce une double réfraction de Bragg ?		62
	. Apparition d'une forte réflexion magnétique pour 200. . Apparition de nouvelles raies (4,0,1/2), (8, ,1/2) (doublement de l'axe c) accompagnée de diffusion critique. . Existence inexplicée de la raie (4,0,1)		6, 7
R.M.N.	24 raies . 8 Fe ²⁺ (B) } octa. . 8 Fe ³⁺ (B) } . 8 Fe ³⁺ (A) tetra.	3 raies très faible splitting quadrupolaire indépendant de T.	
Effet Mössbauer	5 raies { Fe ³⁺ (A) 2 x Fe ²⁺ (B) 2 x Fe ³⁺ (B)	2 groupes de raies { Fe ³⁺ (A) { Fe (B)	9
Constante de Hall	Semi-conducteur	petits polarons	27
Magnétisme	. Moment magnétique 4,1 μ_B de 0°K à $T_N = 850^\circ K$. $g = 2,09$. Pas de changement d'aimantation à T_v		65
			13
Absorption optique	Modèle de bande polaronique Pic d'absorption à 0,6 eV, largeur 0,7 eV.		23, 24 52
Largeur de la bande	0,1 à 0,2 eV		
Largeur de la bande polaronique	$J_p \approx 0,06$ eV		
U intraatomique	~ 10 eV		
U interatomique "nue"	~ 5 eV		

CHAPITRE II

MODELES THEORIQUES

I. INTRODUCTION

Nous ne pouvons songer à décrire ici, tout ce qui a été fait dans cet ordre d'idées au cours des 30 dernières années. Nous classons toutefois les modèles théoriques en trois catégories que nous étudierons successivement.

- Les modèles purement électrostatiques (Verwey, Anderson ⁽³⁰⁾, Sokoloff ⁽⁴⁶⁾, Fazekas ⁽³¹⁾ ...).

- Les modèles de bandes (Cullen et Callen ⁽⁴⁷⁾, Lorenz et Ihle ⁽⁴⁸⁾, Sokoloff ⁽⁴⁰⁾).

- Modèle basé sur l'interaction électron-phonon (Chakraverty ⁽¹⁹⁾).

En supplément, viennent se greffer les considérations de Buchenau ⁽⁵²⁾ et celles de Falicov et al ⁽⁵³⁾.

Le cas général intéresse bien sûr le domaine intermédiaire et doit tenir compte du diagramme d'énergie que nous explicitons dans le premier paragraphe. Nous présentons ensuite les diverses théories qui s'approchent d'une manière "très provisoire" de la réalité physique.

II. CONSTRUCTION DU DIAGRAMME D'ENERGIE

Dans les oxydes de métaux de transition, les bandes 2 p (o) et 4 s (Fe) sont séparées par un gap E_g de plusieurs eV. Balberg et Pankove ⁽³²⁾ d'une part et D.L. Camphausen, J.M.D. Coey et Chakraverty ⁽³³⁾ d'autre part, ont établi des diagrammes d'énergie à un électron permettant de situer les niveaux des électrons 3d de la magnétite par rapport aux bandes 2 p et 4 s. Il est en effet nécessaire d'avoir une description adéquate des électrons externes situés au-delà des couches atomiques remplies ou semi-remplies pour préciser les propriétés physiques du

corps. Un schéma de bandes (A.P.W.) n'a pas été déterminé à ce jour pour Fe_3O_4 .

L'élaboration du diagramme représenté sur la figure 12 repose sur l'utilisation classique des règles de Hund et les calculs du champ cristallin. Le calcul de ce dernier entrepris par Yosida et Takichi ⁽³⁴⁾ pour un ion Fer en coordination octaédrique (complexe X Y 6) permet d'évaluer le paramètre $10 Dq$ et le splitting trigonal dû aux 6 voisins Fer dont la charge moyenne est prise égale à $2,5^+$ ($\text{Fe}^{2,5+}$).

Sur la figure 13, nous représentons l'action des divers champs cristallins ainsi que la symétrie des fonctions d'onde.

Le niveau a_{1g} final, occupé par un électron, a une symétrie dz^2 , l'axe z de quantification étant un axe local $[111]$.

Les résultats de mesure du spin d'électrons photo-émis ⁽³⁵⁾ ont apporté les confirmations suivantes et infirmé le modèle de Balberg et Pankove :

- Tous les niveaux 3d sont dans la bande interdite.
- Le niveau supérieur (Niveau de Fermi) est occupé par un électron de spin down.
- Les centres de gravité des niveaux A et B (respectivement les ions des sites (A) et (B)) ne coïncident pas.
- En accord avec les mesures de R.M.N., et contrairement aux hypothèses théoriques des différents modèles décrits dans ce chapitre, la largeur de bande issue des niveaux a_{1g} semble inférieure au splitting trigonal du modèle à un ion. Notons toutefois que la résolution de l'appareil est peut-être en cause. Dans le cas où les orbitales a_{1g} et e_g se recouvriraient, le remplissage des bandes qui en résulte ne serait plus de $1/2$.

Nous avons calculé la variation de champ cristallin due à la déformation cubique \leftrightarrow orthorombique (ou cubique \leftrightarrow trigonale) et agissant

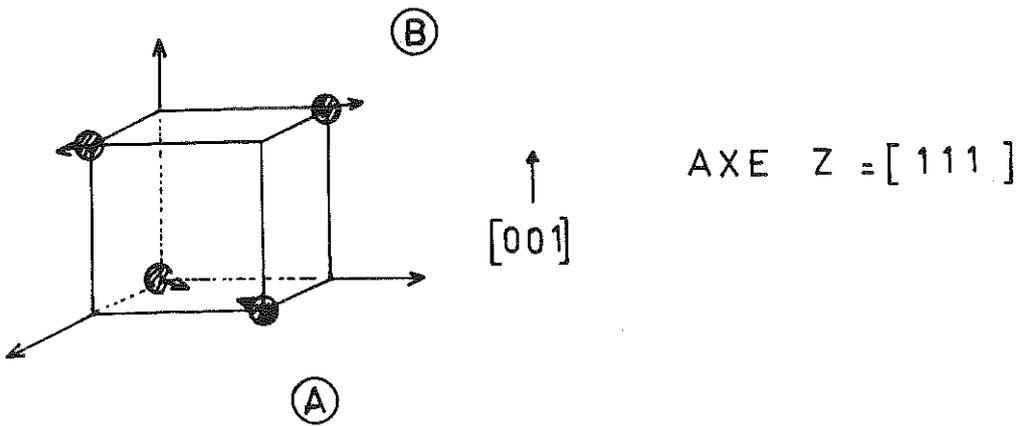
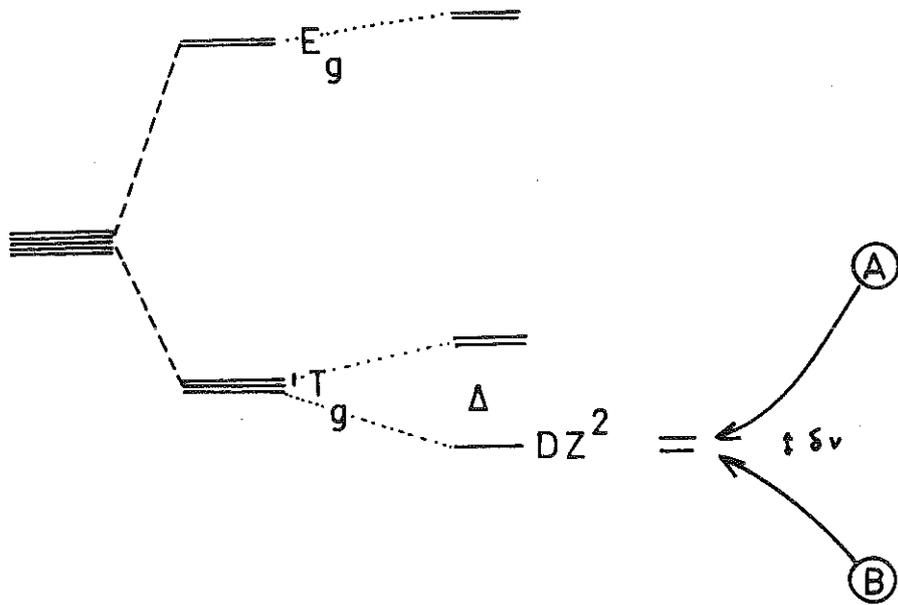


FIG 13

sur l'état a_{1g} .

Les paramètres suivants furent utilisés :

$$\beta(r) = r^{n^* - 1} \exp - \left\{ \frac{Z - \Delta}{n^*} r \right\}$$

$$n^* = 2$$

$$Z - \Delta = 6,25 \quad \text{Fe}^{2+}$$

$$Z - \Delta = 6,6 \quad \text{Fe}^{3+}$$

Distance entre deux ions $R_c = 2,97 \text{ \AA}$.

La variation $\delta V \approx 2,5 \cdot 10^{-4} \text{ eV}$ est particulièrement faible et négligeable vis-à-vis de toutes les approximations utilisées pour obtenir l'état a_{1g} .

Dans le cas où la distorsion serait trigonale, mais du même ordre de grandeur, le calcul de δV est nettement plus rapide car la fonction dz^2 est alors adaptée à la perturbation. L'emploi d'opérateurs de Stevens montre que la contribution $\langle r^4 \rangle$ est nulle et que celle en $\langle r^2 \rangle$ est du même ordre de grandeur que la précédente.

Nous avons enfin déterminé la valeur de l'intégrale de transfert par la méthode de Asdente et Friedel (voir chapitre III, paragraphe III)

$$h = 0,03 \text{ eV}$$

la largeur de la bande est donc de l'ordre de 0,12 eV.

III. LA REMARQUE D'ANDERSON

Dans une structure spinelle, à la différence des structures cubique simple et cubique corps centré, une configuration telle que tout ion Fe^{2+} soit entouré par deux et uniquement deux ions Fe^{3+} ne conduit pas forcément à un ordre à longue distance (L.R.O.) (Voir fig. 3). Anderson a montré qu'il était possible de construire un nombre fini d'états avec un ordre à courte distance (S.R.O.) parfait en supposant que les interactions soient seulement entre proches voisins. L'entropie de point zéro ainsi calculée vaut

$$S = N K_B \text{Log} \sqrt{\frac{3}{2}}$$

où N est le nombre total de sites B.

L'énergie supplémentaire pour créer du L.R.O. à partir d'un S.R.O. ne vaut que 0,05 de l'énergie de répulsion coulombienne totale pour passer de L.R.O. au désordre complet. Ces 5 % stabilisent la phase de Verwey.

La présence de deux électrons supplémentaires à l'intérieur de chaque tétraèdre est parfois appelée "postulat d'Anderson" et correspond à une minimisation locale de l'énergie de Madelung.

Anderson interprète donc la transition de Verwey comme une transition L.R.O. \leftrightarrow S.R.O.. Le maximum observé à $T \approx 3 T_V$ dans la courbe $\sigma(1/T)$ correspondrait à l'apparition du désordre complet. Dans l'approximation de Hartree du modèle de Cullen et Callen, seul le paramètre d'ordre L.R.O. demeure (paramètre m.).

Le changement d'entropie attendu à la transition $0,3 N K_B$ concorde assez bien avec l'entropie $N K_B \text{Log} \sqrt{\frac{3}{2}} = 0,2 N K_B$ mais est bien inférieur à l'entropie $N K_B \text{Log} 2 = 0,69 N K_B$ attendu pour un modèle d'Ising des réseaux simples.

La remarque d'Anderson a une importance considérable, par suite de la structure particulière de la magnétite, conduisant à une dégénérescence de l'état fondamental. Nous expliquons dans le paragraphe V pourquoi un traitement de champ moléculaire est inadapté pour décrire la transition : la structure spinelle doit être prise en compte pour traiter ce problème de transition ordre-désordre. Deux suggestions peuvent être proposées :

1) Pour décrire un ordre à courte distance et un ordre à longue distance, utiliser une approximation meilleure que celle de Hartree (Par exemple, utiliser des fonctions de Green $G_i = \langle\langle c_i, c_i^+ \rangle\rangle_E$
 $G_{ij} = \langle\langle n_i c_j c_j^+ \rangle\rangle_E$ et $G_{kij} = \langle\langle n_k n_i c_j, c_j^+ \rangle\rangle_E$
et utiliser la méthode de Martin et Schwinger ⁽³⁷⁾ pour les découpler).

2) Employer l'approximation dite du tétraèdre qui traite rigoureusement un cluster de 4 sites (méthode de J. Hijmans et J. de Boer - référence 38).

IV. MODELE DE WIGNER ET GENERALITES

On peut pour décrire un solide choisir les potentiels ioniques (ou les déterminer), étudier l'interaction entre les électrons et ces potentiels et en déduire la physique de l'état solide. Une deuxième approche très fructueuse est basée uniquement sur l'interaction électron-électron, traitant le solide comme un système à N corps; cette méthode cherche à déterminer l'état fondamental du système et partant, l'énergie de corrélation.

Afin de poser clairement les bases des théories de Fe_3O_4 reposant sur l'interaction électron-électron, nous exposons brièvement les résultats connus des théories du gaz d'électrons libres en interaction de Coulomb et nous reportons le lecteur au chapitre 5 de l'ouvrage de D. Pines et P. Nozières (ref. 40). Classiquement, la théorie de Bloch dans les cristaux décrit convenablement les comportements métallique, isolant et semiconducteurs de bon nombre de corps. Cependant, cette approximation n'est justifiée que pour les fortes densités électroniques ou faibles interactions électron-électron.

Si on définit r_s comme la distance moyenne entre deux électrons, $\frac{4\pi}{3} r_s^3 = \frac{V}{N}$ ce cas correspond à $r_s \ll 1$

Or dans un métal réel, les densités varient entre 2 et 5 et les propriétés expérimentales sont proches de celles déterminées dans l'approximation des fortes densités. Pour élucider cette question, de nombreux auteurs ont envisagé le calcul de l'énergie de corrélation, et ont précisé les rôles respectifs des interactions à courte et longue distance du potentiel coulombien. Ces travaux permettent de considérer les électrons comme des particules indépendantes en interaction répulsive par l'intermédiaire d'un potentiel écranté. Cette notion justifie donc les résultats de théories de bandes même dans le cas où l'interaction interélectronique de Coulomb est importante vis à vis de l'énergie cinétique. Le choix de Cullen et Callen d'un potentiel de Coulomb entre proches voisins seulement obéit donc à cet argument.

Pour en revenir à la transition de Wigner proprement dite, elle repose sur la comparaison des régimes haute et faible densité du gaz d'électrons libres. Dans le 1er cas, un calcul de perturbation (ou Hartree-Fock) au premier ordre (complété par la détermination exacte de l'énergie de corrélation) montre que l'énergie cinétique varie en r_s^{-2} tandis que l'énergie de Coulomb est en r_s^{-1} ($r_s \ll 1$).

Par contre, dans la limite des faibles densités, l'énergie cinétique demeure en r_s^{-2} et l'énergie potentielle en r_s^{-1} mais ici $r_s \gg 1$. Les électrons ont donc tendance à s'éviter et à se fixer aux noeuds d'un réseau : C'est la cristallisation de Wigner.

Le cas des densités intermédiaires est très complexe et aucune étude ne permet actuellement de prévoir le comportement des électrons avant la localisation (41) (42).

Une simplification importante apparaît lorsqu'on suppose que les électrons peuvent sous l'influence de la répulsion mutuelle à courte distance, se localiser aux noeuds du réseau cristallin. le paramètre important dans une telle cristallisation est alors

$$\frac{1}{\epsilon} \frac{B}{2A_0}, \text{ où } \epsilon \text{ désigne la constante diélectrique,}$$

2 A₀ la 1/2 largeur de bande et $\frac{B}{\epsilon}$ l'interaction de Coulomb entre 2 électrons sur deux sites voisins, autrement dit l'énergie nécessaire pour amener un électron d'un site Fe²⁺ à un site Fe³⁺. Les développements basés sur cette hypothèse seront vus au paragraphe 6.

V. LE MODELE DE CHAMP MOLECULAIRE DE SOKOLOFF⁽⁴⁵⁾

Sokoloff a suggéré une solution purement électrostatique pour décrire la "transition de Wigner" de la magnétite. Le modèle consiste à traiter dans une approximation de champ moléculaire l'interaction du type

$$J_H = \frac{1}{2} \sum_{i,J} J(R_i - R_J) \Delta_i \Delta_J$$

où $\Delta_i = 2n_i - 1$ prend les valeurs + 1 ou - 1 et n_i est le nombre d'électrons sur le site i (compris entre 0 et 1).

L'introduction classique d'un champ alterné ("staggered field") permet de décrire la phase antiferromagnétique isomorphe de la phase où les plans [0,0,1] sont alternativement occupés par les ions Fe²⁺ et Fe³⁺.

La température de transition $K_B T_c^0 = J(\vec{Q})$ $|\vec{Q}| = \frac{\pi}{a}$ devient dans le cas de Fe₃O₄ dopé avec Fe₂O₃ (addition de trous) :

$$K_B T_c = K_B T_c^0 (1 - |M|^2)$$

M traduit la stoechiométrie du système. Cette loi ne vérifie que qualitativement la diminution de $K T_c$ avec l'écart croissant à la stoechiométrie parfaite.

La principale objection apportée à ce modèle est qu'une approximation de champ moléculaire est totalement erronée dans le cas de notre structure. Cette dernière rejoint les structures c.f.c. ou les réseaux de Kagomé dans lesquels l'interaction entre atome central et voisins est exactement le même que celle entre les deux voisins considérés (voir fig. 3). La technique de résolution de ces problèmes fait appel à l'approximation dite du "tétraèdre"⁽³⁸⁾. Cette approximation est

basée sur la méthode de Kikuchi et traite exactement un cluster ainsi que toutes les figures géométriques plus petites rencontrées dans la description de la figure de base (ici un tétraèdre qui comprend, des atomes isolés, des groupes de 2 atomes, des triangles de 3 atomes, etc...). Les calculs de l'analyse combinatoire et de probabilité permettent de déterminer l'énergie libre et les températures de transition.

Quoique semblable au modèle de Cullen et Callen envisagé dans le paragraphe suivant et pour lequel l'intégrale de transfert t_{ij} est différente de zéro, les idées de Sokoloff peuvent être envisagées sous un aspect plus général. En effet, la bande interdite, introduite au niveau de Fermi (au bord de zone réduite) diminue l'énergie par atome du cristal. On peut montrer que dans l'espace direct, ce terme issu de la structure de bande peut s'exprimer sous la forme ⁽⁴³⁾,

$$U = \frac{1}{2N} \sum_{i,j} \phi(|R_i - R_j|)$$

et devient un potentiel attractif compensant le potentiel coulombien pur. En quelque sorte, l'écrantage des pseudo-potentiels ioniques par les électrons de bande se traduit par la singularité à $2 K_F$ pour $\epsilon(k)$ dans l'espace réciproque ou par l'adjonction du terme U dans l'espace direct.

Les oscillations de Friedel ⁽⁴⁴⁾ pour la fonction $\phi(R)$ obligent donc à considérer les deuxièmes voisins qui peuvent avoir autant d'influence que les premiers. Un tel problème statistique est extrêmement complexe et n'a pas été entrepris à ce jour.

VI. MODELE DE CULLEN ET CALLEN

Dans une série d'articles ⁽⁴⁶⁾ ⁽⁴⁷⁾ Cullen et Callen, Lorenz et Ihle ⁽⁴⁸⁾ ainsi que Sokoloff ⁽¹⁹⁾ ont étudié un modèle d'électrons itinérants à une et trois dimensions et en interaction interatomique de Coulomb. Dans ce paragraphe, nous nous attacherons longuement au modèle tridimensionnel, après avoir décrit brièvement le modèle linéaire.

1. CAS UNIDIMENSIONNEL (46)

Le Hamiltonien suivant décrit une assemblée de N électrons de spin down (Nous n'écrivons donc pas l'indice de spin) situés sur 2 N sites occupés par des charges ioniques $\frac{e}{2}$.

$$H = \sum_{i,j} t_{ij} c_i^+ c_j + \sum_{\langle i,j \rangle} U n_i n_j$$

Dans cette expression, U représente l'interaction de Coulomb entre deux proches voisins et $t_{ij} = t_{ji}$, l'intégrale de transfert donnée par

$$t_{ij} = \langle \psi_i | \frac{p^2}{2m} + V | \psi_j \rangle$$

La résolution de ce problème dans l'approximation de Hartree s'effectue en introduisant un paramètre d'ordre $m = \langle n_{i+1} \rangle - \langle n_i \rangle$ mesurant la différence de charges sur deux sites consécutifs et en le déterminant de manière self-consistante après avoir brisé la symétrie (doublement de maille) et utilisé une transformation de Bogoliubov pour diagonaliser H.

Ce modèle ultra-simplifié serait représentatif dans l'esprit de ses auteurs de la ligne [101] où alternent les ions Fe^{2+} et Fe^{3+} .

A température nulle ($T = 0$), le paramètre d'ordre varie continûment de 0 à 1 en fonction du rapport $U / 2 A_0$, ($4 A_0$ désigne la largeur totale de la bande étroite formée à partir des orbitales a_{1g}), et permet aussi un passage de l'état métallique pour t_{ij} strictement nul à l'état isolant $t_{ij} \neq 0$. Visiblement, ce résultat non physique est inexact. Au chapitre III, nous montrons comment un traitement de Hartree-Fock en introduisant des corrélations interélectroniques ne change que quantitativement le résultat précédent.

Il est à noter que ce problème est isomorphe de l'antiferromagnétique anisotrope et linéaire dont la solution exacte a été proposée par Des Cloizeaux et Gaudin ⁽⁵⁰⁾ et qui prédit un état métallique pour $U / 2 A_0 < 1$ et un comportement isolant au-delà. Nous nous étendons un peu plus sur cette analogie dans le troisième chapitre.

En conclusion, quoique ce modèle simplifié à la solution

erronée ne puisse s'appliquer directement à Fe_3O_4 , il a été à l'origine de nombreux travaux concernant la localisation des électrons dans ce composé par suite d'interaction coulombienne entre proches voisins.

2) LE MODELE TRIDIMENSIONNEL (47)

a) Introduction

Ce modèle est issu par suite de très fortes simplifications, dont nous discuterons en (d) la validité, de l'Hamiltonien exact d'un système de N électrons et P cations de masse M.

$$H = \sum_{i=1}^N \frac{p_i^2}{2m} + \frac{1}{2} \sum_{i,j} \frac{e^2}{|r_i - r_j|} + \sum_{i=1}^P \frac{p_i^2}{2M} + \frac{1}{2} \sum_{i,j} \frac{e^2}{|R_i - R_j|} + \sum_{i,j} \frac{ze^2}{|r_i - R_j|}$$

En se limitant aux petites énergies d'excitation au-dessus de l'état fondamental du cristal, le Hamiltonien se simplifie en supposant que les ions ne subissent que des mouvements de faible amplitude autour des positions d'équilibre, que les fonctions d'onde électroniques sont données dans l'approximation de Hartree-Fock, etc...

Dans ce cas H s'écrit :

$$H = H(\text{électrons}) + H(\text{phonons}) + H_{e-ph} + H_{el-el} + H_{ph-ph}$$

Les hypothèses supplémentaires de Cullen et Callen sont alors les suivantes :

* Le diagramme d'énergie à un électron est correct. Le 6ème électron de l'ion Fe^{2+} occupe un état singulet qui s'élargit en bande étroite dans le cristal.

* Les énergies de phonons, les interactions électron-phonon et phonon-phonon sont négligeables vis à vis de l'énergie de hopping et de l'interaction électron-électron.

Notons que Sokoloff (49) a réintroduit l'interaction électron-phonon pour décrire la formation de petits polarons à $T > T_v$.

b) Méthode de résolution

Le Hamiltonien des électrons d s'écrit en représentation de Wannier :

$$H = \sum_{i\alpha, j\beta} \epsilon_{i\alpha, j\beta} c_{i\alpha}^+ c_{j\beta} + U_{i\alpha, j\beta} n_{i\alpha} n_{j\beta}$$

où i et j représentent les sites du réseau c.f.c et α, β les positions des 4 ions à l'intérieur de la cellule.

$$\epsilon_{i\alpha, j\beta} = \text{intégrale de transfert.}$$

L'approximation de Hartree transforme le produit d'opérateurs $n_{i\alpha} n_{j\beta}$ en $\langle n_{i\alpha} \rangle n_{j\beta} + \langle n_{j\beta} \rangle n_{i\alpha}$ où $\langle \dots \rangle$ représente la moyenne thermodynamique. Après transformation de Fourier, le Hamiltonien (4 x 4) à diagonaliser prend la forme suivante :

$$H = \sum_{\vec{k}} \sum_{\alpha, \beta} \epsilon_{\alpha\beta}(\vec{k}) c_{\alpha}^+(\vec{k}) c_{\beta}(\vec{k})$$

dans lequel \vec{k} est restreint à la première zone de Brillouin (Fig. 2)

$$\epsilon_{\alpha\beta} = \frac{1}{N} \sum_{i\alpha, j\beta} \epsilon_{i\alpha, j\beta} e^{i\vec{k}(\vec{R}_{i\alpha} - \vec{R}_{j\beta})}$$

Cullen et Callen introduisent alors 4 combinaisons linéaires et imposent (minimisation de l'énergie locale de Madelung) une charge totale constante et le même ordre pour chaque cellule.

$$m_1 = \frac{1}{2} (n_1 - n_2 + n_3 - n_4)$$

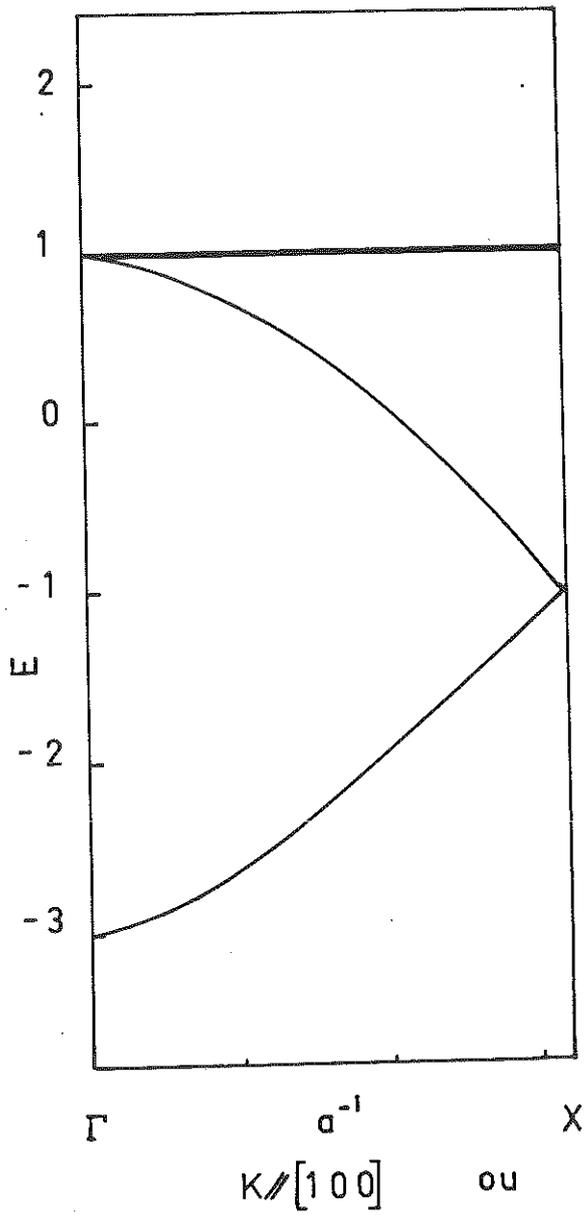
$$m_2 = \frac{1}{2} (n_1 + n_2 - n_3 - n_4)$$

$$m_3 = \frac{1}{2} (n_1 - n_2 - n_3 + n_4)$$

$$m_4 = (n_1 + n_2 + n_3 + n_4) = 2$$

$$n_1 = \langle n_{i\alpha} \rangle \quad \alpha = 1$$

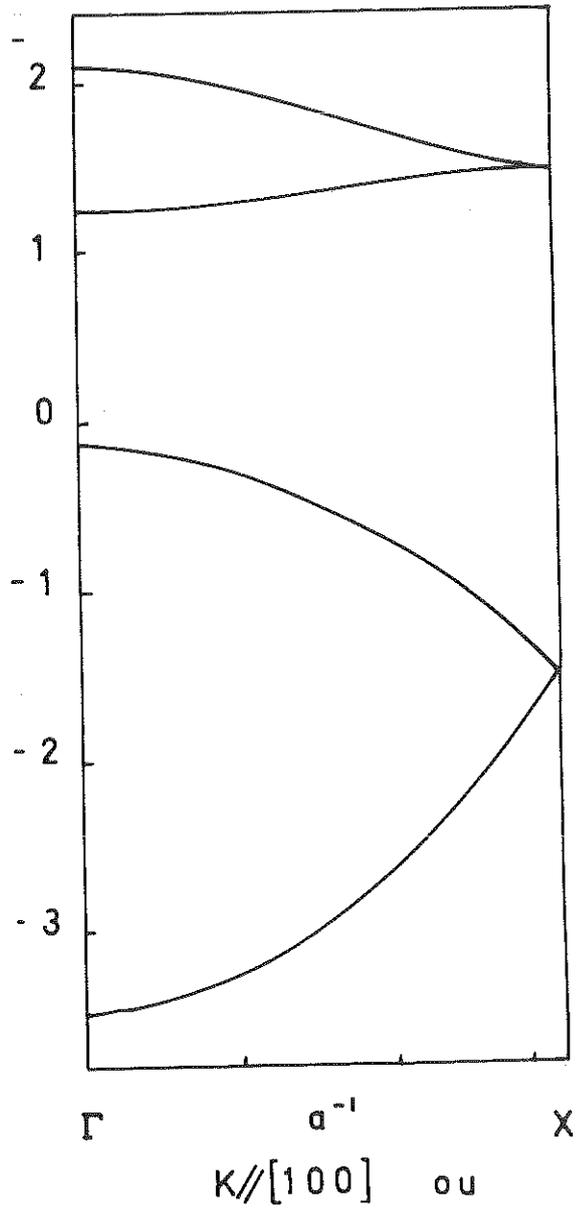
etc ...



$[010], [001]$

$$\frac{U_m}{2|h|} = 0$$

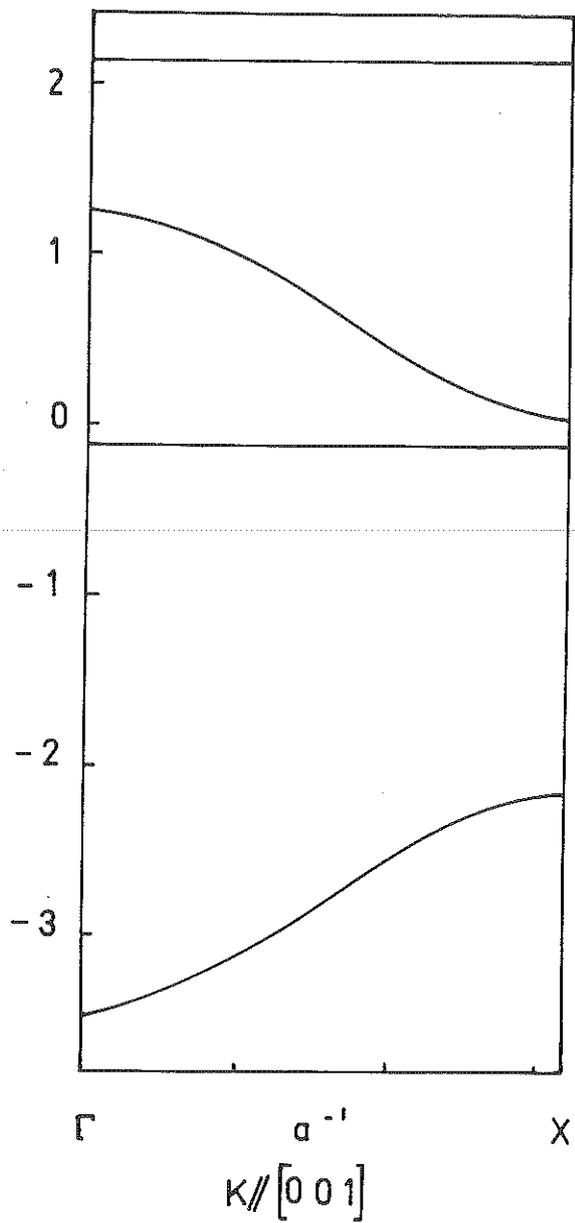
FIG 14



$[010]$

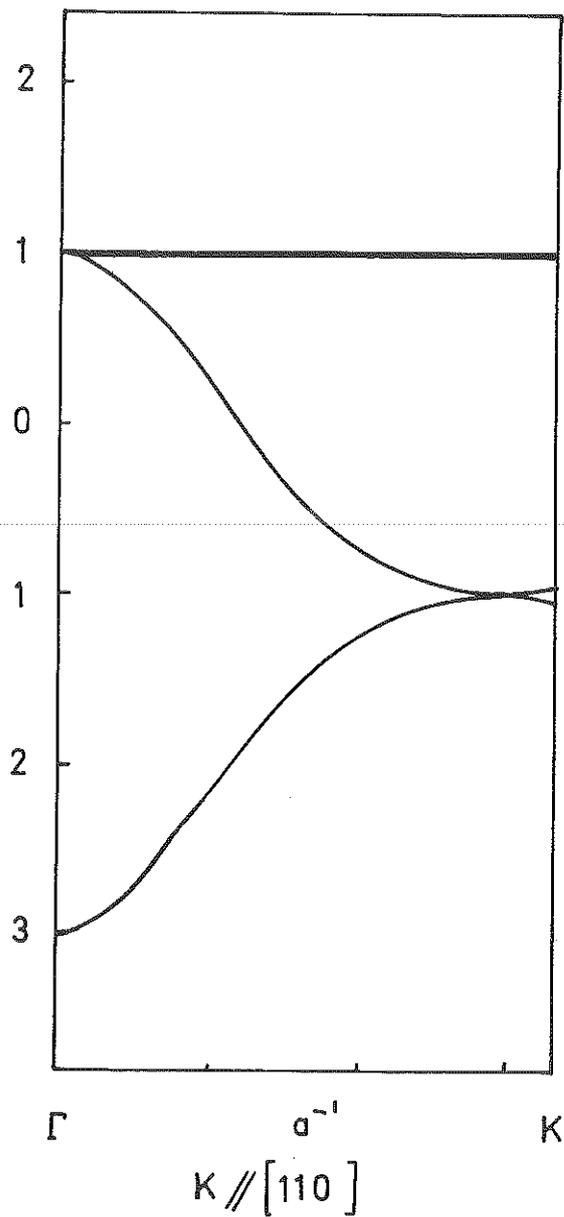
$$\frac{U_m}{2|h|} = 1.1$$

FIG 15



$$\frac{U_m}{2|h|} = 1.1$$

FIG 16



$$\frac{U_m}{2|h|} = 0$$

FIG 14 bis

3 cas sont à distinguer :

- . La phase désordonnée correspond à $m_i = 0 \quad \forall i$
- . La phase de Verwey " " à $m_1 \neq 0 \quad m_2 = m_3 = 0$
- . La phase où $m_i \neq 0, \forall i$ correspond à un "ordre multiple".

La détermination du paramètre d'ordre de Verwey m_1 et du potentiel chimique μ se fait de manière self-consistante en posant :

$$\langle n_\alpha \rangle = \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{k}} \langle n_\alpha(\mathbf{k}) \rangle$$

$$2 = \sum_{\beta=1}^4 \langle n_\beta \rangle = \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{k}, i} f(E_{\mathbf{k}i})$$

où les $E_{\mathbf{k}i}$ représentent les excitations à une particule déterminées par la condition :

$$\text{Déterminant } (\varepsilon_{\alpha\beta}(\mathbf{k}) - E \delta_{\alpha\beta}) = 0$$

et f est la fonction de Fermi.

Le calcul de la structure de bande a été effectué dans l'approximation des liaisons fortes et donne

$$\varepsilon_{\alpha\beta} = h [1 + \exp 2i\mathbf{k} \cdot \vec{r}_{\alpha\beta}] \quad \alpha \neq \beta$$

$$\varepsilon_{\alpha\alpha} = (-1)^\alpha U m_1 + \text{constante}$$

(Dans le cas d'ordre

de Verwey).

$\vec{r}_{\alpha\beta}$ connecte les sites α et β (Fig. 1) et h , intégrale de transfert, est déterminée dans le cas d'un réseau cubique rigide.

Les courbes de dispersion (14) (15) (16) indiquent qualitativement l'existence d'un gap d'énergie suivant certaines directions de propagation.

I 1 dimension
II 3 dimensions

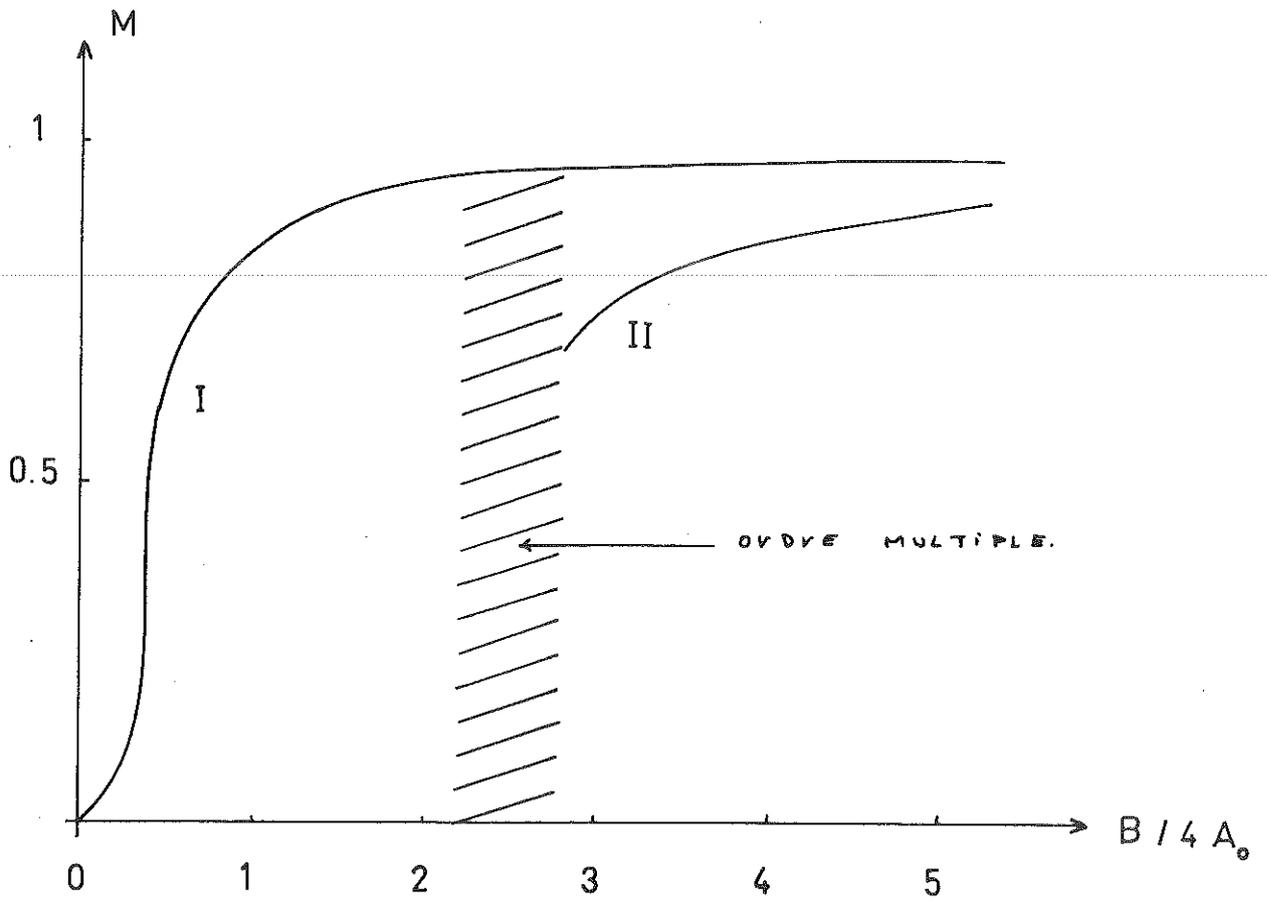


FIG 17

c) Les résultats

A température nulle, il existe un gap entre bande de valence et bande de conduction si le rapport $U/h > 2,78$. Si $U/h = 2,2$, il n'existe aucun ordre. Pour U/h compris entre 2,2 et 2,78 le corps présente un "ordre multiple" (ou ondes de densité de charge).

Sur les figures 17, 18, 19, sont représentés les types de courbes obtenues pour $m(U/h)$, $m(T)$ et $F(U/h)$. La discussion de Lorenz et Ihle lorsque la température croît à partir de zéro est représentée schématiquement sur le tableau de la page 48.

Dans la région I, le corps est un semi-conducteur ordonné et le niveau de Fermi se trouve dans la bande interdite.

Dans la région II, le corps reste semi-conducteur ordonné mais le niveau de Fermi se situe dans la bande de conduction inférieure.

La région III correspond au semi-métal avec ordre de Verwey, tandis qu'à T_v le gap et l'ordre ionique disparaissent pour laisser place à une structure désordonnée métallique (IV).

Le calcul de l'énergie libre F montre que l'état de Verwey est stable dans le cadre des approximations considérées pour $u/h > 2,78$ et donne (51) :

$$F = F_0 + A(T) (m_1^2 + m_2^2 + m_3^2) + B(T) m_1 m_2 m_3 + C(T) \sum_{i=1}^3 m_i^4$$

F_0 représente l'état totalement désordonné et les $\{m_1, m_2, m_3\}$ se transforment comme $\{xy, yz, zx\}$, c'est-à-dire la représentation irréductible T_2 , du groupe cubique de la phase haute température.

De l'écriture de F et du schéma 8, Cullen et Callen déduisent le comportement $C_p(T)$ présentant deux pics à 114°K et 119°K (respectivement T_g et T_v).

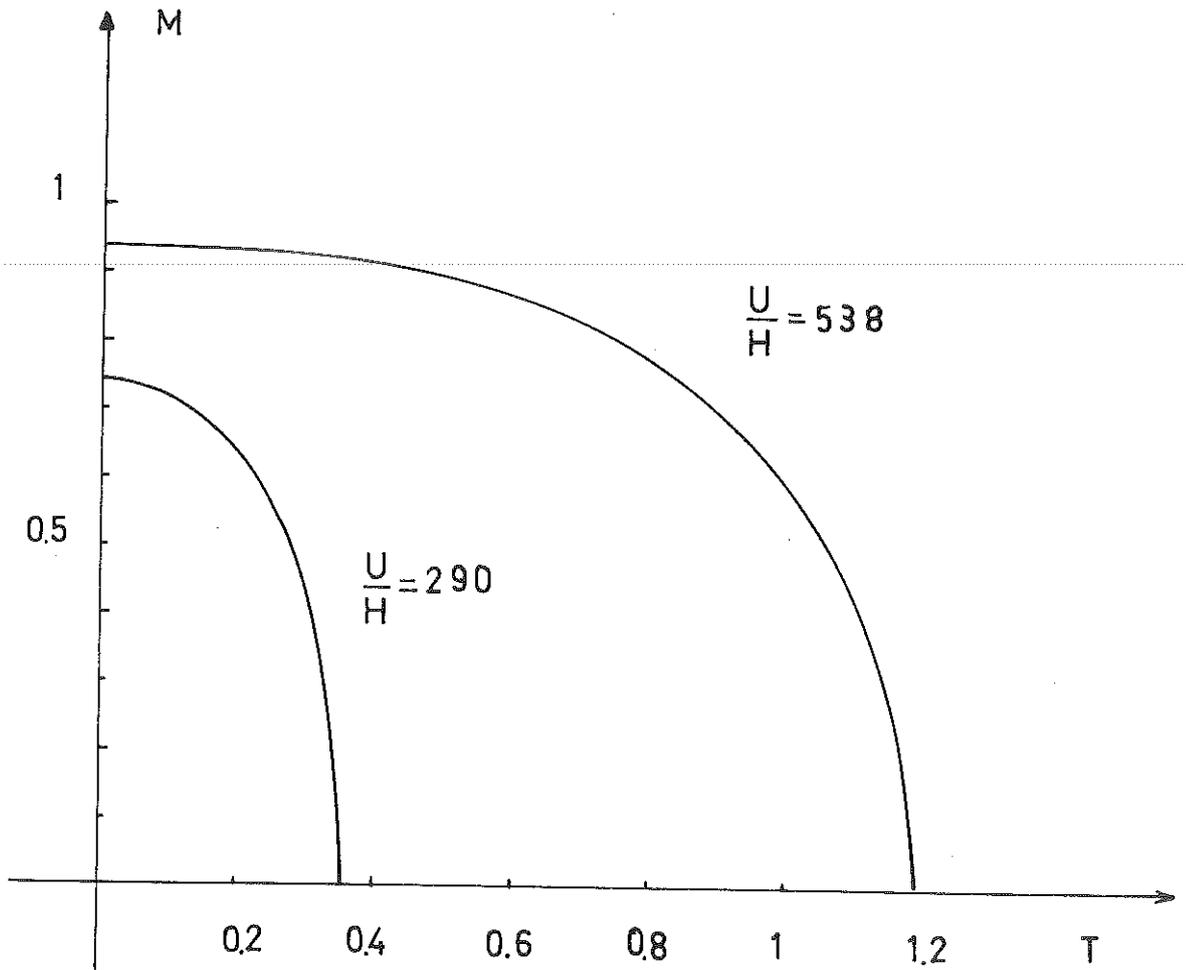


FIG 18

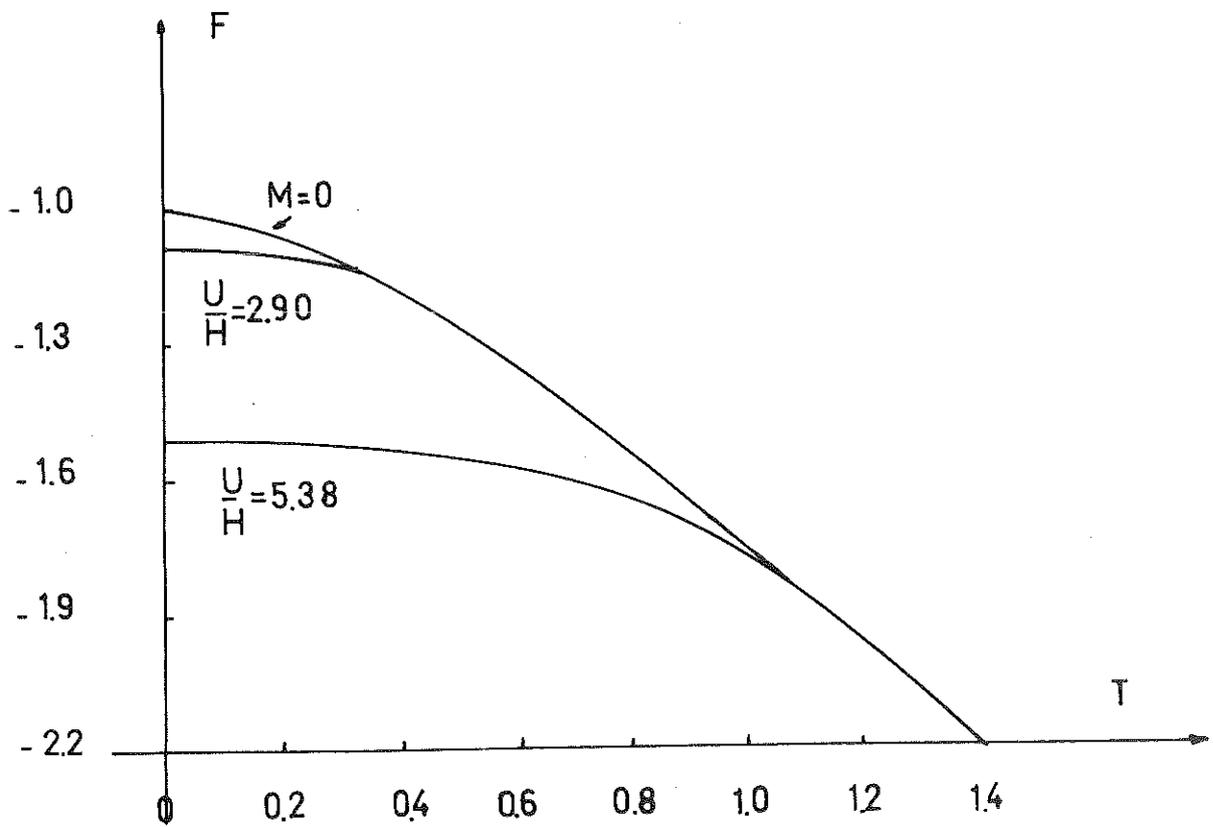


FIG 19

Toutefois, il nous semble difficile de relier l'observation expérimentale à C_p théorique dans ce modèle, car en réalité l'axe \vec{c} est doublé et par conséquent l'écriture de F nécessite d'une part l'utilisation du groupe d'espace plutôt que du groupe ponctuel et d'autre part la détermination exacte de l'étoile du vecteur \vec{K} correspondant au mode de phonon qui s'amortit.

Physiquement, l'apparition de nouvelles raies dans les spectres Mössbauer et R.M.N. ainsi que les taches de diffraction de neutrons et d'électrons est associée à l'ordre multiple stable dans le domaine $2,2 < u/h < 2,78$.

Les mesures à haute pression de Samara ⁽¹⁶⁾ concorderaient avec une diminution de u/h causée par élargissement de la bande lorsque la pression croît.

La principale critique que l'on peut avancer pour ce modèle est que la température de transition demeure bien trop élevée (de l'ordre de 2500°K pour $u_{ij} \approx 5$ eV) et n'est pas changée par rapport au modèle de Sokoloff.

La comparaison des 3 températures de transition est représentée dans le tableau ci-dessous

$\frac{u}{ h }$	$\frac{k_B T_1}{U}$	$\frac{k_B T_2}{U}$	$\frac{k_B T_3}{U}$
5,38	0,4	0,41	0,43
∞	0,5	0,50	0,50

d) Critique de la méthode

Pour des valeurs importantes du rapport $u/h > 2,2$, correspondant aux fortes corrélations ou à des électrons dans des bandes très étroites, l'approximation de Hartree ou Bragg-Williams n'est plus valable et il convient donc pour tester la stabilité de la phase de Verwey d'utiliser d'autres méthodes de calcul.

La première méthode serait d'introduire des fonctions de Green à trois particules qui tiendraient ainsi compte des deuxièmes voisins et de les découpler à un ordre supplémentaire. (Le premier ordre correspond à Hartree $n_i n_j \rightarrow \langle n_i \rangle n_j + \langle n_j \rangle n_i$ ou à

$$\langle\langle n_\beta c_\alpha, c_\alpha^+ \rangle\rangle_E = \langle n_\beta \rangle \langle\langle c_\alpha, c_\alpha^+ \rangle\rangle_E$$

Deux autres méthodes ont été présentées :

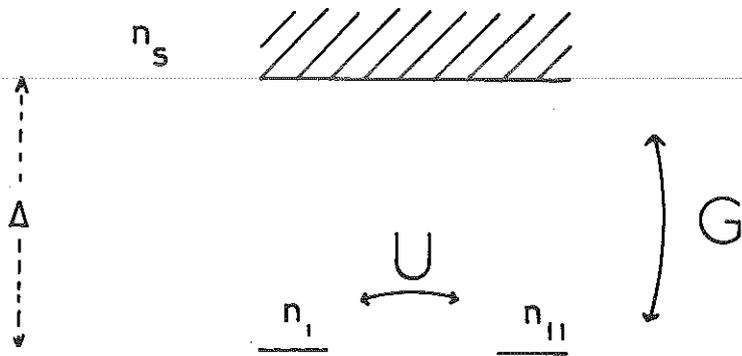
J. R. Cullen, dans un calcul de perturbation où $h \ll U$ et Fazekas, grâce à une méthode variationnelle, déduisent la valeur minimale du rapport U / h permettant d'observer une configuration avec ordre à courte distance (S.R.O.). L'ordre de Verwey correspond à l'une des quelques configurations remarquables qui présentent à la fois du S.R.O. et de l'ordre à longue distance (L.R.O.) par suite de la structure spéciale de Fe_3O_4 . (Dans un cubique simple, l'ordre à courte distance impose un ordre à longue distance mais pas dans le réseau de la magnétite).

Le résultat important de la discussion de Fazekas est que le rapport U / h doit être supérieur à 8 pour obtenir un ordre à courte distance presque parfait ; mais dans ce cas, malgré l'écrantage, on ne peut pas négliger l'influence des deuxième voisins dont l'influence serait de l'ordre de h .

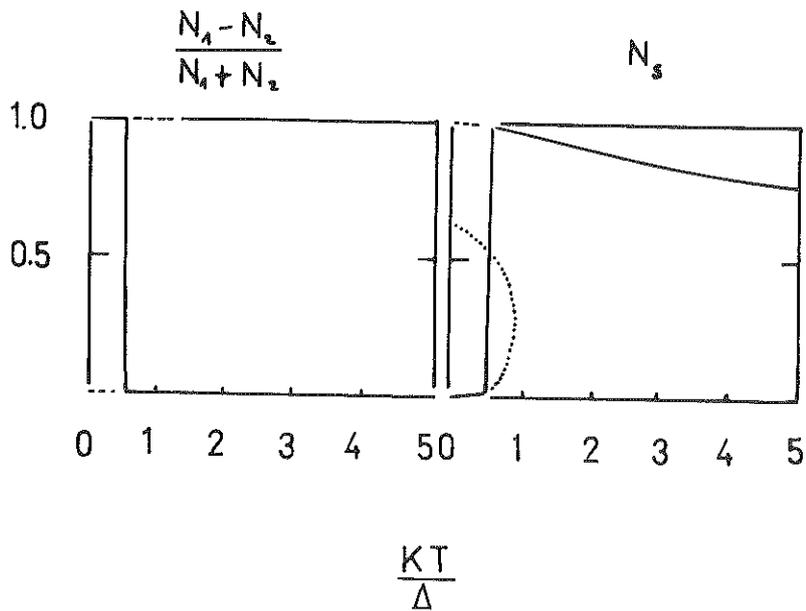
3. CONCLUSION SUR LE MODELE DE CULLEN ET CALLEN

La théorie de Cullen et Callen en permettant l'apparition d'un gap dans certaines directions (par exemple $[100]$ et $[010]$ pour l'ordre de Verwey) est susceptible d'interpréter certains résultats expérimentaux. Toutefois la valeur de T_V est totalement irréaliste et ne peut être diminuée suffisamment en divisant l'interaction de Coulomb pure par la constante diélectrique $\epsilon_\infty = 15$. Enfin, cette théorie négligeant totalement l'interaction électron-phonon est en désaccord avec les dernières mesures de diffusion critique des neutrons qui attribuent le mécanisme de la transition à un effet Jahn-Teller de bande ou coopératif. Dans le paragraphe VIII , nous exposons la théorie de Chakraverty

FIG 20



FIG



basée justement sur l'interaction entre états électroniques dégénérés et déformations élastiques.

VII. LE MODELE DE RAJAN, AVIGNON ET FALICOV (53)

Il s'agit d'un modèle thermodynamique qui exploite la transition ordre-désordre (Bragg-Williams) et la transition métal-isolant comme deux phénomènes n'ayant aucune relation de cause à effet.

Dans l'approximation du champ moléculaire, le modèle d'Ising fournit une température de transition donnée par la relation $K T_c = \frac{u}{4}$, où u désigne l'énergie requise pour substituer un atome A à un atome B. Toute théorie fondée sur une telle hypothèse, malgré les raffinements apportés (Cullen - Callen, approximation du tétraèdre, etc..) ne peut conduire à une température de l'ordre de celle de Verwey ; c'est pourquoi, ces auteurs ont élaboré un modèle plus général qui certes présente de l'intérêt, mais nous le verrons est inapplicable au cas de Fe_3O_4 . Les hypothèses sont les suivantes :

- a) $2N$ sites B sont occupés par des états localisés - un par site - N sont de classe B_1 , et N de classe B_2 . (Ces états correspondent aux états a_{1g}).
 - b) Une bande étroite de conduction contient $6N$ états (bande 4 s).
 - c) N électrons sont distribués sur
 - NN_1 sites B_1
 - NN_2 sites B_2
 - NN_s dans la bande de conduction
- la contrainte étant $N_1 + N_2 + N_s = 1$.

L'état isolant résulte ici d'une localisation d'électrons sur les sites (B_1 et B_2) alors que dans les modèles précédents, l'interaction de Coulomb induisant un gap dans la structure de bande changeait le corps métallique en un matériau semi-conducteur.

d) L'état fondamental est celui d'un isolant ordonné : tous les électrons sont sur les sites B_1 ou sur les sites B_2 .

e) Sur la figure 20, sont représentés les paramètres d'interaction semblables à ceux du modèle de Kimball-Falicov et utilisés dans le calcul de l'énergie du système.

Le calcul de l'énergie libre de Helmotz, ainsi que sa minimisation par rapport aux paramètres N_1 , N_2 et N_S , fait apparaître une grande diversité de comportements dont nous représentons le dernier type se rattachant au cas de Fe_3O_4 .

La température de transition vaut $K T_c = \frac{\Delta}{2} = \frac{u}{80} \sim 1000^\circ K$ pour un paramètre $G = 4 \Delta$.

Dans ce schéma, la valeur de la bande interdite 0,06 eV, ainsi que celle de la constante d'interaction $G = 0,04$ eV, sont en bon accord avec celles estimées pour d'autres composés des métaux de transition.

Toutefois, ainsi que nous l'avons noté au début, un tel mécanisme ordre-désordre doublé d'une transition isolant-métal ne convient pas pour Fe_3O_4 . En effet, l'électron 3 d, qui a son spin couplé par la règle de Hund aux ions Fe^{3+} (B), n'a aucune raison de conserver un tel état de spin dans la bande 4 s. Les interactions électrons-magnons s'accompagnant d'un renversement de spin, influenceraient considérablement la valeur de l'aimantation, un phénomène qui, nous l'avons vu dans le premier chapitre, n'existe pas. (Les mesures de Iida et al montrent le résultat extrêmement remarquable suivant : l'aimantation reste constante à $\pm 0,015$ % près autour de T_v).

L'intérêt de ce modèle est d'indiquer une voie nouvelle qui permette de s'écarter des modèles purement ioniques des paragraphes précédents et il constitue ainsi une transition avec le modèle de Chakraverty

dans lequel pour tenir compte du haut degré de covalence, une distribution homogène des électrons sur les 4 sites est proposée.

(19)

VIII. MODELE DE CHAKRAVERTY

L'application du théorème de Jahn-Teller joue un rôle important pour les ions de transition possédant des couches incomplètes et des niveaux dégénérés. La théorie de Chakraverty attribue une fonction capitale aux phonons acoustiques et optiques, ainsi qu'aux distorsions du réseau ; le couplage entre déformation statique de symétrie déterminée (orthorombique et parité paire) et les fonctions d'onde des quatre ions de la cellule est la cause de la localisation des deux électrons et des anomalies observées dans la vitesse des ultrasons. L'énergie gagnée par les électrons occupant les niveaux les plus bas est contrebalancée par l'accroissement d'énergie élastique du réseau.

Cette approche, négligeant totalement l'interaction de Coulomb intersites et se basant uniquement sur l'interaction linéaire entre électrons et phonons, conduit à une température de transition T_v raisonnable par suite des faibles valeurs des énergies mises en jeu. Nous examinons ci-après les résultats afin de permettre une extension des calculs au chapitre suivant.

Le Hamiltonien du système représenté sur la figure et décrivant le système couplé ion - réseau s'écrit

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_{\text{réseau}} + \mathcal{H}_{\text{ion}} + \mathcal{H}_{\text{int}}$$

où $\mathcal{H}_{\text{réseau}}$ se réfère aux distorsions statiques et aux phonons acoustiques et optiques de grande longueur d'onde ; \mathcal{H}_{ion} décrit les états les plus bas du système ionique et \mathcal{H}_{int} représente le couplage linéaire entre le réseau et les états électroniques dégénérés. (Etats au point $\vec{k} = 0$ de la structure de bande liaisons fortes).

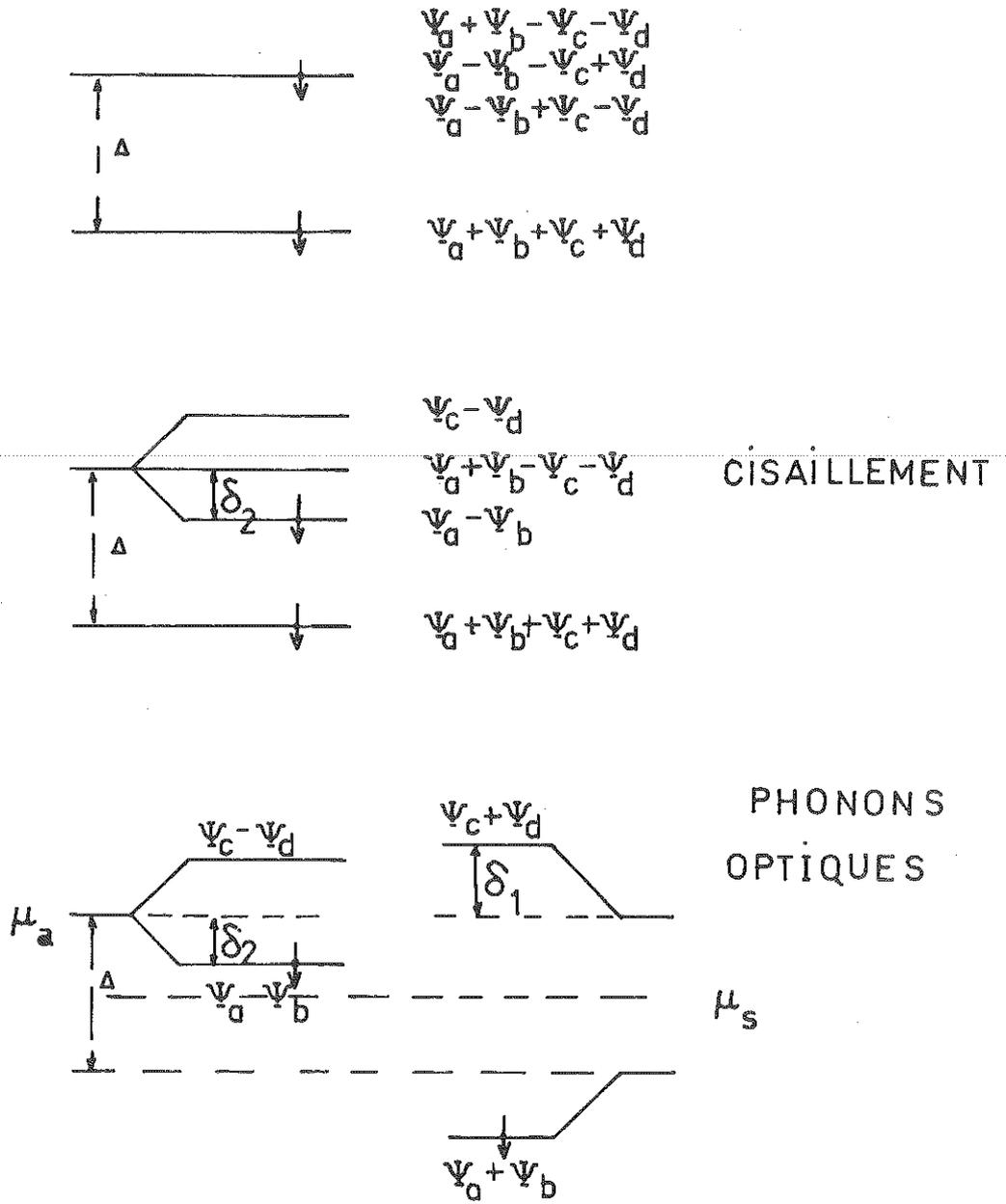


FIG 21

Traitant un cas particulier, Chakraverty considère une seule déformation (orthorombique) de tenseur e_{θ} et une branche de phonons optiques unique. (La distorsion macroscopique e_{θ} peut être interprétée comme un mode de vibration acoustique dont le vecteur \vec{k} tend vers zéro, mais doit être considéré explicitement à cause des conditions limites périodiques existant dans un cristal de taille finie).

Sur la figure 21, nous montrons sans détail supplémentaire les symétries et les effets de l'interaction électron-phonon.

L'expression de l'énergie libre de Helmholtz par unité de volume est la suivante :

$$F = N_s \mu_s + N_a \mu_a - N k_B T \int \text{Log} \left(1 + \exp \frac{\mu_s - \epsilon_s}{k_B T} \right) \rho_s(\epsilon) d\epsilon \\ - N k_B T \int \text{Log} \left(1 + \exp \frac{\mu_a - \epsilon_a}{k_B T} \right) \rho_a(\epsilon) d\epsilon \\ + \frac{N}{2} C_{44}^0 e_{\theta}^2 + \frac{N}{2} M \omega_0^2 Q_0^2$$

μ_a et μ_s sont des pseudo-potentiels chimiques correspondant aux orbitales antisymétriques et symétriques occupées par N_a et N_s électrons.

$\rho(\epsilon)$ désigne la densité d'états,

C_{44}^0 et ω_0 sont respectivement, la constante élastique de torsion en absence de distorsion et la fréquence moyenne des phonons optiques.

$$e_{\theta} = \frac{1}{2} (e_{12} + e_{21})$$

Q_0 = coordonnée normale du mode optique.

La localisation du premier électron apparaît pour
tandis que celle du deuxième électron a lieu pour

$$\left. \frac{\partial F}{\partial e_{\theta}} \right|_{\pi} = 0$$

$$\left. \frac{\partial F}{\partial Q_0} \right|_{\pi} = 0$$

Corrélativement, existent deux transitions du deuxième ordre, indépendantes, dont les températures critiques sont données par

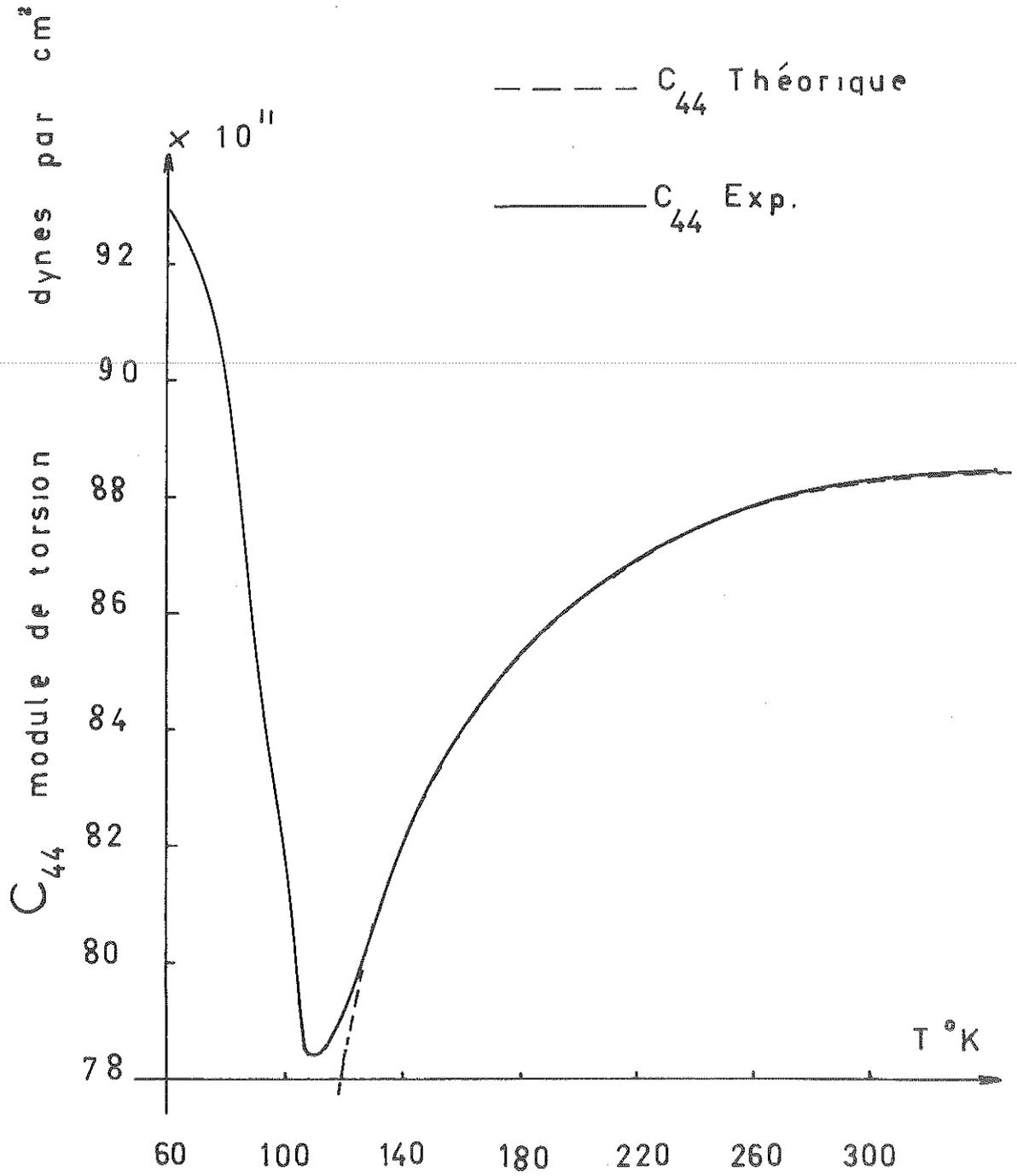


FIG 22

$$T'_a = \frac{\alpha^2}{2 k_B C_{44}^0}$$

$$T'_s = \frac{\Delta}{2 k_B} \left[\text{Log} \frac{2\beta^2 + M\omega_0^2 \Delta}{2\beta^2 - M\omega_0^2 \Delta} \right]^{-1}$$

α et β désignent les constantes de couplage à la déformation statique et au phonon optique. Δ est la barrière tunnel entre le triplet et le singulet.

Pour $T < T'_s$ et T'_u , le composé possède un gap au niveau de Fermi : Il est isolant.

La constante élastique isotherme est donnée par la dérivée de la contrainte par rapport à la déformation et s'écrit :

$$C_{44}(T) = C_{44}^0 \left[1 - \frac{T'_a}{T} \frac{\alpha \epsilon_0}{ch^2 \frac{k_B T}}{k_B T} \right] \quad T < T'_a$$

Cette expression courante traduit une instabilité élastique dans un système de pseudo spin 1/2 du type Ising. Si on suppose que le réseau est harmonique et que le coefficient de dilatation thermique dû aux forces anharmoniques est nul, on montre que les constantes élastiques adiabatiques et isothermes d'un système à deux niveaux sont égales à $T = 0$ et $T > T'_a$. En admettant sous toute réserve les hypothèses de Chakraverty, dans le chapitre III, nous nous servirons de cette remarque pour comparer $C_{44}(T)$ aux valeurs expérimentales.

Une critique sévère doit être en effet apportée à ce modèle : la répartition uniforme des électrons sur les 4 sites introduit une contribution importante à la valeur de u intraatomique.

Sur la figure 22, nous représentons C_{44} théorique et C_{44} expérimental.

IX. LE MODELE DE PAIRES DE GOODENOUGH ET BUCHENAU (52)

Nous ne mentionnerons que pour mémoire le modèle proposé par Buchenau et reposant sur le modèle des paires de Goodenough. Les états liants et antiliants construits à partir d'états T_{2g} sont arrangés de façon à ce que la structure subisse d'une part une distorsion orthorombique et que d'autre part 2 électrons ne soient pas sur une rangée de site B. Nous avons en d'autres temps réfuté les arguments théoriques sur lesquels étaient basés la détermination des principaux paramètres physiques, c'est-à-dire la largeur de bande, (bande polaronique), ainsi que le choix de trois fonctions T_{2g} pour l'électron supplémentaire ; c'est pourquoi, nous ne nous étendons pas sur ce modèle dont les preuves nous semblent insatisfaisantes.

X. CONCLUSION DU CHAPITRE II

A la lumière de cet exposé, nous concluons que les théories proposées ne rendent que partiellement compte des désordres apparents esquissés au premier chapitre. Il nous paraît pourtant difficile de se faire une idée très synthétique dans l'état actuel de la connaissance de la transition ; Il est probable, que dans le futur, les théories tiendront compte des effets suivants : abandon du postulat d'Anderson, écart des ions de leurs positions régulières, effets magnétostrictifs et Jahn-Teller et enfin prise en compte de l'ordre et de la structure détaillée des bandes.

CHAPITRE III

I. LE MODELE DE PSEUDO-SPIN

Le couplage des ions au réseau ou aux bandes électroniques dégénérées se traduit, ainsi que nous l'avons vu au paragraphe VIII, par deux transitions de phases et les localisations successives des deux électrons supplémentaires de la cellule. Nous nous intéressons ici plus principalement à l'électron localisé par distorsion cubique - orthorombique et comme dans les modèles K.D.P. ou Jahn-Teller à deux niveaux, nous introduisons un pseudo-spin $S_i^z = \frac{1}{2}$ traduisant l'occupation d'un site ou d'un autre ($S_i^z = +1/2$ traduit l'occupation du plan A B ou C D . L'indice i se réfère à la cellule i).

Partant d'un Hamiltonien écrit sous la forme générale suivante :

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_{\text{réseau}} + \mathcal{H}_{\text{électron-phonon}} + \mathcal{H}_{\text{ions}} \quad \text{I}$$

Les opérations décrites ci-après le transforment en un Hamiltonien de spin équivalent.

$$\mathcal{H} = -\frac{1}{2} \sum_{i,j} J(i-j) S_i^z S_j^z - \alpha \sum_i S_i^z e_{\theta} + \frac{1}{2} \sum_i C_{44} e_{\theta}^2 \quad \text{II}$$

\mathcal{H} - II s'obtient par :

- a) transformation de Fourier de I.
- b) substitution des modes normaux de vibration par des "opérateurs déplacés".
- c) prise en compte séparée des vecteurs d'ondes $\vec{q} \neq 0$ et $\vec{q} \rightarrow 0$ pour les phonons.
- d) Seul le doublet fondamental interagit avec le réseau.

Nous renvoyons le lecteur aux articles théoriques publiés ces dernières années et qui utilisent couramment cet appareil mathématique pour dériver le nouvel Hamiltonien ion - ion H-II. (54)

Explicitons les divers termes de H-II.

$$J(i-j) = \frac{1}{N} \sum_{\vec{q}} J(\vec{q}) e^{-i \vec{q} \cdot (\vec{R}_i - \vec{R}_j)}$$

Ce couplage du type Ising, contient les contributions des phonons optiques et acoustiques à l'interaction ion-réseau.

Le deuxième terme représente le couplage entre déformation uniforme et pseudo-spin, mais malgré sa forme conduit à une interaction effective spin - spin du type Ising.

Enfin le troisième terme représente l'énergie élastique macroscopique.

Sous la forme II, cette expression se prête immédiatement à un traitement de champ moléculaire et fournit par conséquent tous les renseignements thermodynamiques désirés ; les propriétés fondamentales du système sont déduites des trois expressions

$$Z = Z_{\text{phonons}} \times Z_{\text{pseudo-spin}}$$

$$Z_{\text{pseudo-spin}} = (2 \operatorname{ch} \beta \delta)^N$$

$$Z_{\text{phonons}} = \prod_{\vec{q}, \nu} \frac{e^{-\beta \hbar \omega_{\vec{q}, \nu}}}{1 - e^{-\beta \hbar \omega_{\vec{q}, \nu}}}$$

où le produit $\prod_{\vec{q}, \nu}$ est sur toutes les branches ν de phonons du cristal.

On en déduit l'expression de F :

$$F = -N k_B T \operatorname{Log} (2 \operatorname{ch} \beta \delta) + \frac{N}{2} \lambda \langle s_z \rangle^2 + C_{44} e_0^2 + F_{\text{phonons}}$$

$$\lambda = \sum_{i, J} J(i - J)$$

La température de transition dans ce modèle est donnée par $T'_a = \frac{\lambda + \mu}{k_B}$

avec
$$\mu = \frac{N \alpha^2}{2 C_{44}^0}$$

La constante élastique isotherme haute température ($T > T'_a$) s'écrit

$$C_{44}(T) = C_{44}^0 \left(\frac{T - \frac{\lambda + \mu}{k_B}}{T - \frac{\lambda}{k_B}} \right) \quad T > T'_a$$

et est égale à celle de $C_{44}(T)$ adiabatique dans le même régime ($T > T'_a$) (où $T = 0$). La détermination expérimentale de $C_{44}(T)$ confrontée à la valeur théorique ci-dessus et dans les hypothèses suivantes permet de conclure que le rapport λ/η mesurant les contributions de phonons acoustiques + optiques par rapport à la déformation e_θ vaut $\lambda/\eta = -0,25$. Cette valeur est proche de celle obtenue par Harley et al (1972) ⁽⁵⁵⁾

$\frac{\lambda}{\mu} = -1/3$ dans le cas d'un spectre isotrope de Debye et en absence de phonons optiques.

Hypothèses de calcul :

- 1) Seul le doublet est considéré.
- 2) L'anharmonicité est exclue du modèle.
- 3) C_{44}^0 , c'est-à-dire la valeur prise par $C_{44}(T)$ en absence d'effet pseudo-Jahn-Teller et à haute température est indépendante de T .

Le modèle pseudo-spin nous montre que si l'ordre de la transition n'est pas changé (2ème ordre), la température de transition $T'_a = \frac{0,75 \mu}{k_B}$ est réduite d'un facteur 3/4 par rapport à celle du modèle de B.K. Chakraverty.

Une modification du Hamiltonien pour tenir compte du deuxième électron et de son influence sur le premier serait d'écrire \mathbb{M} sous la

forme

$$H = \Delta \sum_i \vec{S}_i \cdot \vec{T}_i - \sum_{i,j} J(i-j) (a S_i^z S_j^z + b T_i^z T_j^z) - \alpha \epsilon_0 \sum_i S_i^z + \frac{N}{2} C_{44}^0 \epsilon_0^2$$

Le paramètre Δ ("champ cristallin") cause le splitting entre le triplet dégénéré et singulet fondamental, tandis que les pseudo-spins couplent les cellules i et j par l'intermédiaire des phonons et déformations. Les paramètres $\langle S_i^z \rangle$ et $\langle T_i^z \rangle$ non indépendants peuvent être déterminés par la méthode variationnelle de Bogoliuhov - Peierls - Feynmann (56). En supposant que $\langle S_i^z \rangle \neq 0$ apparaisse en premier lorsque la température diminue depuis l'infini, l'étude de la tangente au point de transition doit permettre d'indiquer l'ordre de cette transition.

II. DIAGONALISATION DE LA MATRICE $\epsilon_{\alpha\beta}(k)$

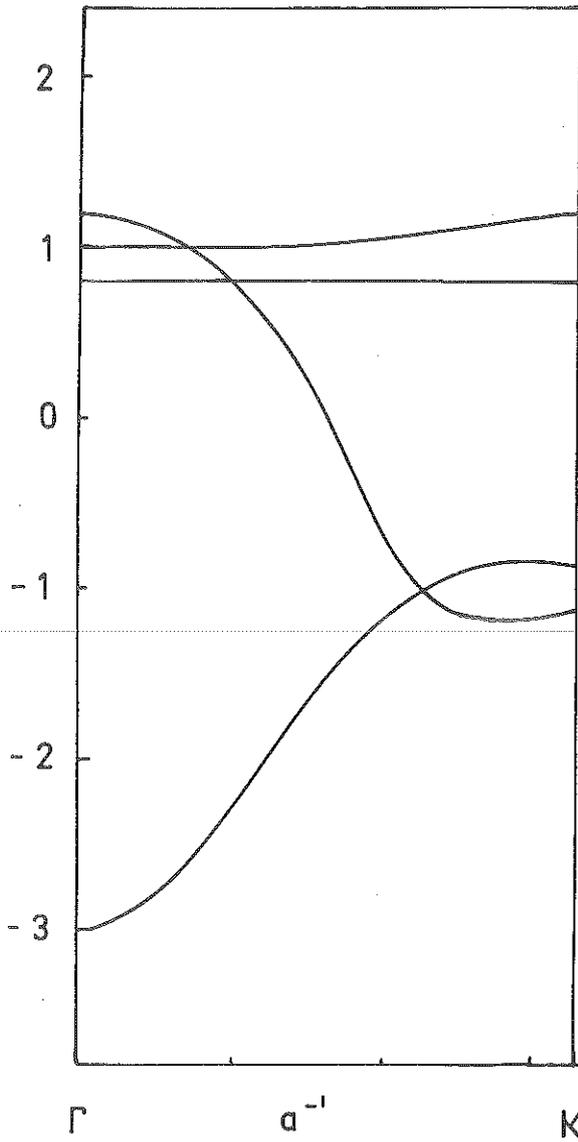
La diagonalisation de cette matrice répondait au souci de vérifier si un gap apparaissait dans la structure de bande lorsque les intégrales de transfert étaient modifiées. Pour ce faire, après avoir déterminé en Haisons fortes l'expression de $\epsilon_{\alpha\beta}(k)$, nous l'avons mise sous la forme canonique équivalente reproduite ci-dessous

$$\begin{aligned} \epsilon_{\alpha\beta} &= 2h \cos \vec{k} \cdot \vec{r}_{\alpha\beta} \\ \epsilon_{\alpha\alpha} &= \epsilon_0 \end{aligned}$$

dans cette expression $\vec{r}_{\alpha\beta}$ désigne le vecteur reliant les 4 sites α, β .

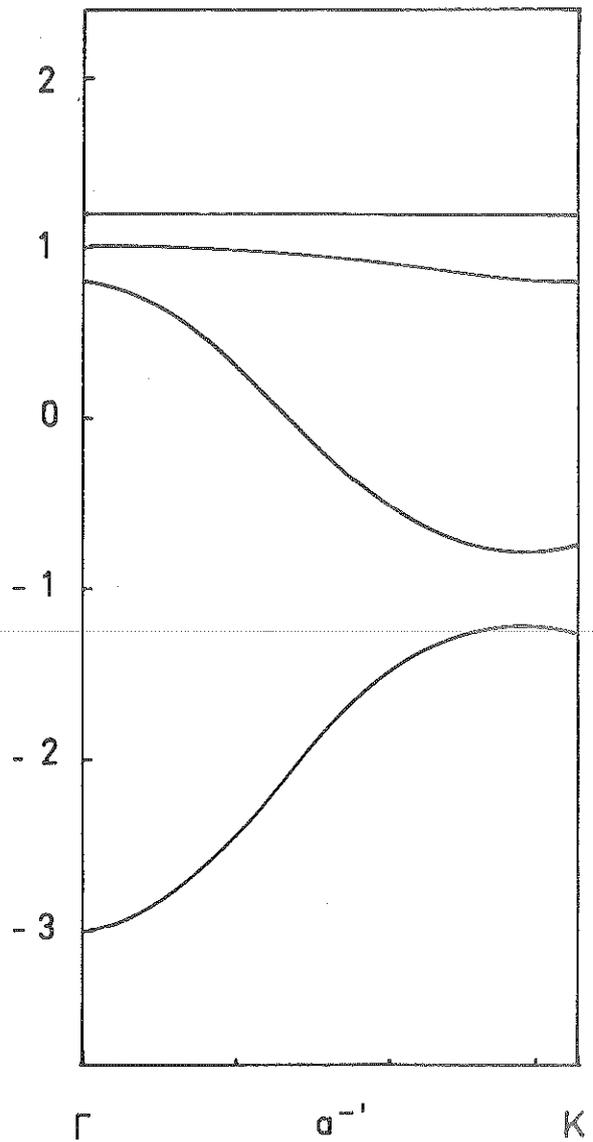
Nous avons diagonalisé cette matrice au moyen de la méthode de Jacobi à l'ordinateur de la Halle aux Vins. Nous nous sommes particulièrement penchés sur la direction ΓK parallèle à $[110]$ et de longueur légèrement supérieure à $\frac{\pi}{a}$.

Le cas sans distorsion, donne 4 courbes de dispersion (4 atomes par cellule) dont les expressions sont écrites ci-après.



$$\begin{aligned} H_1 &= -1.2 \\ H_2 &= -0.8 \\ H_3 &= -1 \end{aligned}$$

FIG 23



$$\begin{aligned} H_1 &= -0.8 \\ H_2 &= -1.2 \\ H_3 &= -1 \end{aligned}$$

FIG 23 bis

$$\lambda_1 = |h| \cos ka$$

$$\lambda_2 = |h|$$

$$\lambda_3 = -|h| \cos ka + 2$$

$$\lambda_4 = |h|$$

$$a = r_{\alpha\beta} \sqrt{2}.$$

Dans le cas où une distorsion orthorombique contracte la distance 1.2 parallèle à $[110]$ et dilate 3.4 parallèle à $[\bar{1}\bar{1}0]$, nous introduisons trois intégrales de transfert différentes.

En désignant par h_1 l'intégrale relative à 1.2 et h_2 celle relative à 3.4 les expressions de celles-ci sont données en première approximation par la formule de Slater $|h| = h e^{-\frac{a}{\sqrt{2}} \rho}$ où ρ coefficient de Slater affecte la partie radiale de $f(r)$. Nous supposons que l'intégrale h_3 n'est pas affectée par la distorsion car le volume reste constant.

La diagonalisation pour de faibles valeurs de la distorsion confère alors les valeurs suivantes aux 4 courbes de dispersion,

$$\lambda_1 = |h_1| \cos ka$$

$$\lambda_2 = |h_2|$$

$$\lambda_3 = \frac{|h_1|}{2} \left[\cos ka + \frac{|h_2|}{|h_1|} + \sqrt{\left(\cos ka - \frac{h_2}{h_1} \right)^2 + 16 \left(\frac{h_3 \cos ka}{h_1} \right)^2} \right]$$

$$\lambda_4 = \frac{|h_1|}{2} \left[\cos ka + \frac{|h_2|}{|h_1|} - \sqrt{\left(\cos ka - \frac{h_2}{h_1} \right)^2 + 16 \left(\frac{h_3 \cos ka}{h_1} \right)^2} \right]$$

Si nous posons

$$h_1 = h - \delta$$

$$h_2 = h + \delta$$

(nous montrerons au paragraphe suivant que $h < 0$) la condition $\delta > 0$ implique $|h_1| > |h_2|$.

D'après la figure 23, il apparaît qu'une contraction suivant [110] liée à la présence de deux ions Fe^{2+} est énergétiquement défavorable. (Sans tenir compte de l'énergie élastique supplémentaire). Cette remarque, malgré les phénomènes de magnétostriction, etc ..., nous laisse perplexes quant à la présence des deux ions Fe^{2+} sur la distance la plus courte a .

III. CALCUL DE L'INTEGRALE DE TRANSFERT h

Nous utilisons pour le calcul de ce paramètre la méthode développée par Asdente et Friedel ⁽³⁶⁾. Ce problème comporte deux étapes :

- a) Le choix du potentiel v ,
- b) la description de la fonction $\varphi_B(a_{1g})$ suivant le meilleur choix des axes de coordonnées.

Choix de v . Théoriquement dans la méthode des liaisons fortes, le calcul de t_{ij} devrait s'écrire

$$t_{ij} \sim \langle \varphi_A(a_{1g}) | V - U | \varphi_B(a_{1g}) \rangle$$

où A et B désignent les atomes identiques de Fer voisins (distance R) et $V - U$ est la différence (négative) entre le potentiel de l'atome libre et du potentiel cristallin u . Les deux fonctions φ n'ayant pas de noeud et un signe constant dans le domaine d'intégration, on s'attend donc à une énergie de transfert négative.

Dans l'approximation du potentiel - Muffin - tin -, on suppose d'une part que la différence $V - U$ est nulle au-delà de $R/2$ et que d'autre part le potentiel de l'ion libre est de forme coulombienne (Fig. 24).

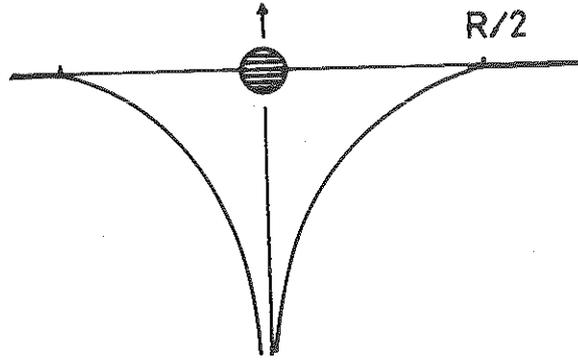


FIG 24

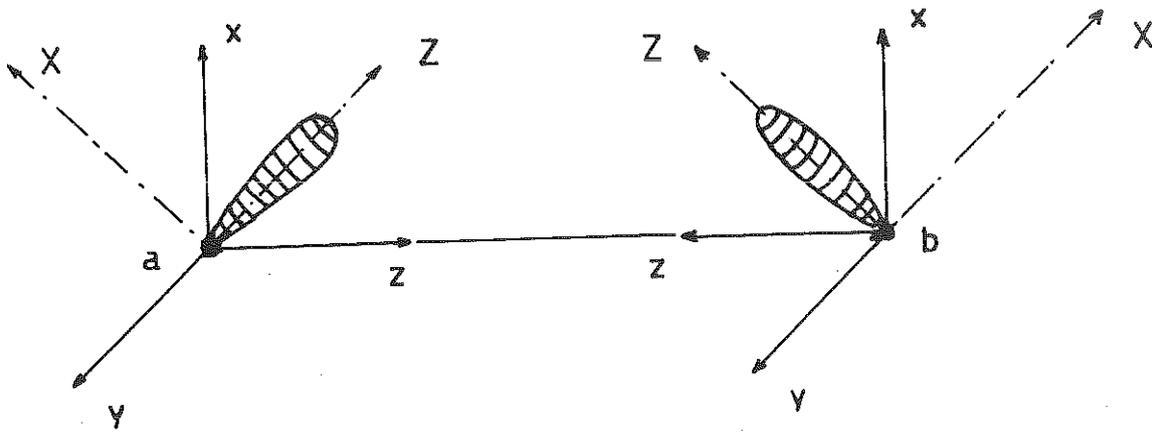


FIG 25

$$V(r) = 0 \quad \text{si} \quad r \gg R/2$$

$$V(r) \propto \frac{1}{2} - \frac{1}{R/2} \quad \text{pour} \quad r < \frac{R}{2}$$

Nous poserons $Z^*e = 6,25 e$ la charge effective vue par l'électron sur un ion Fe^{2+} . (Déterminée grâce à la procédure de Slater⁽⁵⁷⁾).

Le choix des axes de coordonnées.

Conformément à la méthode de Mulliken⁽⁵⁸⁾, nous choisirons deux systèmes de coordonnées différents pour décrire les deux ions voisins. Sur la figure 25, sont explicitées clairement les notations ainsi que les changements de variables.

L'extension radiale de chacune des deux fonctions d'onde correspond suivant l'axe local de quantification considéré aux fonctions $f(r) \times dZ^2$. Nous supposerons que les deux axes Z_1 et Z_2 sont dans le plan XZ (Fig. 25).

Dans ce cas, la fonction $\varphi(A)$ se met sous la forme

$$\varphi(A) = \frac{1}{81\sqrt{6\pi}} \left(\frac{Z^*}{a_0}\right)^{7/2} r^2 e^{-\frac{Z^*}{3a_0}r} (3\cos^2\theta - 1)$$

Une rotation $R(0y, \frac{\pi}{4})$ transforme Y_2^0 en

$$\begin{aligned} Y_2^0(\theta, \varphi) &= \sum_M Y_2^M(\theta', \varphi') \langle M | D_2(R) | 0 \rangle && \text{(Atome A)} \\ &= \sum_M Y_2^M(\theta', \varphi') \sqrt{\frac{4\pi}{5}} Y_2^M\left(+\frac{\pi}{4}, 0\right) \end{aligned}$$

La partie angulaire des deux atomes s'écrit

$$\Psi_A = \Psi_B = \left(Y_2^{+2} + Y_2^{-2}\right) \frac{1}{2} \sqrt{\frac{3}{8}} + \left(Y_2^{-1} - Y_2^{+1}\right) \frac{1}{2} \sqrt{\frac{3}{2}} + \frac{1}{4} Y_2^0$$

(Notons que le trièdre lié à B est indirect).

La contribution la plus importante à t_{ij} est apportée par

d Z² et d y Z. Nous noterons d d σ et d d π les expressions de ces intégrales.

Calcul de d d σ et d d π.

L'évaluation de d d σ repose sur le calcul numérique de deux intégrales doubles. Cherchons tout d'abord la contribution suivante.

$$\iiint r^2 dr d\theta d\varphi \frac{1}{r_A} r_A^2 e^{-\sigma r_A} r_B^2 e^{-\sigma r_B} (3 \cos^2 \theta_A - 1) (3 \cos^2 \theta_B - 1)$$

Le passage aux coordonnées elliptiques transforme cette expression en

$$\iiint d\xi d\eta d\varphi \left(\frac{R}{2}\right)^6 (\xi - \eta) e^{-R \sigma \xi} P_{\sigma}(\xi, \eta)$$

le domaine d'intégration étant φ de 0 à 2 π
 η de -1 à 0
 ξ de 1 à 1-η

De même nous évaluons les contributions :

$$\begin{aligned} & \iiint \varphi_A \frac{1}{R/2} \varphi_B dV \\ &= \frac{1}{2} \iiint d\xi d\eta d\varphi \left(\frac{R}{2}\right)^5 (\xi^2 - \eta^2) P_{\sigma}(\xi, \eta) e^{-\sigma R \xi} \\ \text{et } d d \pi &= \iiint d\xi d\eta d\varphi \left(\frac{R}{2}\right)^6 P_{\pi}(\xi, \eta) e^{-\sigma R \xi} \beta(\varphi) \\ \text{et } \frac{1}{2} \iiint d\xi d\eta d\varphi \left(\frac{R}{2}\right)^5 P_{\pi}(\xi, \eta) (\xi + \eta) e^{-\sigma R \xi} \beta(\varphi) \end{aligned}$$

L'évaluation de ces différentes intégrales effectuée numériquement sur l'ordinateur de la Halle aux vins fournit les valeurs suivantes ($-0,6 \times 10^{-6}$, $-0,14 \times 10^{-6}$, $+0,14 \times 10^{-5}$, $+0,6 \times 10^{-6}$).

En tenant compte de chacune des constantes numériques, la valeur de l'intégrale de transfert est approximativement donnée par

$$t_{ij} \approx -0,03 \text{ eV}$$

ce qui confère la valeur suivante à la largeur de bande

$$W = 4 t_{ij} \sim 0,12 \text{ eV.}$$

IV. ETUDE DU HAMILTONIEN DE CULLEN ET CALLEN DANS L'APPROXIMATION DE HARTREE-FOCK

Appelons $2N$ le nombre d'ions positifs du métal de transition (Fe^{2+} ou Fe^{3+}) et plaçons-nous dans le cas d'une bande au quart pleine d'électrons de spin-down. La distance entre atomes consécutifs restant fixe, toute instabilité du réseau vis à vis d'une distorsion est supprimée.

Dans le présent paragraphe, nous nous limitons à l'étude dans l'approximation de Hartree-Fock du Hamiltonien écrit en représentation de Wannier à température nulle ou non.

$$H = \sum_{i,j} \epsilon_{ij} c_i^+ c_j + 2 \sum_{i,j} U_{ij} n_i n_j$$

L'approximation H.F consiste à écrire le produit d'opérateurs $n_i n_j$ sous la forme

$$n_i n_j \rightarrow \langle n_i \rangle n_j + \langle n_j \rangle n_i - \langle c_j^+ c_i \rangle c_i^+ c_j - \langle c_i^+ c_j \rangle c_j^+ c_i$$

Après transformation de Fourier, on peut écrire H en représentation \vec{k} sous la forme :

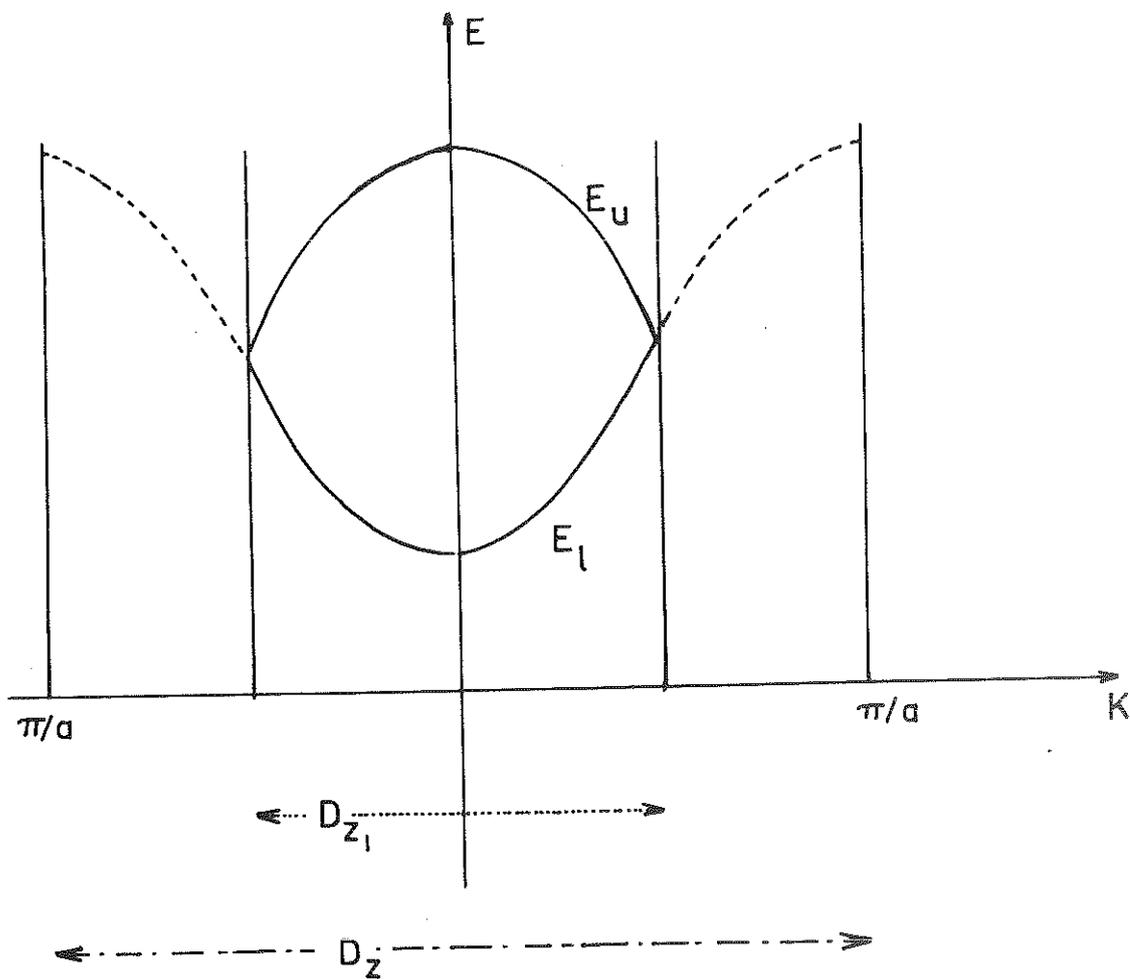
$$H = \sum_{\vec{k}} E(\vec{k}) c_{\vec{k}}^+ c_{\vec{k}} - B m \sum_{\vec{k}} c_{\vec{k}}^+ c_{\vec{k} + Q/2}$$

où les opérateurs $c_{\vec{k}}^+$ créent une onde de Bloch de vecteur d'onde \vec{k} .

B désigne la valeur de l'interaction de Coulomb pour i et j proches voisins, tandis que m , paramètre d'ordre à longue distance, est une mesure de la ségrégation des électrons sur deux sites adjacents, soit $m = \langle n_{i+1} \rangle - \langle n_i \rangle$

Pour une bande formée d'un seul type d'orbitales $\psi(a_{1g})$ la

FIG 26



courbe de dispersion $\varepsilon(k)$ transformée de Fourier de ε_{ij} est purement sinusoïdale, de même que le terme de corrélation :

$$2B P_0 \cos ka$$

où

$$P_0 = \langle c_i^+ c_j \rangle$$

Dans ce cas $E(k)$ s'écrit $E(k) = E(k) - 2B P_0 \cos ka$

On voit sur cette expression que le terme de corrélation introduit une renormalisation des énergies cinétiques, tandis que le terme coulombien de Hartree couple des modes dont le vecteur d'onde diffère de $Q/2$, la moitié d'un vecteur du réseau réciproque.

Afin de limiter la sommation sur \vec{k} à la zone de Brillouin réduite DZ_1 , nous poserons

$$E(k) = E_L(k) \quad \text{si} \quad k \in DZ_1$$

$$E(k \pm Q/2) = E_U(k) \quad \text{avec} \quad k \in DZ_1$$

$$a_k = c_k$$

$$b_k = c_{k \pm Q/2}^+ \quad \text{avec} \quad k \text{ dans } DZ_1$$

(Figure 26).

Le brisement de symétrie et le couplement des deux modes k et $k \pm \frac{Q}{2}$ suggèrent d'employer une transformation de Bogoliubov pour diagonaliser le Hamiltonien.

Nous utiliserons les notations de Bogoliubov en posant,

$$A_k = u_k a_k^+ + v_k b_k$$

$$B_k^+ = +u_k b_k - v_k a_k^+$$

ce qui, en substituant les opérateurs C_k^+ , ... donne le nouvel Hamiltonien diagonal.

$$H = \sum' \frac{E_u(k) + E_L(k)}{2} - \frac{1}{2} \left[(E_u(k) - E_L(k))^2 + (2Bm)^2 \right]^{1/2} A_k^+ A_k$$

$$+ \frac{E_u(k) + E_L(k)}{2} + \frac{1}{2} \left[(E_u(k) - E_L(k))^2 + (2Bm)^2 \right]^{1/2} B_k^+ B_k$$

La sommation indiquée par un ', indique que l'on agit avec les vecteurs \vec{k} de la zone réduite DZ_1 .

Sur les bords de cette zone réduite apparaît un gap dont la largeur $E_g = 2Bm$ dépend de l'interaction de Coulomb, de la corrélation P_0 et du paramètre d'ordre m .

Le calcul de m et P_0 et par suite de la largeur de bande interdite E_g s'effectue d'une manière self-consistante et peut être ensuite évalué rigoureusement dans le cas où la température est nulle.

Les équations donnant m et P_0 sont les suivantes :

$$m = (N_{i+1}) - \langle N_i \rangle = \frac{1}{N} \sum' \frac{Bm (1 - 2f(E_k))}{\frac{1}{2} \sqrt{(E_u - E_L)^2 + (2Bm)^2}}$$

où f désigne la fonction de Fermi.

$$\text{et } P_0 = \langle C_i^+ C_j \rangle = \frac{1}{N} \sum' \frac{E_u - E_L \cos ka [1 - 2f(E_k)]}{\sqrt{(E_u - E_L)^2 + (2Bm)^2}}$$

Le niveau de Fermi est fixé par le nombre d'électrons N .

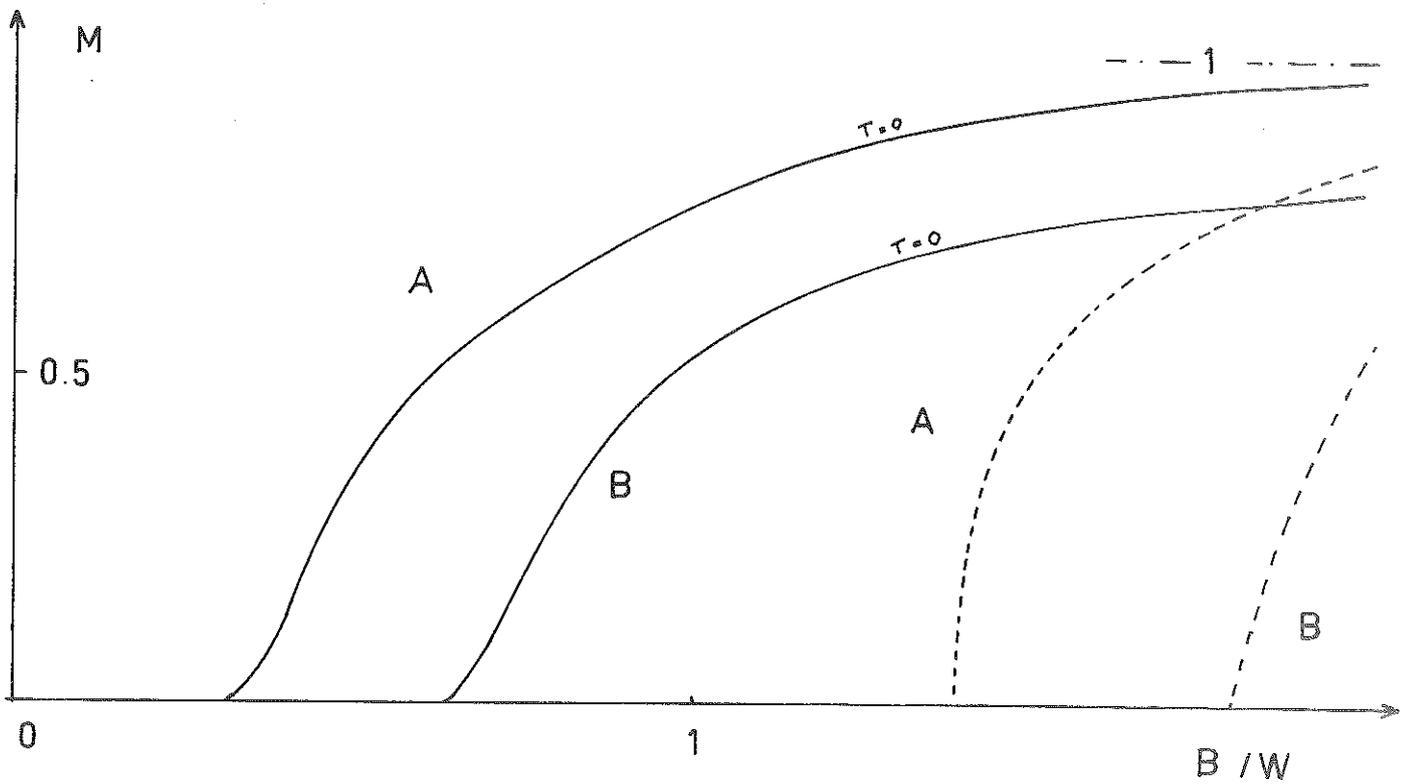
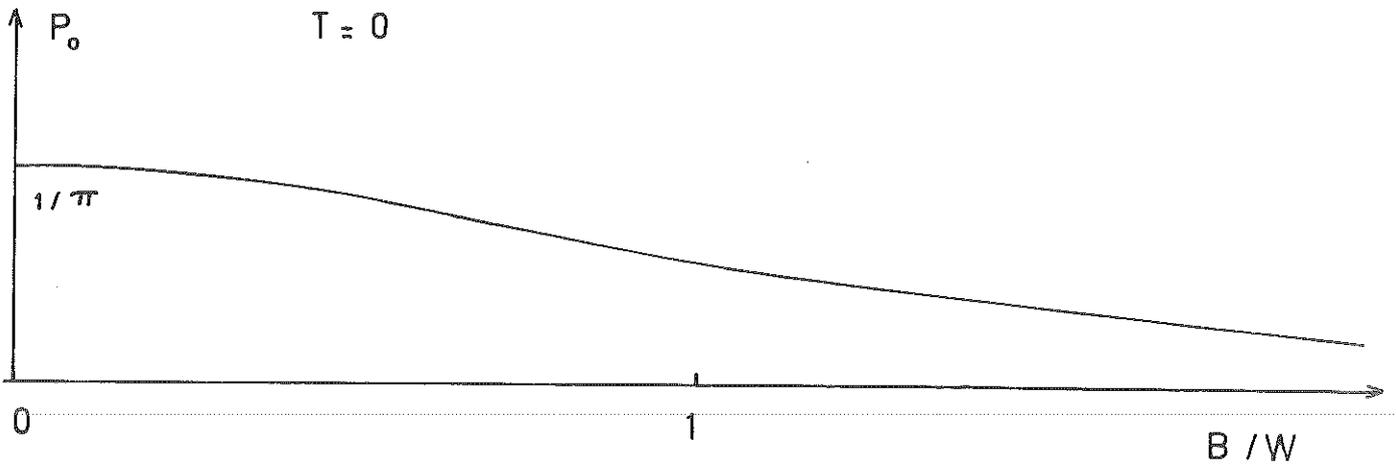
A $T = 0$, les sommations sont remplacées par des intégrations pour donner les résultats exacts suivants

$$\frac{1}{B} = \frac{1}{\pi (A_0 + B P_0)} (\alpha^2 + 1)^{-1/2} F(90^\circ, \theta)$$

$$P_0 = \frac{1}{\pi} (\alpha^2 + 1)^{1/2} E(90^\circ, \theta) - \alpha^2 \left(\frac{A_0 + B P_0}{B} \right)$$

$$E_u - E_L = 4 (A_0 + B P_0) \cos ka$$

FIG 29



A sans corrélation ($P_0 = 0$)
B avec corrélation
--- $\pi \neq 0$

FIG 27

$$\alpha = \frac{2Bm}{4(A_0 + B E_0)}$$

$$\operatorname{tg} \theta = \frac{1}{\alpha}$$

E et F désignent respectivement les fonctions elliptiques de Jacobi de 1ère et de 2ème espèce. En dépit de leur lourdeur, ces expressions grâce à l'emploi des tables de mathématiques (59) donnent des indications qualitatives concernant l'incidence de la corrélation P_0 sur les électrons.

Les Figures 27 et 28 montrant la variation de m en fonction de $\frac{B}{2A_0}$ et E_g en fonction de B, indiquent clairement que l'état métallique est instable vis à vis d'une interaction coulombienne B, aussi petite soit cette dernière.

Connaissant le résultat exact de Descloizeaux et Gaudin prédisant une transition Isolant-métal pour $\frac{B}{2A_0} = 1$, les considérations issues de notre approximation restent largement suspectes.

La contribution de la corrélation P_0 devient négligeable pour les grandes valeurs de $\frac{B}{2A_0}$ (Fig. 29). Un développement limité de m permet d'écrire :

$$m = 1 - \frac{(4A_0)^2}{B^2} \quad \text{pour} \quad \frac{B}{2A_0} \gg 2$$

Le gap E_g tend vers 2 B conformément aux résultats du champ moléculaire (approximation de Hartree) lorsque la valeur de l'interaction coulombienne augmente.

Le comportement en fonction de la température de ces deux équations couplées a été accompli numériquement sur l'ordinateur de la Halle aux vins et l'on a représenté schématiquement les résultats sur la figure 30. La figure 31 représente la variation de la température de transition KT_c lorsque le rapport $\frac{B}{2A_0}$ varie.

Les valeurs pour $\frac{B}{2A_0} \sim 0$ ont été calculées grâce à l'étude du comportement limite et ne coïncident avec celles de Cullen et Callen que pour les très faibles valeurs du paramètre m.

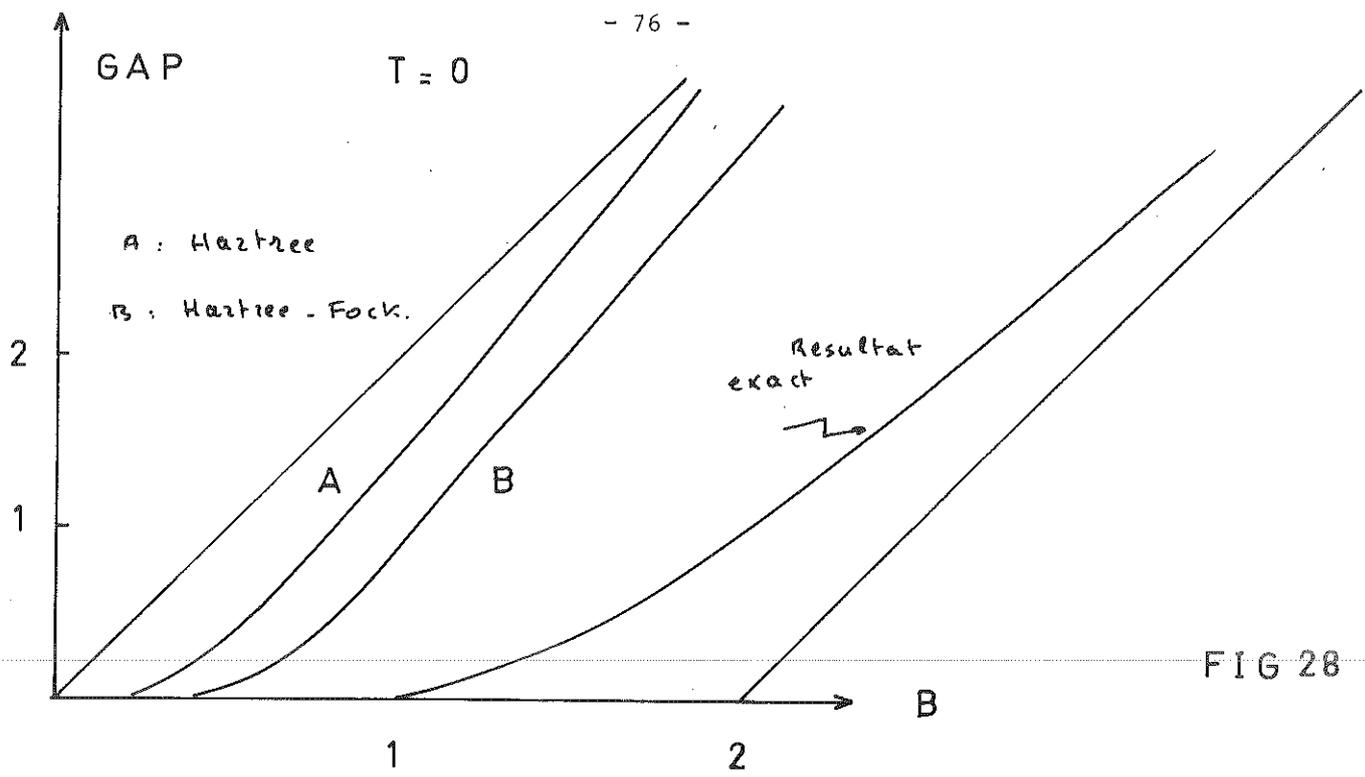


FIG 28

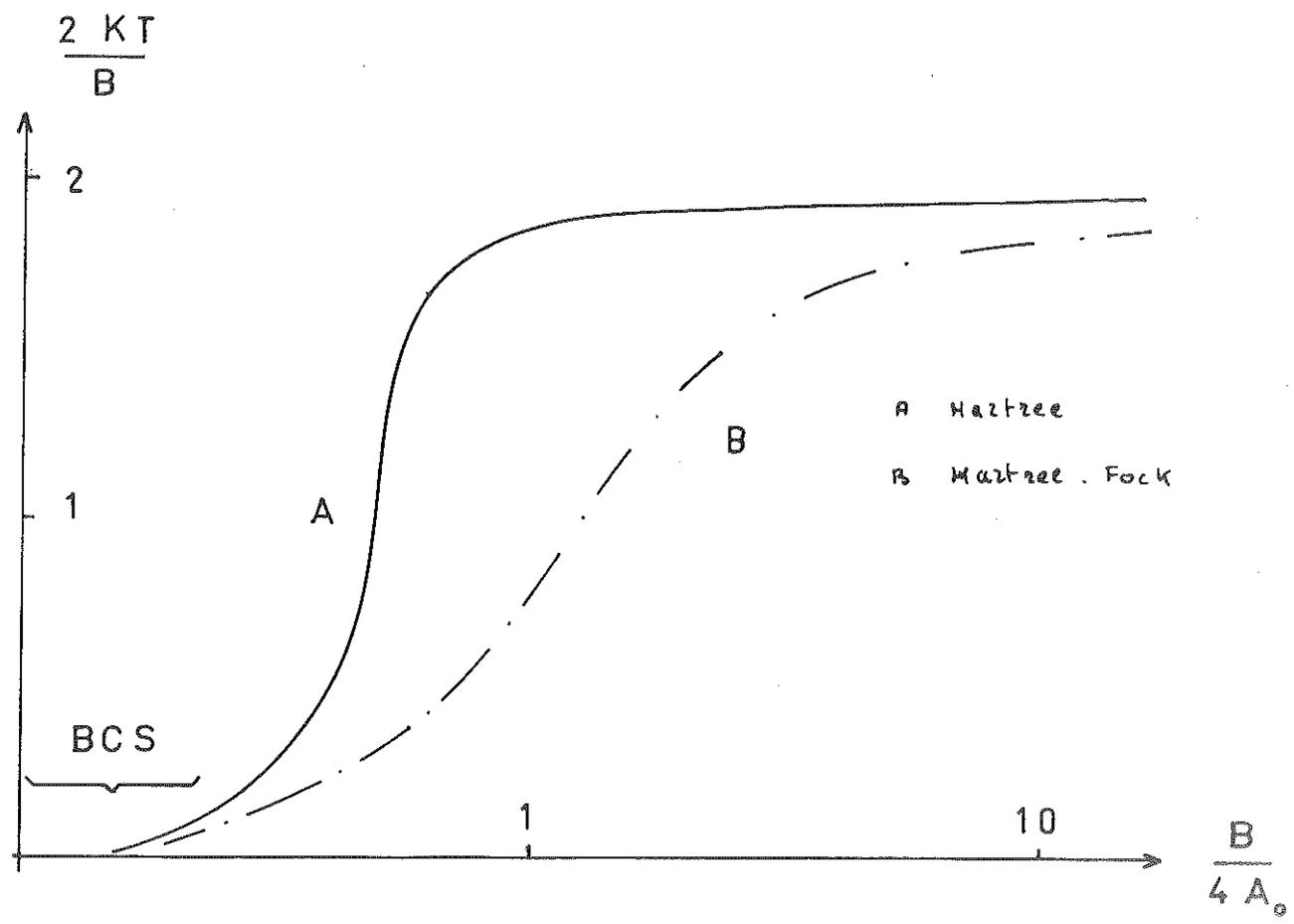


FIG 31

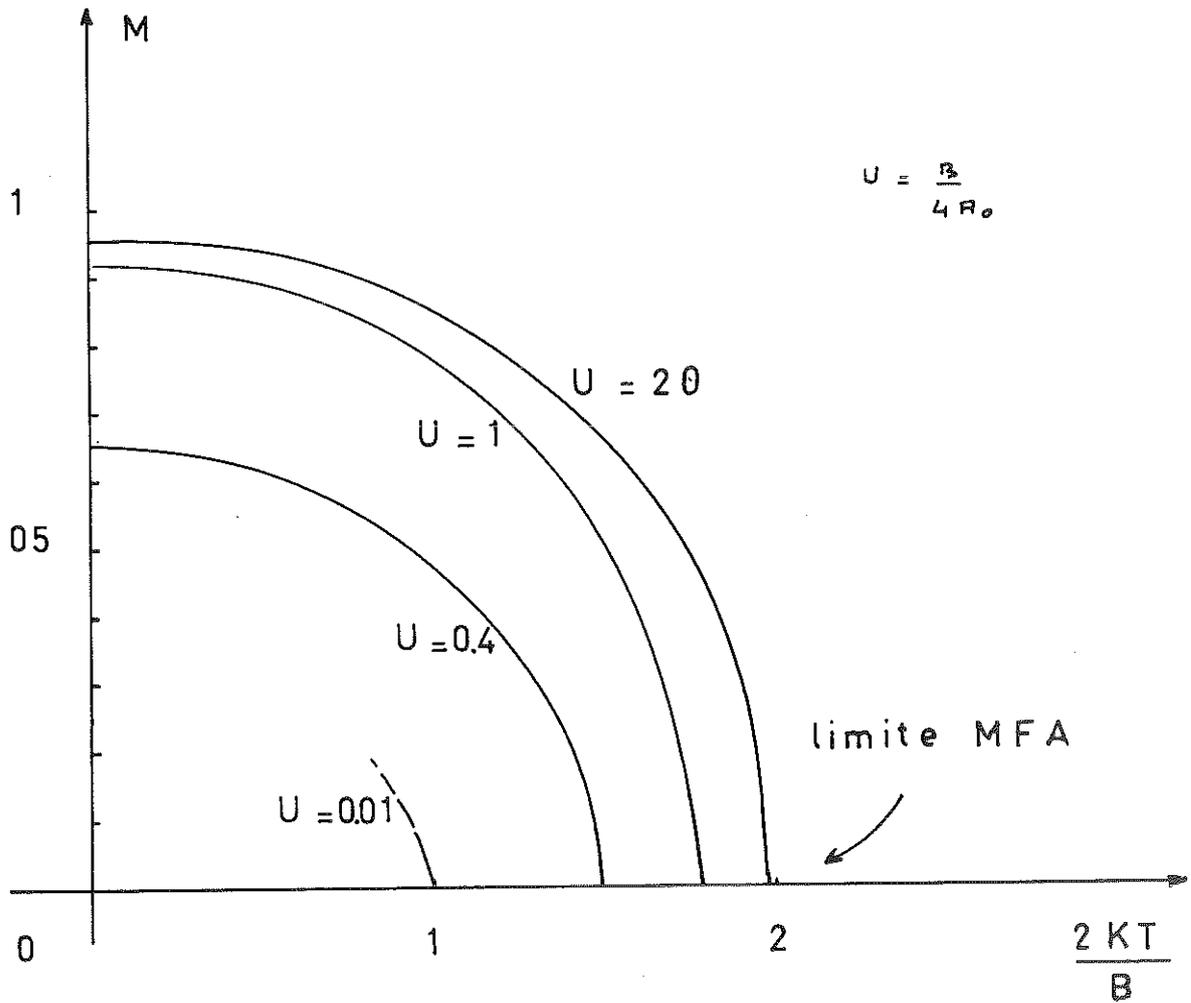


FIG 30

Notons que la valeur $KT_c = 1,14 \times 4 A_0 e^{-\frac{1}{\rho B}}$ donnée dans l'approximation B.C.S. et dans le cas tridimensionnel ne pourrait être adoptée ici car les singularités introduites dans la densité unidimensionnelle apparaissent au bord de zone et affectent considérablement l'intégration pour les faibles valeurs de $\frac{2 A_0}{KT}$ ou fortes valeurs de $\frac{B}{4 A_0}$. C'est pourquoi sur

la figure 31 donnant la variation de $\frac{2 K_B T_c}{B} = f\left(\frac{B}{4 A_0}\right)$ nous avons indiqué le domaine de validité de cette approximation.

V. COMPARAISON DES DIVERSES APPROXIMATIONS

Pour tester la validité des approximations (Hartree et Hartree-Fock) et l'introduction de la transformation de Bogoliubov, nous comparons les résultats à ceux de Descloizeaux. Cet auteur a résolu exactement le Hamiltonien de Heisenberg anisotrope et linéaire isomorphe du Hamiltonien de Cullen et Callen.

$$H(\rho) = \sum_{J=1}^N \frac{1}{2} \left(S_J^+ S_{J+1}^- + S_J^- S_{J+1}^+ \right) + \rho S_J^z S_{J+1}^z$$

où les opérateurs de spin \vec{S} sont $\vec{S} = \frac{1}{2}$.

En introduisant la représentation de Wigner-Jordan ⁽⁶⁰⁾ ou représentation Fermion telle que

$$c_J^+ = S_J^+ \exp \left[i \pi \sum_{\ell=1}^{J-1} \left(S_{\ell}^z + \frac{1}{2} \right) \right]$$

$$c_J = \exp \left[-i \pi \sum_{\ell=1}^{J-1} \left(S_{\ell}^z + \frac{1}{2} \right) \right] S_J^-$$

et en posant $\rho = \frac{B}{2 A_0}$ le Hamiltonien prend l'expression simple de (Si on supprime un terme devenant négligeable à la limite thermodynamique). La transposition des résultats exacts analytiques fournis grâce à la méthode employée par Bethe et Hulthen ⁽⁶¹⁾ au cas d'une ligne occupée par des électrons en interaction, jette un doute profond quant à la validité de la transformation de Bogoliubov appliquée à un tel modèle.

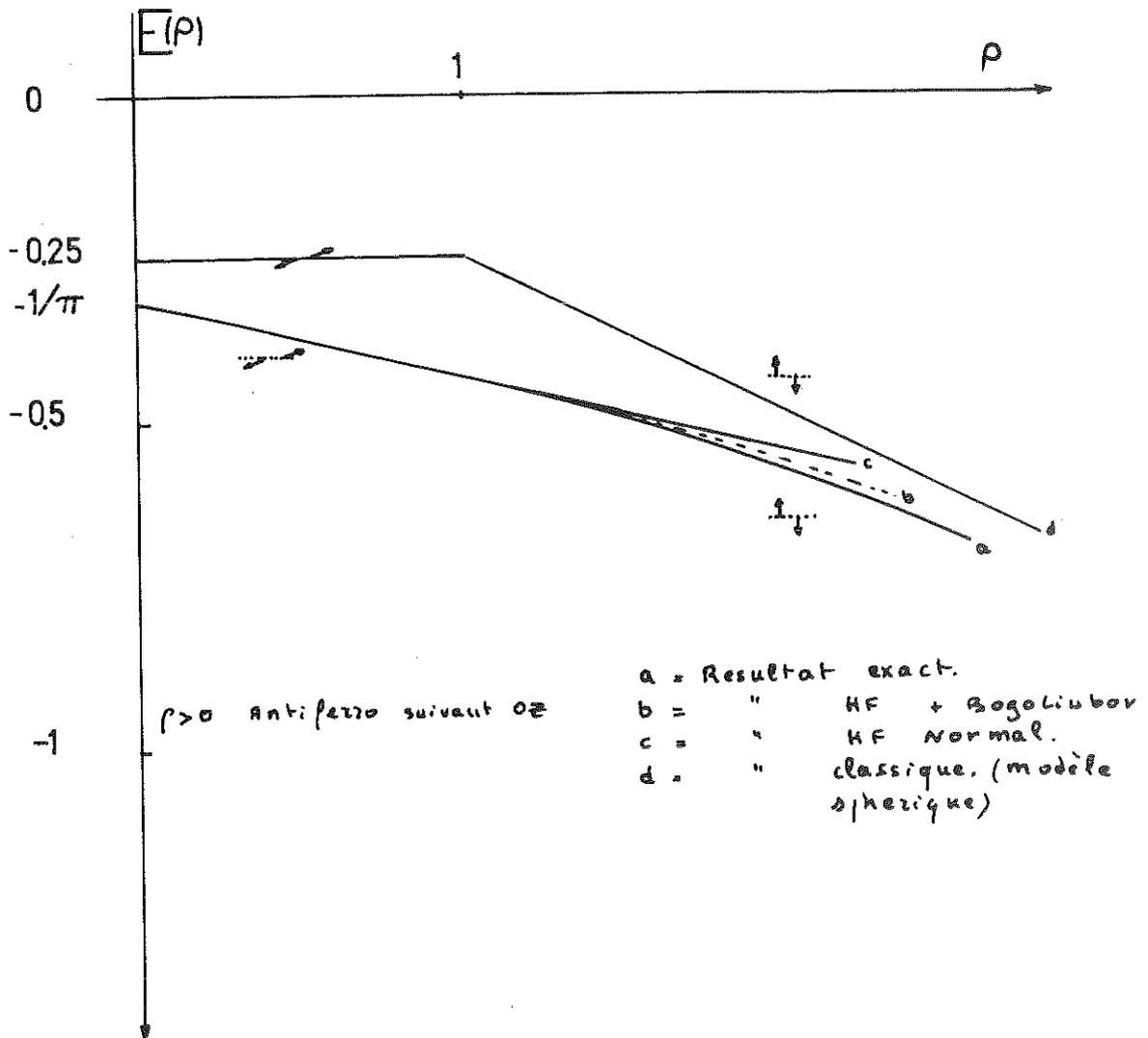


FIG 32

Sur la figure 28, nous avons ainsi représenté la variation du gap théorique en fonction de $\frac{B}{2A_0}$.

Notons que l'énergie du fondamental dans l'approximation de Hartree-Fock est très proche de l'énergie exacte mais que le comportement physique ne correspond pas à l'état de base déterminé par Descloizeaux (Antiferromagnétique pour ρ de 0 à ∞ mais transition isolant-métal pour $\rho = 1$).

Sur la figure 32, nous avons aussi tracé les courbes correspondant à un traitement classique (modèle sphérique). En posant

$$S_i^z = \frac{1}{2} \cos \theta_i$$

$$S_i^x = \frac{1}{2} \sin \theta_i \cos \varphi_i$$

$$S_i^y = \frac{1}{2} \sin \theta_i \sin \varphi_i$$

on obtient une énergie nettement supérieure à HF, mais les deux phases (Antiferro dans le plan x y pour $\rho < 1$, Antiferro suivant Z pour $\rho > 1$) sont correctement décrites. Au point $\rho = 1$, un changement brusque des valeurs de l'angle φ est associé à une transition isolant-métal : La conductivité calculée dans le cadre de l'approximation de la réponse linéaire passe de zéro à une valeur finie à la transition.

CONCLUSIONS GÉNÉRALES

Dans le présent ouvrage, nous avons rappelé et résumé les expériences et théories entreprises sur la magnétite. La nature de la transition de Verwey demeure ignorée à ce jour, quoique grosso-modo on puisse parler de corrélations, de covalence ou d'effet Jahn-Teller. D'après les récentes mesures expérimentales, il tombe sous le sens que l'ordre proposé par Verwey n'est pas conforme à la réalité physique.

Une étude approfondie de diffusion des neutrons sur un monocristal devrait préciser de manière décisive la structure, la répartition des ions et aussi l'incidence des phonons sur la transition.

Les idées exposées au deuxième chapitre, nous l'avons vu, s'appliquent assez peu à Fe_3O_4 ; ce corps occupe en effet une position clé : tous les paramètres habituels de la transition isolant-métal, c'est-à-dire la structure de bande, l'interaction électron-phonon et les corrélations semblent jouer un rôle important. Il apparaît donc que chacune des théories exposées (basée en général sur un seul paramètre) ne décrit que partiellement les résultats expérimentaux et semble mise en défaut pour d'autres propriétés physiques.

Au terme de cette étude, nous pensons que la détermination de la structure de bande de Fe_3O_4 (par exemple par une méthode du type A.P.W.) restreindrait les possibilités permises et révélerait probablement le mécanisme de transition. Les désordres apparents esquissés au premier chapitre devraient alors s'expliquer si l'on tient compte en sus des vibrations du réseau.

BIBLIOGRAPHIE

1. E.J.W. Verwey, Nature, 144, 327 (1939),
E.J.W. Verwey and P.W. Haayman, Physica, 8, 979 (1941).
2. E.J.W. Verwey, P.W. Haayman and F.C. Romeijn, J. Chem. Phys. 15, 181 (1947).
3. W.C. Hamilton, Phys. Rev. 110, 1050 (1958).
4. L.R. Bickford, Rev. Mod. Phys. 25, 75 (1953),
S.C. Abrahams, B.A. Calhoun, Acta Crystall. 6, 105 (1953).
5. N.C. Tombs and H.P. Rooksby, Acta Cryst. 4, 474 (1951).
H.P. Rooksby, B.T.M. Willis, Acta Cryst. 6, 565 (1953).
6. E.J. Samuelsen, E.J. Bleeker, L. Dobrzynski and T. Riste, J. Appl. Phys. 39, 1114 (1968).
7. T. Yamada, K. Suzuki and S. Chikazumi, Appl. Phys. Lett. 13, 172 (1968).
8. M. Rubinstein, G.H. Stauss, F.J. Bruni, Solid State Commun. 13, 1345, (1973)
M. Rubinstein and D.W. Forester, Solid State Commun. 9, 1675, (1971),
N.M. Kovtun and A.A. Shamyakov, Solid State Commun. 9, 1675, (1971).
9. Hargrove and W. Kündig, Solid State Commun. 8, 303 (1970).
10. L. Néel, Annales de Phys. 12, 137 (1948).
C.A. Domenicali, Phys. Rev. 78, 458 (1950).
P. Weiss, R. Forrer, Ann. Physik 12, 279 (1929).
11. M.L. Glasser, F.J. Milford, Phys. Rev. 130, 5, 1783 (1963).
R.E. Mills, R.P. Kenan, F.J. Milford, Phys. Rev. 145, 2, 704 (1966).
12. L.R. Bickford Jr., J.M. Browlow and R.F. Penoyer, Proc. Inst. Elec. Engrs (Londres), 104 B, Suppl. n° 5, 238 (1957).
13. S. Iida, communication privée.
14. P.A. Miles, W.B. Westphal, and A. Von Hippel, Rev. Mod. Phys. 29, 279, (1957).
15. G. Kaye, Proc. Phys. Soc. (Londres) 80, 238 (1962).

16. G.A. Samara, Phys. Rev. Letters, 21, 795 (1968).
17. B.J. Evans and E.F. Westrum Jr., Phys. Rev. B, 5 ≠ 9, 3791 (1972).
J.S. Kouvel, Phys. Rev. 102, 1489 (1956).
K.R. Atkins, Phys. Rev. 125, 1248 (1962)
18. J.R. Cullen and E.R. Callen, Solid State Commun. 9, 1041 (1971).
19. B.K. Chakraverty, Solid State Commun. 15, 8, 1271 (1974).
20. M.E. Fine and Nancy T. Kenney, Phys. Rev. 94 ≠ 6, 1573 (1954).
21. T.J. Moran and B. Lüthi, Phys. Rev. 187 ≠ 2, 187 (1969).
22. K. Kamigaki, J. Phys. Soc. Japan, 16 ≠ 6, 1170 (1961).
23. P. Muret, Thèse de 3ème Cycle, Grenoble (1973).
24. A.A. Samokhvalov, N.M. Tutikov and G.P. Skorniyakov, Sov. Phys. Solid State, 10, 2172 (1969).
25. I.G. Austin and N.F. Mott, Adv. Phys. 18, 41 (1969).
26. J.M. Lavine, Phys. Rev. 114, 482 (1959).
27. W.J. Siemons, I.B.M., J. Res. Developp. 14, 245 (1970).
28. D.L. Camphausen, Solid State Commun., 11, 99 (1972).
29. J.B. Goodenough, Prog. Solid State Chem. 5, 509 (1971).
30. P.W. Anderson, Phys. Rev. 102, 1008 (1956).
31. P. Fazekas, Solid State Commun. 10, 175 (1972).
P. Fazekas, Philos. Mag. 29, 4, 905 (1974).
32. I. Balberg and J.I. Pankove, Phys. Rev. Lett. 27, 1771 (1971).
33. D.L. Camphausen, J.M.D. Coey, and B.K. Chakraverty, Phys. Rev. Lett. 29, 657, (1972).
34. K. Yosida and M. Takichi, Progr. Theoret. Phys. (Kyoto) 17,331 (1957).
35. S.F. Alvarado, W. Eib, F. Meier, D.T. Pierce, H.C. Siegman, K. Sattler, Phys. Rev. Lett. 34, 6, 319 (1975);
36. Asdente et J. Friedel, Phys. Rev. 124-384 (1961).
37. P.C. Martin and Schwinger, Phys. Rev. 115, 1342 (1959).
38. J. Hijmans and J. de Boer, Physica, 21, 499 (1955), 21, 485 (1955),
21, 471 (1955).
39. E.P. Wigner, Trans. Far. Soc. 34, 678 (1938).
E.P. Wigner, Phys. Rev. 46, 1002 (1934)

40. D. Pines, Ph. Nozières, "The theory of quantum liquids",
W. Benjamin, Inc. 1966.
41. Bohm and Pines, Phys. Rev. 92, 609 (1953),
Phys. Rev. 85, 352 (1952).
42. N.H. March, W.H. Young, S. Sampathar, "The many-body problem in
quantum mechanics, (Cambridge University Press, 1967).
43. V. Heine and D. Weaire, Solid State Physics, Vol. 24, 276 (1970).
44. A. Blandin, in "Phase Stability in Metals and Alloys"
(P.S. Rudman et al, eds), p. 115, Mc Graw Hill, New York, 1966 .
45. J.B. Sokoloff, Phys. Rev. B 3, 3162 (1971).
46. J.R. Cullen and E. Callen, J. Appl. Phys. 41, 879 (1970).
47. " " " " , Phys. Rev. Lett. 26, #5, 236 (1971).
" " " " , Phys. Rev. B, 7, # 1, 397 (1973).
48. B. Lorenz and D. Ihle, Phys. Stat. Sol. (b) 54, 463 (1962).
" " " " , " " " 58, 79 (1973).
49. J.B. Sokoloff, Phys. Rev. B 5, 4496 (1972).
50. Des Cloizeaux J. and M. Gaudin, J. Math. Phys. 7, 1384 (1966).
51. J.R. Cullen, Solid State Commun. 13, 1733 (1973).
52. D. Buchenau, Solid State Commun. 11, 1287 (1972).
53. V.T. Rajan, M. Avignon, L.M. Falicov, Solid State Commun. 14, 2,
149 (1974).
54. M. Kataoka and J. Kanamori, J. Phys. Soc. Japan, 32, 113-134 (1972).
R.J. Elliot, R.T. Harley, W. Hayes and S.R.P. Smith, Proc. Roy. Soc.
328, 217-266 (1972).
55. R.T. Harley, W. Hayes and S.R.P. Smith, J. Phys. C 5, 1501, 1510
(1972).
56. R. Peierls, Phys. Rev. 54, 918 (1938).
57. J.C. Slater, Phys. Rev. 36, 57 (1930).
58. R.S. Mulliken, C.A. Rieke, D. Orloff, and H. Orloff, J. Chem. Phys.
17 : 1248 (1949).
59. Handbook of Mathematical functions, H. Abramovitz, I. Stegun,
Dover Publications, Inc. New York,

60. E. Lieb, T. Schultz, and D. Mattis, Ann. Phys. 16, 407 (1961).
61. H.A. Bethe, Z. Physik, 71, 205 (1931).
L. Hulthen, Arkiv Mat. Astron. Fys. 26 A, N° 11, p.177 (1938).
C.J. Thompson, Phase Transitions and Critical Phenomena, Vol. 1
(Eds. C. Domb, M.S. Green), Academic Press, London, New York.
62. Y. Fujii and G. Shirane, Y. Yamada, Phys. Rev. B 11, 5, 2036
(1975)
63. S. Chikazumi, H. Chiba, M. Matsui, J. Akimitsu and S. Todo,
Communication privée.
64. E.J. Samuelson and O. Steinsvoll, Phys. Stat. Sol. (b) 61, 615
(1974).
65. L.R. Bickford, Phys. Rev. 7, 8449 (1950).

TABLE DES MATIERES

	<u>p.</u>
<u>INTRODUCTION</u>	3
<u>CHAPITRE I - SYNTHESE DES RESULTATS EXPERIMENTAUX</u>	5
I. Structure	7
A) Hypothèses de Verwey	7
B) Ecart à la Symétrie	10
C) Structure magnétique	10
II. Propriétés Physiques	13
A) Propriétés fondamentales	13
B) Propriétés secondaires	18
III. Tableau récapitulatif	26
<u>CHAPITRE II - MODELES THEORIQUES</u>	27
I. Introduction	28
II. Construction du diagramme d'énergie	28
III. La remarque d'Anderson	33
IV. Modèle de Wigner et Généralités	34
V. Modèle de Champ moléculaire de Sokoloff	36
VI. Modèle de Cullen et Callen	37
VII. Modèle de Rajan, Avignon et Falicov	51
VIII. Modèle de Chakraverty	53
IX. Modèle de paires de Goodenough et Buchenau	58
X. Conclusion	58
<u>CHAPITRE III</u>	59
I. Le modèle de pseudo-spin	60
II. Diagonalisation de la matrice $\epsilon_{\alpha\beta}(k)$	63
III. Calcul de l'intégrale de transfert h	66
IV. Etude du Hamiltonien de Cullen et Callen dans l'approximation de Hartree-Fock	70
V. Comparaison des diverses approximations	78
<u>CONCLUSIONS GENERALES</u>	81
<u>BIBLIOGRAPHIE</u>	82

