



HAL
open science

Propriétés de transport de systèmes électroniques fortement corrélés

Patrice Limelette

► **To cite this version:**

Patrice Limelette. Propriétés de transport de systèmes électroniques fortement corrélés. Matière Condensée [cond-mat]. Université Paris Sud - Paris XI, 2003. Français. NNT : . tel-00003545

HAL Id: tel-00003545

<https://theses.hal.science/tel-00003545>

Submitted on 13 Oct 2003

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

ORSAY

N° D'ORDRE:

UNIVERSITE PARIS XI
UFR SCIENTIFIQUE D'ORSAY

THESE

Présentée

Pour obtenir

**Le grade de DOCTEUR EN SCIENCES
DE L'UNIVERSITE PARIS XI**
Spécialité : Physique des Solides

Par

Patrice Limelette

*Propriétés de transport de systèmes électroniques
Fortement corrélés
Une étude de la transition de Mott*

Soutenue le 29 Septembre 2003 devant la commission d'examen :

D. FEINBERG
J. P. BRISON
C. BOURBONNAIS
D. JEROME
A. GEORGES

Avant-propos

Je tiens tout d'abord à remercier mon directeur de thèse Denis Jérôme, qui m'a accueilli dans le groupe *hautes pressions* du Laboratoire de Physique des Solides durant cette thèse et a toujours su me faire profiter de sa grande expérience, me prodiguant avis et conseils.

Je souhaite également exprimer toute ma gratitude à Pawel Wzietek, Claude Pasquier et Pascale Auban-Senzier qui n'ont cessé pendant ces trois ans de me faire partager leurs compétences expertes.

Cette thèse eût été différente s'il n'y avait eu la collaboration d'Antoine Georges et Serge Florens du Laboratoire de Physique Théorique de l'ENS. Je les en remercie.

J'exprime de plus toute ma reconnaissance au Professeur Michel Héritier, à Sylvain Ravy, de même qu'à J. C. Ameline et toute l'équipe du GMCM de l'Université de Rennes pour son accueil chaleureux.

Je souhaite rendre hommage à mes collaborateurs chimistes Cécile Mézière et Patrick Batail, de l'Université d'Angers, de même que Patricia Metcalf et le Professeur J. M. Honig de l'Université de Purdue, pour les échantillons d'excellente qualité qu'ils m'ont prodigués.

Je remercie enfin tout le personnel technique et administratif du Laboratoire de Physique des Solides et tous ceux qui par des actes directs, ou non, ont permis de réaliser l'imaginaire.

Table des matières

Introduction	5
1 Présentation des systèmes étudiés	7
1.1 Les oxydes de vanadium $(V_{1-x}M_x)_2O_3$	7
1.1.1 Structure cristallographique	8
1.1.2 Structure de bande	8
1.1.3 Propriétés électroniques	9
1.2 Les composés organiques κ -(BEDT-TTF) $_2$ X	14
1.2.1 Structure cristallographique	14
1.2.2 Structure de bande	16
1.2.3 Propriétés électroniques	17
2 La transition Métal-Isolant due aux corrélations électroniques	23
2.1 La théorie de Landau des liquides de Fermi	23
2.2 La transition de Mott	26
2.3 Le Modèle de Hubbard	29
2.4 La méthode variationnelle de Gutzwiller	31
2.5 Le Modèle de Hubbard en dimension infinie : l'approche DMFT	36
2.5.1 La théorie de champ moyen dynamique	36
2.5.2 Résultats de température nulle	37
2.5.3 Thermodynamique et diagramme de phase	39
2.5.4 Propriétés de transport	41

3	Techniques d'investigation	47
3.1	Hautes pressions	47
3.2	Transport électrique	51
4	La transition Métal-Isolant dans le composé $(V_{1-x}Cr_x)_2O_3$	53
4.1	Etude de la transition Métal-Isolant	53
4.1.1	Diagramme de phase	53
4.1.2	Propriétés du métal fortement corrélé	57
4.1.3	Propriétés de l'isolant de Mott	61
4.2	Comportement critique de la transition Métal-Isolant	63
4.2.1	Phénomènes critiques et lois d'échelle	63
4.2.2	Scaling de la transition	68
5	La transition Métal-Isolant dans le composé κ-(BEDT-TTF)$_2$Cu[N(CN)$_2$]Cl	79
5.1	Etude de la transition Métal-Isolant	79
5.2	Comportement isolant	84
5.2.1	Caractérisation de l'isolant de Mott	84
5.2.2	Cross-over isolant	86
5.3	Comportement métallique	88
5.3.1	Caractérisation du métal fortement corrélé	88
5.3.2	Cross-over métallique	95
5.4	Diagramme de phase haute et basse températures	98
5.4.1	Comportement semiconducteur	98
5.4.2	Comportement supraconducteur	100
5.4.3	Vers un diagramme de phase complet	110

6 La transition de Mott	113
6.1 Le métal fortement corrélé	113
6.2 L'isolant de Mott	115
6.3 La transition métal-isolant	115
6.4 Transition de Mott et distance interatomique	116
6.4.1 Energie de cohésion et distance interatomique d'un métal	117
6.4.2 Application à la transition de Mott	119
6.5 Les diagrammes de phase	122
 Conclusion	 127

Introduction

“...the electrical conductivity at the absolute zero of the temperature will be zero when the lattice parameter a is large. If a is decreased, then at a certain value a_0 there will be a *sudden* transition to a state described by electronic wave functions having different form in which the electronic conductivity is of the same order as that to which we are accustomed for metals.” [1] C’est ainsi qu’en 1956 Sir N. F. Mott réaffirme l’idée déjà introduite en 1949 [2, 3] d’une transition d’un état isolant vers un état métallique due aux corrélations électroniques. S’opposant à la description conventionnelle des métaux de Bloch et Wilson [4], Mott suggère qu’un système d’atomes monovalents triplement périodiques ne présente pas nécessairement de propriétés métalliques. Il élargit ainsi au cas des réseaux cristallins la discussion introduite par Wigner en 1938 [5] sur l’importance de l’interaction coulombienne en régime de basse densité électronique. Mott prédit alors que pour de faibles distances interatomiques a , un tel système est métallique et ce jusqu’à une valeur critique a_0 , au delà de laquelle la densité électronique est trop faible pour écranter efficacement l’attraction coulombienne électron-trou et le système devient isolant.

Observée expérimentalement dans de nombreux systèmes, la transition de Mott demeure aujourd’hui particulièrement étudiée. L’émergence de nouveaux composés tels que les conducteurs organiques [6], les supraconducteurs à haute température critique, les magnéto-résistances colossales [7, 8] ou encore les fermions lourds [9, 10], requiert en effet de par leurs propriétés remarquables une meilleure compréhension du rôle des interactions électroniques. Nécessitant une description au delà du liquide de Fermi, la transition de Mott apparaît ainsi comme un phénomène clef pour caractériser les états métallique et isolant fortement corrélés.

Aussi se propose-t-on d’étudier dans le cadre de ce travail les propriétés de transport de deux systèmes appartenant aux familles des oxydes de vanadium et des conducteurs organiques κ -(BEDT-TTF)₂X au voisinage d’une transition de Mott. La famille des oxydes de vanadium constitue en effet historiquement l’archétype du système réalisant une transition métal-isolant due aux corrélations électroniques à température finie. La famille des conducteurs moléculaires quasibidimensionnels κ -(BEDT-TTF)₂X présente quant à elle en plus d’une transition de Mott une multitude de phases ordonnées qui posent avec force la question du rôle des corrélations

non seulement sur la nature de l'état métallique mais aussi sur l'apparition d'une phase supraconductrice.

Ainsi, après avoir rappelé brièvement et de façon non exhaustive dans un premier chapitre les principaux résultats concernant les deux systèmes étudiés, nous détaillerons plus avant quelques descriptions théoriques de la transition de Mott et de manière plus générale des systèmes fortement corrélés. Le champ des fermions corrélés ayant connu ces dernières années une avancée significative grâce au développement de calculs en dimension infinie, nous accorderons une place prépondérante dans ce deuxième chapitre à la théorie de champ moyen dynamique (DMFT) [11]. Appliquée au Hamiltonien de Hubbard [12], celle-ci fournit en effet pour la première fois une description de la transition de Mott à température finie incluant des caractéristiques thermodynamiques précises. Exacte en dimension infinie, cette théorie prédit un état métallique conduisant à un liquide de Fermi en corrélation faible, mais aussi un état isolant localisé lorsque les interactions électroniques dominent.

La DMFT permettant notamment de simuler les propriétés de transport au voisinage de la transition de Mott, nous pourrons alors confronter ses prédictions aux comportements observés dans les deux systèmes étudiés. Les hautes pressions constituant un ingrédient expérimental essentiel à ce travail, nous leur consacrerons en grande partie le troisième chapitre. Nous présenterons en outre dans un quatrième chapitre les résultats des mesures de transport électrique en fonction de la température et de la pression pour un composé de la famille des oxydes de vanadium dopé en chrome $(V_{1-x}Cr_x)_2O_3$. Ce système permet en effet d'étudier par l'application d'une pression modérée (quelques kbars) les états isolant et métallique tout en caractérisant la transition elle-même. Cette dernière se prolongeant à haute température, les expériences présentées seront majoritairement axées sur le comportement critique de la transition de Mott dans le but notamment de déterminer sa classe d'universalité.

Le cinquième chapitre concernera les propriétés du conducteur moléculaire quasibidimensionnel κ -(BEDT-TTF)₂Cu[N(CN)₂]Cl. Réalisant une transition de Mott à basse température sous une pression de quelques centaines de bars, l'étude des propriétés de transport de 300 à 4 K jusqu'à 1 kbar environ permettra en plus de la caractérisation de la transition métal-isolant de discuter les comportements observés à haute et basse températures. Nous nous attacherons ainsi notamment aux divers cross-over observés en transport mais également, de façon moindre, aux propriétés supraconductrices.

Nous tenterons alors dans un sixième et dernier chapitre une synthèse des propriétés observées en cherchant à discriminer des comportements pouvant être génériques au regard de la transition de Mott, ainsi que de l'isolant et du métal fortement corrélés. La diversité étant par ailleurs comme l'universalité riche d'enseignement, nous achèverons ce travail par une discussion plus vaste sur les deux diagrammes de phase étudiés, cristallisant notamment la délicate question du rôle des corrélations électroniques mais aussi magnétiques sur la supraconductivité.

Chapitre 1

Présentation des systèmes étudiés

Parmi les nombreux systèmes électroniques corrélés, les oxydes de métaux de transition et les conducteurs moléculaires se distinguent tout particulièrement par la diversité de leurs propriétés mais aussi par la richesse des phases rencontrées. Aussi se propose-t-on de présenter succinctement les composés de la famille des oxydes de vanadium ainsi que ceux de la famille des κ -(BEDT-TTF)₂ X étudiés dans le cadre de ce travail.

Loin d'être exhaustifs, nous préciserons tout d'abord la structure cristallographique de chacun des systèmes ainsi que les prédictions de structure de bande, pour enfin présenter les principaux résultats expérimentaux concernant leurs propriétés électroniques. Nous attachant plus particulièrement au régime fortement corrélé, nous privilégierons au cours de cette présentation le voisinage de la transition métal-isolant dite "de Mott", la notion de voisinage pouvant être arbitrairement étendue. En outre, cette étude étant principalement axée sur les propriétés de transport électrique, nous décrirons préférentiellement ce type de résultats si tant est qu'ils soient suffisamment représentatifs de la physique.

1.1 Les oxydes de vanadium $(V_{1-x} M_x)_2 O_3$

Les oxydes de vanadium du type $(V_{1-x} M_x)_2 O_3$ constituent une famille assez vaste dérivée du composé $V_2 O_3$, où l'on substitue sélectivement un élément de transition M (Cr, Ti, ...) au vanadium. Sans réaliser un dopage électronique, cette substitution se traduit néanmoins, comme nous allons le voir, par des modifications drastiques des propriétés physiques jusqu'au changement d'état fondamental.

1.1.1 Structure cristallographique

Les oxydes de vanadium du type $(V_{1-x}M_x)_2O_3$ présentent une structure corundum schématisée sur la figure de gauche 1.1. Celle-ci est caractérisée par un empilement successif de plans hexagonaux de vanadium dont la maille primitive est rhomboédrique. Etant donnée la coordinence des atomes de vanadium, on peut également décrire cette structure par un empilement d'octaèdres VO_6 du type NiAs [13] comme la figure de droite 1.1 l'illustre.

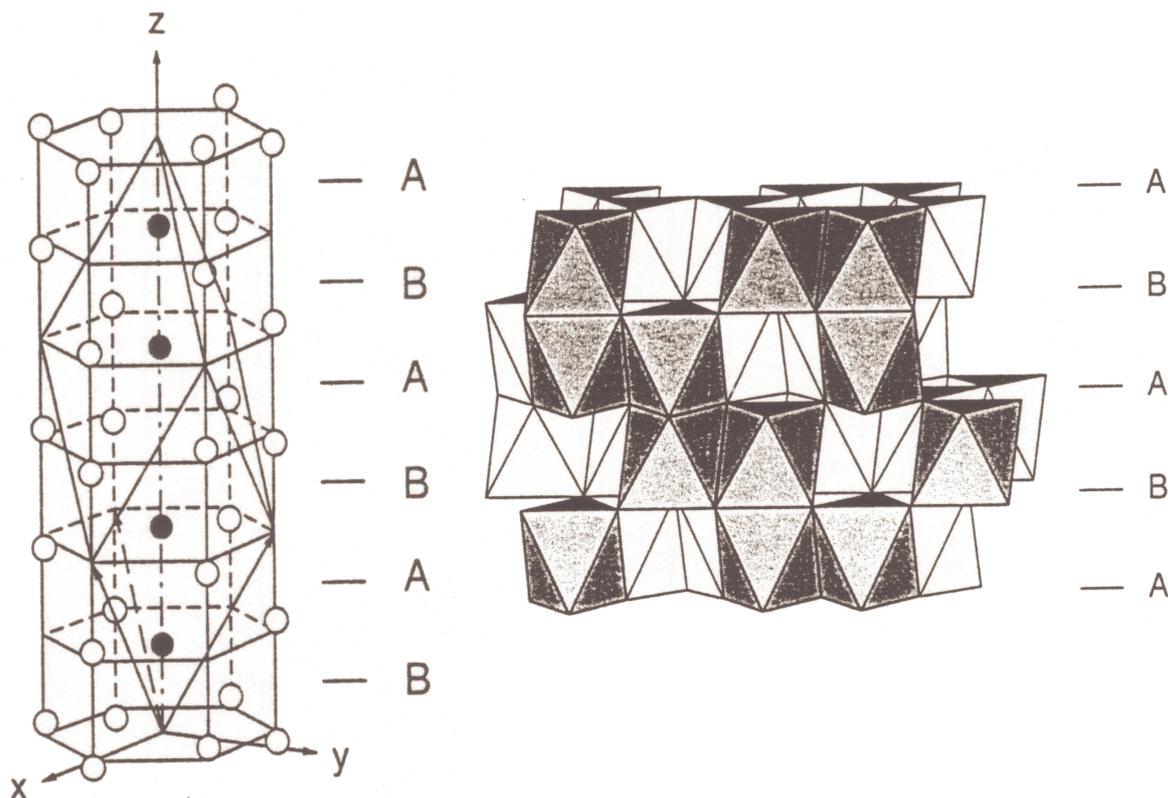


FIG. 1.1: La figure de gauche montre la position des atomes de vanadium dans la maille primitive rhomboédrique de la phase corundum (ronds noirs), et dans la maille non primitive hexagonale (ronds blancs). La figure de droite représente l'empilement des octaèdres VO_6 de type NiAs [13].

1.1.2 Structure de bande

Longtemps controversée, la structure de bande de V_2O_3 semble aujourd'hui trouver un certain consensus grâce notamment à l'émergence et l'utilisation de méthodes telles que la LDA (local density approximation). On admet ainsi que les bandes d'énergie responsables des propriétés

électroniques sont issues des orbitales moléculaires dues aux états atomiques 3d du vanadium, représentées sur la figure de gauche 1.2 [14].

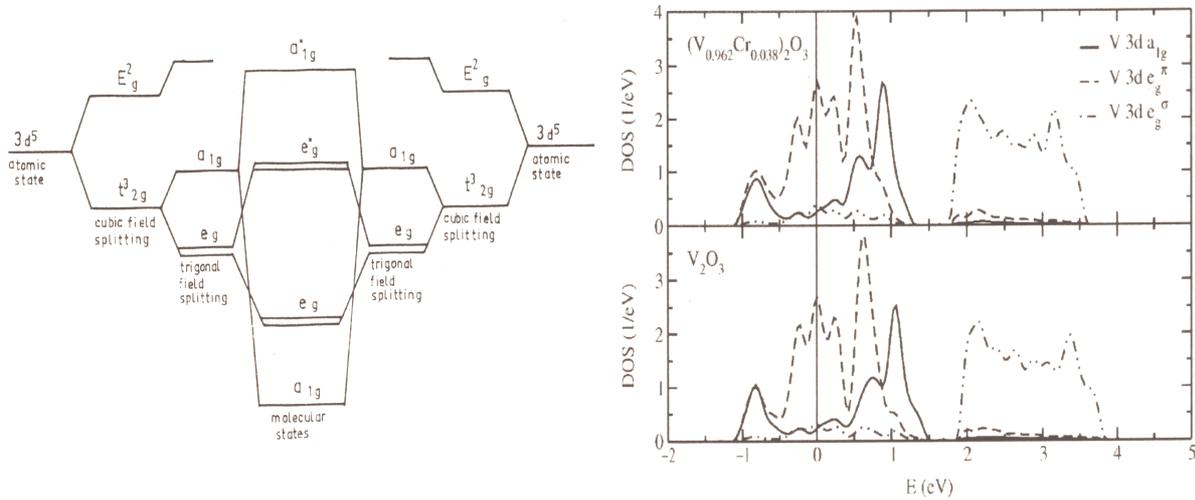


FIG. 1.2: La figure de gauche représente la formation des orbitales moléculaires à partir des niveaux atomiques 3d du vanadium [14]. La figure de droite montre les densités d'états partielles des bandes 3d du métal paramagnétique V_2O_3 et de l'isolant $(V_{0.962}Cr_{0.038})_2O_3$ calculées en LDA [15].

Aussi apparaît-il sur la figure 1.2 en bas à droite que la principale contribution à la densité d'états au voisinage du niveau de Fermi provient des orbitales 3d e_g^π des atomes de vanadium dans V_2O_3 [13] [15], avec une largeur de bande de l'ordre de 3 eV [13]. Malgré l'efficacité de la LDA à reproduire raisonnablement la densité d'états de V_2O_3 , elle s'avère impuissante face à l'isolant $(V_{0.962}Cr_{0.038})_2O_3$ [16]. Ne prenant pas en compte les effets de corrélations électroniques, cette méthode prodigue une densité d'états métallique, représentée sur la figure 1.2 en haut à droite. Il faut en effet coupler la LDA à une théorie telle que le champs moyen dynamique (§2.5) pour décrire convenablement les états fondamentaux des oxydes de vanadium $(V_{1-x}Cr_x)_2O_3$ [15].

1.1.3 Propriétés électroniques

Comme nous venons de le suggérer, un dopage de quelques pourcents en chrome change l'état fondamental métallique de V_2O_3 en isolant. Aussi des études systématiques des propriétés électroniques ont-elles été entreprises en fonction du dopage [17] [16]. Des mesures de transport ont alors révélé l'existence d'une transition métal-isolant comme le montre la figure de gauche 1.3 pour diverses concentrations de chrome.

Cette transition est non seulement brutale mais recèle un fort hystérésis thermique représenté sur la figure de droite 1.3. Ces deux caractéristiques lui conférant un caractère

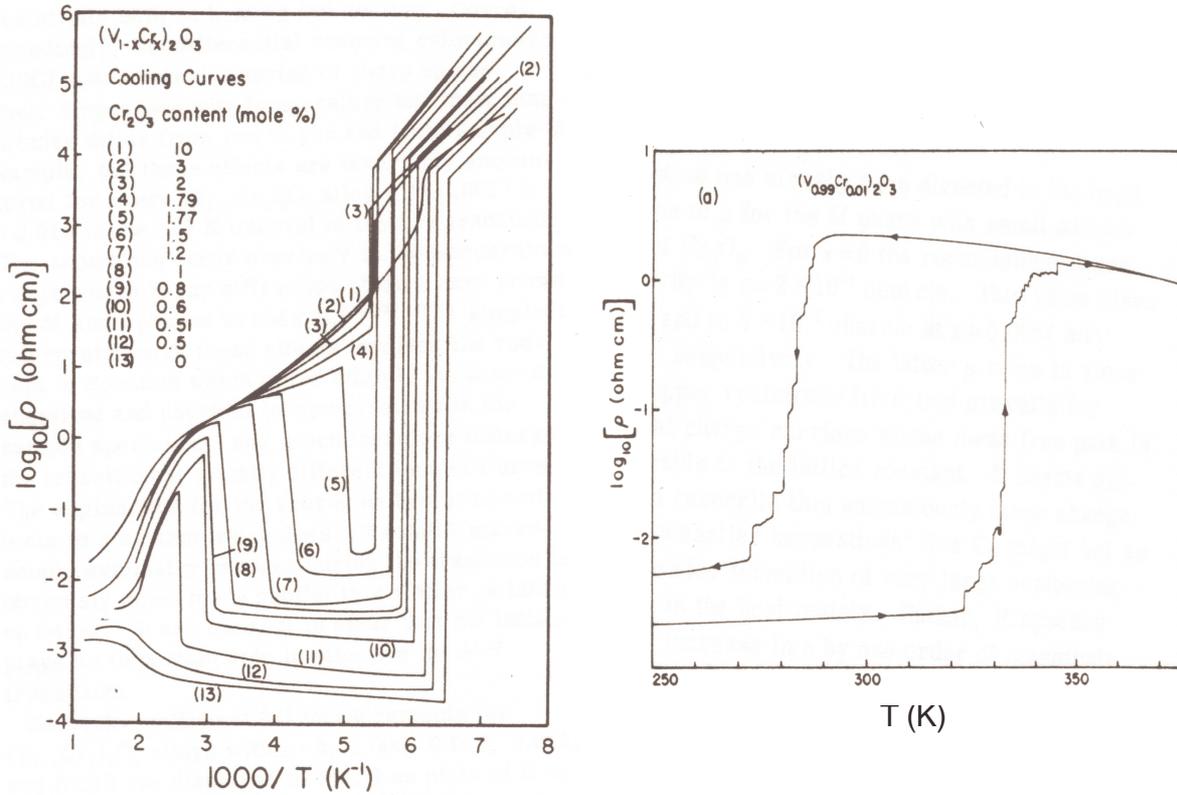


FIG. 1.3: Variation de la résistivité en fonction de la température pour diverses concentrations x en Chrome (figure de gauche) et hystérésis thermique pour $x=0.1$ (figure de droite) [16].

premier ordre, cette transition a été interprétée comme une localisation de Mott, i. e. une transition métal-isolant due aux corrélations électroniques (§2.2). Comme les courbes de résistivité l'illustrent, il existe en fait un autre état isolant à plus basses températures présentant un ordre antiferromagnétique. Ainsi, les divers comportements des oxydes de vanadium $(\text{V}_{1-x}\text{M}_x)_2\text{O}_3$ peuvent être résumés sur le diagramme de phase 1.4 où une équivalence pression dopage a été réalisée [17].

Tandis que la transition vers l'état antiferromagnétique s'accompagne d'un changement de symétrie et d'une distorsion du réseau, il est important de souligner que la transition métal-isolant paramagnétique ne présente pas de changements structuraux qualitatifs. Ainsi, la variation discontinue des paramètres cristallins lors de cette transition représentée sur la figure 1.5 [18], sans brisure de symétrie, demeure mal comprise. En particulier, la question de son origine purement électronique est encore débattue.

Par delà ce dernier aspect, d'autres comportements ont favorisé l'interprétation des corrélations électroniques pour expliquer cette transition. En effet, on observe dans la phase

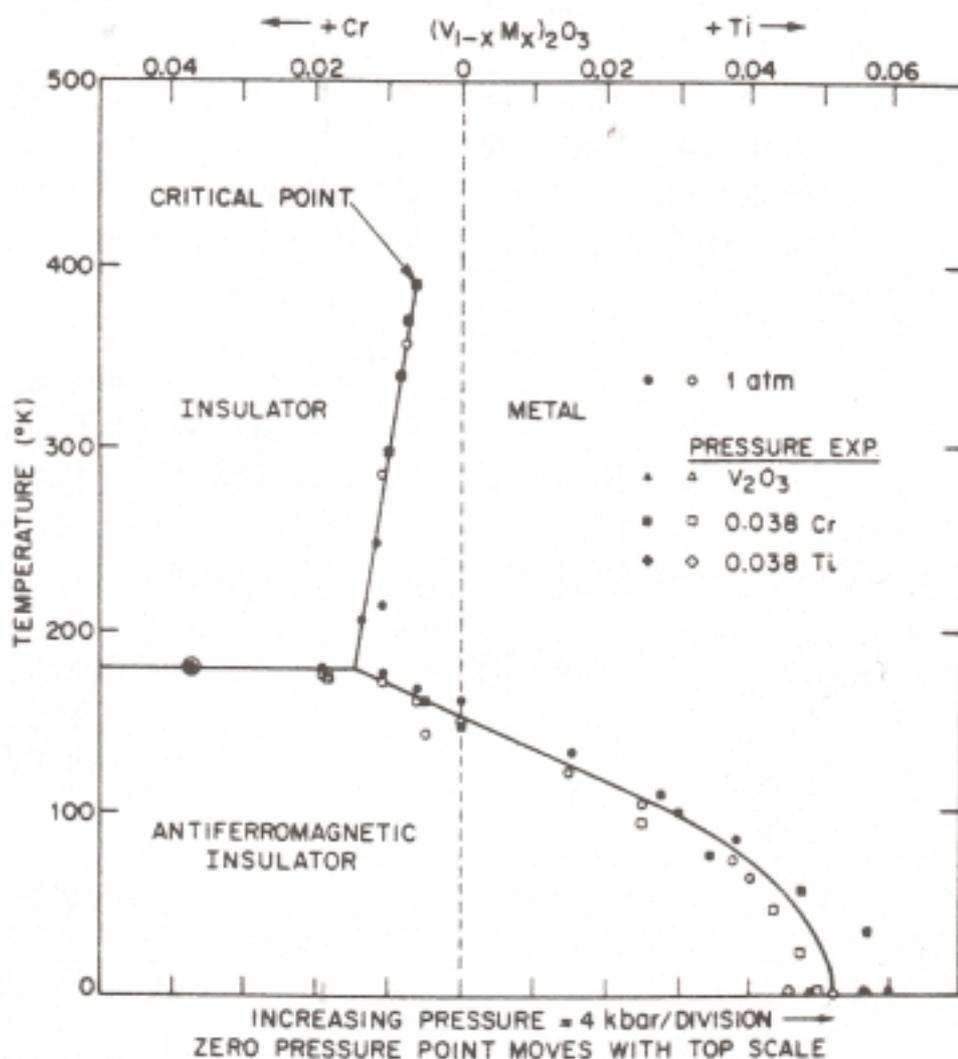


FIG. 1.4: Diagramme de phase température-pression/dopage des oxydes de vanadium $(V_{1-x}M_x)_2O_3$ [17].

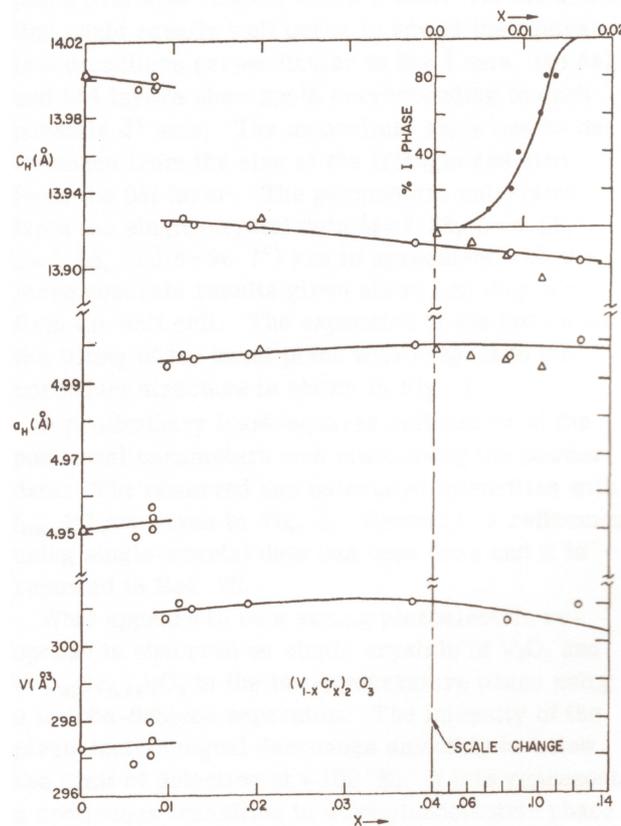


FIG. 1.5: Variation des paramètres et du volume de la maille des oxydes de vanadium $(V_{1-x}Cr_x)_2O_3$ en fonction du dopage en chrome [18].

métallique à basses températures une dépendance de la résistivité en $\rho = AT^2 + \rho_0$. Ce comportement étant attribué à la diffusion électron-électron, on remarque sur la figure 1.6 un coefficient A (la pente du T^2) anormalement élevé signalant des corrélations électroniques importantes [19].

On constate de plus dans l'insert de la figure 1.6 que le coefficient A augmente de $0.025 \mu\Omega \text{ cm K}^{-2}$ à 52 kbar, à $0.042 \mu\Omega \text{ cm K}^{-2}$ à 26 kbar. Suggérant une augmentation de la masse effective électronique à basse pression, ce résultat indique dès lors un accroissement des corrélations lorsque le système se rapproche de la transition. Ceci confirmant la prédominance des interactions dans les oxydes de vanadium, des expériences plus récentes ont également mis en évidence d'autres comportements inhabituels.

Ainsi, des mesures de conductivité optique présentées sur la figure de droite 1.6 ont été réalisées dans V_2O_3 en fonction de la température. La soustraction des spectres aux deux températures montre alors dans l'insert de la figure de droite 1.6 la répartition du poids spectral

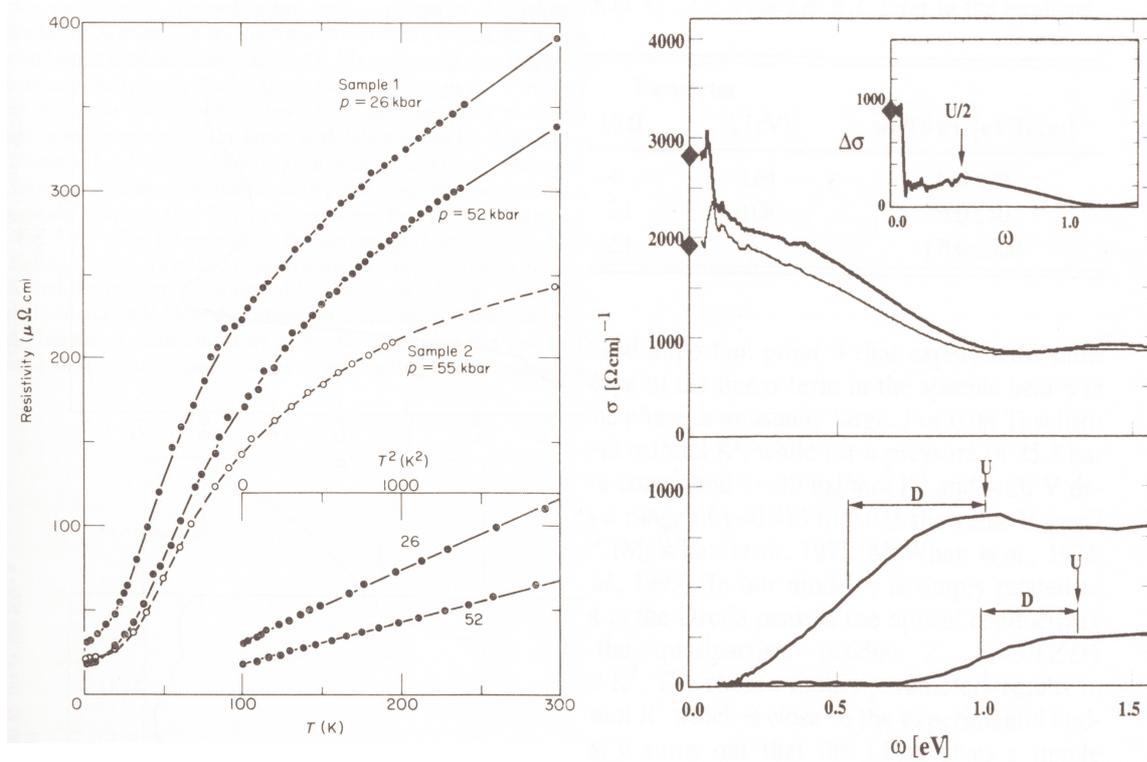


FIG. 1.6: Variation de la résistivité de V_2O_3 en fonction de la température pour diverses pressions, l'insert montre le comportement en T^2 de la résistivité [19] (figure de gauche). Conductivité optique de V_2O_3 (figure du haut), à $T=170$ K (courbe du haut) et $T=300$ K (courbe du bas), l'insert illustre par la différence des deux spectres la répartition du poids spectral. La figure du bas montre la conductivité optique de l'isolant $V_{2-y}O_3$ pour $y=0.013$ à 10 K (courbe du haut) et $y=0$ à 70 K (courbe du bas) [20] (figure de droite).

en fonction de la température. Cette dernière révèle notamment une augmentation importante du poids du pic de Drude ainsi que des transferts de poids spectraux vers les hautes énergies tout à fait anormaux. Cette répartition spectrale a ainsi été interprétée comme le signe d'une dépendance de la densité d'états en température due à sa renormalisation par les corrélations électroniques [20].

Soulignons ici que cette interprétation semble aujourd'hui trouver une confirmation dans les récentes expériences de spectroscopie par photoémission [21] réalisées avec des photons de hautes énergies (500 eV) en synchrotron. En effet, ces expériences ont permis de mesurer l'évolution de la densité d'états en fonction de la température dans un échantillon d'oxyde de vanadium dopé en chrome à 1.2%. Isolant à température ambiante, ce type d'échantillon réalise une transition de Mott vers un état métallique à 200 K environ pour devenir à 170 K isolant antiferromagnétique.

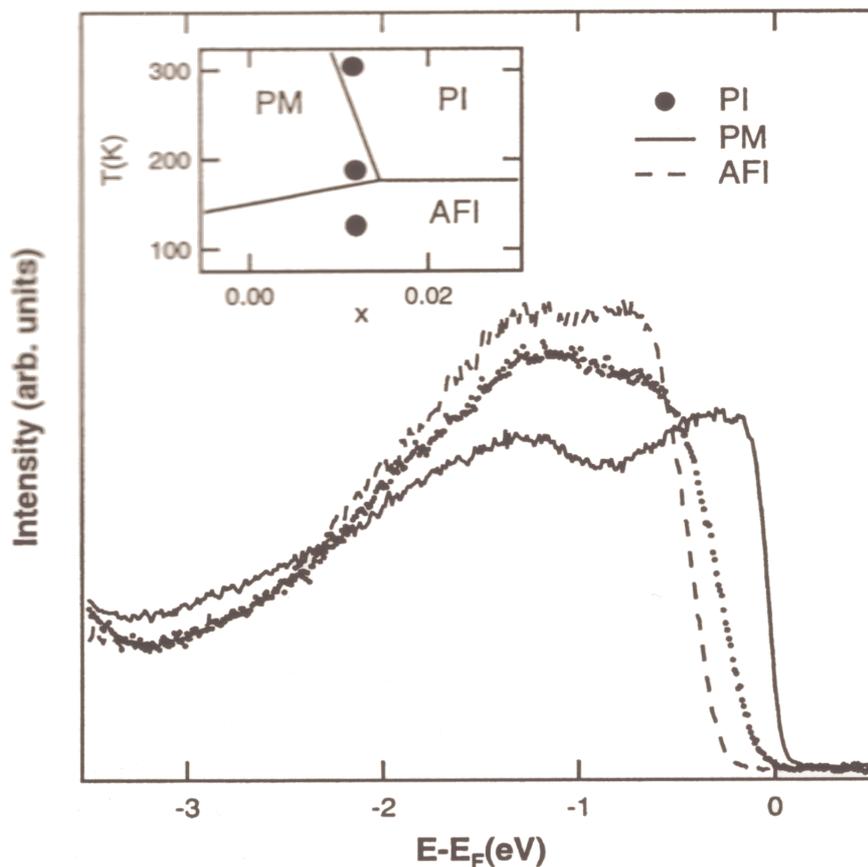


FIG. 1.7: Spectres de photoémission d'un échantillon d'oxyde de vanadium dopé en chrome à 1.2 % pour trois températures correspondant aux phases isolante paramagnétique (PI), métallique (PM) et isolante antiferromagnétique (AFI) [21].

L'on observe ainsi sur les spectres 1.7 une densité d'états avec un faible gap correspondant à l'isolant paramagnétique (PI) à température ambiante. A plus basse température, l'état métallique (PM) se manifeste par l'apparition d'un pic de quasiparticule disparaissant en dessous de 170 K pour faire place au gap antiferromagnétique (AFI).

1.2 Les composés organiques κ -(BEDT-TTF)₂ X

1.2.1 Structure cristallographique

Depuis la récente découverte de la supraconductivité dans le sel de Bechgaard (TMTSF)₂PF₆, de nombreux conducteurs moléculaires ont été synthétisés dans le but notam-

ment d'explorer de nouvelles propriétés supraconductrices. Ainsi, les modifications apportées à la molécule d'origine TMTSF (figure de droite 1.8) ont conduit à la synthèse de la molécule de BisEthylèneDiThio TetraTiaFulvalène ou BEDT-TTF représentée sur la figure de gauche 1.8.

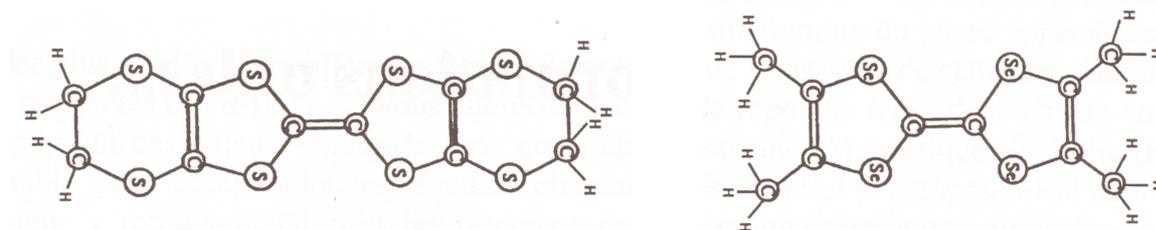


FIG. 1.8: Molécules de BEDT-TTF à gauche et TMTSF à droite.

La molécule de BEDT-TTF constitue le motif de base de toute une classe de conducteurs moléculaires cristallisant dans des diverses phases (α , β , κ , ...). Aussi la phase κ a-t-elle été particulièrement étudiée pour ses propriétés supraconductrices et sa similitude avec les supraconducteurs à haute température critique. Cette dernière regroupe les composés du type κ -(BEDT-TTF)₂ X, où X est un anion acceptant la charge transférée par la molécule de BEDT-TTF. Ainsi, les molécules de BEDT-TTF s'organisent en dimère selon des plans du fait du recouvrement orbital latéral (figure de gauche 1.9) ce qui confère aux composés κ -(BEDT-TTF)₂ X des propriétés électroniques bidimensionnelles.

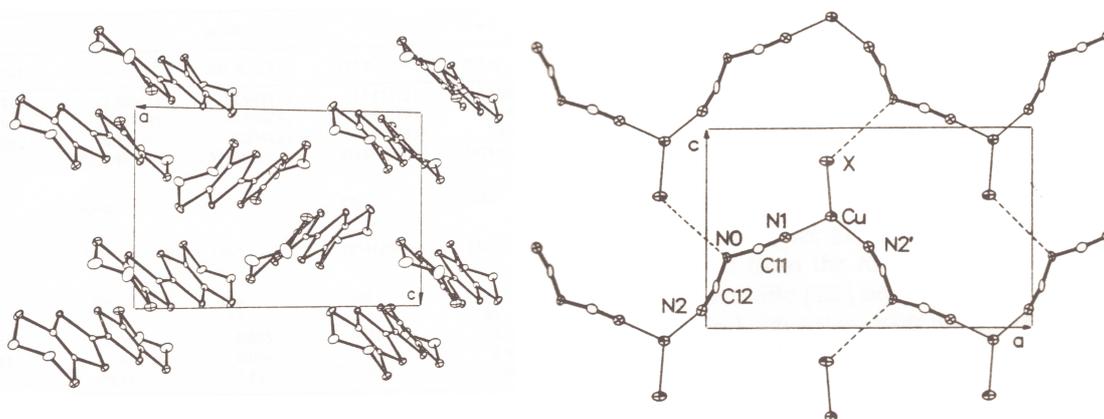


FIG. 1.9: La figure de gauche montre la répartition des molécules de BEDT dans les plans et la figure de droite représente les chaînes anioniques polymérisées [22].

Le caractère bidimensionnel est de surcroît renforcé par l'alternance de plans de BEDT-TTF et de plans anioniques isolants (figure de droite 1.9) constitués de chaînes polymérisées.

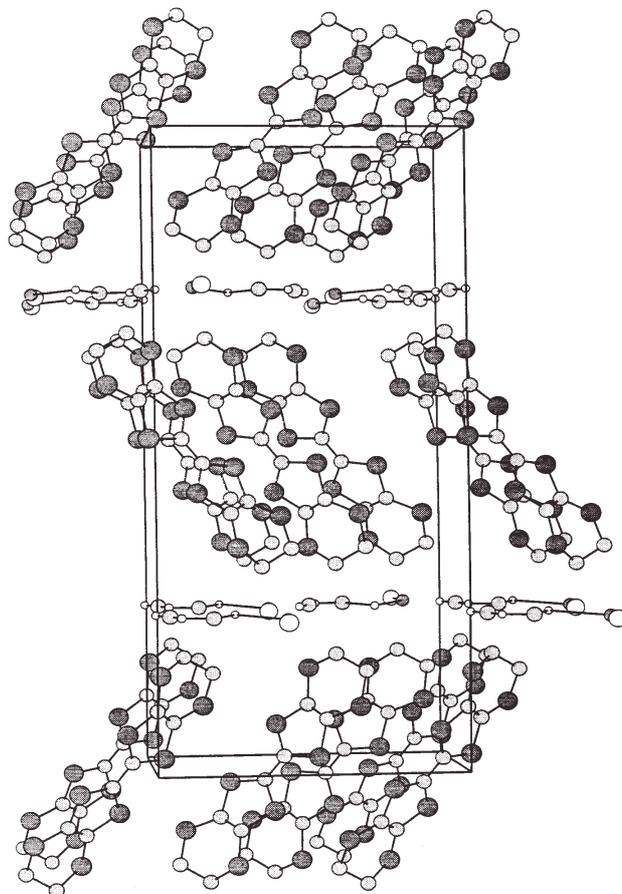


FIG. 1.10: Maille cristalllographique orthorhombique des composés κ -(BEDT-TTF)₂ X .

Cette juxtaposition de plans conduit avec la plupart des anions à une structure orthorhombique représentée sur la figure 1.10.

Ainsi, la conduction électronique se produira dans les plans constitués des molécules de BEDT-TTF, perpendiculairement à leur axe.

1.2.2 Structure de bande

La structure de bande des composés κ -(BEDT-TTF)₂ X a été calculée par la méthode de Hückel étendue en utilisant les dernières orbitales moléculaires occupées (HOMO). Celle-ci est constituée de quatre bandes représentées sur la figure de gauche 1.11. Le transfert d'un électron par dimère à un anion conduit ainsi au demi-remplissage de la dernière bande, en fixant le niveau de Fermi au milieu.

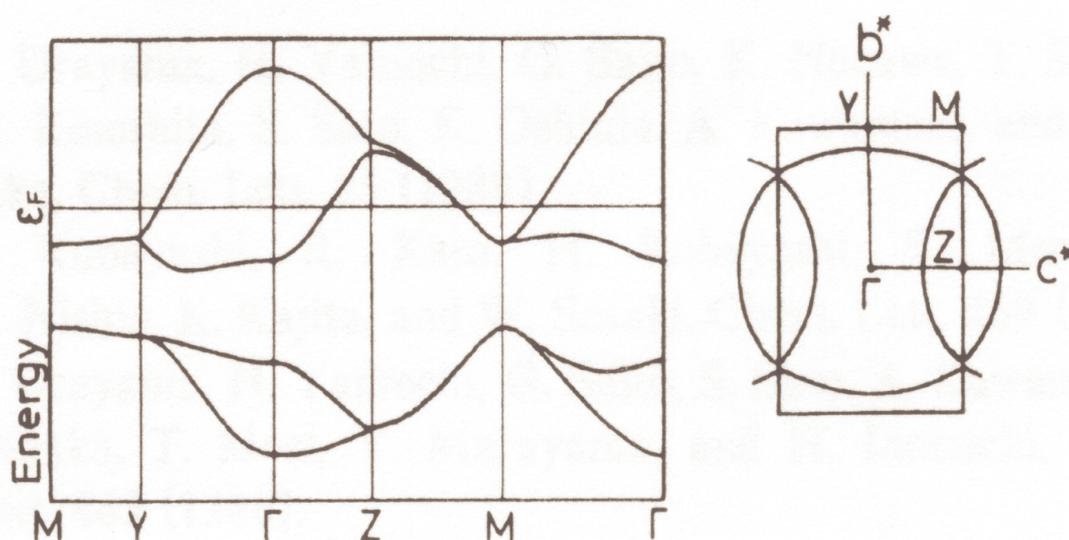


FIG. 1.11: Structure de bande des composés κ -(BEDT-TTF)₂ X (figure de gauche) et surface de Fermi des plans conducteurs (figure de droite).

La dernière bande d'énergie étant très anisotrope, la surface de Fermi bidimensionnelle (figure de droite 1.11) présente une anisotropie également très prononcée. Elle est en effet constituée de branches ouvertes dont les porteurs sont du type électrons, et d'orbites fermées dont les porteurs sont du type trou. On peut d'ores et déjà remarquer que du fait de la stoechiométrie, le niveau de Fermi ne dépend pas dans le cadre de cette approche de la substitution anionique. En conséquence, cette structure de bande est prédite pour tous les composés de la famille κ -(BEDT-TTF)₂ X. Soulignons en outre qu'étant données les valeurs typiques d'intégrales de saut comprises entre 50 et 300 meV [23], les largeurs de bande de ces systèmes demeurent assez étroites, avec des valeurs de l'ordre de 0.4 eV, typiquement dix fois plus faibles que celles dans les oxydes de vanadium.

1.2.3 Propriétés électroniques

Les calculs de structure de bande prédisant un système demi rempli, les composés κ -(BEDT-TTF)₂ X devraient présenter des propriétés métalliques. En particulier, la résistivité électrique doit être croissante avec la température indépendamment de l'anion. Or comme l'illustre la figure en haut à gauche 1.12, on observe à pression ambiante une résistivité décroissante lorsque la température augmente, caractéristique d'un comportement isolant. Ce n'est en effet que par l'application d'une pression de quelques centaines de bar qu'un état métallique est stabilisé.

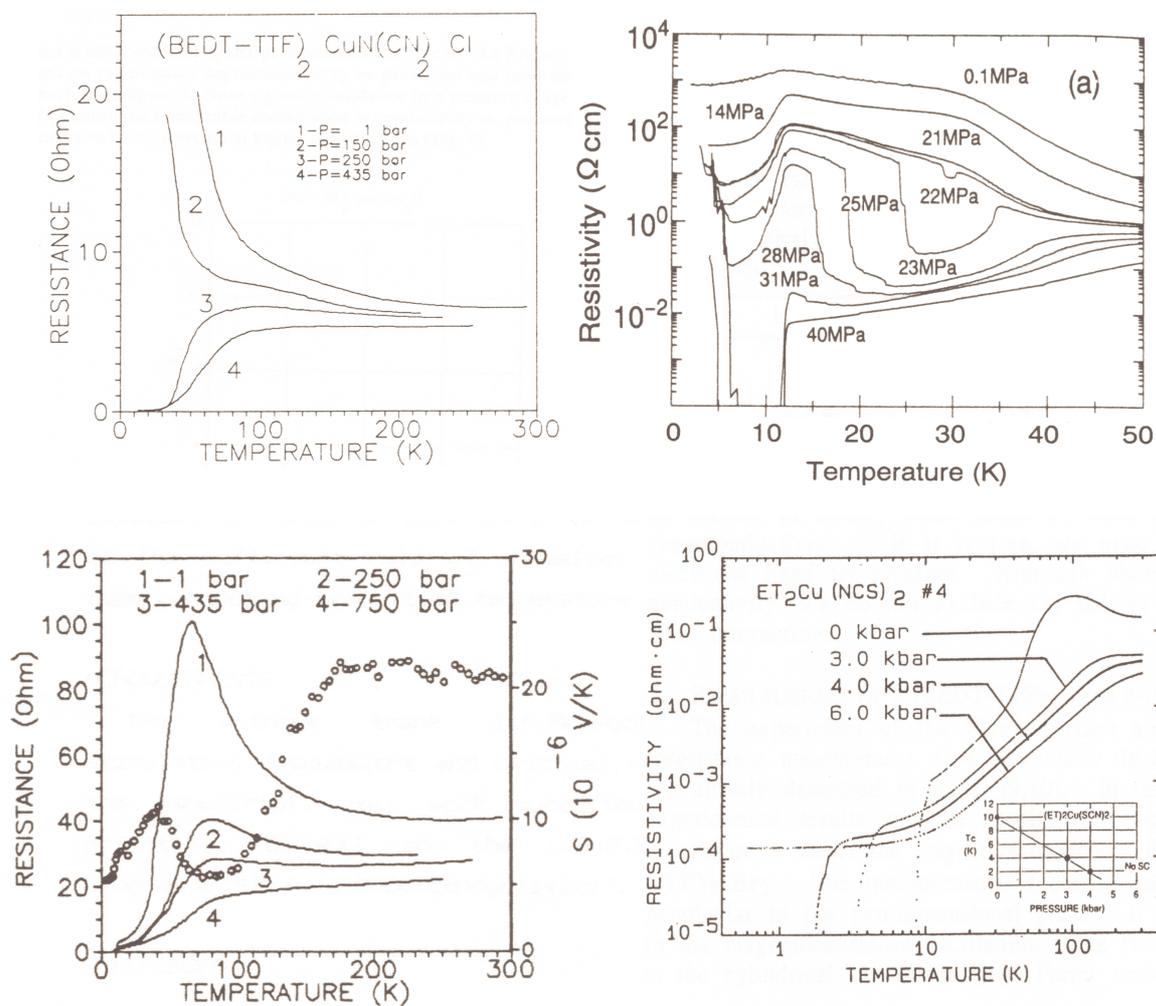


FIG. 1.12: Variation de la resistivité en fonction de la température à différentes pressions pour les trois composés $\kappa\text{-(BEDT-TTF)}_2\text{Cu}[\text{N}(\text{CN})_2]\text{Cl}$ (figures en haut à gauche [24] et à droite [25]), $\kappa\text{-(ET)}_2\text{Cu}[\text{N}(\text{CN})_2]\text{Br}$ (figure en bas à gauche [26]) et $\kappa\text{-(ET)}_2\text{Cu}(\text{NCS})_2$ (figure en bas à droite [27]).

En outre, on constate sur la figure en haut à droite [25] que le composé κ -(BEDT-TTF)₂Cu[N(CN)₂]Cl réalise une transition métal-isolant à basses températures ($T < 50$ K) se traduisant par des discontinuités dans la résistivité. On observe également un comportement non monotone de la résistivité en fonction de la température se traduisant par un maximum dont l'amplitude diminue avec la pression. Retrouvant ce dernier comportement dans la résistivité des autres membres de la famille κ -(BEDT-TTF)₂ X pour des pressions plus faibles (figure du bas 1.12) ainsi qu'une transition supraconductrice, il est communément admis qu'il existe une équivalence entre la pression appliquée et une pression chimique propre à chaque anion. Aussi regroupe-t-on les divers comportements observés sur un même diagramme de phase température-pression [28] quelque peu qualitatif.

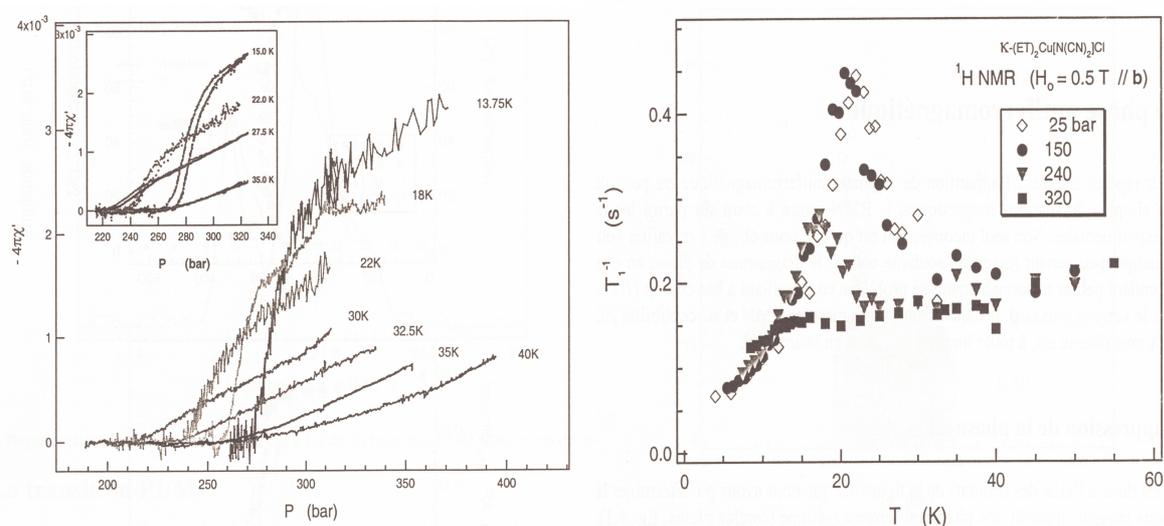


FIG. 1.13: Variation de la susceptibilité en fonction de la pression à différentes températures (figure de gauche) et variation du T_1 en fonction de la température à différentes pressions [29].

D'autre part, des mesures de susceptibilité sur la figure de gauche 1.13 en fonction de la pression ont permis de mettre en évidence la présence d'hystérésis associée à la transition Métal-Isolant (MIT) dans le composé κ -(BEDT-TTF)₂Cu[N(CN)₂]Cl [29]. Signalant dès lors une transition du premier ordre, cette MIT a été interprétée comme une transition due aux corrélations électroniques, i. e. une transition de Mott.

A plus basses températures, les mesures de temps de relaxation, sur la figure de droite 1.13, ont indiqué l'existence d'une phase antiferromagnétique présentant une aimantation par dimère trop forte pour être associée à une onde de densité de spin due à un nesting de la surface de Fermi [29]. Ces dernières constatations suggèrent ainsi la présence de fortes corrélations électroniques, justifiant a posteriori l'échec de la théorie traditionnelle des bandes pour le composé κ -(BEDT-TTF)₂Cu[N(CN)₂]Cl .

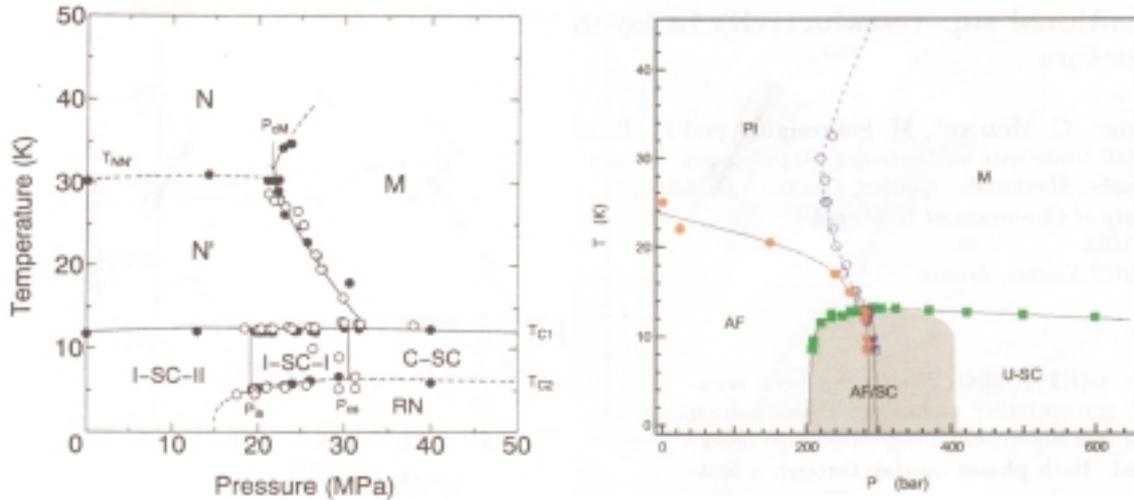


FIG. 1.14: Diagrammes de phase température-pression selon Ito [25] (figure de gauche) obtenu par mesure de transport (figure en haut à droite 1.12) et selon Lefebvre [29] (figure de droite).

Ces mesures ont en outre conduit au diagramme de phase représenté sur la figure de droite 1.14, précisant celui proposé par Ito (figure de gauche 1.14) basé sur des mesures de transport (figure en haut à droite 1.12). On observe ainsi sur un intervalle de quelques centaines de bar et quelques dizaines de kelvin des phases isolante paramagnétique, isolante antiferromagnétique, métallique et supraconductrice.

La grande sensibilité de ces composés à la pression et la multitude des phases électroniques, ordonnées ou non, confirme là encore la présence des interactions entre électrons, et ce même dans la phase métallique. En effet, des mesures de magnétorésistance pour diverses pressions dans le composé κ -(ET)₂Cu(NCS)₂ [30] ont révélé des oscillations de Shubnikov de Haas conduisant à une masse effective électronique anormalement croissante lorsque la pression diminue (fig. 1.15). Ces mesures ont montré que sous hautes pressions la surface de Fermi est bien décrite par les deux orbites (α et β) prédites par les calculs de bande, mais que lorsque la pression baisse les deux masses effectives présentent un comportement divergent. Ce dernier ne pouvant être expliqué par un simple effet de distorsion de la surface de Fermi, il indique la prépondérance des corrélations électroniques dans la phase métallique.

Par delà l'opportunité offerte dans le composé κ -(BEDT-TTF)₂Cu[N(CN)₂]Cl d'étudier le voisinage immédiat de la transition de Mott, la présence de supraconductivité sur le diagramme de phase figure 1.14 renforce d'autant l'intérêt d'un tel système. L'on remarque en effet sur la figure de droite 1.14 que la température critique de transition supraconductrice augmente lorsque la pression diminue, c'est à dire à l'approche de la transition métal/isolant et de la phase antiferromagnétique, lorsque les corrélations électroniques augmentent. Présentant de surcroît une zone de coexistence avec la phase isolante antiferromagnétique (en gris sur le diagramme de droite

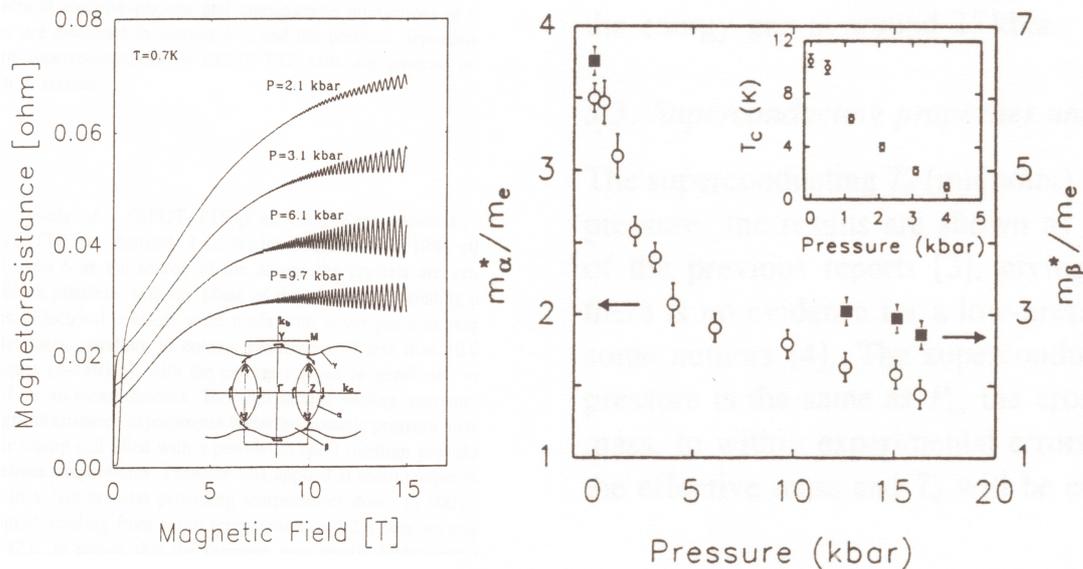
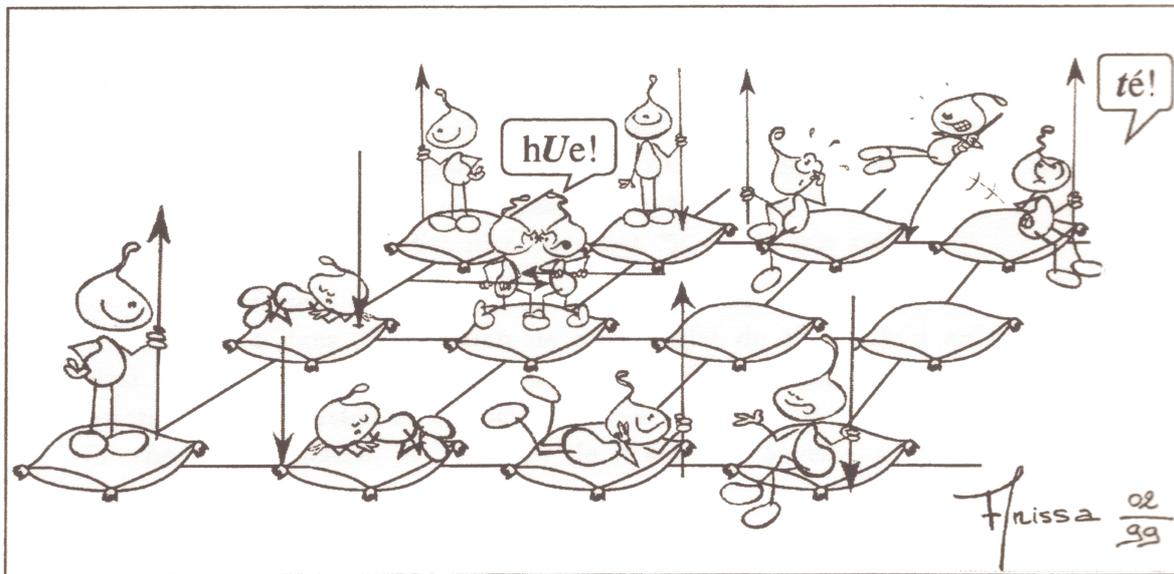


FIG. 1.15: Magnétorésistance en fonction du champ à diverses pressions (figure de gauche) et variation des masses effectives m_{α}^* et m_{β}^* en fonction de la pression (figure de droite). Les deux masses effectives correspondent aux deux orbites sur la surface de Fermi représentées sur la figure de gauche [30].

1.14), cette phase supraconductrice exhibe des caractères tout à fait non-conventionnels [29] qui ne sont pas sans évoquer des comportements observés dans les cuprates à hautes températures critiques [28].



Vue d'artiste du Hamiltonien de Hubbard [31]

Chapitre 2

La transition Métal-Isolant due aux corrélations électroniques

2.1 La théorie de Landau des liquides de Fermi

Avant de présenter plus en détail les descriptions des systèmes d'électrons fortement corrélés, il convient tout d'abord de préciser la notion de liquide de Fermi. En référence au gaz de particules, un liquide de Fermi est un système de fermions en interaction mutuelle. Concernant les électrons, il généralise alors la notion du métal à celle du métal corrélé. Aussi, avant d'exposer brièvement la théorie de Landau des liquides de Fermi, nous allons introduire le formalisme des fonctions de Green que nous serons amenés à utiliser ultérieurement pour ses vertus simplificatrices dans le cadre du problème dit à N corps.

Sans justifier d'avantage son recours, soulignons que la fonction de Green à une particule $G^\sigma(r, r'; t, t')$ représente l'amplitude de probabilité de trouver un électron de spin sigma à la position r au temps t après avoir été créé à la position r' au temps t' . Agissant comme un "propagateur", $G^\sigma(r, r'; t, t')$ constitue d'une certaine manière une sonde du milieu électronique qui renseigne en principe sur toutes les propriétés du système. Franchissant maintenant une étape formelle importante, la généralisation de la fonction de Green à température finie requiert un passage en temps imaginaire $\tau = it$ définissant alors la fonction de Green de Matsubara [32].

$$G^\sigma(r_i, r_j; \tau - \tau') = - \left\langle T_\tau C_{i\sigma}(\tau) C_{j\sigma}^\dagger(\tau') \right\rangle \quad (2.1)$$

Nous suggérons ici implicitement la présence d'un réseau dont i et j en indiquent les sites, et utilisons les opérateurs de création et d'annihilation sur sites $C_{j\sigma}^\dagger$ et $C_{i\sigma}$ obéissant aux règles d'anticommuation des fermions. On notera par ailleurs que $T_\tau = \theta(\tau) - \theta(-\tau)$ représente le produit ordonné dans le temps, θ étant la fonction de Heaviside. Supposant l'invariance

par translation, nous pouvons alors considérer la transformée de Fourier spatiale et temporelle $G(k, \sigma; i\omega_n)$ de la fonction de Green sur site $G_{ij}^\sigma(\tau)$.

$$\begin{cases} G(k, \sigma; \tau) = -\langle T_\tau C_{k\sigma}(\tau) C_{k\sigma}^\dagger(0) \rangle \\ G(k, \sigma; \tau) = \frac{1}{N} \sum_{i,j} G_{ij}^\sigma(\tau) e^{i\vec{k}(\vec{r}_i - \vec{r}_j)} \end{cases} \quad \text{et} \quad \begin{cases} G(k, \sigma; i\omega_n) = \int_0^\beta d\tau G(k, \sigma; \tau) e^{i\omega_n \tau} \\ G(k, \sigma; \tau) = \frac{1}{\beta} \sum_{i\omega_n} G(k, \sigma; i\omega_n) e^{-i\omega_n \tau} \end{cases} \quad (2.2)$$

où nous avons introduit les fréquences de Matsubara $\omega_n \equiv (2n + 1)\pi T$ pour des fermions, T étant la température ($T = 1/\beta$) et n un entier. On associe généralement à la fonction de Green la fonction spectrale $A(k, \omega)$ 2.3 dont l'intégration sur k donne la densité d'états $D(\omega)$. Pour ce faire, il convient d'opérer une continuation analytique $i\omega_n \rightarrow \omega + i\delta$ [32] [33].

$$A(k, \omega) = -\lim_{\delta \rightarrow 0} \frac{1}{\pi} \Im G(k; \omega + i\delta) \quad \text{et} \quad D(\omega) = \sum_k A(k, \omega) \quad (2.3)$$

En outre, afin d'étudier un système Hamiltonien on peut s'intéresser à l'équation d'évolution 2.4 de la fonction de Green, ou équation de mouvement.

$$-\frac{\partial}{\partial \tau} G(k, \sigma; \tau) = \delta(\tau) - \langle T_\tau [C_{k\sigma}(\tau); H] C_{k\sigma}^\dagger(0) \rangle \quad \text{où} \quad -\frac{\partial}{\partial \tau} C_{k\sigma} = [C_{k\sigma}(\tau); H] \quad (2.4)$$

H étant le Hamiltonien, nous déduisons immédiatement de l'équation de mouvement 2.4 en considérant celui des électrons libres, $H_0 = \sum_{k\sigma} \epsilon_k C_{k\sigma}^\dagger C_{k\sigma}$, l'expression 2.5 de la fonction de Green après transformée de Fourier.

$$-\frac{\partial}{\partial \tau} G_0(k, \sigma; \tau) = \delta(\tau) - \epsilon_k \langle T_\tau C_{k\sigma}(\tau) C_{k\sigma}^\dagger(0) \rangle \quad \text{soit} \quad G_0(k, \sigma; i\omega_n) = \frac{1}{i\omega_n - \epsilon_k} \quad (2.5)$$

Après continuation analytique, nous pouvons associer à la fonction de Green des électrons libres la fonction spectrale définie par la relation 2.3.

$$A(k, \omega) = \delta(\omega - \epsilon_k) \quad \text{et} \quad D(\omega) = \sum_k \delta(\omega - \epsilon_k) \quad (2.6)$$

Bien évidemment, la fonction spectrale conduit dans ce cas à la densité d'états des électrons libres 2.6. Supposant à présent en plus de la partie cinétique H_0 un terme d'interaction à 2 corps dans le Hamiltonien, l'équation de mouvement 2.4 peut alors se réécrire en fonction du propagateur du système libre $G_0(k, \sigma; i\omega_n)$.

$$G(k, \sigma; i\omega_n) = G_0(k, \sigma; i\omega_n) + G_0(k, \sigma; i\omega_n) \Sigma(k, \sigma; i\omega_n) G(k, \sigma; i\omega_n) \quad (2.7)$$

Ainsi, la fonction de Green du système en interaction $G(k, \sigma; i\omega_n)$ s'exprime dans l'équation de Dyson 2.7 en fonction du propagateur libre en introduisant la self-énergie $\Sigma(k, \sigma; i\omega_n)$. Cette dernière représente la resommation d'une infinité de termes générés dans les équations de

mouvement par le terme d'interaction du Hamiltonien et incorpore en principe tous les effets à N corps. L'équation de Dyson est dans le cas général une équation intégrale dont l'expression 2.8 en constitue la solution formelle.

$$G(k, \sigma; i\omega_n) = \frac{1}{i\omega_n - \epsilon_k - \Sigma(k, \sigma; i\omega_n)} \quad (2.8)$$

La fonction spectrale 2.9 associée au système en interaction s'écrit alors en fonction des parties réelle et imaginaire de la self-énergie $\Sigma(k, \omega) = \Sigma'(k, \omega) + i\Sigma''(k, \omega)$.

$$A(k, \omega) = \frac{1}{\pi} \frac{-\Sigma''(k, \omega)}{[\omega - \epsilon_k - \Sigma'(k; \omega)]^2 + \Sigma''(k; \omega)^2} \quad (2.9)$$

Recherchant dans le cadre de la théorie de Landau des liquides de Fermi une théorie effective de basse énergie [34], on suppose que l'état fondamental du système en interaction peut se déduire du système libre par continuation adiabatique [35]. Cette dernière hypothèse légitime ainsi un développement de la self-énergie au voisinage de la nouvelle surface de Fermi définie par le potentiel chimique μ et les énergies E_k .

$$\omega - \epsilon_k - \Sigma'(k; \omega) \approx \left(1 - \left[\frac{\partial \Sigma'(k; \omega)}{\partial \omega} \right]_{E_k - \mu} \right) (\omega - E_k + \mu) + \dots \quad (2.10)$$

Les excitations électroniques ϵ_k étant renormalisées par les interactions, elles sont assimilées à des quasiparticules d'énergies E_k définies dans le développement 2.10. On identifie alors le poids de quasiparticules Z_k comme l'inverse du préfacteur du premier terme du développement.

$$Z_k = \frac{1}{\left(1 - \left[\frac{\partial \Sigma'(k; \omega)}{\partial \omega} \right]_{E_k - \mu} \right)} \text{ et } Z_k \leq 1 \quad (2.11)$$

Il en résulte une nouvelle expression de la fonction spectrale valable au voisinage du niveau de Fermi en introduisant le taux de diffusion, "scattering", $\Gamma_k(\omega) = -Z_k \Sigma''(k; \omega)$.

$$A(k, \omega) \approx Z_k \left[\frac{1}{\pi} \frac{\Gamma_k(\omega)}{(\omega - E_k + \mu)^2 + \Gamma_k(\omega)^2} \right] + inc \quad (2.12)$$

où la dénomination "inc" représente les excitations incohérentes de plus hautes énergies dont cette approche ne peut rendre compte. On constate que la fonction spectrale 2.12 présente une forme lorentzienne, justifiant l'appellation de pic de quasiparticules [36]. D'autre part, le taux de diffusion $\Gamma_k(\omega)$ correspondant à la largeur du pic de quasiparticules représente l'inverse du temps de vie de ces excitations. Ainsi, contrairement au système libre un liquide de Fermi est caractérisé par des excitations du type quasiparticules avec un temps de vie fini dépendant des interactions via la self-énergie. On notera que lorsque $\Gamma \rightarrow 0$ le temps de vie devient infini et la fonction spectrale

conduit à un dirac, conformément à l'expression 2.6 relative aux électrons libres. Soulignons encore que, le résidu de quasiparticules Z_k étant inférieur à un, il traduit une réduction du poids de la discontinuité au niveau de Fermi dans la distribution des moments $f(k)$ par rapport aux électrons libres. On comprend dès lors qu'il renormalise la quasi-totalité des caractéristiques physiques des liquides de Fermi, comme la masse effective électronique m^* .

$$\frac{m^*}{m_e} = \frac{1}{Z} \quad (2.13)$$

Il apparaît ainsi dans la formule 2.13 où m_e représente la masse d'un électron en l'absence d'interaction que les corrélations, qui diminuent le poids de quasiparticules, augmentent la masse effective. Néanmoins, les hypothèses perturbatives de la théorie de Landau des liquides de Fermi nous interdisent de statuer quant à la divergence de la masse effective due aux interactions électroniques. Pour ce faire, il convient en effet de recourir à des approches, que nous pouvons à présent exposer, ne présupposant pas la faiblesse des corrélations électroniques.

2.2 La transition de Mott

Conformément à la théorie de Bloch, un réseau d'atomes monovalents triplement périodique est toujours caractérisé par un comportement métallique à température nulle, quelle que soit la densité électronique. Aussi un réseau d'atomes divalents ne présente-t-il une conductivité non nulle qu'au delà d'une certaine densité électronique correspondant au recouvrement de la seconde zone de Brillouin. Le passage de cet isolant de bande au métal se manifeste de façon continue en fonction de la densité électronique, ou de l'inverse du paramètre de maille ($1/a$). Contrairement à cette idée, Mott suggère en 1949 [2] [1] [37] que les propriétés électroniques d'un système atomique monovalent, périodique et tridimensionnel, sont décrites par des fonctions d'onde réelles (fonctions de Wannier) à suffisamment basse densité et traduisent ainsi des états localisés ne transportant à température nulle aucun courant. Si la distance interatomique a diminué suffisamment, il doit alors se produire une transition discontinue vers un état décrit par une fonction d'onde électronique complexe et une conductivité non nulle.

Considérant le cas d'un système à une orbitale 1s tel que l'hydrogène, Mott constate que la délocalisation électronique est défavorisée par l'interaction coulombienne à longue portée ($V \sim 1/r$). En effet, l'énergie de formation de paires électron-trou minimise l'énergie totale du système en localisant les électrons sur des orbites de rayon a_0 centrées sur les sites atomiques. D'autre part, lorsque la densité électronique est importante, il se produit un effet d'écran sur les corrélations à longue portée qui est décrit par la relation 2.14.

$$V(r) \sim \frac{e^{-\frac{r}{\xi_s}}}{r} \quad \text{avec} \quad \xi_s \sim \sqrt{\frac{a_0}{n^{1/3}}} \quad (2.14)$$

où ξ_s et n représentent respectivement la longueur d'écran et la densité de charges libres. Tant que ξ_s est inférieur à a_0 , le potentiel attractif électron-trou est écranté et l'état est métallique. dès lors que $\xi_s \approx a_0$, des états liés se forment et la densité de charges libres s'annule de façon discontinue suivant la condition 2.15.

$$\xi_s \leq a_0 \Rightarrow n^{1/3} a_0 \geq 1 \quad (2.15)$$

Cette discontinuité représentée sur la figure 2.1 illustre le fait que ξ_s ne puisse pas tendre arbitrairement vers l'infini et redonner le potentiel coulombien "nu". Le rayon de l'orbite de l'état lié constitue en effet un cut-off naturel qui empêche la variation continue du potentiel coulombien avec la distance interatomique.

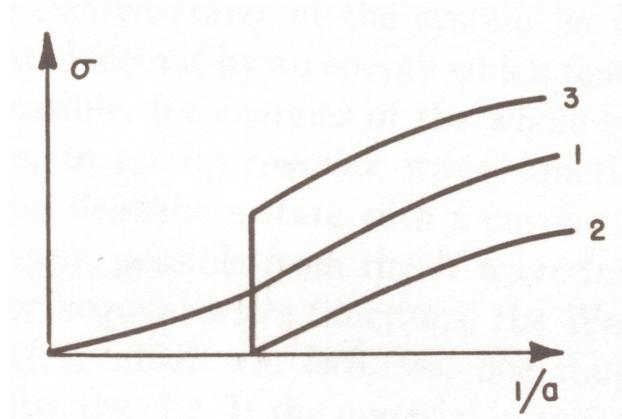


FIG. 2.1: Conductivité en fonction de l'inverse de la distance interatomique [1] pour 1 : un métal monovalent selon le modèle de Bloch, 2 : un métal divalent selon le modèle de Bloch, 3 : un métal subissant une transition de Mott.

Ainsi selon Mott, cette discontinuité se manifeste par une transition métal-isolant du premier ordre. Il convient de souligner que dans le cadre de cette approche le caractère premier ordre de cette transition est également suggéré par l'absence de brisure de symétrie ; contrairement à la cristallisation la localisation conserve en effet l'invariance Galliléenne.

Le minimum de conductivité de Mott

Afin d'aborder la transition Métal-Isolant sous l'angle du transport, il est intéressant de recourir au libre parcours moyen électronique. Celui-ci correspond à la distance sur laquelle la phase d'un électron, ou d'une quasiparticule, de vecteur d'onde \vec{k} est conservée, c'est à dire la distance moyenne entre deux diffusions successives. Ainsi, lorsque le libre parcours moyen devient inférieur au pas du réseau, on ne peut plus considérer que le transport est assuré par des électrons de vecteur d'onde \vec{k} bien défini [38]. Le système peut alors se comporter comme un isolant avec une résistivité décroissante lorsque la température augmente ou présenter un transport de nature quantique. Le transport électronique dans un métal conventionnel étant principalement assuré par

les électrons au niveau de Fermi, de vecteur d'onde k_F , on formalise usuellement cette condition par le critère d'Ioffe-Regel 2.16.

$$k_F l < 1 \quad (2.16)$$

Ce critère étant équivalent au minimum de conductivité de Mott [38], on se propose ici d'en donner une démonstration semi-classique pour relier la conductivité au produit $k_F l$ en fonction de la dimensionnalité du système. Pour ce faire, considérons tout d'abord l'équation de Boltzmann 2.17 [36].

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \vec{v}_k \cdot \vec{\nabla}_r f + \frac{\vec{F}}{\hbar} \cdot \vec{\nabla}_k f = \left(\frac{\partial f}{\partial t} \right)_{col} \quad (2.17)$$

Introduisant f_1 comme l'écart à la fonction de distribution d'équilibre f_0 dans l'hypothèse du temps de relaxation [36], l'équation de Boltzmann 2.17 conduit à l'équation 2.18 en présence du champ électrique \vec{E} , mais en l'absence de champ magnétique et de gradient.

$$e \vec{v}_k \cdot \vec{E} \left(\frac{\partial f_0}{\partial \epsilon_k} \right) = -\frac{f_1}{\tau(\epsilon)} \quad \text{avec} \quad \vec{v}_k \cdot \vec{E} = v_{k_x} E_x \quad (2.18)$$

L'utilisation de la loi d'Ohm $\vec{j} = \sigma \vec{E}$ permet alors d'exprimer la conductivité σ_{xx}^D dans la direction parallèle au champ électrique et au courant en dimension D.

$$\vec{j} = \frac{2e}{(2\pi)^D} \int f_1 \vec{v}_k \cdot d\vec{k} \Rightarrow \sigma_{xx}^D = \frac{2e^2}{Dm^*} \int \epsilon \tau(\epsilon) \left(-\frac{\partial f_0}{\partial \epsilon} \right) n^D(\epsilon) d\epsilon \quad (2.19)$$

Considérant le cas d'un métal dont l'énergie de Fermi est très grande devant la température, la dérivée de la fonction de Fermi f_0 peut être remplacée par un dirac. On déduit ainsi l'expression de la conductivité 2.20 en fonction du produit $k_F l$ et de la densité d'états en D dimensions au niveau de Fermi.

$$\sigma_{xx}^D \approx \frac{2e^2}{Dm^*} \epsilon_F \tau_F n_F^D \approx \frac{e^2}{Dm^*} \hbar (k_F l) n_F^D \quad (2.20)$$

En outre, la densité d'états pour un gaz d'électrons libres en dimension D s'exprime de la façon suivante.

$$n^D(\epsilon) = \alpha (2\pi)^{1-D} \left(\frac{2m^*}{\hbar^2} \right)^{D/2} \epsilon^{\frac{D-2}{2}} \quad \text{avec} \quad \alpha = \begin{cases} 1/\pi, & \text{pour } D = 1 \\ 1, & \text{pour } D = 2, 3 \end{cases}$$

La conductivité en dimension D peut alors s'écrire en fonction du seul produit $k_F l$, et selon D en fonction du paramètre cristalllographique a.

$$\sigma_{xx}^D = \gamma_D \frac{e^2}{\hbar} (k_F l) \quad \text{avec} \quad \gamma_D = \begin{cases} \frac{2}{3a}, & \text{pour } D = 3 \\ 1, & \text{pour } D = 2 \\ \frac{4a}{\pi}, & \text{pour } D = 1 \end{cases} \quad (2.21)$$

Aussi retrouve-t-on pour le cas tridimensionnel avec un paramètre $a \approx 0.3$ nm dans la limite $k_F l = 1$ un minimum de conductivité de $2800 \Omega^{-1} cm^{-1}$. Faisant apparaître explicitement le

quantum de conductance $\frac{e^2}{h}$, l'expression 2.21 en dimension 2 est indépendante des paramètres cristallographiques et correspond à l'inverse de la résistance dite par carré. En effet, considérant un plan conducteur de longueur L et largeur l , sa résistance s'exprime en fonction de la conductivité bidimensionnelle (en Ω^{-1}) sous la forme $R_p = 1/\sigma_{xx}^{2D} L/l$. La juxtaposition de n_p plans conducteurs, alors en parallèle, divise la valeur de la résistance par $n_p = e/c$, où e est l'épaisseur du système et c la distance inter-plans. On peut ainsi relier la conductivité "macroscopique" intra-plan $\sigma_{ab} = 1/R_{tot} L/le$ au produit $k_F l$.

$$k_F l = c \left(\frac{h}{e^2} \right) \sigma_{ab} \quad (2.22)$$

On observe que la relation 2.22, fréquemment utilisée pour les supraconducteurs à haute température critique, fait intervenir la distance c inter-plans, qui est dans la majorité des systèmes bidimensionnels plus grande qu'une distance interatomique typique. En conséquence, le minimum de conductivité σ_{ab} dans la limite $k_F l = 1$ conduit dans le cadre de cette approche à des valeurs généralement plus faibles que dans le cas tridimensionnel. Ainsi, on trouve une valeur limite de l'ordre de $500 \Omega^{-1} cm^{-1}$ avec $c \approx 1.5$ nm.

2.3 Le Modèle de Hubbard

Afin de caractériser les propriétés des systèmes électroniques fortement corrélés, Hubbard introduit en 1963 [12] une formulation hamiltonienne simplificatrice, où il ne considère que la compétition entre l'énergie de délocalisation (énergie cinétique) et la corrélation électronique sur site U (répulsion coulombienne).

$$H = \sum_{\langle ij \rangle \sigma} t_{ij} \left(C_{i\sigma}^\dagger C_{j\sigma} + h.c \right) + U \sum_i n_{i\uparrow} n_{i\downarrow} \quad (2.23)$$

où $t_{ij} = -t$ si i et j sont premiers voisins et zéro sinon, t représentant la probabilité de saut d'un électron d'un site à l'autre. Le Hamiltonien de Hubbard 2.23 traduit ainsi le fait que l'interaction coulombienne est parfaitement écrantée au delà d'un site atomique mais que sa double occupation est défavorisée. Cette position, quoique différente de celle de Mott, est néanmoins réaliste du fait d'un effet d'écran déjà efficace au niveau atomique dans les oxydes de métaux de transition. D'autre part, ce Hamiltonien semble propice à modéliser la transition métal-isolant dès lors qu'il contient comme limites une solution atomique isolante ($t=0$) et une solution métallique ($U=0$). Cette dernière limite est en effet immédiate car lorsque $U=0$, le modèle de Hubbard conduit à un Hamiltonien de liaisons fortes avec une relation de dispersion ϵ_k et une densité d'états $n(\omega)$ correspondant aux électrons libres.

$$\epsilon_k = - \sum_{\langle ij \rangle} t e^{i\vec{k} \cdot (\vec{R}_i - \vec{R}_j)} \quad \text{et} \quad n(\omega) = \sum_k \delta(\omega - \epsilon_k) \quad (2.24)$$

La limite atomique $t=0$ est obtenue exactement en écrivant l'équation de mouvement de la fonction de Green $G_{ij}^\sigma(\tau) \equiv -T_\tau \langle C_{i\sigma}(\tau) C_{j\sigma}^\dagger(0) \rangle$, où τ est le temps imaginaire et T_τ le produit chronologique [12]. Étant donnée la condition $t_{ij} = -\mu\delta_{ij}$, où μ est l'énergie moyenne de "bande" de largeur nulle, on déduit la fonction de Green atomique 2.25.

$$G_{at}^\sigma(i\omega_n) = G_{ii}^\sigma(i\omega_n) = \frac{1 - n/2}{i\omega_n + \mu} + \frac{n/2}{i\omega_n + \mu - U} \quad (2.25)$$

où les ω_n correspondent aux fréquences de Matsubara et n est la densité électronique par site. Ainsi, la partie imaginaire de $G_{at}^\sigma(\omega + i0^+)$ produit la densité d'états 2.26 présentant deux niveaux d'énergie distants de U .

$$n(\omega) = \left(1 - \frac{n}{2}\right) \delta(\omega + \mu) + \frac{n}{2} \delta(\omega + \mu - U) \quad (2.26)$$

Cette densité d'états décrivant un système isolant, les équations 2.24 et 2.26 illustrent donc la capacité du Hamiltonien de Hubbard à décrire suivant les conditions des états métallique ou isolant. Afin d'étudier cette transition, Hubbard écrit l'équation de mouvement de $G_{ij}^\sigma(\tau)$ qui génère dans le cas général une infinité d'équations différentielles couplées, avec des fonctions de corrélation d'ordre de plus en plus élevé. La première approximation, dite "Hubbard I" [12], consiste à remplacer dans la fonction de corrélation à deux particules les opérateurs $n_{i-\sigma}$ par leur valeur moyenne pour découpler les équations. Cela conduit à la fonction de Green 2.27 traduisant une séparation de la relation de dispersion en deux branches distinctes.

$$G_{Hub-I}^\sigma(k, i\omega_n) = \frac{1}{G_{at}^\sigma(i\omega_n)^{-1} - \epsilon_k} \quad \text{avec} \quad \mu \equiv 0 \quad (2.27)$$

Cette approximation aboutit ainsi à un état isolant pour tout U non nul. L'approximation dite "Hubbard III" [39] retient deux corrections supplémentaires dans les équations d'évolution. Ces corrections, de résonance et diffusion, conduisent à une fonction de Green du type 2.28, où $F^\sigma(i\omega_n)$ représente d'une certaine manière une généralisation du propagateur atomique.

$$G_{Hub-III}^\sigma(k, i\omega_n) = \frac{1}{F^\sigma(i\omega_n)^{-1} - \epsilon_k} \quad (2.28)$$

L'affinement du schéma de découplage permet alors de mettre en évidence la fermeture du gap à demi-remplissage pour un rapport U/t non nul, de l'ordre de $\sqrt{3}$, comme cela est représenté schématiquement sur la figure 2.2.

En dépit de sa réussite à décrire une transition métal-isolant due aux corrélations, l'approximation Hubbard III ne conduit cependant pas à une transition discontinue en raison de la fermeture progressive du gap contrairement à l'idée de Mott (§ 2.2). D'autre part, il convient de remarquer que ce résultat n'aboutit pas à une description satisfaisante de l'état métallique en ne restituant pas les caractéristiques d'un liquide de Fermi telles que le temps de vie fini et le pic des quasiparticules.

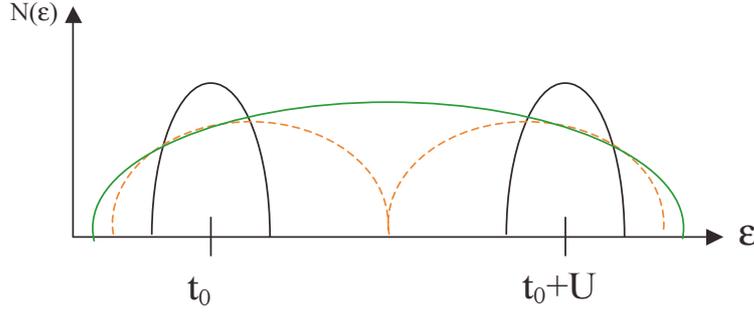


FIG. 2.2: Variation de la densité d'états en fonction de l'énergie pour diverses valeurs de U/t [39].

2.4 La méthode variationnelle de Gutzwiller

Parmi les nombreuses techniques utilisées pour déterminer l'état fondamental du Hamiltonien de Hubbard, la méthode introduite par Gutzwiller en 1965 [40] présente un intérêt tout particulier concernant la transition métal-isolant. En effet, cette méthode variationnelle offre comme nous allons le voir une description de l'état métallique compatible avec la théorie de Landau des liquides de Fermi, contrairement au schéma de découplage des équations d'évolution de Hubbard (§ 2.3). Gutzwiller ayant utilisé cette méthode pour déterminer un critère d'apparition du ferromagnétisme, l'application aux systèmes paramagnétiques ne fut réalisée qu'en 1970 par Brinkman et Rice [41] en introduisant la notion de gaz d'électrons fortement corrélés comme extension du liquide de Fermi.

Ainsi, remarquons tout d'abord que la fonction d'onde $|\psi_0\rangle$ décrivant l'état fondamental d'un gaz d'électrons libres est constituée par un déterminant de Slater. Considérant un réseau de L sites avec N_σ spins σ , il existe au demi-remplissage ($n=1$) quatre configurations équiprobables par site ($\emptyset, \uparrow, \downarrow, \uparrow\downarrow$). Les interactions défavorisant la double occupation d'un site, la fonction d'onde $|\psi\rangle$ du système corrélé doit donc rendre compte de la diminution de la probabilité de cette configuration lorsque les interactions croissent. Gutzwiller propose alors la fonction d'onde d'essai 2.29 [42].

$$|\psi\rangle = \prod_i [1 - (1 - \rho)n_{i\downarrow}n_{i\uparrow}] |\psi_0\rangle \quad (2.29)$$

ρ étant un paramètre variationnel minimisant l'énergie du fondamental $E = \langle\psi|H|\psi\rangle/\langle\psi|\psi\rangle$. Aussi la fonction d'essai $|\psi\rangle$ peut-elle être réécrite suivant 2.30.

$$|\psi\rangle = \exp\left\{\sum_i \ln[1 - (1 - \rho)n_{i\downarrow}n_{i\uparrow}]\right\} |\psi_0\rangle \quad (2.30)$$

On remarque en outre que l'argument de l'exponentiel dans l'équation 2.30 présente des propriétés particulières en fonction de la double occupation.

$$\ln[1 - (1 - \rho)n_{i\downarrow}n_{i\uparrow}] = \begin{cases} 0 & \text{si } n_{i\downarrow}n_{i\uparrow} = 0 \\ \ln(\rho) & \text{si } n_{i\downarrow}n_{i\uparrow} = 1 \end{cases} \quad (2.31)$$

Nous pouvons dès lors reformuler l'équation 2.30 en introduisant le nouvel opérateur \hat{D} grâce à la propriété 2.31.

$$|\psi\rangle = \rho^{\hat{D}} |\psi_0\rangle \quad \text{avec} \quad \hat{D} = \sum_i n_{i\downarrow} n_{i\uparrow} \quad (2.32)$$

Etant donnée la relation 2.32 entre $|\psi\rangle$ et $|\psi_0\rangle$, il reste maintenant à normaliser correctement la fonction d'onde du système non corrélé. Pour ce faire, Gutzwiller suppose que ψ_0 est une superposition de toutes les configurations possibles, le nombre de configurations N_D avec D sites doublement occupés étant donné par la formule 2.33.

$$N_D(L, N_\uparrow, N_\downarrow) = \frac{L!}{D!(N_\uparrow - D)!(N_\downarrow - D)!(L - N_\uparrow - N_\downarrow + D)} \quad (2.33)$$

D'autre part, la relation 2.34 explicite la probabilité $P(L, N_\sigma)$ d'une configuration donnée avec N_σ spins σ .

$$P(L, N_\sigma) = n_\sigma^{N_\sigma} (1 - n_\sigma)^{L - N_\sigma} \quad \text{avec} \quad n_\sigma = \frac{N_\sigma}{L} \quad (2.34)$$

Ainsi, la somme sur toutes les configurations D pondérée par la probabilité $P(L, N_\sigma)$ conduit à la normalisation de $|\psi_0\rangle$, et par extension $|\psi\rangle$ en utilisant l'expression 2.32.

$$\langle \psi | \psi \rangle = \sum_D \rho^{2D} N_D(L, N_\uparrow, N_\downarrow) P(L, N_\uparrow) P(L, N_\downarrow) \quad (2.35)$$

Afin de simplifier l'équation 2.35, nous pouvons estimer la somme sur les diverses configurations par sa contribution dominante. Pour ce faire, on cherche l'extremum de $S = \ln(\rho^{2D} N_D(L, N_\uparrow, N_\downarrow))$, à la place de $\rho^{2D} N_D(L, N_\uparrow, N_\downarrow)$, en utilisant la formule de Stirling $N! \approx N \ln(N)$. En introduisant la probabilité de double occupation $d = \tilde{D} / L$ qui maximise la somme sur D , on obtient à partir de $(\partial S / \partial D)_{\tilde{D}} = 0$ la relation 2.36.

$$\rho^2 = \frac{d(1 + d - n_\uparrow - n_\downarrow)}{(n_\uparrow - d)(n_\downarrow - d)} \quad (2.36)$$

En approchant les sommes sur les configurations par leur valeur en \tilde{D} , nous pouvons alors calculer à partir de l'équation 2.35 la valeur moyenne du terme de corrélation dans le Hamiltonien de Hubbard.

$$\frac{\langle \psi | U \sum_{i=1}^L n_{i\uparrow} n_{i\downarrow} | \psi \rangle}{\langle \psi | \psi \rangle} = U \frac{L}{\langle \psi | \psi \rangle} \rho^{2(\tilde{D}+1)} N_{\tilde{D}}(L-1, N_\uparrow-1, N_\downarrow-1) P(L, N_\uparrow) P(L, N_\downarrow) \quad (2.37)$$

On notera que la spécification de la double occupation du site i ampute le réseau d'un site mais augmente le nombre de sites doublement occupés \tilde{D} d'une unité. Par conséquent, en combinant la relation 2.36 et l'équation 2.37 nous obtenons la valeur moyenne de l'énergie d'interaction.

$$\frac{\langle \psi | U \sum_{i=1}^L n_{i\uparrow} n_{i\downarrow} | \psi \rangle}{\langle \psi | \psi \rangle} = U d \quad (2.38)$$

Il est à présent nécessaire de calculer l'énergie cinétique K 2.39 qui met en jeu pour chaque site i et j quatre processus de hopping représentés sur la figure 2.3.

$$K = \sum_{\alpha=1}^4 K_{\alpha} = \frac{\langle \psi | \sum_{ij} C_{i\uparrow}^{\dagger} C_{j\uparrow} | \psi \rangle}{\langle \psi | \psi \rangle} \quad (2.39)$$

Remarquons sur la figure 2.3 qu'à chaque processus de saut sont associés un facteur de Gutzwiller ρ_{α} et une dégénérescence N_{α} , avec deux sites en moins et les nombres de spins N_{σ} correspondant au processus considéré (on pose $\tilde{D} \equiv D$).

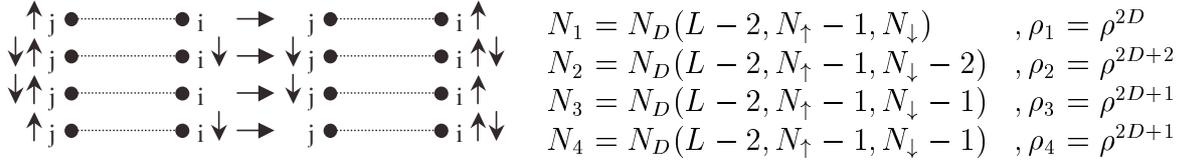


FIG. 2.3: Processus cinétiques sur réseau.

Ainsi, en remplaçant là encore la somme sur les configurations par sa valeur maximale en D , on déduit l'expression des termes K_{α} .

$$K_{\alpha} = \frac{\rho_{\alpha} N_{\alpha} P(L - 2, N_{\uparrow} - 1) P(L, N_{\downarrow})}{\langle \psi | \psi \rangle} \quad (2.40)$$

Etant donné le type de saut considéré, $C_{i\uparrow}^{\dagger} C_{j\uparrow}$, les probabilités P pour une configuration donnée de spin sont les mêmes pour les quatre processus α considérés. Il en résulte le terme cinétique 2.41 en réintroduisant la variable de spin, après sommation et élimination de ρ avec la relation 2.36.

$$K_{\sigma} = \frac{\left[\sqrt{(1 - n_{\sigma} - n_{-\sigma} + d)(n_{\sigma} - d)} + \sqrt{d(n_{-\sigma} - d)} \right]^2}{n_{\sigma}(1 - n_{\sigma})} \quad (2.41)$$

S'intéressant au problème paramagnétique au demi-remplissage, $n_{\sigma} = n_{-\sigma} = 1/2$, l'expression 2.41 se simplifie drastiquement et conduit à la solution 2.42.

$$K = 8d(1 - 2d) \quad (2.42)$$

En conséquence, la minimisation de l'énergie de l'état fondamental par site $\epsilon_g = -K\epsilon_0 + Ud$, où ϵ_0 représente la demie largeur de bande, par rapport à la probabilité de double occupation d , détermine l'évolution de d et de ϵ_g en fonction des corrélations à température nulle.

$$\begin{cases} \epsilon_g = -\epsilon_0 \left(1 - \frac{U}{U_c}\right)^2 \\ d = \frac{1}{4} \left(1 - \frac{U}{U_c}\right) \\ U_c = 8\epsilon_0 \end{cases} \quad (2.43)$$

On constate alors que la probabilité de double occupation 2.43 s'annule pour une valeur critique des interactions U_c en faisant place à un état paramagnétique caractérisé strictement par une simple occupation de tous les sites. Ainsi, ce résultat traduit non seulement une localisation de charges mais aussi une incompressibilité de la phase isolante à température nulle, suggérant de fait une transition du premier ordre. Les équations 2.43 révèlent également une renormalisation importante de l'énergie du fondamental en accord avec la théorie des liquides de Fermi. Aussi les expressions 2.42 et 2.43 nous permettent-elles de déterminer le facteur de renormalisation de la masse effective, c'est à dire le poids de quasiparticule Z_{QP} [41].

$$\frac{m^*}{m_e} = \frac{1}{Z_{QP}} = \frac{1}{K} = \frac{1}{1 - \left(\frac{U}{U_c}\right)^2} \quad (2.44)$$

L'approche de Gutzwiller appliquée à la localisation de Mott par Brinkman et Rice fournit ainsi une description cohérente de la transition métal-isolant à température nulle, en introduisant notamment la notion de gaz d'électrons fortement corrélés comme une extension du liquide de Fermi. La

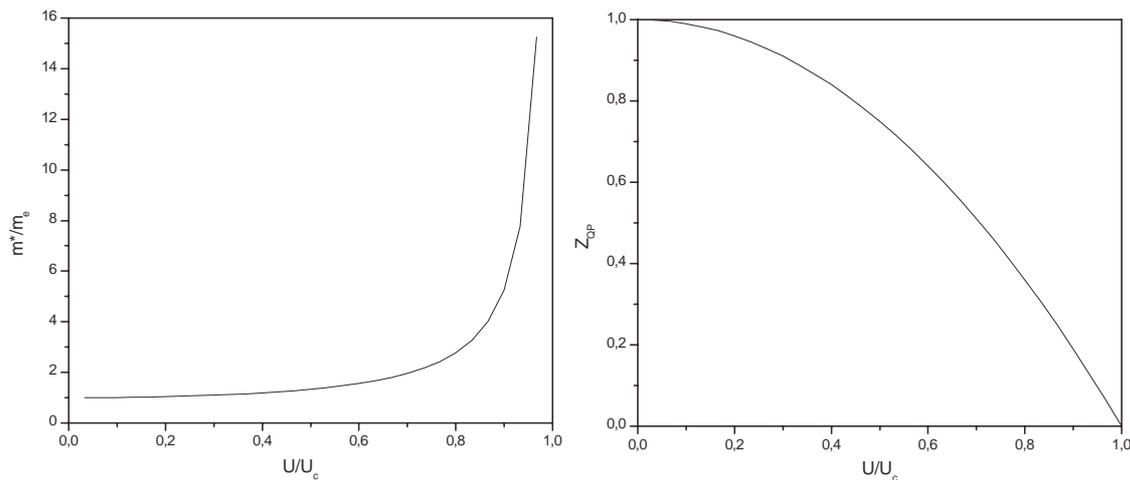


FIG. 2.4: Variation de la masse effective (figure de gauche) et du poids de quasiparticule (figure de droite) en fonction de l'interaction réduite U/U_c .

caractéristique principale de cette description réside dans la divergence de la masse effective à la transition, ou l'annulation du poids de quasiparticule fig. 2.4, qui la distingue des transitions métal-isolant dites "de bande" où c'est le nombre de porteurs libres qui s'annule continûment.

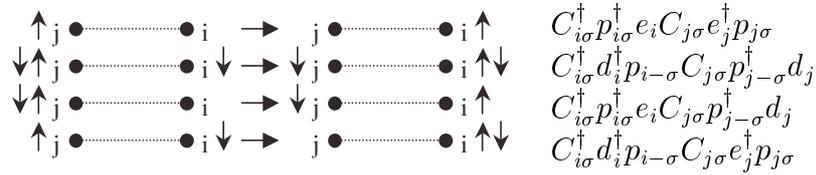
les bosons esclaves

Dans un but purement didactique, il convient de souligner qu'il a été démontré que l'approche variationnelle de Gutzwiller correspond à une approximation du col du Hamiltonien de Hubbard traité avec des champs bosoniques auxiliaires dans un formalisme d'intégrales

fonctionnelles [43]. Sans rentrer dans le détail de ce formalisme, cette méthode consiste à élargir l'espace de Fock de chaque site en introduisant des bosons dits "esclaves" $e_i^\dagger, p_{i\sigma}^\dagger$ et d_i^\dagger ; décrivant respectivement les états vide, simplement et doublement occupés du site. De sorte à ne retenir que les états physiquement acceptables, on leur adjoint les deux contraintes 2.45 imposant l'unicité de l'état d'un site et la conservation du spin sur site.

$$\begin{cases} e_i^\dagger e_i + \sum_{\sigma} p_{i\sigma}^\dagger p_{i\sigma} + d_i^\dagger d_i = 1 \\ p_{i\sigma}^\dagger p_{i\sigma} + d_i^\dagger d_i = n_{i\sigma} \end{cases} \quad (2.45)$$

Afin de reformuler le Hamiltonien de Hubbard dans cette nouvelle base, on peut tout d'abord en analogie avec l'approche de Gutzwiller inspecter les quatre types de saut du terme cinétique sur la figure suivante.



Le terme de corrélation étant nul ou égal à un selon que le site est doublement occupé ou non, on déduit immédiatement $n_{i\uparrow} n_{i\downarrow} \equiv d_i^\dagger d_i$. Ainsi, la sommation des quatre termes cinétiques conduit au Hamiltonien 2.46 en introduisant un nouvel opérateur $\bar{z}_{i\sigma}^\dagger$ et son conjugué.

$$\begin{cases} H = \sum_{ij\sigma} t_{ij} \bar{z}_{i\sigma}^\dagger \bar{z}_{j\sigma} C_{i\sigma}^\dagger C_{j\sigma} + U \sum_i d_i^\dagger d_i \\ \bar{z}_{i\sigma}^\dagger = p_{i\sigma}^\dagger e_i + d_i^\dagger p_{i-\sigma} \end{cases} \quad (2.46)$$

En réalisant alors une approximation de champ moyen sur les opérateurs bosoniques, les contraintes 2.45 et le Hamiltonien 2.46 se réduisent aux équations 2.47 après quelques manipulations, dans le cas paramagnétique $\langle p_{i\sigma}^\dagger \rangle = \langle p_{i-\sigma}^\dagger \rangle$.

$$\begin{cases} H = \sum_{ij\sigma} t_{ij} \langle \bar{z}_{i\sigma}^\dagger \bar{z}_{j\sigma} \rangle C_{i\sigma}^\dagger C_{j\sigma} + U L d^2 \\ p_\sigma^2 + d^2 = n_\sigma \\ p_\sigma^2 + e^2 = 1 - n_\sigma \\ \langle \bar{z}_{i\sigma}^\dagger \bar{z}_{j\sigma} \rangle = p_\sigma^2 (e + d)^2 \end{cases} \quad (2.47)$$

En l'absence d'interaction, on déduit au demi remplissage $d^2 = n_\sigma^2$, $p_\sigma^2 = n_\sigma(1 - n_\sigma)$ et $e^2 = (1 - n_\sigma)^2$. Le Hamiltonien devant conduire dans ces conditions à celui d'électrons libres, on détermine ainsi la condition de normalisation 2.48 sur $\langle \bar{z}_{i\sigma}^\dagger \bar{z}_{j\sigma} \rangle$ incitant à introduire de nouveaux opérateurs $z_{i\sigma}^\dagger$ et $z_{j\sigma}$.

$$\langle \bar{z}_{i\sigma}^\dagger \bar{z}_{j\sigma} \rangle = n_\sigma(1 - n_\sigma) \equiv 1 \quad \text{et} \quad \langle z_{i\sigma}^\dagger z_{j\sigma} \rangle = \frac{\langle \bar{z}_{i\sigma}^\dagger \bar{z}_{j\sigma} \rangle}{n_\sigma(1 - n_\sigma)} \quad (2.48)$$

La moyenne de ces nouveaux opérateurs renormalisant correctement l'énergie cinétique, nous pouvons alors en calculer la valeur dans le cas corrélé en utilisant les résultats 2.47 et 2.48.

$$\langle z_{i\sigma}^\dagger z_{j\sigma} \rangle = \frac{p_\sigma^2 (e + d)^2}{n_\sigma (1 - n_\sigma)} \Rightarrow \langle z_{i\sigma}^\dagger z_{j\sigma} \rangle = K_\sigma \quad (2.49)$$

Remarquant ici que d^2 représente la densité de sites doublement occupés ($d^2 \equiv d_g$), on constate une stricte correspondance entre $\langle z_{i\sigma}^\dagger z_{j\sigma} \rangle$ et le terme cinétique de Gutzwiller K_σ , attestant l'équivalence des deux approches. On notera enfin que l'approche des bosons esclaves quoique plus formelle permet une extension à température finie plus aisée que dans la méthode de Gutzwiller [44] qui demeure néanmoins remarquable de simplicité pour le résultat qu'elle prodigue.

2.5 Le Modèle de Hubbard en dimension infinie : l'approche DMFT

Une des difficultés majeures associées au Hamiltonien de Hubbard réside dans l'absence de solutions exactes en dimensions $d=2$ ou 3 . Les approximations du type champ moyen sont en effet inopérantes pour décrire simultanément les excitations cohérentes de basse énergie, comme dans l'approche de Gutzwiller, et les excitations incohérentes de plus haute énergie, comme dans l'approximation Hubbard III. Aussi Metzner et Vollhardt se sont-ils intéressés en 1989 à la limite du Hamiltonien de Hubbard en dimension infinie [45]. Ils montrent alors en utilisant une densité d'états gaussienne que la conservation du moment aux vertex d'interaction n'est plus nécessaire. La même année, Müller-Hartmann [46] généralise ce résultat indépendamment de la densité d'états en montrant que la self-énergie est purement locale en dimension infinie. Ce résultat est dès lors utilisé par Georges et Kotliar [47] pour élaborer un mapping exact du modèle de Hubbard sur un modèle d'Anderson à une impureté autocohérent lorsque $d = \infty$. Cette théorie de champ moyen dynamique (DMFT) révèle ainsi de façon exacte une transition métal-isolant [48] [49] que nous allons présenter brièvement.

2.5.1 La théorie de champ moyen dynamique

Une théorie de champ moyen reposant sur l'élimination de certains degrés de liberté moins pertinents que d'autres, l'idée essentielle de la DMFT est de remplacer un modèle sur réseau par un problème quantique d'une impureté sur un seul site plongée dans un milieu effectif. Ce dernier étant déterminé de façon autocohérente, cette méthode permet de recouvrir les effets de cohérence du réseau ainsi que l'invariance par translation [11].

De sorte à introduire cette approche autocohérente à une impureté locale, également appelée LISA,

considérons tout d'abord le Hamiltonien d'Anderson 2.50 où ϵ_d représente le niveau d'énergie de l'impureté et ϵ_k les énergies des électrons de conduction.

$$H = \epsilon_d \sum_{\sigma} C_{d\sigma}^{\dagger} C_{d\sigma} + U C_{d\uparrow}^{\dagger} C_{d\uparrow} C_{d\downarrow}^{\dagger} C_{d\downarrow} + \sum_{k,\sigma} \epsilon_k C_{k\sigma}^{\dagger} C_{k\sigma} + \sum_{k,\sigma} V_k \left(C_{k\sigma}^{\dagger} C_{d\sigma} + C_{d\sigma}^{\dagger} C_{k\sigma} \right) \quad (2.50)$$

Ce Hamiltonien formalise donc une impureté d qui "s'hybridise" avec les électrons de conduction par l'intermédiaire de V_k . En l'absence d'interaction U , la fonction de Green de l'impureté $G_0(i\omega_n)$ s'exprime à l'aide de la fonction d'hybridisation $\Delta(i\omega_n)$ 2.51.

$$G_0(i\omega_n) = \frac{1}{i\omega_n - \epsilon_d - \Delta(i\omega_n)} \quad \text{avec} \quad \Delta(i\omega_n) = \sum_k \frac{V_k^2}{i\omega_n - \epsilon_k} \quad (2.51)$$

D'autre part, la self énergie Σ étant purement locale en dimension infinie, la fonction de Green $G(k, i\omega_n)$ à une particule du Hamiltonien de Hubbard 2.23 peut s'écrire formellement suivant 2.52.

$$G(k, i\omega_n) = \frac{1}{i\omega_n - \mu - \epsilon_k - \Sigma(i\omega_n)} \quad \text{avec} \quad \Sigma_{ij}(i\omega_n) = \delta_{ij} \Sigma(i\omega_n) \quad (2.52)$$

On observe alors une complète analogie entre les fonctions de Green $G_0(i\omega_n)$ du problème à une impureté et $G(k, i\omega_n)$ du modèle sur site. Pour dépasser cette simple analogie, il suffit d'ajouter au Hamiltonien d'Anderson la relation d'autocohérence 2.53 afin de contraindre l'hybridisation $\Delta(i\omega_n)$ dès lors effective avec $\Sigma(i\omega_n) = G_0(i\omega_n)^{-1} - G(i\omega_n)^{-1}$.

$$G(i\omega_n) = \sum_k \frac{1}{i\omega_n - \mu - \epsilon_k - [G_0(i\omega_n)^{-1} - G(i\omega_n)^{-1}]} \quad (2.53)$$

La fonction de Green sur site $G(i\omega_n) = \sum_k G(k, i\omega_n)$ apparaît comme une fonctionnelle de $G_0(i\omega_n)$ recalculée après chaque résolution du Hamiltonien d'Anderson, en perturbation itérée (IPT) ou en méthode Monte Carlo. Ainsi, l'autocohérence rétro-agit sur $G_0(i\omega_n)$ jusqu'à la convergence des solutions (G, G_0) .

On constate que la DMFT néglige toutes les fluctuations spatiales, conformément à un champ moyen classique, mais retient l'intégralité des fluctuations temporelles (quantiques) c'est à dire la dépendance en énergie de Σ . Il en résulte que cette approche capture non seulement les effets cohérents de basses énergies mais aussi ceux incohérents de plus hautes énergies comme nous le verrons. Soulignons enfin que la procédure décrite précédemment implique des méthodes de résolution essentiellement numériques mais que de récentes tentatives de linéarisation (LDMFT) ont conduit à des résultats analytiques, au détriment d'une exactitude quantitative [50] [51] [52].

2.5.2 Résultats de température nulle

Le Hamiltonien de Hubbard traité en DMFT révélant une transition métal-isolant à température nulle, on se propose ici d'en présenter quelques résultats. Une des caractéristiques

de la DMFT est, comme dans l'approche de Gutzwiller, de décrire le métal corrélé comme un liquide de Fermi fortement renormalisé. Ainsi, le poids de quasiparticule Z défini par la relation 2.54 renormalise la masse effective électronique m^* et l'énergie de cohérence des quasiparticules ϵ_F^* , D représentant la demi largeur de bande.

$$\frac{1}{Z} = 1 - \frac{\partial}{\partial \omega} \text{Re} \Sigma(\omega + i0^+) |_{\omega=0} \quad \text{et} \quad \begin{cases} \epsilon_F^* = ZD \\ \frac{m^*}{m_e} = \frac{1}{Z} \end{cases} \quad (2.54)$$

En outre, indépendamment de la méthode de résolution employée, on observe une décroissance de Z en fonction des corrélations sur la figure 2.5 jusqu'à son annulation pour une valeur critique des interactions, dépendant sensiblement de la méthode utilisée. A titre de comparaison, on remarque que le comportement du poids de quasiparticule obtenu en DMFT se distingue quantitativement de celui obtenu par Brinkmann et Rice [41]. En effet, Moeller et al. [53] ont montré, en utilisant une méthode de projection autocohérente valable lorsque $Z \rightarrow 0$, que le résidu de quasiparticule s'annule linéairement, avec un préfacteur d'ordre un.

$$Z \propto \left(1 - \frac{U}{U_c}\right) \quad (2.55)$$

Les relations 2.55 et 2.44 illustrent donc une différence quantitative entre l'approche de Gutzwiller et la DMFT. On notera par ailleurs que dans la formule 2.55 l'interaction U_c correspond au rapport critique $U/D = U_{c2}$ (§ 2.5.3) relatif à la disparition de la solution métallique, c'est à dire l'annulation de ϵ_F^* .

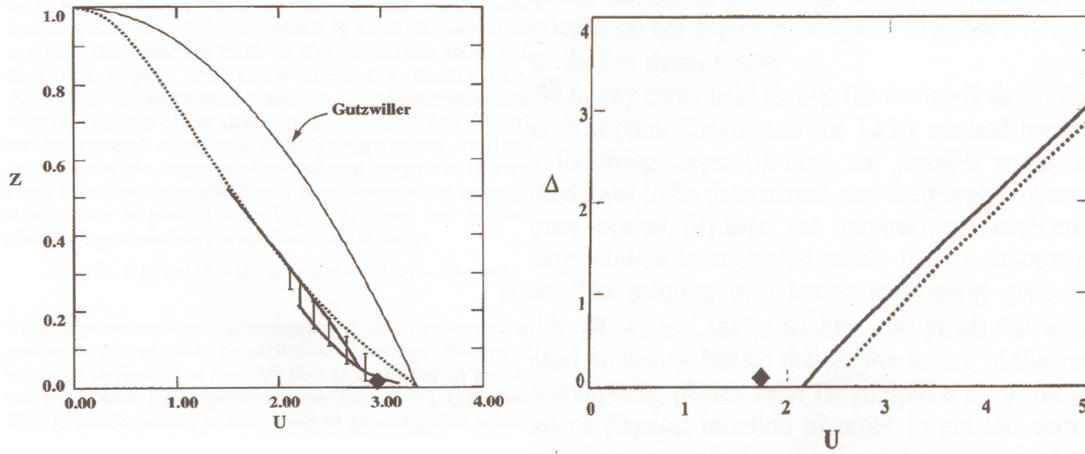


FIG. 2.5: Variation du poids de quasiparticule (figure de gauche) et du gap (figure de droite) en fonction de corrélations [11] (les courbes en pointillé sont obtenues en IPT, les courbes en gras en diagonalisation exacte sur 8 sites, les barres d'erreur reflétant les incertitudes inhérentes à chaque méthode).

La figure de droite 2.5 montre effectivement que le gap paramagnétique s'annule linéairement pour une valeur critique d'interaction que nous appellerons U_{c1} inférieure à la valeur U_{c2} définie précédemment. Aussi cela suggère-t-il que la fermeture du gap ne gouverne pas à elle seule la transition mais que c'est la compétition entre les deux échelles d'énergie Δ et ϵ_F^* qui prédomine. Ce dernier aspect, singularisant la DMFT par rapport aux approches de Hubbard (§ 2.3) et Gutzwiller (§ 2.4), est d'autant plus manifeste sur l'évolution de la densité d'états en fonction des corrélations.

On observe ainsi sur la figure 2.6 que le pic de quasiparticules se distingue progressivement des bandes dites "de Hubbard" supérieure et inférieure à mesure que les interactions croissent. Ce faisant, la largeur ϵ_F^* de ce pic diminue, traduisant la décroissance du poids de quasiparticules. Lorsque $U \approx 2.5$, les bandes de Hubbard se séparent et le métal corrélé est alors rapidement caractérisé par un pic de quasiparticules très étroit devant la distance entre ces deux bandes. Ce résultat exprime une séparation d'échelles d'énergie qui est la source de la discontinuité de la transition en DMFT.

Lorsque l'interaction est supérieure ou égale à U_{c2} le pic de quasiparticule disparaît comme cela est illustré sur la dernière courbe figure 2.6. En conséquence, la densité d'états exhibe un gap non nul voire même important car $U_{c2} > U_{c1}$, ce qui doit se traduire par des discontinuités dans les propriétés physiques à la transition. Soulignons enfin que la DMFT est considérée exacte en dimension infinie car elle conduit à un liquide de Fermi loin de la transition, et redonne la limite atomique 2.25 lorsque $U/t \rightarrow \infty$.

2.5.3 Thermodynamique et diagramme de phase

La DMFT considérant les excitations incohérentes et cohérentes, elle permet dès lors une extension à température finie beaucoup plus aisée que l'approche variationnelle de Gutzwiller, quoique numérique.

Par ailleurs, la ligne de transition du premier ordre est déterminée par l'égalisation des énergie libres des phases métallique et isolante. A basse température, l'entropie du métal est linéaire en T et celle de l'isolant tend vers une constante. En conséquence, la courbure de la ligne de transition dT/dU sur la figure 2.7 est négative.

Le diagramme de phase de gauche 2.7 révèle en plus de la ligne de transition thermodynamique, deux lignes en pointillés $U_{c1}(T)$ et $U_{c2}(T)$. Celles-ci correspondent respectivement au recouvrement des bandes de Hubbard et à la disparition du pic de quasiparticules. La zone délimitée par ces deux lignes traduit en conséquence un domaine de métastabilité, c'est à dire que les deux solutions sont permises mais l'une d'entre elles est instable thermodynamiquement. Cette métastabilité, caractéristique des transitions du premier ordre, peut alors se manifester par de l'hystérésis théoriquement observable sur de nombreuses grandeurs et ce jusqu'au point critique symbolisé par un carré noir sur la figure 2.7. Ce dernier se situe à la jonction des lignes de

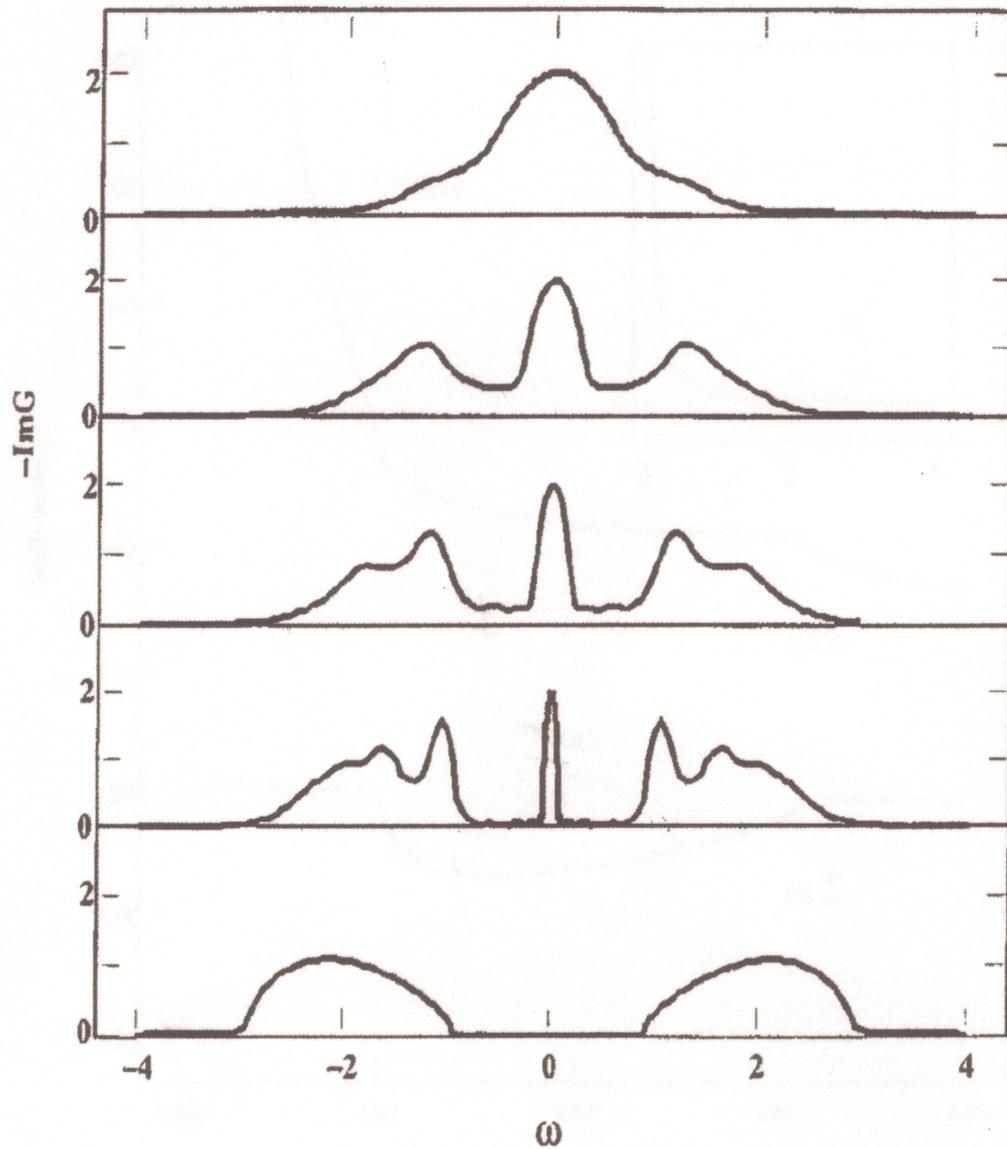


FIG. 2.6: Variation de la densité spectrale à $T=0$ obtenue en IPT pour diverses valeurs d'interaction [11] (du haut vers le bas : $U/D=1, 2, 2.5, 3, 4$).

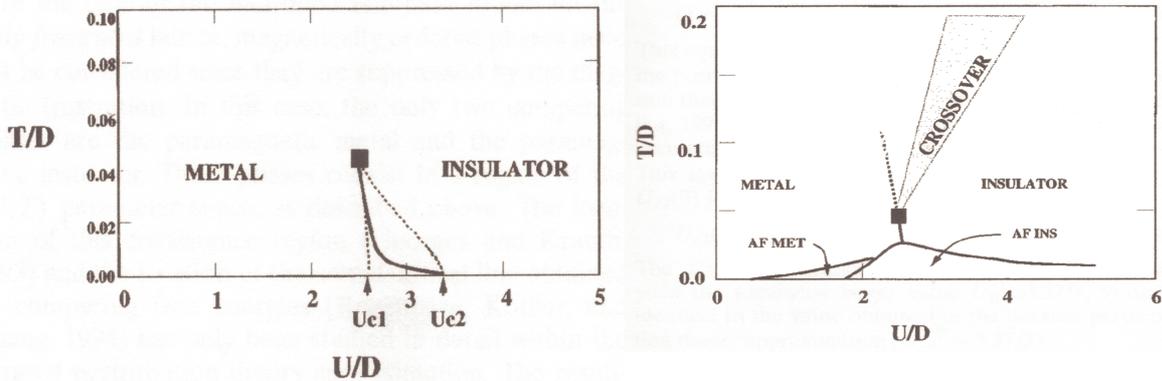


FIG. 2.7: Diagramme de phase du modèle frustré au demi remplissage (figure de gauche) et diagramme de phase approximatif (figure de droite) du modèle avec premier et second voisins ($t_2/t_1 = \sqrt{1/3}$) [11].

métastabilité et thermodynamique et se traduit par une transition métal-insolant continue, du fait de l'égalité $U_{c1}(T) = U_{c2}(T) = U_c(T)$. Pour des températures supérieures à T_c , définissant le point critique, on attend un cross-over représenté schématiquement sur le diagramme de phase de droite sur la figure 2.7. Du côté isolant, celui-ci est délimité par la température lorsque $T \sim \Delta$. Dans la phase métallique, la ligne de cross-over est définie lorsque la température est de l'ordre de grandeur de l'énergie de cohérence des quasiparticules, $T \sim \epsilon_F^*$. Cette destruction thermique des quasiparticules est illustrée par l'évolution en fonction de la température de la densité d'états figure 2.8.

On observe ainsi dans la phase métallique à proximité de la transition que l'amplitude du pic de quasiparticules décroît lorsque la température augmente, jusqu'à sa disparition complète. La densité d'états présente alors une déplétion au niveau de Fermi, un "pseudo-gap", signalant le franchissement du cross-over et la passage d'un métal cohérent vers un métal incohérent. Il convient de remarquer que cette description du métal fortement corrélé avec une densité spectrale dépendant de la température est tout à fait inhabituelle et doit se traduire par des propriétés physiques qui elles aussi dépendent effroyablement de la température.

2.5.4 Propriétés de transport

Parmi les nombreuses prédictions obtenues en DMFT concernant le régime métallique fortement corrélé [11], nous allons nous focaliser sur les propriétés de transport, qui concernent plus directement cette étude. Nous allons plus spécifiquement présenter des simulations de résistivité et de conductivité optique qui sont particulièrement sensibles aux corrélations

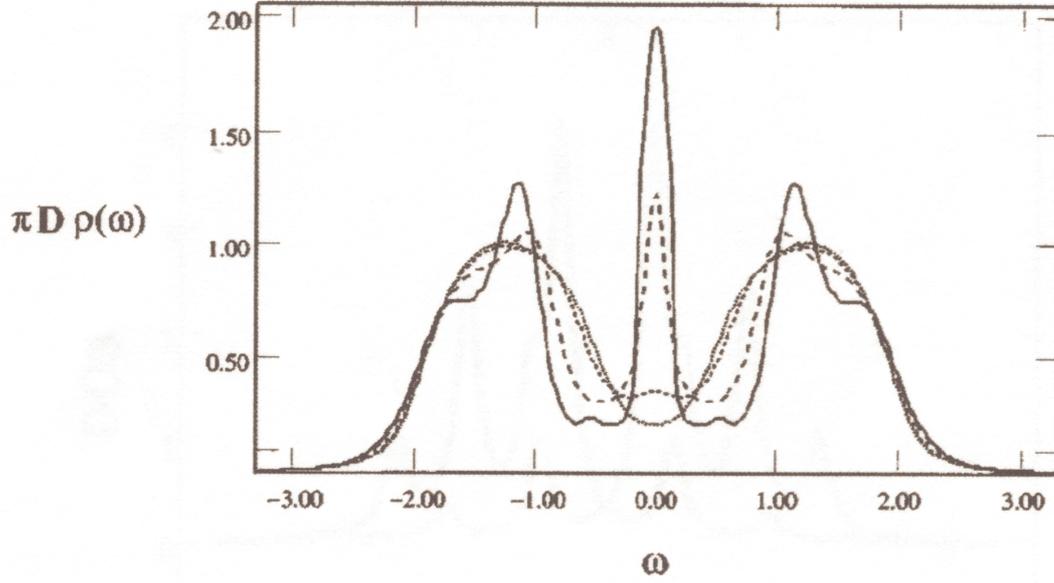


FIG. 2.8: Variation de la densité spectrale obtenue en IPT pour diverses températures $T/D=0.03$ (full), 0.05 (dashed), 0.08 (short-dashed) et 0.1 (dotted) lorsque $U/D=2.5$ [11].

électroniques. Ce faisant, on se propose de redériver l'expression de la conductivité en champ moyen, qui devient exacte en dimension infinie.

Rappelons tout d'abord que dans la théorie de la réponse linéaire, le corrélateur χ_{oo} associé à un opérateur O s'exprime de la façon suivante.

$$\chi_{oo}(q, i\omega_n) = \int_0^\beta d\tau e^{i\omega_n \tau} \sum_j e^{i\vec{q}\vec{R}_j} \left\langle T_\tau O(\vec{R}_j, \tau) O(0, 0) \right\rangle \quad (2.56)$$

Aussi la formule de Kubo 2.57 exprime-t-elle le tenseur de conductivité σ^{ab} en fonction du corrélateur courant-courant, Ω étant un volume élémentaire du système.

$$\sigma^{ab}(\omega) = - \lim_{\delta \rightarrow 0} \frac{1}{\Omega} \Im m \left[\frac{\chi_{jj}^{ab}(q=0, \omega + i\delta)}{\omega} \right] \quad (2.57)$$

Dans le cas général, le corrélateur $\chi_{oo}(q, i\omega_n)$ satisfait une équation intégrale mettant en jeu le vertex à deux particules $\Gamma_q(i\nu, i\nu'', i\omega_n)$.

$$\chi_{oo}(q, i\omega_n) = \frac{1}{\beta} \sum_{i\nu} \chi_{oo}^0(q, i\nu, i\omega_n) \left\{ 1 + \frac{1}{\beta^2} \sum_{i\nu', i\nu''} \Gamma_q(i\nu, i\nu'', i\omega_n) \chi_{oo}^0(q, i\nu', i\nu'', i\omega_n) \right\} \quad (2.58)$$

Tout d'abord, si l'on néglige toutes fluctuations spatiales, la fonction Γ devient purement locale. De plus, dans la limite de dimension infinie, Khurana [54] a montré que les corrections de vertex sont nulles lorsque $q=0$, comme pour la conductivité. Le corrélateur courant-courant se réduit alors au premier terme du développement 2.58.

$$\chi_{jj}(q=0, i\omega_n) = \frac{1}{\beta} \sum_{i\nu} \chi_{jj}^0(q=0, i\nu, i\omega_n) \quad \text{avec} \quad j^x = \sum_{k,\sigma} \nu_k C_{k\sigma}^\dagger C_{k\sigma} \quad (2.59)$$

où $\nu_k = e/\hbar \nabla_{k_x} \xi_k$. En conséquence, nous déduisons l'expression de la conductivité complexe dans la direction x en fonction des propagateurs à une particule.

$$\sigma^{xx}(i\omega) = \frac{1}{\Omega} \frac{1}{\beta\omega} \sum_{k,\sigma,i\nu} \nu_k^2 G(k, i\nu) G(k, i\nu + i\omega) \quad \text{avec} \quad G(k, i\nu) = \frac{1}{i\nu - \xi_k - \Sigma(i\nu)} \quad (2.60)$$

Afin d'évaluer la somme sur les fréquences de Matsubara, nous allons suivre la procédure exposée par Mahan [33] en posant tout d'abord $z = i\nu$.

$$\begin{aligned} \sigma^{xx}(i\omega) &= -\frac{1}{\Omega} \frac{1}{\omega} \sum_{k,\sigma} \nu_k^2 \int \frac{dz}{2i\pi} G(k, z) G(k, z + i\omega) f(z) \\ &= -\frac{1}{\Omega} \frac{1}{\omega} \sum_{k,\sigma} \nu_k^2 \int \frac{d\epsilon}{2i\pi} \\ &\quad [G(k, \epsilon - i\omega + i\delta) G(k, \epsilon + i\delta) - G(k, \epsilon - i\omega - i\delta) G(k, \epsilon - i\delta)] f(\epsilon - i\omega) - \\ &\quad [G(k, \epsilon + i\delta) G(k, \epsilon + i\omega + i\delta) - G(k, \epsilon - i\delta) G(k, \epsilon + i\omega - i\delta)] f(\epsilon) \end{aligned}$$

En utilisant le fait que $f(\epsilon - i\omega) = -f(\epsilon)$ et en introduisant la fonction spectrale $-2i\pi A(k, \epsilon) = G(k, \epsilon + i\delta) - G(k, \epsilon - i\delta)$, on déduit alors l'expression 2.61.

$$\sigma^{xx}(i\omega) = -\frac{1}{\Omega} \frac{2\pi}{\omega} \sum_{k,\sigma} \nu_k^2 \int \frac{d\epsilon}{2\pi} f(\epsilon) A(k, \epsilon) \{G(k, \epsilon - i\omega) + G(k, \epsilon + i\omega)\} \quad (2.61)$$

Réalisant la traditionnelle continuation analytique, $\epsilon \pm i\omega = \epsilon \pm \omega \pm i\delta$, nous pouvons ensuite utiliser la propriété 2.62 dès lors que seule la partie imaginaire de la conductivité nous intéresse.

$$\Im m [G(k, \epsilon + \omega + i\delta) + G(k, \epsilon + \omega - i\delta)] = -\pi (A(k, \epsilon + \omega) - A(k, \epsilon - \omega)) \quad (2.62)$$

Il en résulte, après un changement de variable trivial, la formule 2.63 de la conductivité optique [55].

$$\begin{cases} \sigma^{xx}(\omega) = \frac{2\pi^2}{\Omega} \sum_{k,\sigma} \nu_k^2 \int \frac{d\epsilon}{2\pi} A(k, \epsilon) A(k, \epsilon + \omega) \left(\frac{f(\epsilon) - f(\epsilon + \omega)}{\omega} \right) \\ A(k, \epsilon) = -\frac{1}{\pi} \frac{\Sigma''(\epsilon)}{(\epsilon - \xi_k - \Sigma'(\epsilon))^2 + \Sigma''(\epsilon)^2} \end{cases} \quad (2.63)$$

Comme on peut le constater sur la figure 2.9, les simulations numériques de la conductivité optique avec la formule 2.63 dans le régime métallique corrélé exhibent des comportements tout à fait particuliers. On observe ainsi une forte dépendance en température des propriétés optiques avec notamment des redistributions de poids spectral sur de grandes échelles d'énergie.

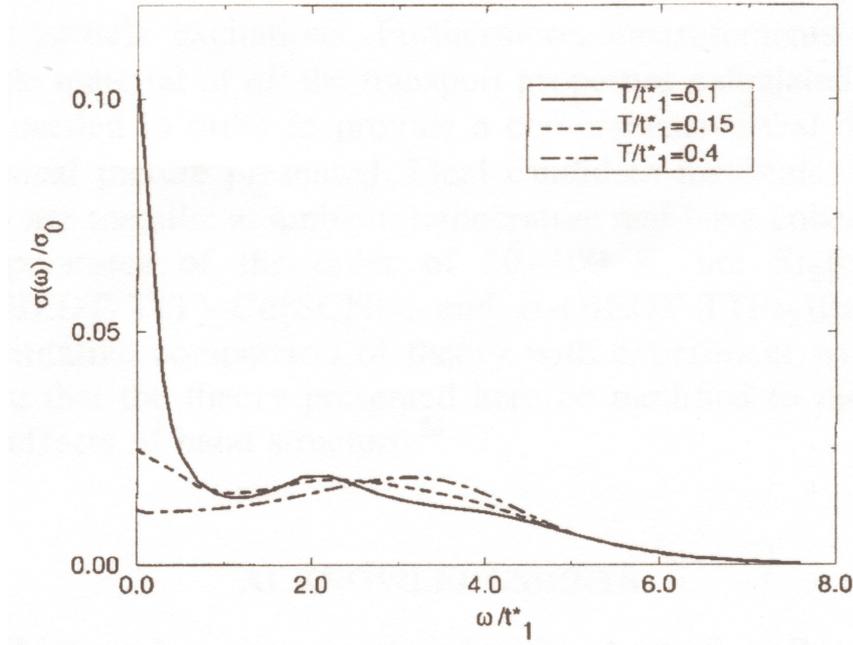


FIG. 2.9: Evolution de la conductivité optique en fonction de la température avec $U/t_1^* = 4$ [56].

De plus, il semble que ce régime fortement corrélé soit caractérisé par une absence de pic de Drude à hautes températures, signalant la présence d'un métal incohérent. Ce n'est qu'à basses températures, dans le régime cohérent $T \ll \epsilon_F^*$, que le pic de Drude apparaît. La conductivité optique illustre ainsi clairement la forte dépendance en température de la densité d'états figure 2.8 et marque une spécificité des systèmes corrélés dans le cadre de cette approche.

En outre, la conductivité dc s'obtient directement à partir de la formule 2.63 en prenant la limite de fréquence nulle $\omega \rightarrow 0$.

$$\sigma^{xx}(\omega \rightarrow 0) = \frac{2\pi^2}{\Omega} \sum_{k,\sigma} \nu_k^2 \int \frac{d\epsilon}{2\pi} A(k, \epsilon)^2 \left(-\frac{\partial f(\epsilon)}{\partial \epsilon} \right) \quad (2.64)$$

S'attachant à présent au régime basses températures afin de capturer le comportement liquide de Fermi, nous supposons $T \ll T_F$. Dans ces conditions, nous pouvons approcher la

dérivée de la fonction de Fermi par un dirac. D'autre part, il a été montré que pour des fréquences et des températures faibles devant l'énergie de Fermi, la self-énergie du modèle d'Anderson correspond à celle d'un liquide de Fermi [57] [58] [59].

$$\Sigma(\epsilon, T) = \epsilon \left(1 - \frac{1}{Z}\right) - \frac{i}{Z^2 D} (\epsilon^2 + T^2) \Rightarrow \Sigma(\epsilon \approx 0, T) \approx -i \frac{T^2}{Z^2 D} \quad (2.65)$$

où Z est le poids de quasiparticules et D la demi largeur de bande. Par conséquent, l'utilisation des formules 2.63, 2.64 et 2.65 permet d'aboutir à l'expression 2.66 de la conductivité, en introduisant la densité d'états sans interactions $D(\xi)$.

$$\sigma^{xx}(\omega \rightarrow 0) = \frac{2}{\pi \Omega} \int_{-\infty}^{+\infty} d\xi D(\xi) \nu_{\xi}^2 \left(\frac{\Sigma''(T)}{\xi^2 + \Sigma''(T)^2} \right)^2 \quad (2.66)$$

D'autre part, supposant que ν_{ξ} et $D(\xi)$ sont des fonctions qui varient peu, nous allons les approcher par leur valeur au niveau de Fermi ν_F et $D(\xi_F)$. Dans ces conditions, nous pouvons simplifier l'intégrale 2.66.

$$\int_{-\infty}^{+\infty} d\xi D(\xi_F) \left(\frac{\Sigma''(T)}{\xi^2 + \Sigma''(T)^2} \right)^2 = \frac{D(\xi_F)}{2\Sigma''(T)} \int_{-\infty}^{+\infty} d\xi \left(\frac{\Sigma''(T)}{\xi^2 + \Sigma''(T)^2} \right) = \frac{\pi D(\xi_F)}{2|\Sigma''(T)|} \quad (2.67)$$

On obtient alors, en remplaçant la partie imaginaire de la self-énergie par son expression 2.65, la formule de la conductivité dc 2.68 valable pour $T \ll T_F$.

$$\sigma_{\omega \rightarrow 0}^{xx} \approx \frac{\nu_F^2 D(\xi_F) Z^2 D}{\Omega T^2} \Rightarrow \rho \sim AT^2 \quad (2.68)$$

Ainsi, les relations 2.68 vérifient que dans un liquide de Fermi dominé par les corrélations électroniques la résistivité varie comme la partie imaginaire de la self-énergie en T^2 . On observe de plus dans l'expression 2.69, où a est un paramètre de maille et avec $D(\xi_F) \approx 1/D$, que le préfacteur A est inversement proportionnel au carré du poids de quasiparticule Z ¹. On retrouve donc ici que si Z s'annule lorsque les interactions augmentent, c'est à dire si la masse effective diverge, le coefficient A diverge comme son carré.

$$A = \frac{h}{e^2} a \left(\frac{1}{ZD} \right)^2 \quad \text{avec} \quad Z = \frac{1}{m^*} \sim \left(1 - \frac{U}{U_c} \right) \quad (2.69)$$

¹On notera que l'on a absorbé dans l'expression 2.69 une constante de Planck h afin de rétablir l'homogénéité perdue lors de la limite $\omega \rightarrow 0$ tandis que nous avons considéré la forme suivante pour le vertex ν_F .

$$\nu_F \approx \frac{e}{h} a D$$

Les simulations de résistivité [60] présentées sur la figure de gauche 2.10 vérifient ainsi le comportement de la résistivité en T^2 lorsque $T < ZD$, c'est à dire essentiellement lorsque la température est inférieure à la largeur du pic de quasiparticules représenté dans l'insert fig. 2.10.

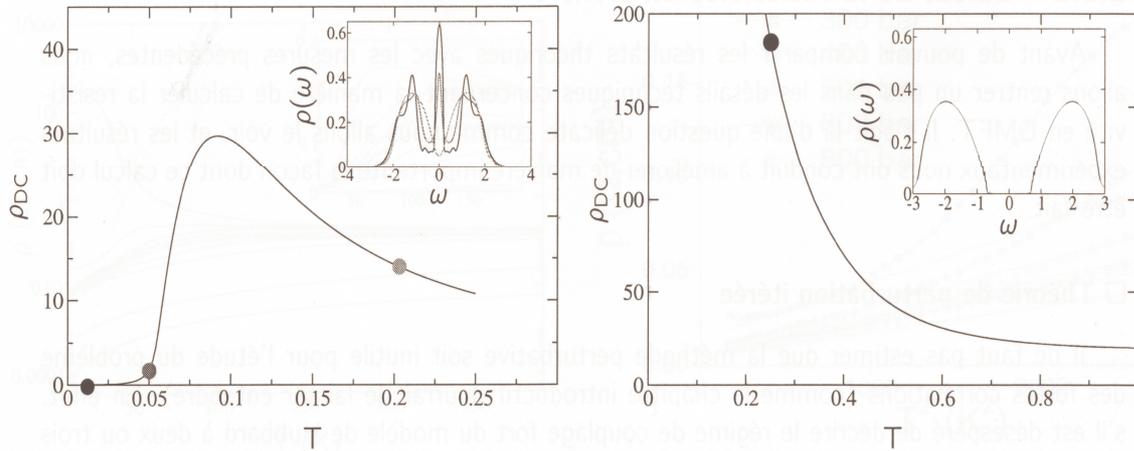


FIG. 2.10: Figure de gauche : variation de la résistivité dans le régime corrélé ($U=2.4$) en fonction de la température avec en insert les densités d'états correspondant aux trois points sur la courbe (expliqués dans le texte). Figure de droite : évolution de la résistivité en fonction de la température pour $U=3.5$, avec en insert la densité d'états isolante associée [60].

En plus du régime liquide de Fermi à basse température entre les deux premiers points sur la courbe de gauche, l'on prévoit dans le régime métallique fortement corrélé deux autres types de régimes de transport. En effet, lorsque la température devient de l'ordre de grandeur de l'échelle de cohérence des quasiparticules, celles-ci sont caractérisées par des dépendances en température très fortes impliquant une décroissance importante de la hauteur du pic dans la densité d'états (insert figure de gauche 2.10). Traduisant un régime métallique incohérent ou mauvais métal, la résistivité acquiert dès lors des valeurs supérieures à la limite de Mott, associées à une forte variation en température. A suffisamment haute température, l'on observe alors une déplétion complète de la densité d'états au niveau de Fermi conduisant à un pseudogap. La résistivité développe ainsi un maximum suivi d'une décroissance en température caractéristique d'un comportement semiconducteur (troisième point sur la figure de gauche 2.10). Soulignons enfin que lorsque les corrélations deviennent dominantes, cette théorie prévoit l'ouverture d'un gap (insert figure de droite 2.10) se manifestant par un comportement de la résistivité thermiquement activé comme l'illustre la figure de droite 2.10.

Chapitre 3

Techniques d'investigation

On se propose d'exposer dans ce court chapitre les principales techniques instrumentales utilisées dans le cadre de cette étude. Tenant une place prépondérante dans ce travail, la technique des hautes pressions sera largement présentée tout en ne restant qu'introductive. Ayant majoritairement étudié les propriétés de transport, nous détaillerons de plus le principe des mesures électriques ainsi que la préparation des échantillons.

3.1 Hautes pressions

Les propriétés électroniques des systèmes fortement corrélés dépendent cruciallement de la densité électronique (ou de la largeur de bande), une modification des distances interatomiques peut alors engendrer des conséquences remarquables, incluant même des changements d'états fondamentaux. La pression hydrostatique, en diminuant linéairement en première approximation les distances interatomiques, constitue dès lors une sonde particulièrement adaptée à l'étude de tels systèmes. Soulignons encore que concernant des milieux électroniques en interaction forte, une augmentation de la pression se traduit par un accroissement de la probabilité de saut d'un site atomique à l'autre (hopping) du fait d'un recouvrement plus efficace des fonctions d'ondes, et donc une diminution des corrélations.

Parmi les nombreuses techniques de hautes pressions [61], nous pouvons en distinguer de trois types. Tout d'abord et sans l'explicitier d'avantage, l'on peut utiliser des cellules de pression de type "enclume diamant", qui ensèrent l'échantillon. Ces dernières permettent d'atteindre des gammes de pressions extrêmes, $P > 40$ kbars, en dépit d'une certaine précision. Les cellules de type "clamp" (Ni Cr Al) sont quant à elles chargées d'un fluide compresseur, de l'huile par exemple, sous une presse et supportent des pressions jusqu'à 40 kbars. Celles-ci étant fermées, elles sont particulièrement adaptées aux mesures à très basses températures (He^3 , dilution). Il existe enfin des

cellules "ouvertes" (Cu Be, acier), reliées en permanence à un dispositif compresseur et permettant d'atteindre des pressions de l'ordre de 15 kbars sur des gammes de températures pouvant s'étendre jusqu'à 4.2 K. L'avantage de ce système réside dans la grande précision sur la mesure de la pression (≈ 1 bar) et sur la permanente possibilité d'intervention sur la pression.

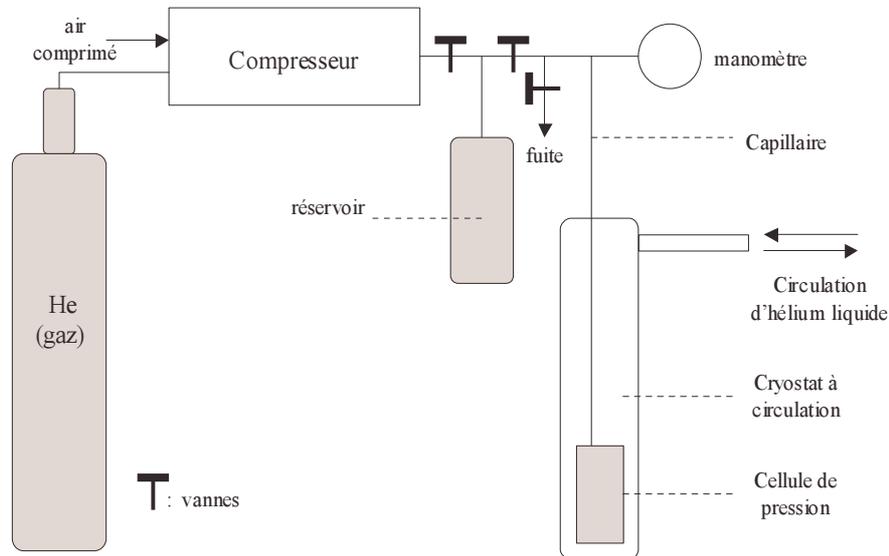


FIG. 3.1: Schéma de principe du dispositif de pression gaz basses températures ($P < 3$ kbars).

La figure 3.1 représente ainsi de façon schématique un montage typique de pression gaz basses températures. La cellule de pression est ici reliée par un capillaire à un compresseur (3 kbars), lui même connecté à une bouteille d'hélium gazeux. Ainsi, le compresseur peut charger directement en gaz la cellule de pression qui peut ensuite être refroidie par exemple dans un cryostat à circulation comme cela est indiqué sur la figure 3.1. Alternativement, l'on peut charger le réservoir avec le compresseur et pressuriser la cellule progressivement à l'aide des vannes ($dP/dt \geq 1$ bar/min) à température constante. Il convient de signaler que l'utilisation de la vanne fuite rend l'opération complètement réversible.

En outre, remarquons que le recours à l'hélium gazeux comme fluide compresseur est tout d'abord motivé par son caractère inerte mais surtout par sa faible température de solidification sous pression comme on peut le vérifier sur la courbe de la figure 3.2. La solidification du fluide compresseur pouvant être dommageable pour les contacts électriques, elle peut de plus occasionner la perte de l'échantillon en cas de fuite. Par delà les avantages de cette technique, il est en effet important de souligner les difficultés dues à l'exigence d'étanchéité à l'hélium gazeux, et ce à toutes températures.

Afin de rendre la cellule de pression étanche (figure de droite 3.2), l'on utilise généralement un empilement de joints dit "Bridgman". Cet empilement est constitué de rondelles

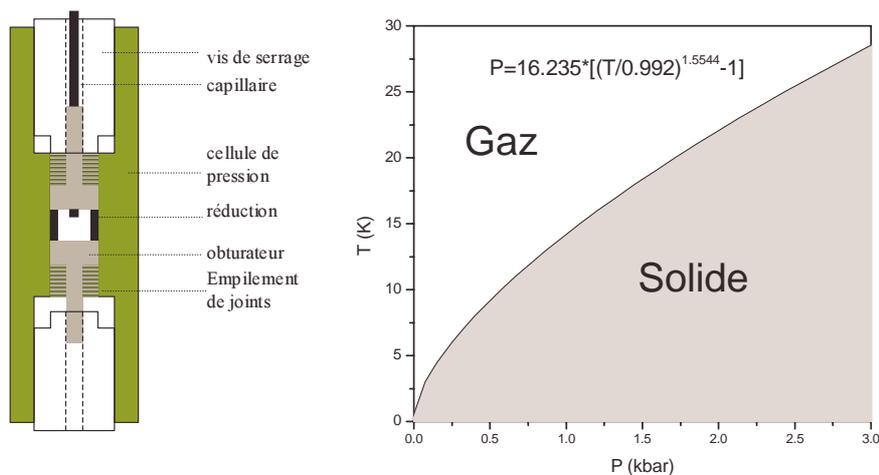


FIG. 3.2: Schéma de principe d'une cellule de pression gaz (figure de gauche) et courbe de solidification de l'hélium gazeux (figure de droite) [62].

de surfaces inférieures à celle de l'obturateur de la cellule, de sorte que chaque joint exerce une surpression. Ces joints sont ainsi empilés en fonction de leur dureté (croissante) pour cumuler leur propriété mécanique.

Le montage avec un compresseur, présenté sur la figure 3.1, ne permettant d'excéder 3 kbars environ, il est nécessaire d'utiliser soit un surpresseur soit une presse pour atteindre des gammes de pression plus élevées. On peut ainsi avec une presse atteindre raisonnablement des pressions de l'ordre de 13 kbars, avec une cellule de pression adaptée. Par ailleurs, il est préférable si l'on refroidit peu la cellule d'utiliser d'autres fluides compresseurs tels que l'argon gazeux ou même des liquides qui requièrent des conditions d'étanchéité moindres. Ainsi, la figure 3.3 représente le montage en pression liquide qui a été utilisé pour l'étude des oxydes de vanadium. Ayant réalisé des expériences essentiellement à hautes températures, entre 200 et 500 K, nous avons employé de l'isopentane (liquide) comme fluide compresseur.

La séquence expérimentale s'initie par la charge de l'accumulateur de pression (≈ 400 bars) à l'aide de la pompe hydropneumatique (vannes fermées). On introduit ensuite l'isopentane dans le pot de presse qui communique par le capillaire avec la cellule. La pression de l'accumulateur peut alors être déchargée progressivement dans le verrin en ouvrant plus ou moins la vanne V1, ce qui abaisse le piston¹. La vitesse de pressurisation étant conditionnée par la sensibilité de la vanne, ce type de dispositif permet de travailler aisément avec des vitesses de l'ordre de 1 bar/min. D'autre part, l'opération de dépressurisation se déroule de façon tout à fait analogue, en ouvrant la vanne V2 progressivement (vanne V1 fermée).

La pression ainsi atteinte dans le pot de presse (et la cellule) correspond à celle du verrin multipliée

¹On notera qu'en pratique, il existe ici une étape de purge du capillaire et de la cellule en la laissant ouverte, et en n'introduisant l'obturateur que lorsque celle-ci est remplie d'isopentane.

par le rapport des surfaces verrin/piston. Remarquons enfin que la mesure de la pression s'effectue en bas du pot de presse par une jauge en manganin préalablement disposée. Avec une sensibilité $S=2.48 \cdot 10^{-6} \text{ bar}^{-1}$, on peut ainsi par une mesure résistive au multimètre raisonnablement détecter des variations de 1 bar^2 .

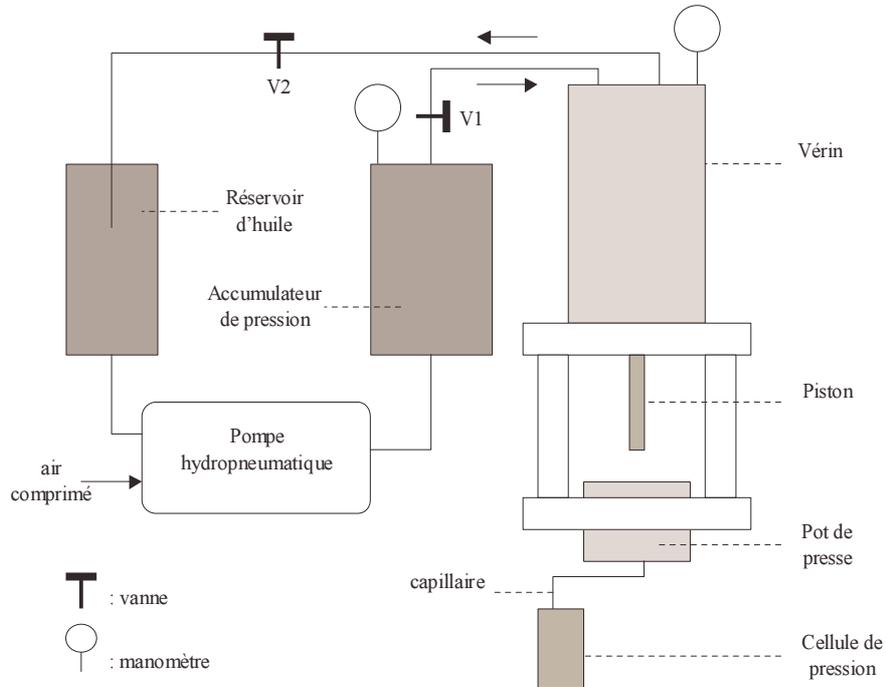


FIG. 3.3: Schéma de principe du dispositif de pression liquide ($P \leq 13 \text{ kbars}$). Soulignons que le pot de presse est évidé en son centre afin de recueillir le fluide compresseur, et que l'étanchéité en haut du pot de presse (coté piston) est assurée par un Bridgman standard tandis que celle en bas (coté capillaire) est assurée par un système de joints métalliques coniques [63]. Les flèches indiquent le sens de circulation de l'huile.

La cellule pouvant être placée dans un cryostat, ce type de montage permet des expériences non seulement en fonction de la température à pression constante, mais aussi en fonction de la pression (croissante ou décroissante) à température constante.

²On définit la sensibilité S d'un fil de manganin de résistance R à la pression P comme suit,

$$S = \frac{1}{R} \frac{\Delta R}{\Delta P}$$

La sensibilité au bar près ne peut être acquise qu'avec une mesure à 6 chiffres et un très bon isolement par rapport à la masse ($> G\Omega$).

3.2 Transport électrique

Afin de caractériser les comportements électroniques fortement corrélés, nous avons mesuré au cours de cette étude les propriétés de transport électrique basse fréquence (\sim dc). Pour ce faire, nous avons eu recours à des mesures bas bruits à l'aide de Lock-in double phase (SRS 830, PAR 5210) dans la configuration quatre points représentée sur la figure 3.5.

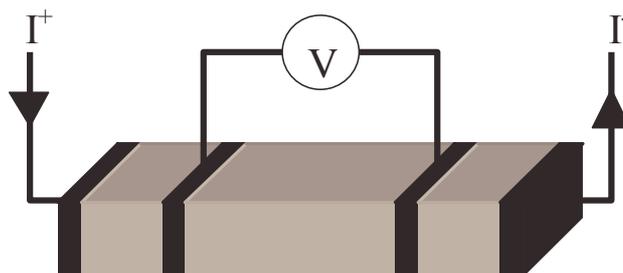


FIG. 3.4: Schéma de principe de la mesure de transport en quatre points. L'échantillon et les 4 contacts sont respectivement représentés en gris et en noir.

Cette configuration standard permet en effet de s'affranchir des résistances de contact, ainsi que de leur dépendance en température (voire même en pression). Mesurant de cette façon la résistance (ou la conductance) d'un échantillon, la déduction de la résistivité (ou la conductivité) implique une mesure fiable de la longueur effective L entre les contacts de tension, de même que la section S de l'échantillon. Dans cette optique, nous avons toujours court-circuité les deux surfaces des contacts de courant, de même que les quatre faces de l'échantillon sur une largeur de $100 \mu\text{m}$ environ, afin de contraindre les équipotentielles des contacts de tension.

Remarquons que pour les deux systèmes étudiés les contacts électriques ont été réalisés avec des fils en or ($\Phi \approx 17 \mu\text{m}$) collés avec de la laque d'argent. Concernant les composés organiques, il convient de souligner que le court-circuit est effectué par dépôt d'or évaporé, ce qui conduit à des résistances de contact de l'ordre de l'ohm.

En revanche, nous avons directement utilisé la laque d'argent pour court-circuiter les zones de contact électrique sur les oxydes de vanadium, en prodiguant a posteriori un recuit à 300°C pendant une heure environ. Ces derniers échantillons, contrairement aux composés moléculaires, ne craignant nullement ce type de traitement, nous avons ainsi obtenu des résistances de contact de l'ordre du milliohm.

Soulignons enfin que les expériences de transport sur le composé $\kappa\text{-(BEDT-TTF)}_2\text{Cu}[\text{N}(\text{CN})_2]\text{Cl}$ ont été réalisées sous pression à basse température à l'aide d'un cryostat à circulation d'hélium, schématisé sur la figure 3.1. Les expériences de transport sur l'oxyde $(\text{V}_{1-x}\text{Cr}_x)_2\text{O}_3$ ont quant à elles été effectuées selon le montage 3.3 principalement

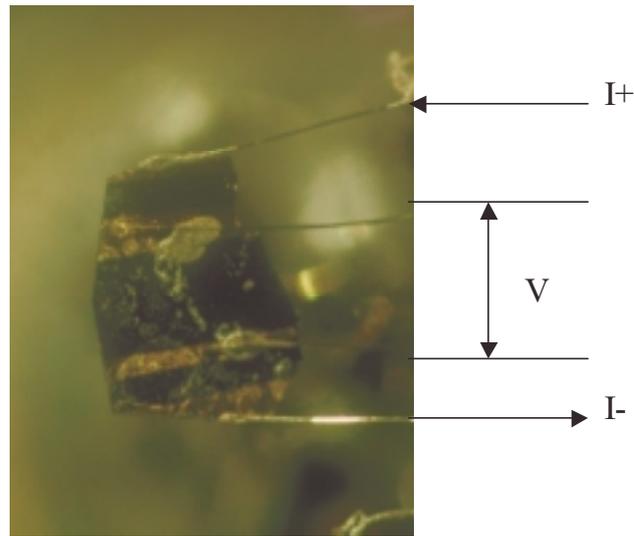


FIG. 3.5: Photographie d'un échantillon de κ -(BEDT-TTF)₂Cu[N(CN)₂]Cl avec les contacts électriques ; la distance entre les contacts de tension vaut ici approximativement 500 μ m.

à haute température ($T < 500$ K). Ces dernières ont nécessité la réalisation d'un four miniature, stable sous pression, d'une puissance de l'ordre de 20 W. S'étant assuré de son insensibilité à la pression, nous avons en outre installé un thermomètre (platine) à l'intérieur de la cellule de pression afin de pouvoir réguler la température de façon satisfaisante.

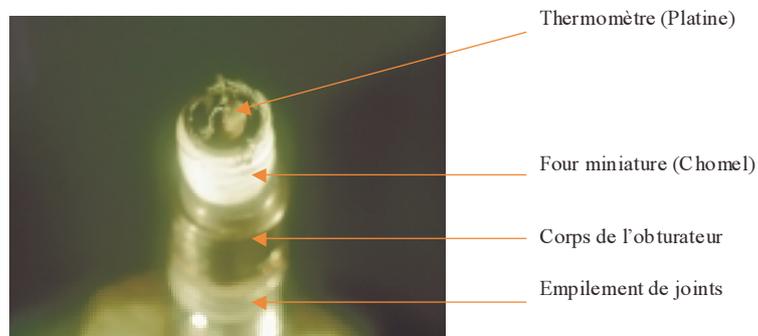


FIG. 3.6: Photographie de l'obturateur utilisé pour le montage en pression liquide. On observe au premier plan le four, bobiné sur un cylindre de cuivre et isolé électriquement avec du téflon, tandis que l'échantillon se situe à l'intérieur.

Chapitre 4

La transition Métal-Isolant dans le composé $(V_{1-x} Cr_x)_2O_3$

Les oxydes de vanadium réalisant une transition métal-isolant paramagnétique du premier ordre à température finie, ils se sont imposés comme archétype expérimental du système dominé par les corrélations électroniques. Ces dernières étant renforcées comme nous l'avons vu précédemment par un dopage en chrome, l'application de la pression induira une transition métal-isolant en diminuant les interactions entre électrons. Ainsi, l'étude des propriétés électroniques dans le composé $(V_{1-x} Cr_x)_2O_3$ à diverses températures en fonction de la pression va-t-elle permettre de caractériser non seulement cette transition mais aussi et de façon plus générale l'état fortement corrélé.

4.1 Etude de la transition Métal-Isolant

4.1.1 Diagramme de phase

Afin de pouvoir suivre l'évolution des propriétés électroniques avec les corrélations de façon quasi-continue, nous avons étudié le composé monocristallin $(V_{0.989} Cr_{0.011})_2O_3$. Ce dernier présente en effet un dopage en chrome assez faible pour se situer à proximité immédiate de la transition de Mott mais suffisant pour être isolant à température et pression ambiantes. Ainsi, on vérifie sur la figure 4.1 le comportement isolant de ce composé, avec une résistivité croissante lorsque la température diminue ($d\rho/dT < 0$) jusqu'à environ 220 K suivie d'une discontinuité due à la transition vers l'état métallique, avec une résistivité décroissante ($d\rho/dT > 0$).

On retrouve de plus sur la courbe 4.1 une seconde discontinuité vers 170 K, traduisant la transition métal-isolant antiferromagnétique que nous avons évoquée précédemment. Le

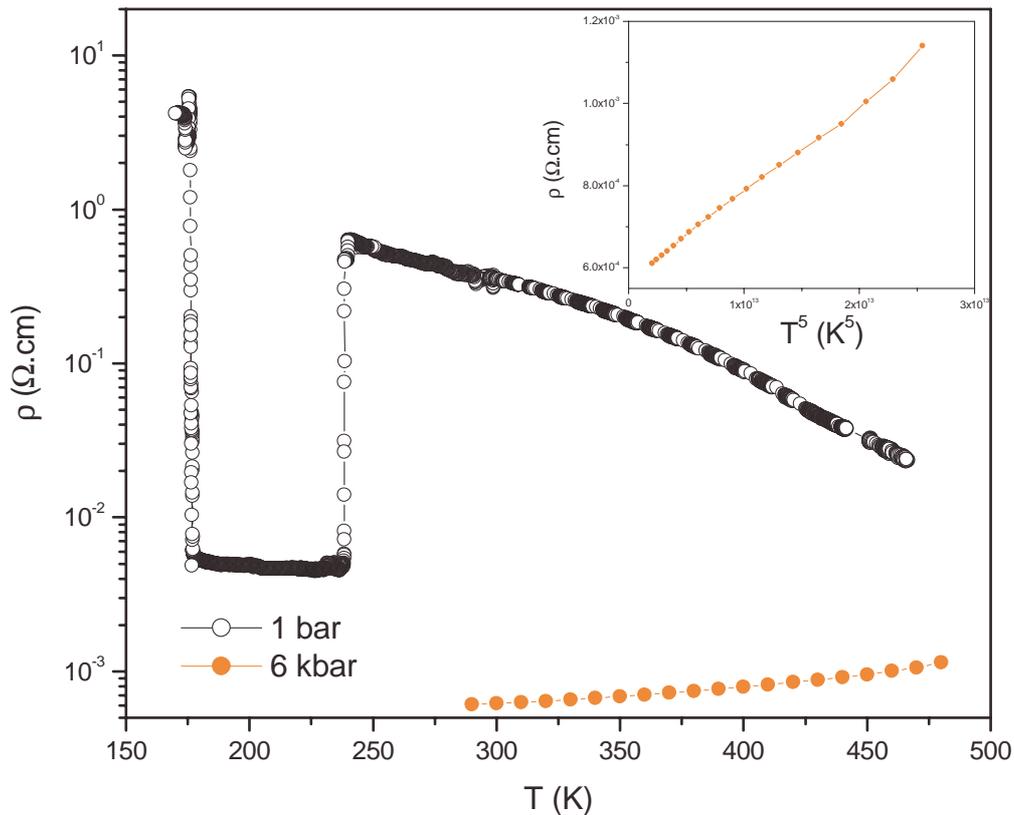


FIG. 4.1: Variation de la résistivité à 1 bar et 6 kbar en fonction de la température (à température décroissante).

comportement du composé $(V_{0.989}Cr_{0.011})_2O_3$ attestant de sa proximité à la transition de Mott, nous allons à présent pouvoir suivre l'évolution de la transition de Mott en fonction de la pression à hautes températures. Pour ce faire, nous avons mesuré les propriétés électriques dc en variant continûment la pression (isopentane) de 1 à 6000 bars et en chauffant à l'intérieur de la cellule de pression à l'aide d'un four miniature. Comme l'illustre la figure 4.2, le composé $(V_{0.989}Cr_{0.011})_2O_3$ est caractérisé globalement par un régime isolant de faible conductivité électrique à basses pressions suivi d'un régime métallique à plus hautes pressions, avec une conductivité beaucoup plus grande et décroissante à mesure que la température croît. On observe en outre que le passage dans la phase métallique s'effectue brutalement avec une discontinuité qui diminue lorsque la température augmente.

La figure 4.2 met ainsi en évidence le caractère premier ordre de la transition de Mott en suggérant de plus la présence d'un point critique terminal vers 457 K où la discontinuité disparaît. Pour des températures supérieures, on note que le système passe continûment de la phase isolante ($d\rho/dT < 0$) à la phase métallique ($d\rho/dT > 0$). Afin de corroborer le caractère premier ordre de la transition, nous avons mesuré la conductivité à pressions croissantes puis décroissantes

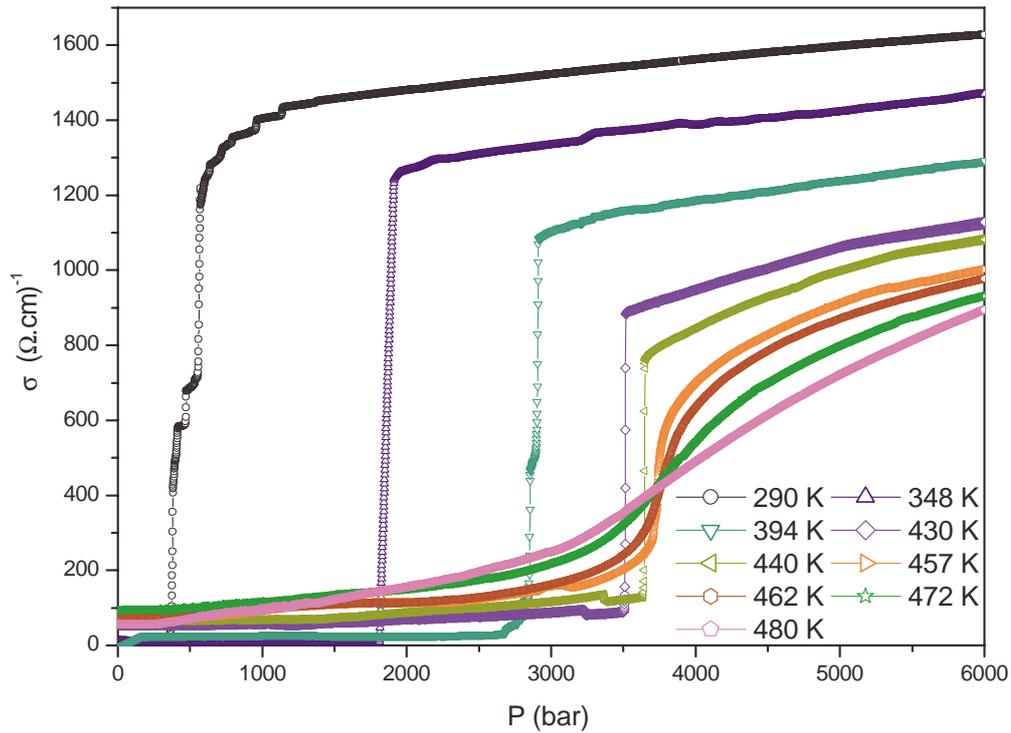


FIG. 4.2: Variation de la conductivité en fonction de la pression à différentes températures (pression décroissante).

à température constante. Celle-ci exhibe en effet un comportement hystérétique avec la pression jusqu'au point critique, se manifestant par une influence du sens de variation de la pression sur la conductivité elle-même (insert fig 4.3). Traduisant la métastabilité de la transition, la différence entre les conductivités mesurées à pression croissante puis décroissante est alors non nulle.

On remarque de plus sur la figure 4.3 que tant la hauteur que la largeur du cycle d'hystérésis diminuent lorsque la température augmente. Large d'environ 2 kbars à température ambiante, le cycle ne s'étend plus que sur une centaine de bars à 450 K pour complètement disparaître au point critique. Ainsi, chaque cycle sur la figure 4.3 délimite une zone de coexistence entre les phases métallique et isolante, en définissant deux pressions critiques à chaque température. La plus basse, notée P_2^c , correspond à la limite de métastabilité de la phase métallique tandis que la pression critique la plus haute, P_1^c , indique la limite de métastabilité de la phase isolante. Les deux lignes $P_1^c(T)$ et $P_2^c(T)$ représentées sur le diagramme de phase figure 4.4 constituent alors les courbes de coexistence des phases isolante et métallique. On notera que ces deux courbes se rejoignent au point critique (T_c, P_c) avec, anticipant quelque peu sur l'analyse du comportement critique de la transition § 4.2.2, $T_c \sim 458$ K et $P_c \sim 3800$ bars, pour faire place à plus haute température à une ligne de cross-over définie par le point d'inflexion de la conductivité (fig. 4.2). Les pentes des lignes $P_1^c(T)$ et $P_2^c(T)$ étant par ailleurs positives jusqu'à 450 K, et le

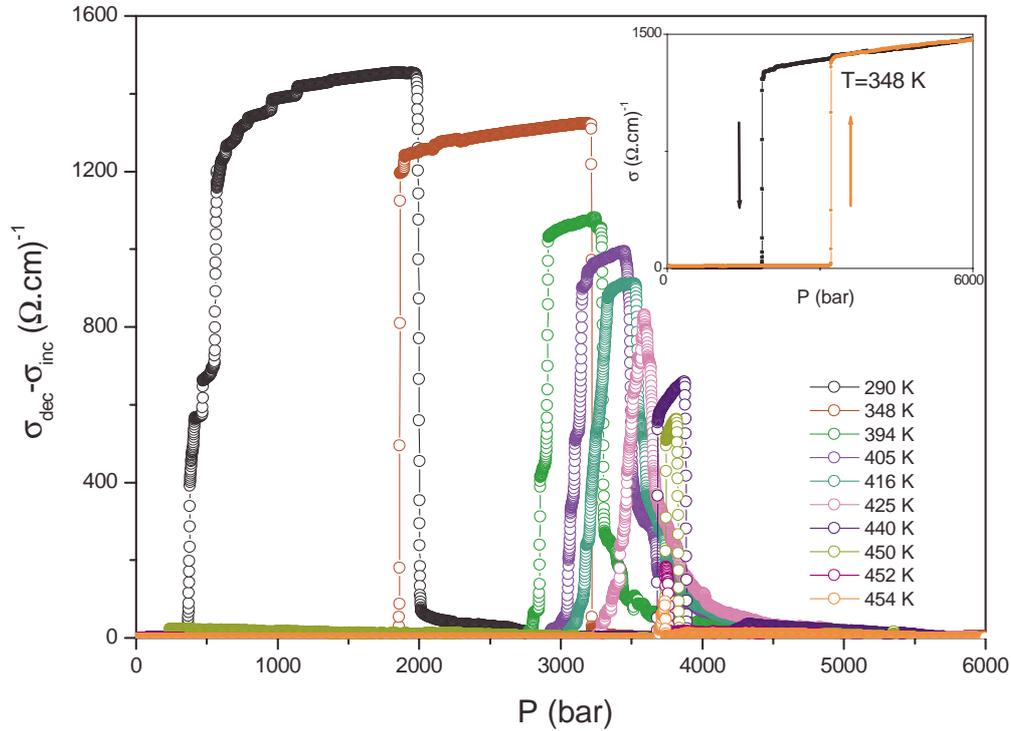


FIG. 4.3: Cycles d'hystérésis représentés par la différence de conductivité, mesurées à pressions croissante et décroissante, en fonction de la pression à différentes températures.

volume de la maille métallique inférieur à celui de la maille isolante (§ 1.1.3, figure 1.5) on vérifie ici d'après la relation de Clausius-Clapeyron ci-dessous que l'entropie du métal fortement corrélé est bien inférieure à celle de l'isolant de Mott.

$$\frac{dP}{dT} = \frac{S_{PI} - S_M}{V_{PI} - V_M}$$

Ainsi, l'isolant paramagnétique constitue la phase haute température et le métal fortement corrélé la phase basse température conformément aux prédictions originales de Mott.

Il convient de souligner sur le diagramme de phase figure 4.4 le changement de courbure de la ligne $P_1^c(T)$ au voisinage de point critique, rendant d'un point de vue expérimental le balayage en température inopérant dans cette zone. La verticalité des lignes de coexistence $P_1^c(T)$ et $P_2^c(T)$ à proximité du point critique, $450 \text{ K} < T < 458 \text{ K}$, suggère en outre qu'il n'existe dans cette zone qu'une différence quantitative entre la phase isolante paramagnétique et le métal fortement corrélé. La transition de Mott dans le composé $(V_{0.989}Cr_{0.011})_2O_3$ semble ainsi présenter toutes les caractéristiques d'une transition du premier ordre, sans brisure de symétrie, analogue à une transition liquide-gaz par exemple.

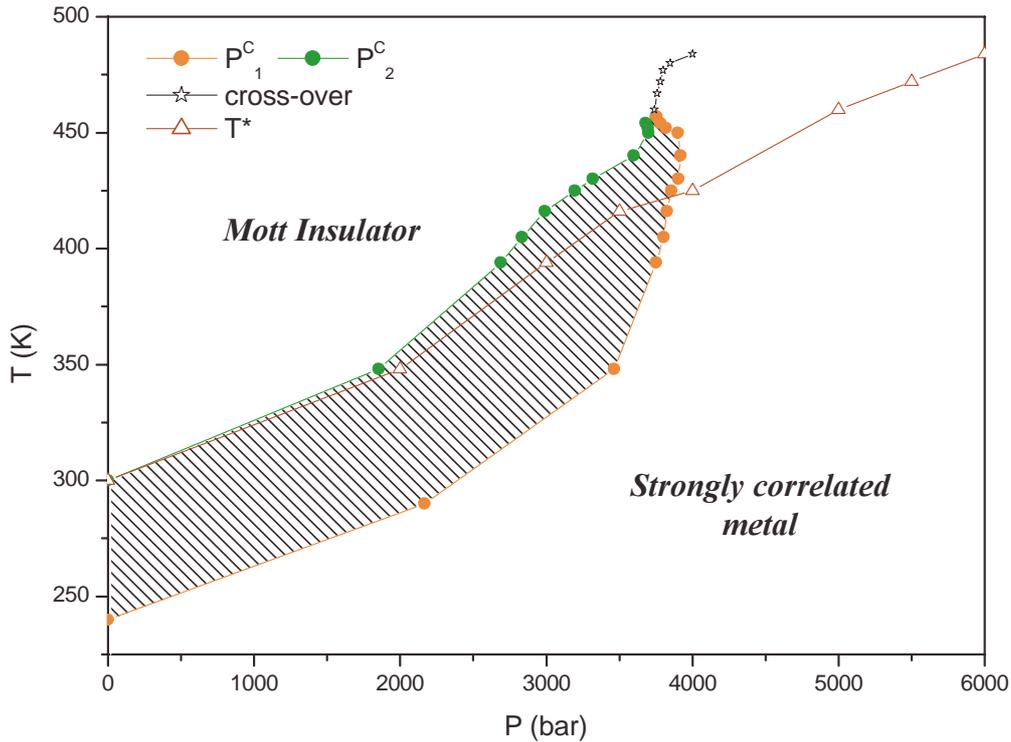


FIG. 4.4: Diagramme de phase Température/Pression de l'oxyde de vanadium $(V_{0.989}Cr_{0.011})_2O_3$. Les deux lignes $P_1^c(T)$ et $P_2^c(T)$ correspondent respectivement aux limites de métastabilité des phases isolante et métallique et délimitent la zone de coexistence hachurée. $P_1^c(T)$ et $P_2^c(T)$ se rejoignent au point critique (T_c, P_c) , avec $T_c \sim 457.5$ K et $P_c \sim 3738$ bars pour faire place à une ligne de cross-over définie par le maximum de la résistivité en fonction de la température. La ligne T^* indique un cross-over de transport expliqué § 4.1.2.

4.1.2 Propriétés du métal fortement corrélé

Par delà l'établissement du diagramme de phase figure 4.4, les courbes de conductivité en fonction de la pression à température constante figure 4.2 permettent également de déduire l'évolution de la résistivité à pression constante en fonction de la température.

On observe ainsi à haute pression sur la figure 4.5 une résistivité métallique, avec $d\rho/dT > 0$, jusqu'à 484 K. Pour des pressions inférieures à 4 kbars, la résistivité développe progressivement un maximum à haute température, préfigurant un comportement isolant ($d\rho/dT < 0$) de plus en plus prononcé à mesure que la pression diminue. La température de ce maximum décroissant avec la pression, la courbe à 3740 bars illustre alors de façon explicite la coïncidence entre le point critique de la transition de Mott et la position du maximum observée sur la résistivité. Par conséquent, le passage continu d'un comportement métallique à un comportement isolant par

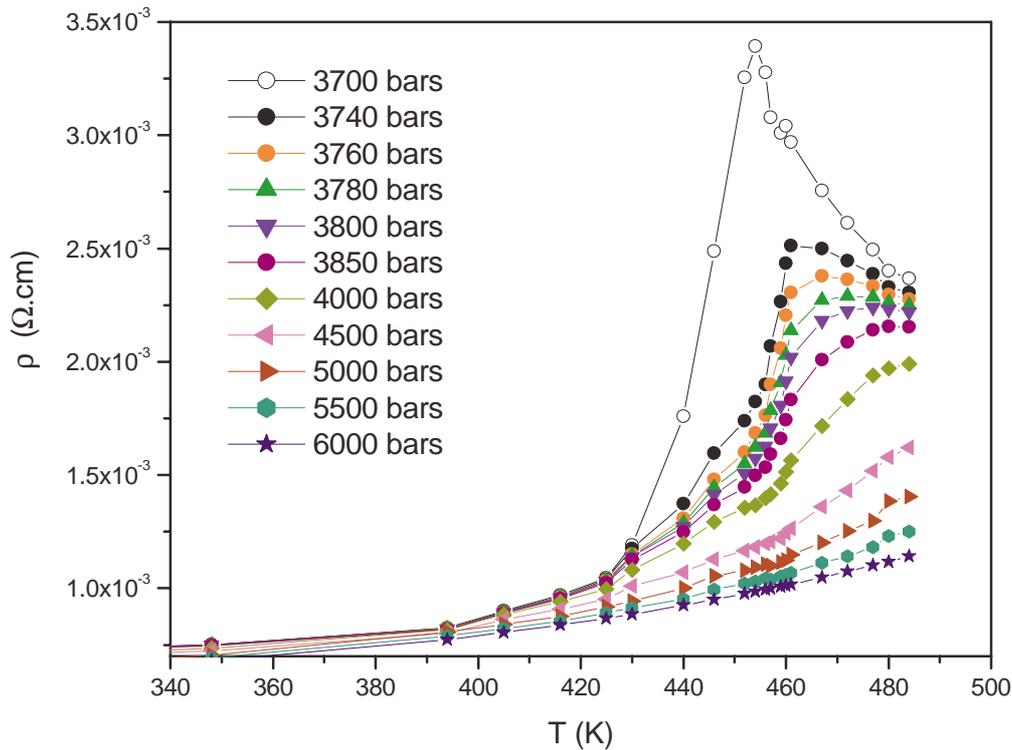


FIG. 4.5: Variation de la résistivité en fonction de la température pour diverses pressions au voisinage du point critique.

un maximum de résistivité traduit un cross-over issu du point critique (fig. 4.4), et précurseur de la transition de Mott .

Loin de la transition de Mott, à haute pression, on s'attend par ailleurs selon la loi de Bloch à un comportement de la résistivité en T^5 . En effet, lorsque les électrons sont diffusés dans un métal par les phonons, la résistivité varie en $(T/\theta_D)^5$ si la température est inférieure à la température de Debye θ_D , puis en (T/θ_D) lorsque $T > \theta_D$. Connus sous le nom de Loi de Bloch, ces comportements négligent évidemment les corrélations électroniques et la variation de la résistivité en $(T/\theta_D)^5$ à basse température est fréquemment éclipsée par celle en T^2 due à la diffusion électronique. Ainsi, la température de Debye des oxydes de vanadium étant vraisemblablement de plusieurs milliers de Kelvins, il n'est guère surprenant de retrouver sur la figure 4.6 à 6 kbars, i.e. loin de la transition métal-isolant, un comportement dominé par les phonons de 300 à 500 K. On observe par ailleurs à mesure que la pression diminue, en se rapprochant de la transition, que l'intervalle de validité du T^5 décroît en décrivant un cross-over de transport T^* sur le diagramme de phase 4.4, tandis que la pente $B(P)$, avec $\rho = \rho_0 + B(P).T^5$, augmente de façon significative. La résistivité résiduelle étant constante avec la pression, l'exploitation de l'intégralité des courbes 4.2 conduit à l'évolution du coefficient $B(P)$ représentée sur la figure de gauche 4.7, avec une variation

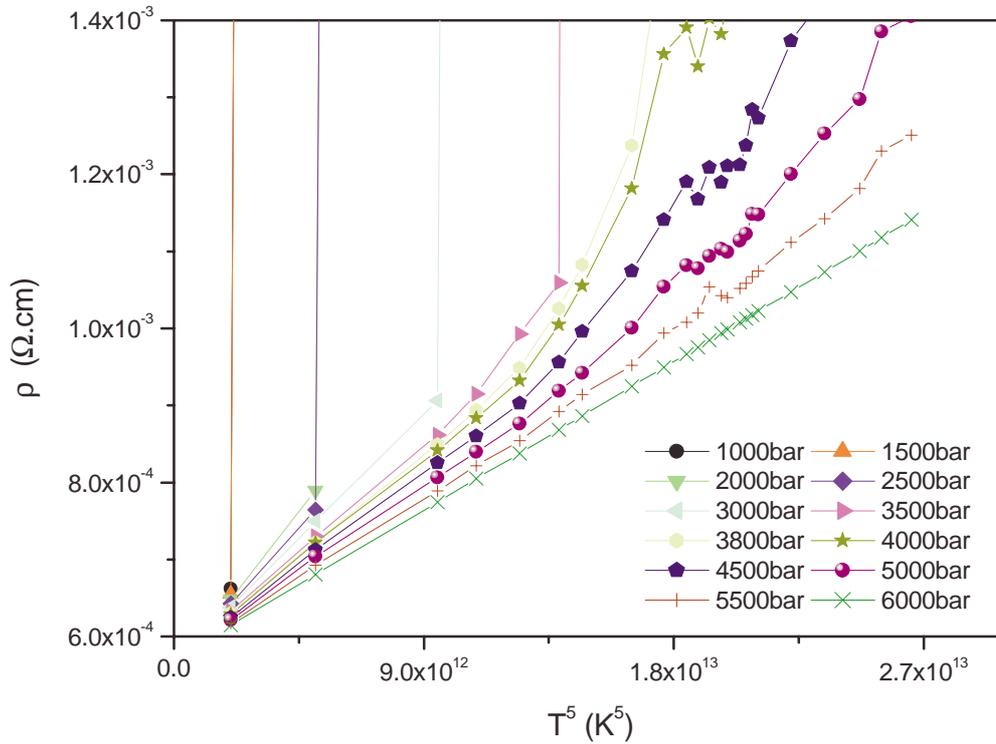


FIG. 4.6: Variation de la résistivité dans la phase métallique pour diverses pressions en fonction de T^5 .

d'un facteur deux entre 6 et 2 kbars.

La pression augmentant sensiblement la densité atomique, il peut sembler naturel de lui attribuer l'augmentation probable de la température de Debye. Ceci se traduirait en effet par un renforcement du coefficient $B(P)$ lorsque la pression diminue. Dans le cadre de cette hypothèse et en admettant que l'essentiel de la variation de $B(P)$ est contenu dans $\theta_D(P)$, on peut estimer la dépendance relative en pression de la température de Debye avec $\theta_D(P)/\theta_D(6kbars) \sim (B(6kbars)/B(P))^{1/5}$.

Appréciant sur la figure de droite 4.7 la variation relative de $\theta_D(P)$, on constate alors une sensibilité de l'ordre de 3% /kbar sur l'intervalle de pression considéré. Par ailleurs, la température de Debye est en première approximation inversement proportionnelle à la distance interatomique a et proportionnelle à la vitesse du son v_s , $\theta_D \propto v_s k_F$ avec $k_F = 2\pi/a$. La compressibilité des oxydes de vanadium [18] étant de l'ordre de $2 \cdot 10^{-4}$ /kbar, c'est à dire 150 fois plus faible que la sensibilité estimée de $\theta_D(P)$, on ne peut attribuer cette diminution de la température de Debye qu'à une anomalie dans la dépendance en pression de la vitesse du son. En d'autres termes, ce résultat semble indiquer que les corrélations électroniques renormalisent également la diffusion électron-phonon au voisinage de la transition de Mott, notamment en "décalant vers le rouge" la

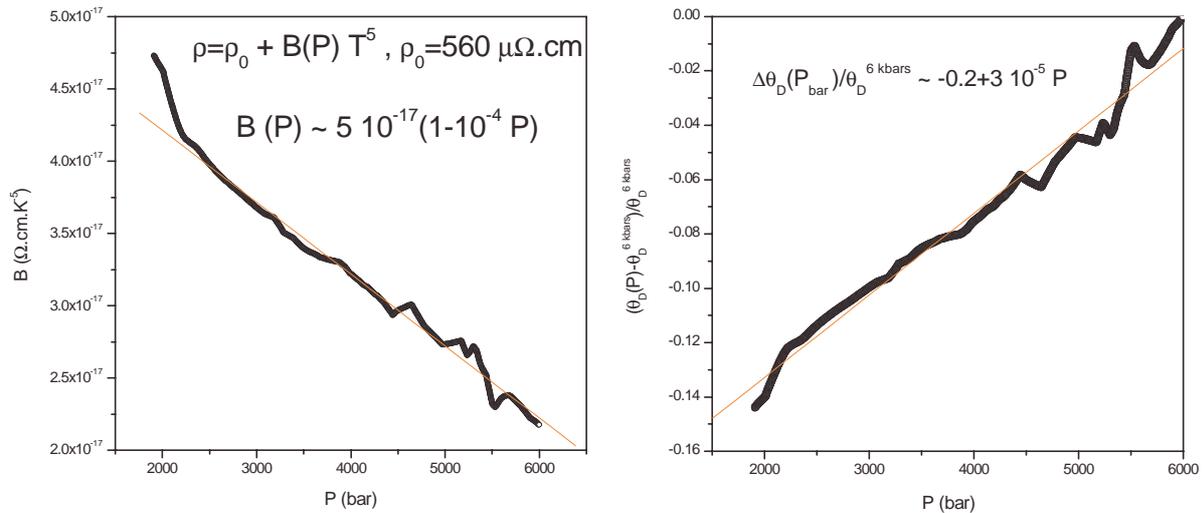


FIG. 4.7: Variation du coefficient B en fonction de la pression, $\rho = \rho_0 + B(P) \cdot T^5$ (figure de gauche). Estimation de la variation relative de la température de Debye $\theta_D(P) / \theta_D(6 \text{ kbars})$ en fonction de la pression, $\theta_D(P) / \theta_D(6 \text{ kbars}) \sim (B(6 \text{ kbars}) / B(P))^{1/5}$ (figure de droite).

fréquence de Debye. Il convient en outre de souligner pour corroborer cette interprétation qu'une anomalie de vitesse du son a effectivement été mesurée récemment au voisinage d'une transition métal-isolant dans le composé organique $\kappa\text{-(BEDT-TTF)}_2\text{Cu}[\text{N}(\text{CN})_2]\text{Cl}$ [64] et que celle-ci a été prédite dans le cadre de la DMFT à proximité du point critique.

Ainsi, la ligne T^* représentée sur le diagramme de phase 4.4 pourrait correspondre au cross-over attendu théoriquement [11] au voisinage de la transition de Mott entre le liquide de Fermi et le métal incohérent ("bad metal"). En effet, la densité d'états étant fortement renormalisée par les corrélations, la dépendance en température de la self-énergie engendre une déplétion au niveau de Fermi telle, qu'au delà d'une certaine température T^* les excitations de basses énergies ne suffisent plus à décrire les propriétés électroniques (fig. 2.8). Sondant dès lors thermiquement des excitations de plus hautes énergies (incohérentes), le système ne peut plus être simplement décrit comme un liquide de Fermi même fortement renormalisé par les interactions. N'ayant incorporé que les mécanismes de diffusion électronique, ce cross-over est attendu théoriquement dans le cadre de la DMFT entre un régime où la résistivité varie en T^2 et un régime où la résistivité varie beaucoup plus vite pour développer un maximum comme cela est représentée sur la figure 2.10. Observant expérimentalement ce maximum de résistivité sur la figure 4.5 au voisinage du point critique, nous pouvons alors conclure que la ligne T^* correspond vraisemblablement au cross-over liquide de Fermi/métal incohérent perçu par l'entremise de la diffusion électron-phonon, tandis que les maxima de résistivité indiquent un autre cross-over métal incohérent/isolant. Signalant l'ouverture d'un gap, ou d'un pseudogap, ce résultat semble confirmer la forte dépendance en température de la densité d'états tout en sollicitant une meilleure

compréhension théorique de l'effet des corrélations électroniques sur les phonons.

4.1.3 Propriétés de l'isolant de Mott

Comme nous l'avons vu précédemment, le composé $(V_{0.989}Cr_{0.011})_2O_3$ est isolant à basse pression et température ambiante ($d\rho/dT < 0$). Aussi, traçant la résistivité à 1 bar présentée sur la figure 4.1 en fonction de $(1/T)$, on observe sur la figure de gauche 4.8 un comportement activé entre 240 K et 320 K.

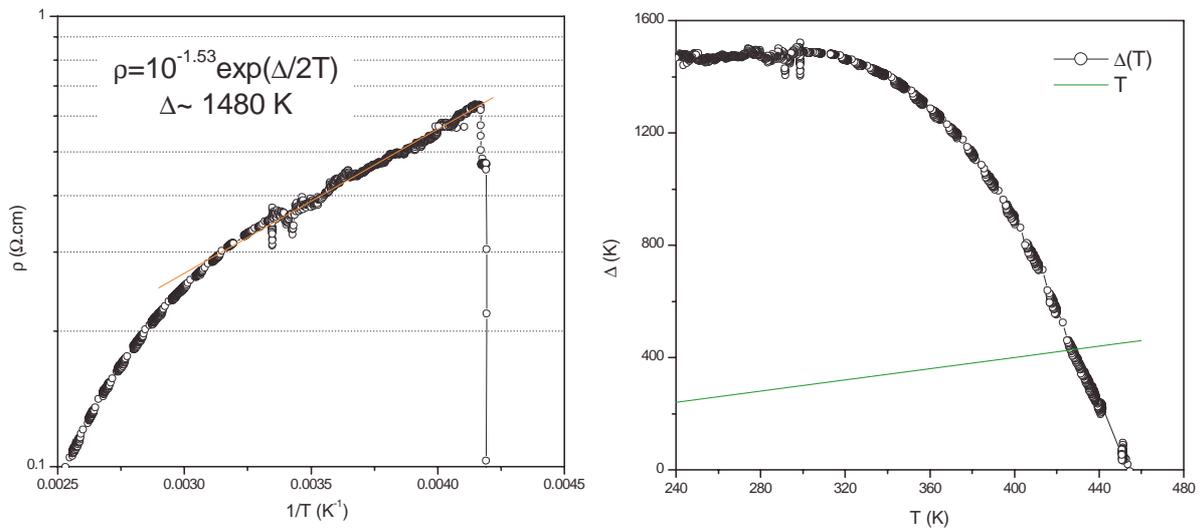


FIG. 4.8: Courbe d'activation de la résistivité à pression ambiante en fonction de $1/T$ (figure de gauche), et variation du gap en fonction de la température (figure de droite).

La résistivité variant dans cet intervalle de températures en $\rho = \rho_0 \exp(\Delta/2T)$, on détermine alors le gap $\Delta = 1480 \text{ K}$. Il est intéressant de remarquer que ce gap demeure très nettement supérieur à la température sur toute la gamme considérée et ne peut expliquer la "sous-activation" observée sur la courbe de gauche 4.8 à partir de 300 K. Au dessus de cette température, la résistivité est en effet inférieure à la valeur déduite de la loi d'activation précédente. Aussi pouvons-nous raisonnablement imputer ce comportement à une variation du gap avec la température due à la présence de fortes corrélations. Dans le cadre de cette hypothèse, l'inversion de la loi d'activation permet d'estimer l'évolution du gap en fonction de la température représentée sur la figure de droite 4.8. On vérifie alors sur cette figure l'activation jusqu'à 320 K, avec un gap constant, suivie d'une décroissance monotone jusqu'à 430 K environ où la température est de l'ordre de grandeur du gap et où cette approximation devient abusive. Soulignons toutefois la surprenante compatibilité entre la température critique ($T_c \approx 460 \text{ K}$) et celle à laquelle le gap semble s'annuler sur la figure de droite 4.8. L'isolant de Mott apparaît ainsi, non pas comme un

simple isolant de bande avec un gap constant jusqu'à une température du même ordre de grandeur, mais comme un isolant corrélé avec une densité d'états évoluant à température croissante vers un probable état intermédiaire à pseudo-gap.

Connaissant le comportement de la résistivité à température ambiante, i.e. dans l'intervalle où celle-ci est activée ($240\text{ K} < T < 320\text{ K}$), nous pouvons estimer les variations du gap en pression en utilisant le paramètre ρ_0 déterminé sur la figure 4.8. Ce faisant, nous supposons la dépendance en pression de ρ_0 négligeable.

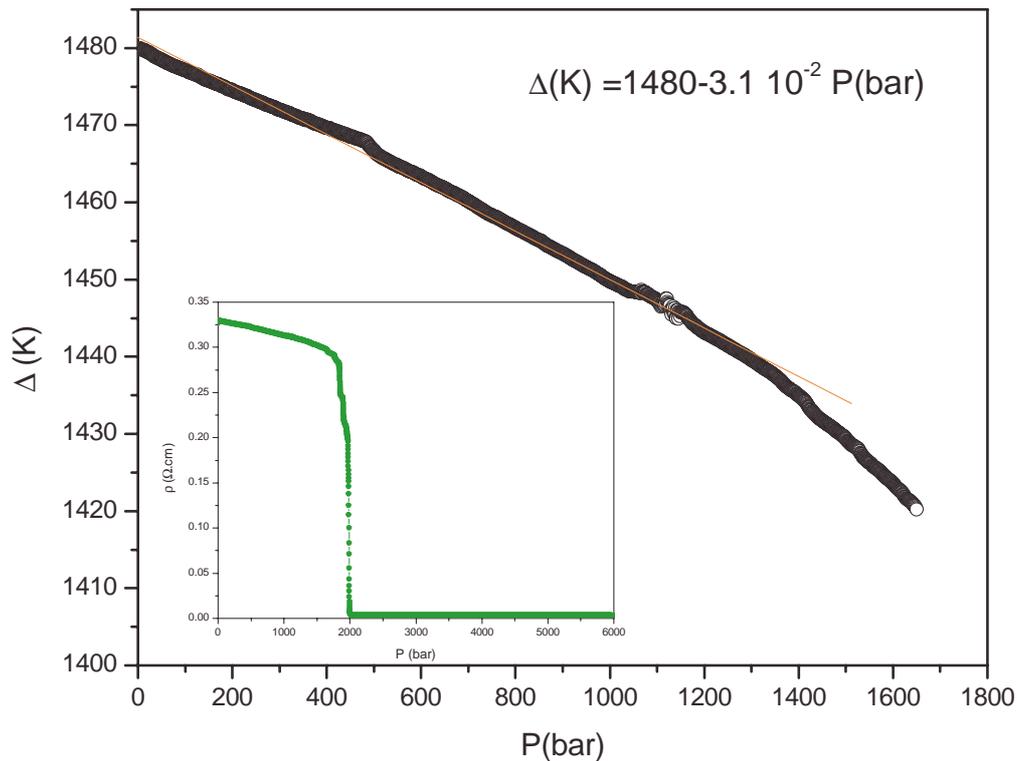


FIG. 4.9: Estimation de la dépendance du gap en pression à partir de la variation en pression de la résistivité à température ambiante, l'insert montre $\rho(P)$ à pression croissante et température ambiante.

La figure 4.9 met alors en évidence une décroissance quasi linéaire du gap en fonction de la pression avec une très faible variation, de l'ordre de -30 K/kbar (-2% /kbar). On observe de plus avant la transition, à 1700 bars, que le gap demeure très grand ($\Delta \sim 1420\text{ K}$), notamment devant la température. Aussi cela suggère-t-il fortement que la transition de Mott n'est pas gouvernée dans ce système par la fermeture du gap, due au recouvrement de bandes de haute et basse énergies, contrairement au mécanisme de Hubbard présenté précédemment (§ 2.3).

4.2 Comportement critique de la transition Métal-Isolant

On se propose ici de réaliser une analyse du comportement critique de température finie de la transition de Mott à l'aide des résultats expérimentaux exposés précédemment (fig. 4.2) pour le composé $(V_{1-x}Cr_x)_2O_3$ [65]. Pour ce faire, nous allons effectuer une analogie étroite avec la transition liquide-gaz qui est également une transition du premier ordre, en commençant tout d'abord par établir les relations d'échelle nécessaires à cette analyse.

4.2.1 Phénomènes critiques et lois d'échelle

La théorie des phénomènes critiques, qui cherche à comprendre les changements d'état de la matière, repose sur une hypothèse cruciale dite "d'échelle". En effet, l'observation de divergences universelles, c'est à dire indépendantes des détails du système considéré, de certaines quantités thermodynamiques lors de transitions de phases suggère une prédominance du comportement à grande distance [66]. Ainsi, l'hypothèse d'échelle statue qu'il existe une longueur de corrélation représentant la distance moyenne sur laquelle des fluctuations sont corrélées, qui conditionne complètement le comportement près de la transition. La divergence de cette longueur de corrélation s'accompagne alors d'une transition de phase continue traduisant un changement d'état qualitatif (transition du second ordre) ou l'existence d'un point critique (transition du premier ordre). L'universalité se manifeste dès lors par le comportement en loi de puissance de quantités thermodynamiques décrit par des exposants critiques que nous allons à présent introduire.

lois d'échelle

Afin de redériver les relations d'échelle nous allons utiliser la procédure exposée par Kadanoff et al. [67] qui rejoint les idées du groupe de renormalisation tout en restant assez didactique. Ainsi, considérons un réseau de spins de type Ising et divisons le en cellules élémentaires de pas La_0 comme cela est représenté sur la figure 4.10, où a_0 est le pas du réseau initial et La_0 est supposé petit devant la longueur de cohérence ξ .

Soient t et h , respectivement la température réduite ($|T - T_c|$) et le champ conjugué au paramètre d'ordre σ ; et i et c les indices désignant respectivement les variables du problème sur site et sur "cellule". Supposant une proportionnalité, dépendant de la taille des cellules, entre les variables sur site et par cellule nous déduisons les relations suivantes.

$$h_c = L^x h_i \quad t_c = L^y t_i$$

avec x et y deux exposants inconnus. Admettant que le champ conjugué varie très lentement dans l'espace de dimension d à l'échelle d'une cellule, la conservation de l'énergie libre de ce système implique dès lors :

$$\sum_i \langle \sigma_i \rangle h_i = \sum_c L^d \langle \sigma_i \rangle h_i = \sum_c \langle \sigma_c \rangle h_c \Rightarrow \langle \sigma_i \rangle = L^{x-d} \langle \sigma_c \rangle$$

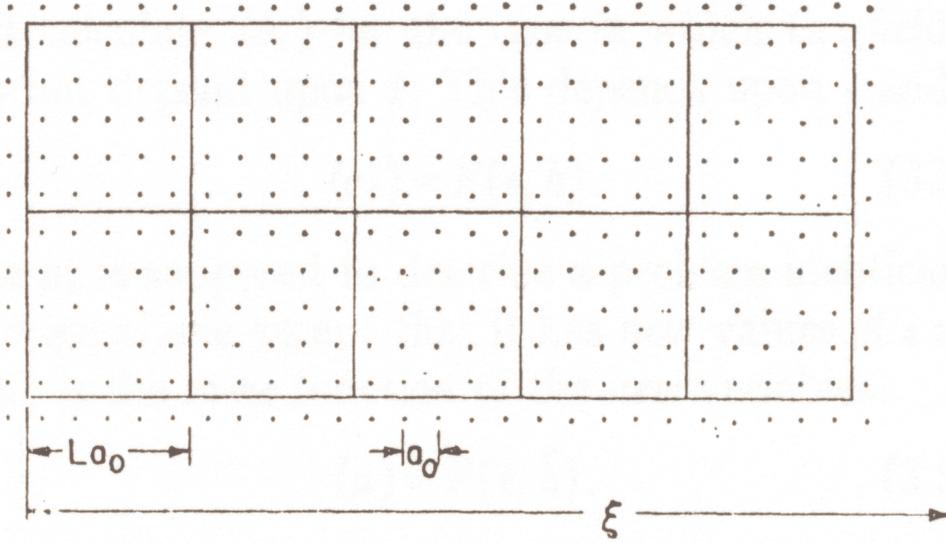


FIG. 4.10: Division du modèle d'Ising sur réseau en cellules avec $1 \ll L \ll \frac{\xi}{a_0}$.

Supposons maintenant que σ_i dépende exclusivement de t_i et de h_i par l'intermédiaire d'une fonction $F(t_i, h_i)$. Décrivant la même physique, σ_c dépendra de $F(t_c, h_c)$. L'utilisation de la relation entre σ_i et σ_c conduit alors au résultat suivant.

$$\langle \sigma_i \rangle = \langle \sigma \rangle = F(t_i, h_i) = L^{x-d} F(t_c, h_c) = L^{x-d} F(L^y t_i, L^y h_i)$$

On déduit ainsi que la fonction F doit s'écrire de l'une ou l'autre des façons suivantes (en omettant les indices).

$$F(t, h) = t^{\frac{d-x}{y}} f_t(t h^{-\frac{y}{x}}) = h^{\frac{d-x}{x}} f_h(h t^{-\frac{x}{y}})$$

Par ailleurs, le paramètre d'ordre se comporte en champ nul en t^β et lorsque $t=0$ en $h^{\frac{1}{\delta}}$, où β et δ représente les exposants critiques usuels. Afin de recouvrir ces propriétés, les fonctions f doivent être telles que $f(\pm\infty) = \text{const}$, ce qui impose entre les exposants x , y , d , β et δ les égalités qui suivent.

$$\beta = \frac{d-x}{y} \quad \delta = \frac{x}{d-x}$$

Les relations d'échelle du paramètre d'ordre peuvent alors être exprimées avec les notations habituelles des exposants critiques.

$$\langle \sigma \rangle = t^\beta f_t(t h^{-\frac{1}{\beta\delta}}) \quad \langle \sigma \rangle = h^{\frac{1}{\delta}} f_h(h t^{-\beta\delta})$$

Ce type de scaling pouvant être réalisé de part et d'autre de la transition, c'est à dire pour $T > T_c$ et $T < T_c$, il est commode d'introduire l'exposant γ à la place de β . Ce dernier étant mal défini

pour $T > T_c$, nous allons pour ce faire démontrer une loi d'échelle entre γ , β et δ . En effet, la susceptibilité χ du paramètre d'ordre diverge en $t^{-\gamma}$ lorsque le champ tend vers zéro, et $\langle \sigma \rangle$ dans cette limite est linéaire en champ.

$$\langle \sigma \rangle = h^{\frac{1}{\delta}} f_h(ht^{-\beta\delta}) = \chi h = \frac{h}{t^\gamma} \Rightarrow f_{h \approx 0}(ht^{-\beta\delta}) = \left(\frac{h}{t^{\beta\delta}}\right)^{1-1/\delta} = \frac{h^{1-1/\delta}}{t^{\beta(\delta-1)}}$$

On déduit alors la relation d'échelle entre γ , β et δ ainsi que le scaling du paramètre d'ordre que nous serons amenés à utiliser.

$$\langle \sigma \rangle = h^{\frac{1}{\delta}} f_h\left(\frac{h}{t^{\gamma\delta/(\delta-1)}}\right) \quad \text{avec} \quad \gamma = \beta(\delta - 1) \quad (4.1)$$

Soulignons enfin qu'il existe de nombreuses lois d'échelle, qui réduisent les neuf exposants critiques, a priori inconnus, correspondant aux diverses quantités thermodynamiques au nombre de deux. Les exposants critiques η et ν peuvent en particulier être introduits par le scaling de la fonction de corrélation du paramètre d'ordre $G(R, t, h) = \langle [\sigma_i - \langle \sigma \rangle][\sigma_j - \langle \sigma \rangle] \rangle$, en supposant comme précédemment une transformation d'échelle (nous omettrons dorénavant les indices i et c).

$$R \rightarrow R/L \quad h \rightarrow hL^x \quad t \rightarrow tL^y$$

En analogie complète avec la procédure effectuée pour le paramètre d'ordre, nous déduisons que la fonction de corrélation doit posséder la propriété suivante.

$$G(R, t, h) = L^{2(x-d)} G(R/L, hL^x, tL^y)$$

Ainsi, $G(R, t, h)$ devant être indépendante de la variable d'échelle L , nous pouvons écrire deux relations en introduisant l'exposant critique de la longueur de corrélation $\xi \sim t^{-\nu}$.

$$G(R, t, h) = t^{2\beta} g_t(Rt^\nu, th^{-1/\beta\delta}) = h^{2/\delta} g_h(Rh^{\nu/\beta\delta}, ht^{-\beta\delta})$$

où nous avons identifié $1/y = \nu$, de sorte que g_t ne dépende que du rapport R/ξ . Déduisant $x = \beta\delta/\nu$, nous retrouvons alors la relation dite "d'hyperscaling", faisant intervenir explicitement la dimension de l'espace et constituant une seconde loi d'échelle ¹.

$$\delta = \frac{x}{d-x} = \frac{\beta\delta}{d\nu - \beta\delta} \Rightarrow d\nu = \beta(\delta + 1) \quad (4.2)$$

¹Cette relation d'hyperscaling peut être généralisée dans le cadre des phénomènes critiques dynamiques ou quantiques, possédant intrinsèquement une dynamique. Ainsi, on peut montrer que l'exposant dynamique z qui relie le temps ou la fréquence des fluctuations à la longueur de corrélation ($\omega \sim \xi^{-z}$) modifie la relation d'hyperscaling en :

$$\nu(d+z) = \beta(\delta + 1)$$

On constate alors que l'exposant dynamique a pour effet d'augmenter la dimension effective du problème et généralise l'hyperscaling avec $d_{eff} = d + z$.

Pour introduire l'exposant critique statique η , nous devons considérer que la fonction de corrélation varie spatialement en $(R^{d-2+\eta})^{-1}$. Réalisant la même analyse que précédemment, nous pouvons identifier η avec les autres exposants.

$$G(R, t, h) = R^{2(x-d)} g_R(hR^x, tR^y) \Rightarrow 2(d-x) = d-2+\eta \quad (4.3)$$

Sachant que $x = \beta\delta/\nu$, les relations 4.1, 4.2 et 4.3 permettent d'établir une troisième et dernière loi d'échelle, mettant en jeu cette fois les cinq exposants critiques que nous avons définis.

$$(2-\eta) = \frac{d\gamma}{\beta(\delta+1)}$$

la transition liquide-gaz

Les relations d'échelle qui viennent d'être dérivées pour un réseau de spins ont été largement utilisées dans des situations aussi diverses que des transitions magnétiques, suprafluides, ferroélectriques et même des transitions liquide-gaz [67]. Cette dernière transition requiert un intérêt tout particulier car contrairement aux autres, elle se produit sans brisure de symétrie. La transition liquide-gaz est en effet du premier ordre et ne présente pas stricto sensu de paramètre d'ordre. Elle peut toutefois être analysée en terme de phénomènes critiques en utilisant le modèle du gaz sur réseau [68], strictement équivalent d'un point de vue mathématique au modèle d'Ising. Pour ce faire, on réalise une correspondance entre le spin σ_i et la densité de gaz ρ_i à un site donné.

$$\sigma_i = 2 \left(\rho_i - \frac{1}{2} \right) \quad \text{avec} \quad \sigma_i = \pm 1$$

$\rho_i = 0$ traduisant un site vide et $\rho_i = 1$ un site occupé. Aussi observe-t-on pour le modèle du gaz sur réseau une densité critique égale à $1/2$, suggérant que la densité moins la densité critique joue le rôle de l'aimantation pour les spins, c'est à dire du paramètre d'ordre. Il convient de souligner par ailleurs que la symétrie du modèle du gaz sur réseau impliquant $\rho_c = 1/2$ est un artefact dans le sens où il existe une symétrie parfaite entre haute et basse densités. Pour une transition réelle où cette propriété n'est pas nécessairement vérifiée, on utilise alors la correspondance $\langle \sigma \rangle \equiv |\rho - \rho_c|$, où ρ_c est défini pour la transition considérée.

Lors d'une transition du premier ordre, comme la transition liquide-gaz, le changement d'état ne s'effectue de façon continue qu'en un point caractéristique appelé point critique. Celui-ci, représenté sur la figure 4.11 à (T_c, ρ_c) , est le seul point caractérisé par des singularités thermodynamiques telles que la divergence de la longueur de corrélation, si elle existe. Pour des températures inférieures à T_c , ces divergences avortent en faisant place à une zone de métastabilité délimitée par une courbe de coexistence (fig. 4.11). A l'intérieur de cette zone, les deux phases coexistent et le comportement du système perd son universalité. L'analyse du comportement critique ne peut alors être réalisée qu'au voisinage du point critique et par rapport à la ligne de

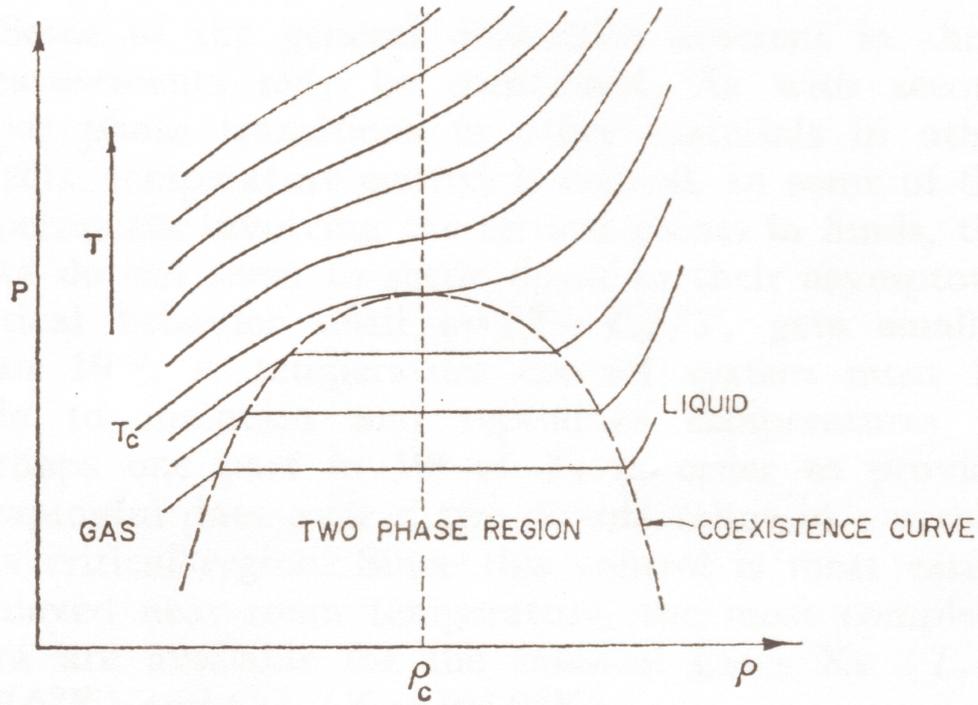


FIG. 4.11: Diagramme schématisique pression-densité près du point critique liquide-gaz [67].

coexistence [67]. Ainsi, le mapping entre le modèle du gaz sur réseau et le modèle d'Ising engendre la correspondance 4.4 entre le champ magnétique h et la pression.

$$h = P - P^* \quad \text{avec} \quad P^* = \begin{cases} P_c, & \text{si } T > T_c \\ P_{coex}, & \text{si } T < T_c \end{cases} \quad (4.4)$$

Conséquence directe de la présence d'une zone de coexistence, l'équation 4.4 nous incite à adapter la relation d'échelle 4.1. Pour ce faire, introduisons les notations 4.5 pour la phase liquide où $\rho \geq \rho_c$.

$$\begin{cases} \langle \sigma \rangle \equiv \rho - \rho_c \\ \langle \delta\sigma \rangle \equiv \rho - \rho_{coex} \end{cases} \quad \text{avec} \quad \langle \sigma \rangle - \langle \delta\sigma \rangle \equiv \rho_{coex} - \rho_c \sim t^\beta \quad (4.5)$$

Etant données les notations 4.5, l'équation 4.1 s'applique à $\langle \sigma \rangle$ pour $T > T_c$, et $\langle \delta\sigma \rangle$ pour $T < T_c$. Cherchant à obtenir une relation d'échelle unique quelque soit le domaine de température, nous allons réécrire l'équation 4.1 en fonction de $(\rho - \rho_c)$, c'est à dire $\langle \sigma \rangle$, lorsque $T < T_c$.

$$\begin{aligned} \langle \delta\sigma \rangle &= h^{\frac{1}{\delta}} f_h \left(\frac{h}{t^{\gamma\delta/(\delta-1)}} \right) = \langle \sigma \rangle + C' t^\beta \\ \langle \sigma \rangle &= C t^\beta + h^{\frac{1}{\delta}} f_h \left(\frac{h}{t^{\gamma\delta/(\delta-1)}} \right) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
&= h^{\frac{1}{\delta}} \left(C \frac{t^{\gamma(\delta-1)}}{h^{\frac{1}{\delta}}} + f_h \left(\frac{h}{t^{\gamma\delta/(\delta-1)}} \right) \right) \\
&= h^{\frac{1}{\delta}} \left(C \left(\frac{h}{t^{\gamma\delta/(\delta-1)}} \right)^{-1/\delta} + f_h \left(\frac{h}{t^{\gamma\delta/(\delta-1)}} \right) \right)
\end{aligned}$$

La fonction entre parenthèse étant également homogène de son argument, nous pouvons lui substituer une nouvelle fonction f_h^\pm , les exposants plus ou moins représentant respectivement les températures supérieures ou inférieures à T_c .

$$(\rho - \rho_c) \sim (P - P^*)^{\frac{1}{\delta}} f_h^\pm \left(\frac{(P - P^*)}{|T_c - T|^{\gamma\delta/(\delta-1)}} \right) \quad (4.6)$$

L'équation 4.6 constituant la relation d'échelle recherchée, il semble intéressant de préciser le comportement asymptotique de cette fonction f_h^\pm . On remarque tout d'abord que les expressions 4.6 et 4.1 sont identiques pour $T > T_c$, impliquant de fait $f_h^+(x) = f_h(x)$. D'après le calcul précédent, on déduit alors la relation entre $f_h^-(x)$ et $f_h(x)$, ou $f_h^+(x)$.

$$f_h^-(x) = Cx^{-\frac{1}{\delta}} + f_h^+(x) \quad (4.7)$$

Ayant explicité lors de la section précédente le comportement de la fonction $f_h(x)$, nous déduisons immédiatement ceux des nouvelles fonctions d'échelle.

$$\begin{cases} f_h^+(x \gg 1) \rightarrow \text{const} \\ f_h^+(x \ll 1) \rightarrow x^{1-1/\delta} \xrightarrow{\delta \geq 1} 0 \end{cases} \quad \text{et} \quad \begin{cases} f_h^-(x \gg 1) \rightarrow \text{const} \\ f_h^-(x \ll 1) \rightarrow x^{-1/\delta} \rightarrow \infty \end{cases}$$

Ainsi, on note que les fonctions f_h^\pm tendent vers la même constante lorsque $x \gg 1$, et qu'elles présentent des propriétés de symétrie intéressantes lorsque $x \ll 1$, notamment en échelle logarithmique.

4.2.2 Scaling de la transition

Afin d'adapter la procédure décrite pour la transition liquide-gaz à la transition de Mott, il convient tout d'abord d'identifier la phase "la plus ordonnée" et de lui associer une quantité expérimentale représentative de cet ordre. L'entropie de la phase isolante paramagnétique étant celle de spins localisés, elle ne dépend pas de la température, contrairement à celle du métal qui est linéaire en T. Aussi l'entropie de la phase métallique est-elle plus faible que celle de l'isolant, conduisant par l'intermédiaire de la relation de Clapeyron à la courbure conventionnelle de la ligne de transition dans le diagramme (P, T). Il est intéressant de souligner que cette situation où le métal est plus ordonné que l'isolant est assez unique en physique de la matière condensée,

puisque l'apparition d'un gap dans la densité d'états traduit généralement l'existence d'un ordre à longue distance comme dans le cas des ondes de densité de charge ou de spin, ou encore de la supraconductivité.

Cette transition métal-isolant étant du premier ordre, elle ne présente pas a priori de brisure de symétrie et donc de paramètre d'ordre naturel. Afin de dépasser cette difficulté, Castellani et al. [69] ont suggéré en analogie avec la transition liquide-gaz de considérer l'isolant comme une phase électronique "gazeuse" pauvre en sites doublement occupés, dans laquelle le vanadium est principalement dans l'état V^{3+} correspondant à la configuration d^2 . Dans cette image, le métal est alors représenté comme une phase électronique "liquide", riche en sites doublement occupés et en trous, correspondant respectivement aux états V^{2+} (d^3) et V^{4+} (d^1). Ainsi d'un point de vue théorique, la probabilité de double occupation est souvent utilisée comme indicateur de la transition [70] dans le cadre du modèle de Hubbard tout en constituant une grandeur difficilement accessible expérimentalement. Le poids de Drude se révèle être quant à lui un très bon critère expérimental pour discriminer une phase métallique d'une autre isolante [71] mais requiert des mesures de conductivité optique. Par ailleurs, la densité d'états étant caractérisée par un pic de quasiparticules dans la théorie de Landau des liquides de Fermi et par un gap dans la phase isolante, la densité d'états au niveau de Fermi constitue également un indicateur de cette transition.

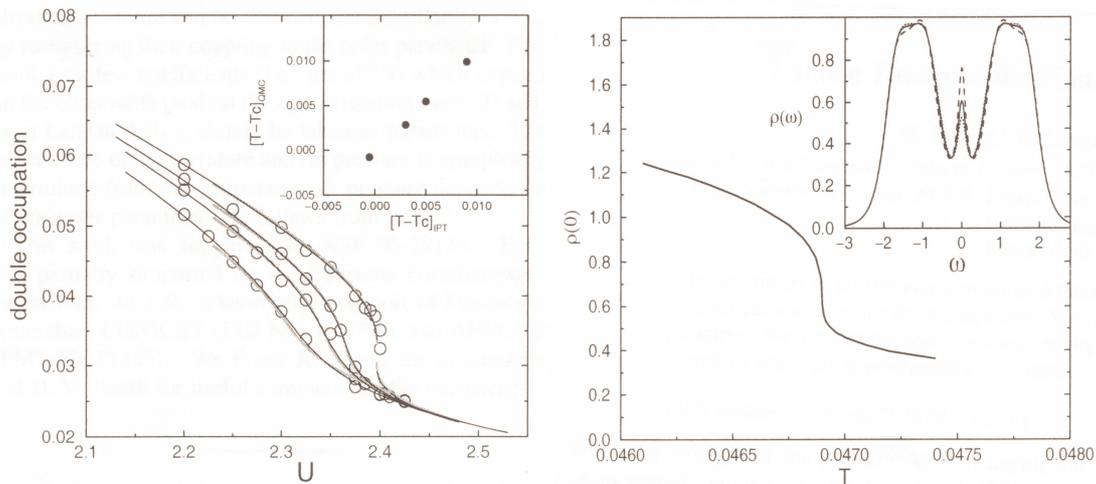


FIG. 4.12: Variation de la probabilité de double occupation avec l'interaction U (figure de gauche) et variation de la densité d'états au niveau de Fermi avec la température au point critique (figure de droite) [72].

Cette assertion est effectivement vérifiée théoriquement dans le contexte de la DMFT par une approche thermodynamique avec la théorie de Landau des transitions de phase. Ainsi, Kotliar et al. [72] ont montré que la densité d'états au niveau de Fermi représentée sur la figure de droite 4.12 se comporte de façon singulière, tout comme la probabilité de double occupation (figure de

gauche 4.12), avec les exposants critiques du champ moyen du fait de leur approximation. La conductivité σ_c étant en première approximation notamment proportionnelle à la densité d'états au niveau de Fermi, on peut donc penser l'utiliser comme "pseudo-paramètre d'ordre" pour la transition de Mott. Dans ce cas, on peut alors identifier la conductivité à la densité pour la transition liquide-gaz et adapter la relation 4.6 au point critique de la transition de Mott. Aussi la conductivité doit-elle se comporter à la température critique en fonction de la pression selon la loi de puissance 4.8.

$$(\sigma(P) - \sigma_c) \sim h^{\frac{1}{\delta}} \quad , \quad h \equiv \left(\frac{P - P_c}{P_c} \right) \quad (4.8)$$

On notera que nous avons introduit la variable h , représentant le champ magnétique, afin d'illustrer le "mapping" sur le modèle d'Ising. Ainsi, la conductivité à 457 K reportée sur la figure 4.13 révèle un comportement singulier caractérisé par une tangente verticale à 3738 bars, et reproduit de façon satisfaisante par la loi 4.8 avec l'exposant champ moyen $\delta = 3$.

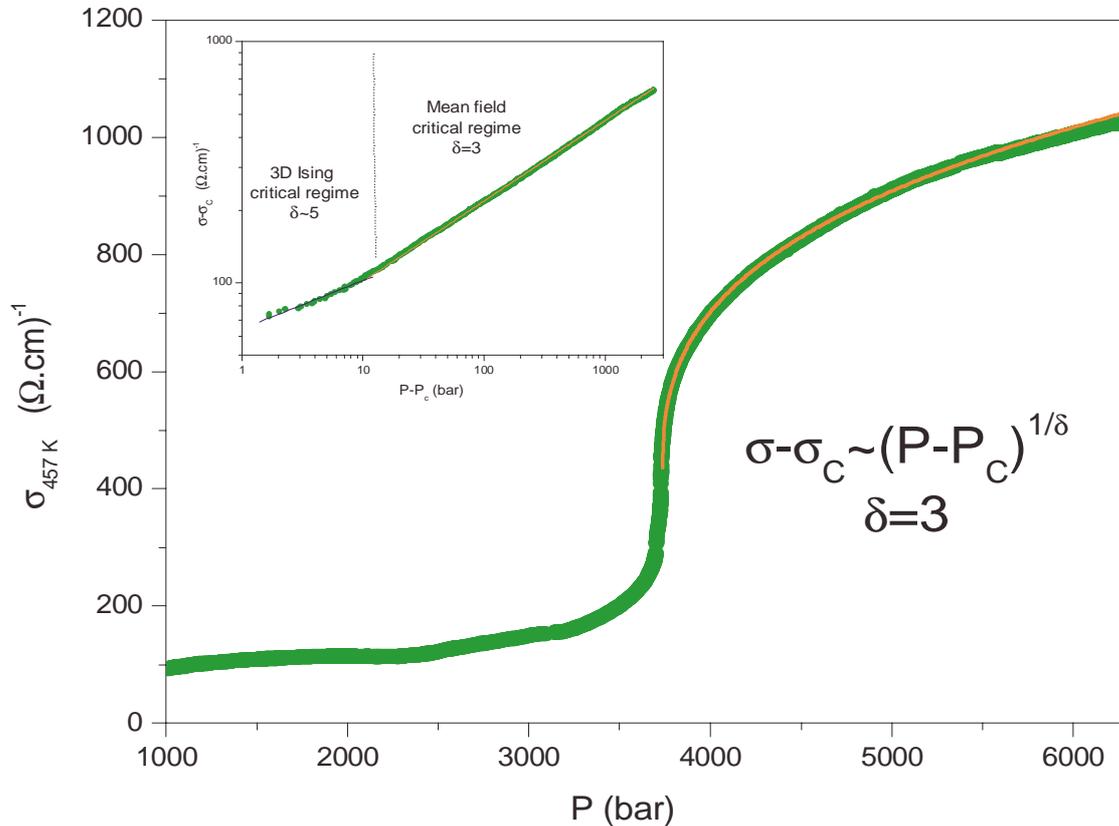


FIG. 4.13: Variation de la conductivité en fonction de la pression au voisinage immédiat de T_c .

On vérifie de plus dans l'insert de la figure 4.13 la validité de ce comportement critique avec l'exposant champ moyen sur plus de deux décades en pression, tandis qu'il apparaît

à proximité immédiate de la pression critique une tendance assez nette à l'augmentation de l'exposant δ . Cet intervalle quoique trop petit pour déterminer avec précision un exposant, permet tout de même d'associer au comportement observé la valeur $\delta \approx 5$. Cette valeur, proche de l'exposant du modèle d'Ising 3D, semble suggérer une extension des fluctuations critiques dans le diagramme de phase très réduite. En outre, il est important de souligner que par delà la valeur déterminée de δ , le comportement de la conductivité observé expérimentalement à T_c prouve qu'elle se couple effectivement au paramètre d'ordre pertinent pour décrire la transition de Mott, justifiant a posteriori son utilisation comme quantité critique.

Poursuivant cette analyse, nous pouvons relier le saut de conductivité par rapport à la conductivité critique σ_c à l'écart à la température critique r suivant la relation 4.9 avec l'exposant β . Comme pour toute transition du premier ordre avec une zone de métastabilité, il convient de considérer dans la formule 4.9 la valeur de la conductivité à chaque température sur la ligne de coexistence, en l'occurrence P_1^c pour la phase métallique.

$$(\sigma(T) - \sigma_c) \sim r^\beta, \quad r \equiv \left(\frac{T_c - T}{T_c} \right) \quad (4.9)$$

De même que pour le saut de conductivité, nous pouvons interpréter la pente de la conductivité sur la ligne de coexistence P_1^c comme une susceptibilité associée au paramètre d'ordre. Dès lors, on doit s'attendre à une divergence en fonction de la température à T_c caractérisée par l'exposant γ selon l'équation 4.10.

$$\left(\frac{d\sigma}{dP} \right)_c (T) \sim \frac{1}{r^\gamma}, \quad r \equiv \left| \frac{T_c - T}{T_c} \right| \quad (4.10)$$

Cette susceptibilité sondant les fluctuations associées au paramètre d'ordre ², on peut alors la définir pour des températures non seulement inférieures mais aussi supérieures à T_c . On introduit ainsi usuellement les deux exposants γ et γ' pour décrire les deux divergences en fonction de la température à T_c par valeurs croissante et décroissante respectivement. La figure du haut 4.14 révèle un très bon accord avec la loi 4.9 avec l'exposant champ moyen $\beta = 1/2$ de 290 K jusqu'à un écart à la température critique $\Delta T/T_c = 0.01$. En effet, l'insert de la figure du haut 4.14 montre assez clairement une déviation par rapport à la valeur du champ moyen avec un exposant proche du modèle d'Ising 3D, $\beta \approx 0.34$, dans un intervalle de température limité à 4 K autour du point critique. Aussi cela semble-t-il confirmer d'ores et déjà l'universalité de la transition de Mott avec une extension des fluctuations critiques Ising 3D limitées à 10 bar en pression et 4 K en température environ au voisinage du point critique.

Conformément à la relation 4.10, la figure du bas 4.14 exhibe une divergence très nette de part et

²Le théorème fluctuation-dissipation permet en effet de relier la susceptibilité χ à la fonction de corrélation G du paramètre d'ordre, justifiant immédiatement cette assertion.

$$\chi \propto \beta G, \quad \beta = 1/k_B T$$

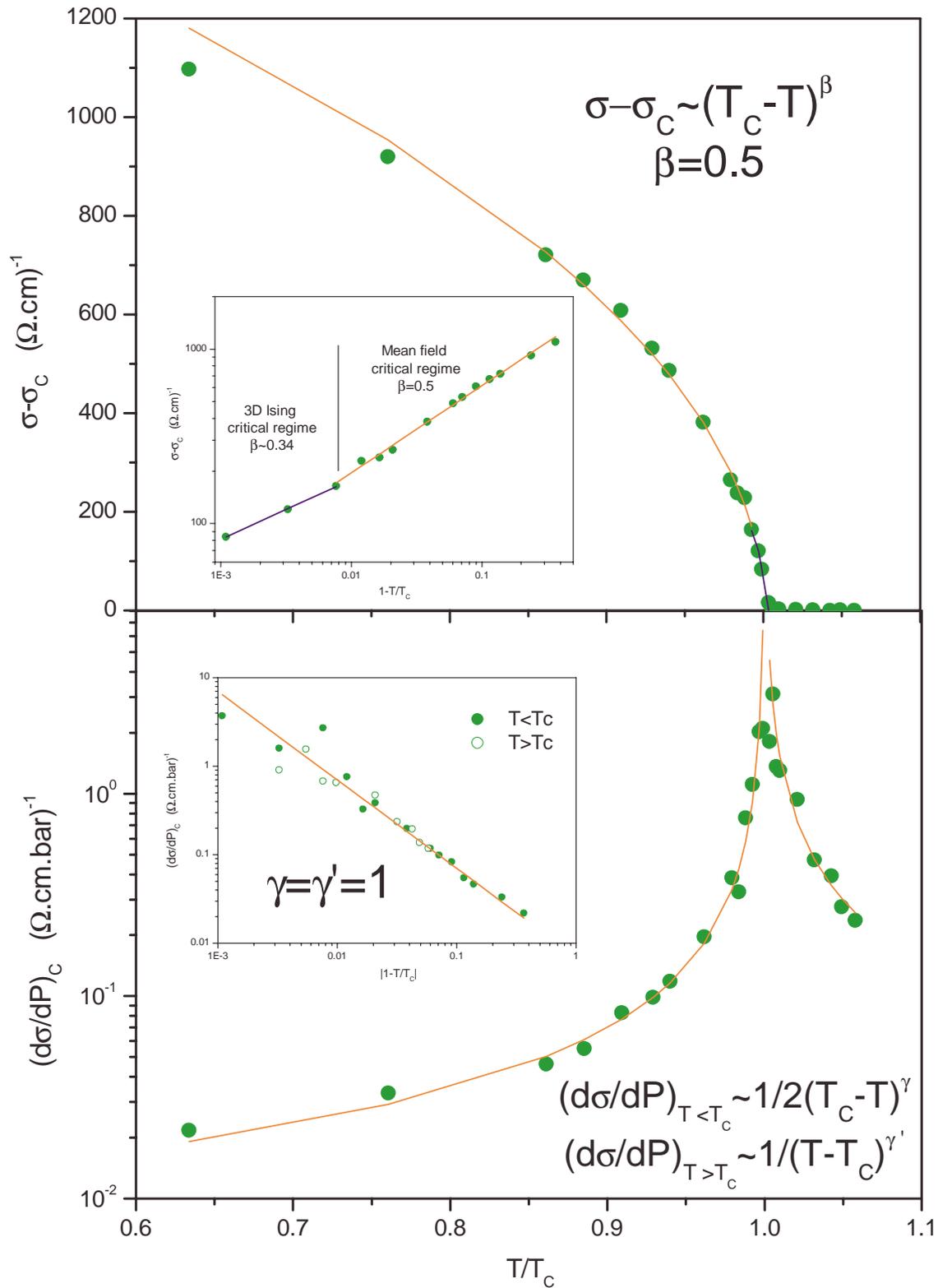


FIG. 4.14: Variation du saut de conductivité (figure du haut) et de la pente de la conductivité à $P_1^c(T)$ pour $T/T_c < 1$ et à P_c pour $T/T_c > 1$ (figure du bas) en fonction de la température réduite T/T_c .

d'autre de la température critique avec les autres exposants du champ moyen $\gamma = \gamma' = 1$. Il est important de souligner que l'on observe un rapport moitié des amplitudes de cette susceptibilité de part et d'autre de la transition, comme cela est prévu dans une théorie de Landau des transitions de phases. Contrairement aux deux exposants précédents, l'exposant γ ne montre pas dans l'insert de la figure du bas 4.14 d'écart à la valeur du champ moyen au voisinage du point critique. Constatant une augmentation du bruit à la place, ce résultat nous rappelle que cette susceptibilité est issue d'une dérivation numérique qui ne peut être moyennée sous peine d'en affecter le régime critique. En outre, cette dernière courbe atteste une fois encore de la présence du point critique à 457.5 K et de la légitimité de l'analyse de la conductivité.

Afin d'utiliser l'intégralité du régime critique en température et pression (r et h) pour confirmer les trois exposants critiques déterminés précédemment, nous pouvons à présent appliquer la relation d'échelle 4.6 à la conductivité en fonction des variables d'Ising maintenant habituelles r et h.

$$(\sigma(T, P) - \sigma_c) \sim h^{\frac{1}{\delta}} f_{\pm} \left(\frac{h}{r^{\gamma\delta/(\delta-1)}} \right) \quad (4.11)$$

Soulignons toutefois que dans la relation d'échelle r suit la définition de l'équation 4.10 et h est défini à partir de la ligne de coexistence P_1^c pour les températures inférieures à T_c , et pour les températures supérieures, à partir du point d'inflexion P_{inf}^c de la conductivité (fig. 4.2) représenté sur le diagramme de phase 4.4.

$$h = \frac{P - P^*}{P^c} \quad \text{avec} \quad P^* = \begin{cases} P_{inf}^c, & \text{si } T > T_c \\ P_1^c, & \text{si } T < T_c \end{cases}$$

Ainsi, exprimant $(\sigma(T, P) - \sigma_c) / h^{\frac{1}{\delta}}$ en fonction de l'argument de la fonction d'échelle, nous observons sur la figure 4.15 deux branches correspondant à f_+ pour $T > T_c$ et f_- pour $T < T_c$. La qualité satisfaisante du scaling obtenue sur la figure 4.15 atteste en conséquence non seulement de l'existence du point critique à $T_c = 457.5$ K et $P_c = 3738$ bar mais aussi de la validité des trois exposants critiques du champ moyen δ, β et γ (avec $\gamma = \gamma'$) sur un vaste domaine. Le domaine des fluctuations critiques propres au modèle d'Ising étant très réduit, il n'est en effet guère surprenant de ne pouvoir l'observer de façon évidente sur ce type de représentation où la grande majorité des données expérimentales se situent en dehors. Par ailleurs, ce traitement faisant intervenir les dépendances "croisées" de la conductivité en température et en pression, il permet de préciser la valeur de la conductivité critique, $\sigma_c = 449.53$ ($\Omega.cm$)⁻¹, pour le système étudié.

L'analogie complète avec la transition liquide-gaz ayant conduit à un scaling satisfaisant de la conductivité au voisinage du point critique, nous concluons que la classe d'universalité de la transition de Mott dans le composé (V_{0.989}Cr_{0.011})₂O₃ appartient à celle du modèle d'Ising tridimensionnel.

A titre de comparaison, le tableau 4.16 rappelle les valeurs des trois exposants critiques δ, β et γ du modèle d'Ising en dimension 3. On pourra dès lors apprécier la similitude des exposants

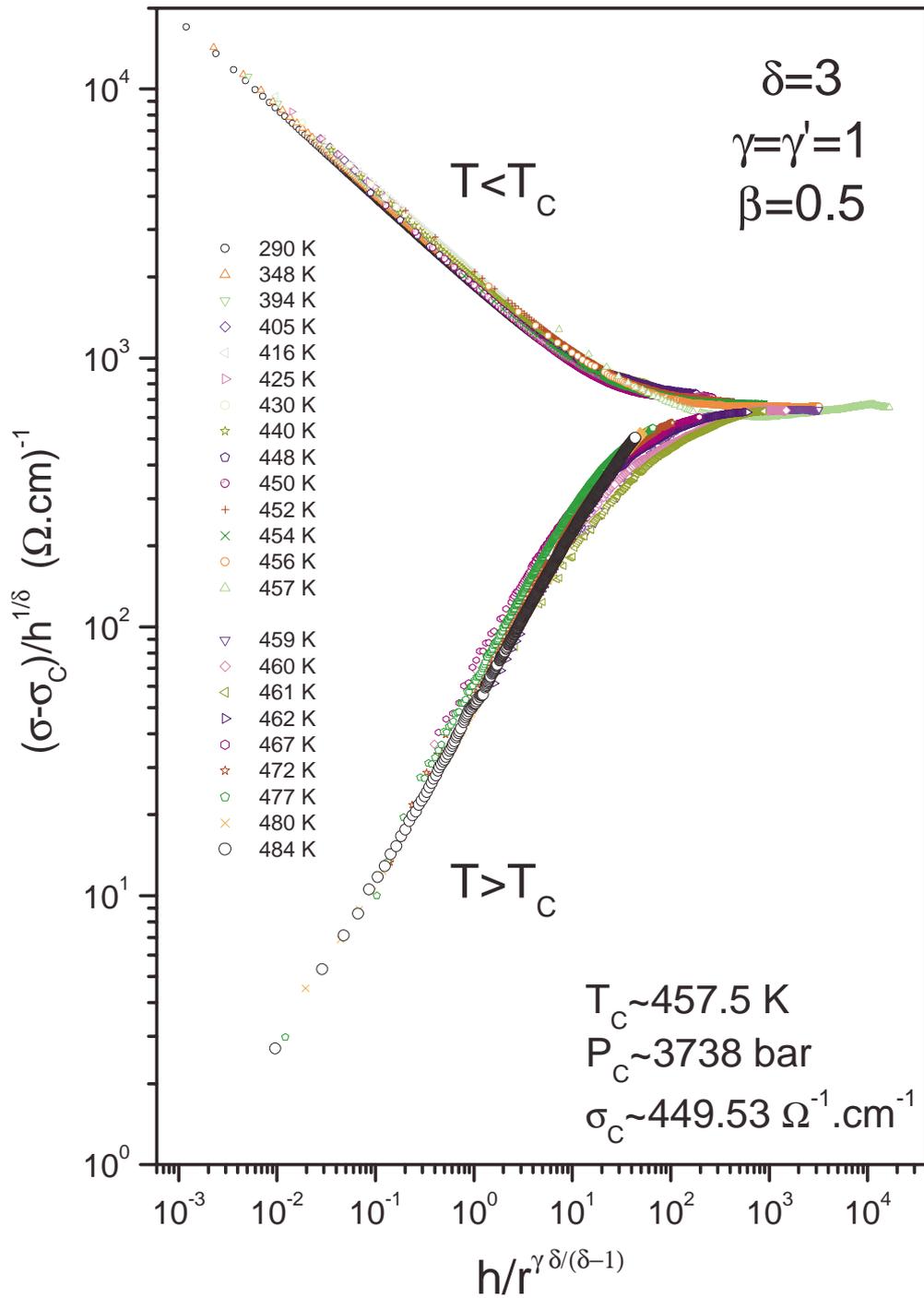


FIG. 4.15: Scaling de la conductivité lors de la transition de Mott dans le composé $(V_{0.989}Cr_{0.011})_2O_3$.

	δ	β	γ
<i>Ising 3D</i>	4.814	0.327	1.239
Champ moyen	3	$\frac{1}{2}$	1

FIG. 4.16: Comparaison des trois exposants critiques δ, β et γ pour le modèle d'Ising 3D et le champ moyen.

δ et β déterminés à proximité immédiate du point critique avec ceux du modèle d'Ising 3D. En conséquence, nous pouvons raisonnablement attribuer cette déviation par rapport aux valeurs du champ moyen au régime fluctuatif Ising 3D et conclure que le domaine des fluctuations critiques associé à la transition de Mott dans ce composé est particulièrement limité en température et en pression ($(\Delta T/T_c, \Delta P/P_c) < 0.01$).

Fluctuations critiques et critère de Ginzburg-Landau

Afin de discuter l'étroitesse de la région critique déterminée expérimentalement, on se propose tout d'abord d'en rappeler sommairement les bases théoriques. On introduit ainsi dans le cadre de la théorie de Landau des transitions de phases une fonctionnelle de l'énergie libre F dépendant d'un paramètre d'ordre $\phi(r)$ défini localement dans l'espace de dimension d .

$$F = \frac{1}{2} \int d^d r (a(T)\phi^2(r) + b\phi^4(r) + c|\nabla\phi(r)|^2) \quad (4.12)$$

Ne cherchant pas dans un premier temps à prendre en compte les interactions entre fluctuations, nous pouvons négliger dans le développement 4.12 le terme en ϕ^4 . Réalisant dès lors une approximation gaussienne, nous pouvons réexprimer F à l'aide des composantes de Fourier de ϕ .

$$F = \frac{1}{2} \sum_k ((a(T) + ck^2) \phi_k \phi_{-k}) \quad (4.13)$$

Ce faisant, on notera que nous avons supposé un volume unité et négligé la partie régulière de l'énergie libre. La fonction de corrélation du paramètre d'ordre, $G(k) = \langle \phi_k \phi_{-k} \rangle$, s'écrit alors comme une moyenne sur toutes les configurations par l'intermédiaire de la fonction de partition Z suivant 4.14.

$$G(k) = \frac{1}{Z} \prod_{k'} \int |\phi_{k'}|^2 e^{-\frac{1}{2T}((a(T)+ck'^2)|\phi_{k'}|^2)} d\phi_{k'} \quad \text{avec} \quad Z = \int e^{-\frac{F}{T}} D\phi \quad (4.14)$$

Après simplification ³, l'on obtient une intégrale gaussienne qui s'intègre par partie et conduit à l'expression commune 4.15 de la fonction de corrélation de ce modèle.

$$G(k) = \frac{T/c}{(\xi^{-2}(T) + k^2)} \text{ avec } \xi(T) = \sqrt{\frac{c}{a(T)}} \quad (4.15)$$

Soulignons ici que la fonctionnelle de Landau est un développement au voisinage de la température critique T_c , impliquant implicitement une dépendance linéaire en température du coefficient a , $a \sim (T - T_c)$. Par conséquent, l'expression 4.15 de la longueur de corrélation détermine son comportement critique en température et notamment la valeur champ moyen de son exposant critique $\nu = 1/2$. On déduit d'autre part après une transformée de Fourier de $G(k)$ que la fonction de corrélation $G(r)$ s'écrit selon 4.16 à 3 dimensions.

$$G(r) = \frac{T}{\xi(T)c} g\left(\frac{r}{\xi(T)}\right) \text{ avec } g(x) = \frac{e^{-x}}{4\pi x} \quad (4.16)$$

Ayant négligé dans l'énergie libre 4.12 la contribution en $\phi^4(r)$ devant les autres termes du développement, la validité de cette approche sera limitée par la condition $a(T) < \phi^2(r) \gg b < \phi^4(r) >$. Aussi cette dernière implique-t-elle au voisinage de T_c et en supposant $\langle \phi^4(r) \rangle \approx G^2(r)$ l'inégalité 4.17.

$$\xi(T) < \xi_G \text{ avec } \xi_G = \frac{c^2}{bT_c} \quad (4.17)$$

Connue sous le nom du critère de Ginzburg-Landau [73], cette relation indique qu'à 3 dimensions le régime gaussien décrit par les exposants du champ moyen n'est valable que lorsque la longueur de corrélation est inférieure à la longueur dite gaussienne ξ_G .

Ainsi, le régime des fluctuations critiques (non champ moyen) est d'autant plus observable que l'écart à la température critique et la longueur gaussienne sont faibles, comme l'illustre la figure 4.17.

Appliquant le critère de Ginzburg-Landau à la transition de Mott, ceci implique que la longueur de corrélation déterminant la taille typique des fluctuations reste très inférieure à la portée ξ_G des interactions entre fluctuations, typiquement la distance entre celles-ci, de sorte qu'elles se moyennent. Afin de discuter ce dernier aspect, il apparaît donc nécessaire d'identifier une longueur de corrélation associée à l'état métallique de même qu'une longueur gaussienne ξ_G .

³En posant $\alpha_k = (a(T) + ck^2)/2T$, nous déduisons,

$$G(k) = \frac{\int |\phi_k|^2 e^{-\alpha_k |\phi_k|^2} d\phi_k \prod_{k' \neq k} \int e^{-\alpha_{k'} |\phi_{k'}|^2} d\phi_{k'}}{\prod_{k'} \int e^{-\alpha_{k'} |\phi_{k'}|^2} d\phi_{k'}} = \frac{\int |\phi_k|^2 e^{-\alpha_k |\phi_k|^2} d\phi_k}{\int e^{-\alpha_k |\phi_k|^2} d\phi_k}$$

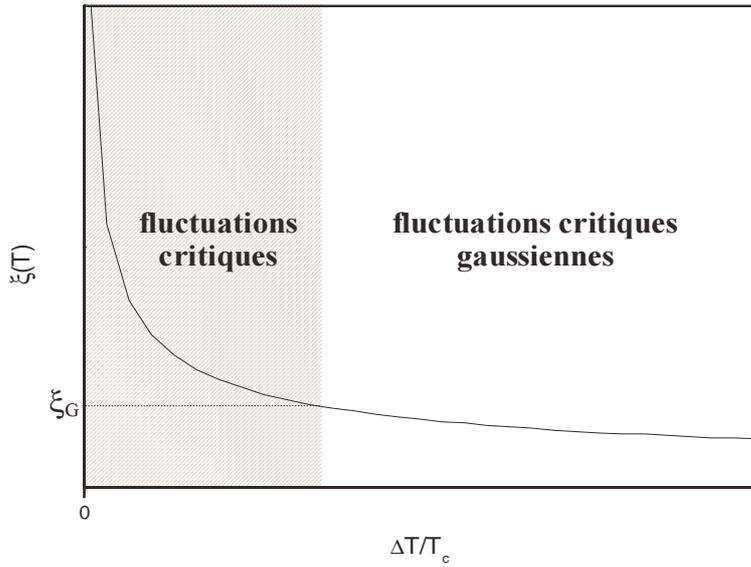


FIG. 4.17: variation de la longueur de corrélation en fonction de l'écart à la température critique.

Aussi convient-il de souligner que cette identification n'est pas sans difficulté dès lors qu'elle requiert une image précise des quasiparticules. En outre, remarquons que l'on peut associer au gap déterminé précédemment sur la figure 4.8 une échelle de longueur ξ_Δ suivant la relation 4.18.

$$\xi_\Delta \sim \sqrt{\frac{\hbar^2}{2m\Delta}} \quad (4.18)$$

Cette longueur ξ_Δ correspondant à l'excitation thermique d'un électron au delà du gap peut-être identifiée à la distance typique entre deux fluctuations métalliques représentées sur la figure 4.18. Retenant une image hydrogénoïde, l'excitation d'énergie Δ d'un électron laisse un site vacant, ce qui se traduit par un site vide (excitation de type "trou") et un site doublement occupé (excitation de type électronique).

De même que pour une excitation du type excitonique, le gap mesure l'interaction entre ces deux fluctuations, et l'on peut alors identifier dans le cadre de cette hypothèse ξ_Δ à ξ_G . L'utilisation de la formule 4.18 avec $\Delta = 1480$ K permet ainsi d'estimer $\xi_G \approx 3.4$ nm. Par ailleurs, la portée des interactions responsables de l'état métallique étant vraisemblablement de l'ordre de grandeur du paramètre de maille r_0 , nous pouvons raisonnablement supposer que la longueur de corrélation ξ se comporte suivant la relation 4.19.

$$\xi \sim r_0 \left(\frac{T_c}{T_c - T} \right)^\nu \quad (4.19)$$

où nous avons introduit l'exposant critique de la longueur de corrélation ν , avec pour le champ moyen $\nu = 1/2$. L'observation du régime des fluctuations critiques est ainsi conditionnée par la

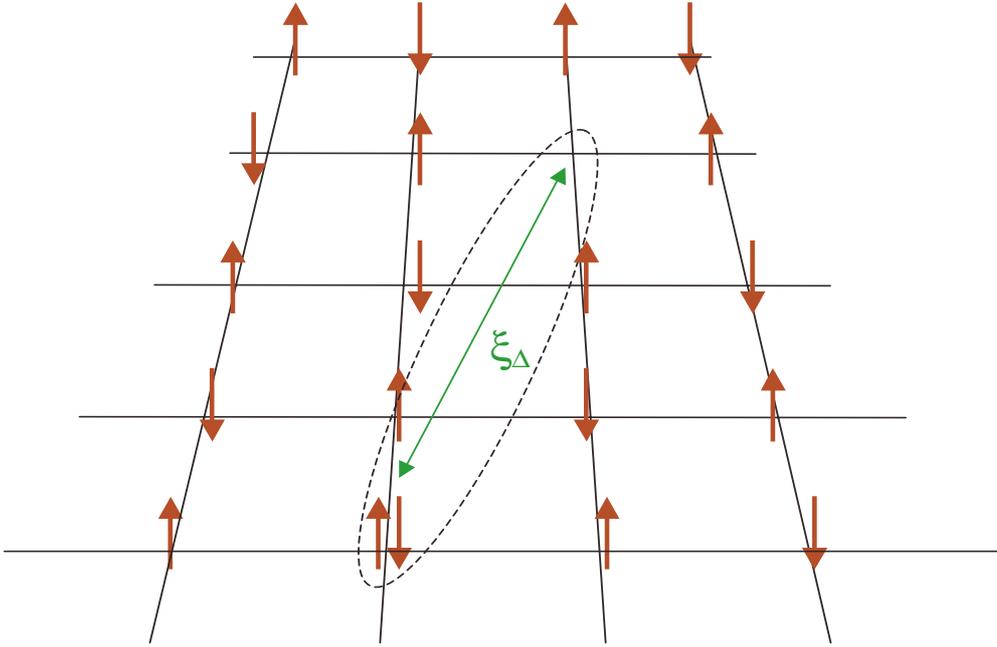


FIG. 4.18: Représentation schématique de deux fluctuations métalliques distantes de ξ_{Δ} .

supériorité de la longueur de corrélation sur ξ_G .

$$\xi > \xi_G \Rightarrow \left(\frac{T_c - T}{T_c} \right) < \left(\frac{r_0}{\xi_G} \right)^{\frac{1}{\nu}} \quad (4.20)$$

Utilisant la valeur du champ moyen pour ν et celle de ξ_G déterminée précédemment, on trouve alors que le régime des fluctuations critiques est limitée à 4 K autour du point critique, soit $\Delta T/T_c < 0.01$ comme cela est observé expérimentalement.

Chapitre 5

La transition Métal-Isolant dans le composé κ -(BEDT-TTF)₂Cu[N(CN)₂]Cl

Des mesures de susceptibilité [29] et de résistivité en fonction de la température [25] ayant montré la présence d'une transition métal-isolant sous pression hydrostatique dans le composé moléculaire κ -(BEDT-TTF)₂Cu[N(CN)₂]Cl, nous proposons dans ce chapitre une étude systématique des propriétés de transport au voisinage de cette transition [74]. Celle-ci étant imputée à la présence de fortes corrélations électroniques, nous nous attacherons tout d'abord à vérifier cette interprétation en précisant quelque peu le diagramme de phase et notamment la ligne de transition. Par delà cet examen, nous caractériserons les comportements non seulement isolant mais aussi métallique, en les comparant avec les prédictions obtenues récemment dans le cadre de la transition de Mott traitée en DMFT.

5.1 Etude de la transition Métal-Isolant

La transition métal-isolant mettant en jeu exclusivement les degrés de liberté de charge, la conductivité semble appropriée à son étude. Ainsi, nous avons effectué des mesures de transport dc à diverses températures en fonction de la pression en utilisant de l'hélium gazeux. Contrairement aux mesures en fonction de la température où la pression évolue nécessairement au cours d'une expérience, cette technique offre l'avantage de maîtriser avec une grande précision la température et la pression, en faisant varier cette dernière très lentement (≈ 1 bar/min). De plus, étant donnée la courbure de la ligne de transition dans le diagramme (T, P) il semble plus approprié de balayer la pression, ce qui est également plus proche de l'idée originale de Mott du passage d'un état isolant vers un état métallique lorsque l'on augmente la densité électronique. Soulignons enfin que le caractère lamellaire du κ -(BEDT-TTF)₂Cu[N(CN)₂]Cl nous a incités à réaliser des mesures de

transport intra-plan pour s'affranchir de la dépendance probable de l'anisotropie en température et en pression, empêchant tout examen quantitatif fiable. Ainsi, la figure 5.1 montre le comportement de la conductivité en fonction de la pression, jusqu'à 1 kbar, et pour des températures comprises entre 51 et 13 K.

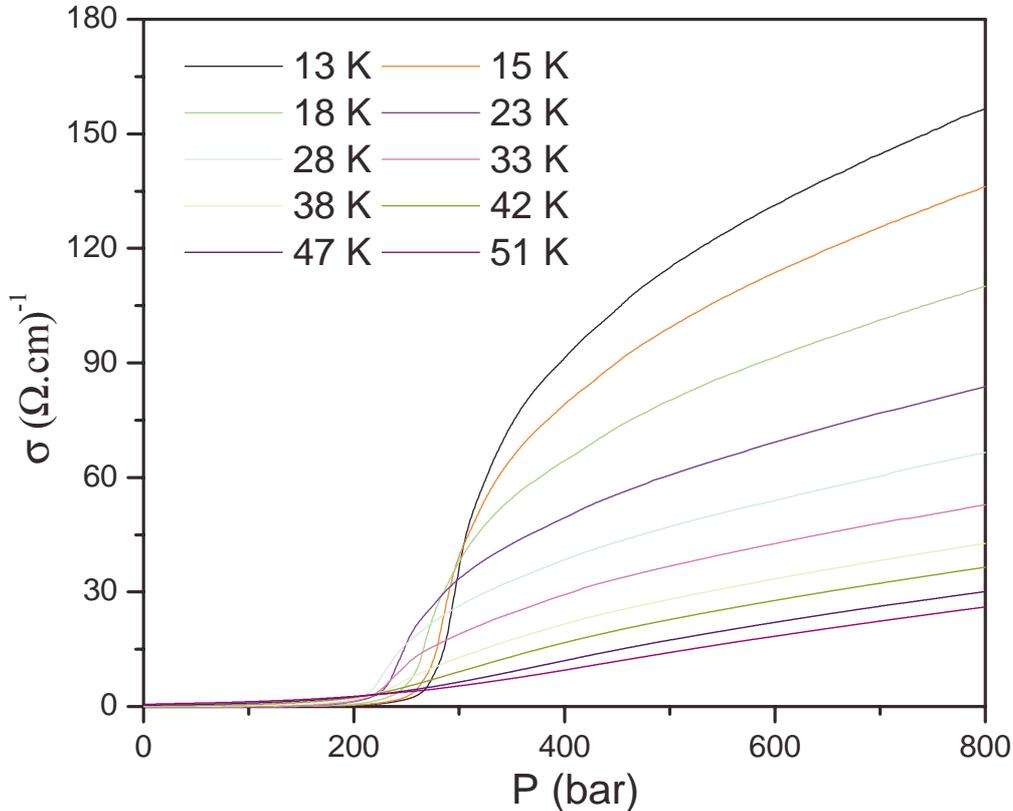


FIG. 5.1: Variation de la conductivité intra-plan en fonction de la pression à différentes températures.

Ces courbes exhibent, de façon générale, une conductivité quasiment nulle à basses pressions caractéristique d'un état isolant, suivie d'une conductivité non nulle à plus hautes pressions traduisant la présence d'un état métallique. On vérifie par ailleurs qualitativement sur ces courbes que la dépendance en température de la conductivité atteste la présence d'un régime métallique (isolant) à hautes (basses) pressions avec une conductivité qui croît (décroît) lorsque la température diminue. A basses températures, on observe très nettement que le passage entre ces deux régimes s'effectue de façon abrupte en fonction de la pression. A mesure que la température augmente, ce passage abrupte s'atténue progressivement pour disparaître complètement au dessus de 40 K environ. Aussi la dérivée de la conductivité par rapport à la pression représentée sur la figure 5.2 nous permet-elle de suivre l'évolution de cette transition.

En effet, on remarque à basse température la présence d'un pic dans la dérivée (insert

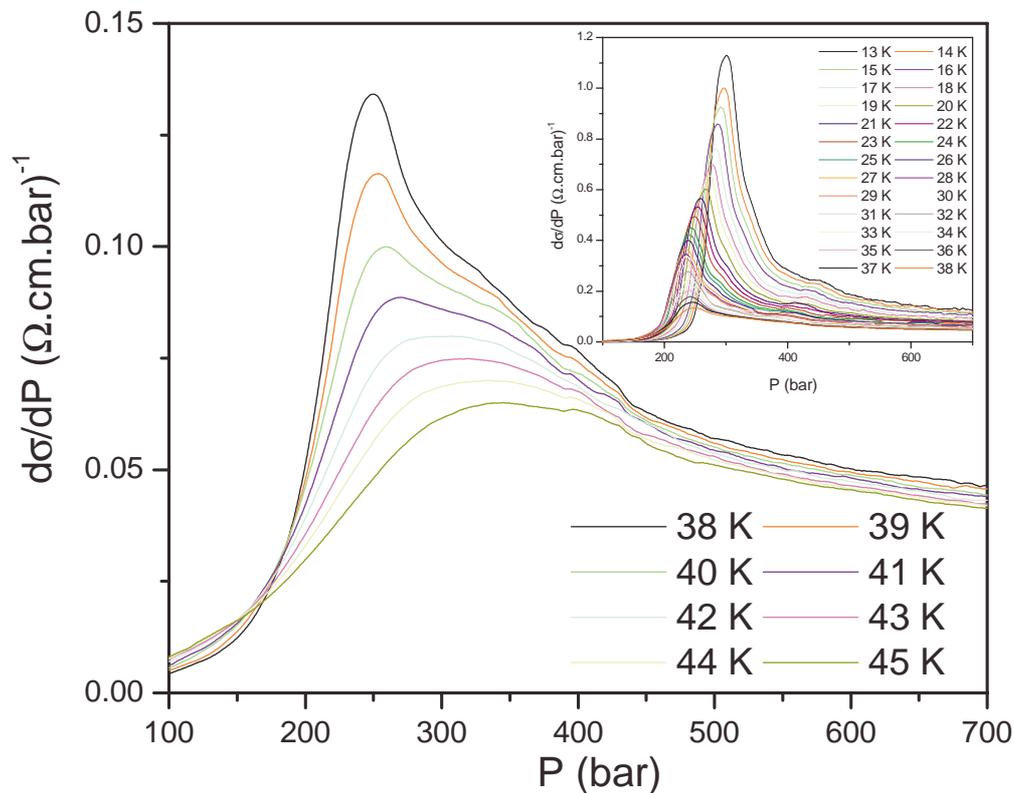


FIG. 5.2: Variation de la dérivée de la conductivité par rapport à la pression à différentes températures en fonction de la pression.

fig. 5.2) dont l'amplitude décroît lorsque la température augmente, suivi d'un large maximum à partir de 42 K. Le changement qualitatif du comportement de la dérivée en deçà d'une certaine température semble corroborer le caractère premier ordre de cette transition (discontinue) et ce jusqu'à 41 K. Au delà de ce point critique, le maximum de la dérivée indique un cross-over (continu) entre des comportements isolant et métallique. D'autre part, les mesures de conductivité à température constante, à pressions croissante puis décroissante, révèlent sur la figure 5.3 des cycles d'hystérésis assez étroits, mais étendus sur plus de 100 bar.

Ces cycles indiquant une métastabilité associée à la transition métal-isolant, attendue dans le cadre d'une transition de Mott, ils confirment dès lors son caractère premier ordre et l'hypothèse de son origine électronique. Cette métastabilité traduit par ailleurs une zone de coexistence entre les deux phases électroniques, isolante et métallique, délimitée par le cycle d'hystérésis. Ainsi, en retranchant les conductivités à pressions décroissante et croissante, on met en évidence la zone de coexistence et l'on peut suivre son évolution en fonction de la température (fig. 5.4).

On constate sur la figure 5.4 que non seulement l'amplitude, mais aussi la largeur de l'hystérésis diminuent lorsque la température augmente. Encore très significatif à 35 K, il

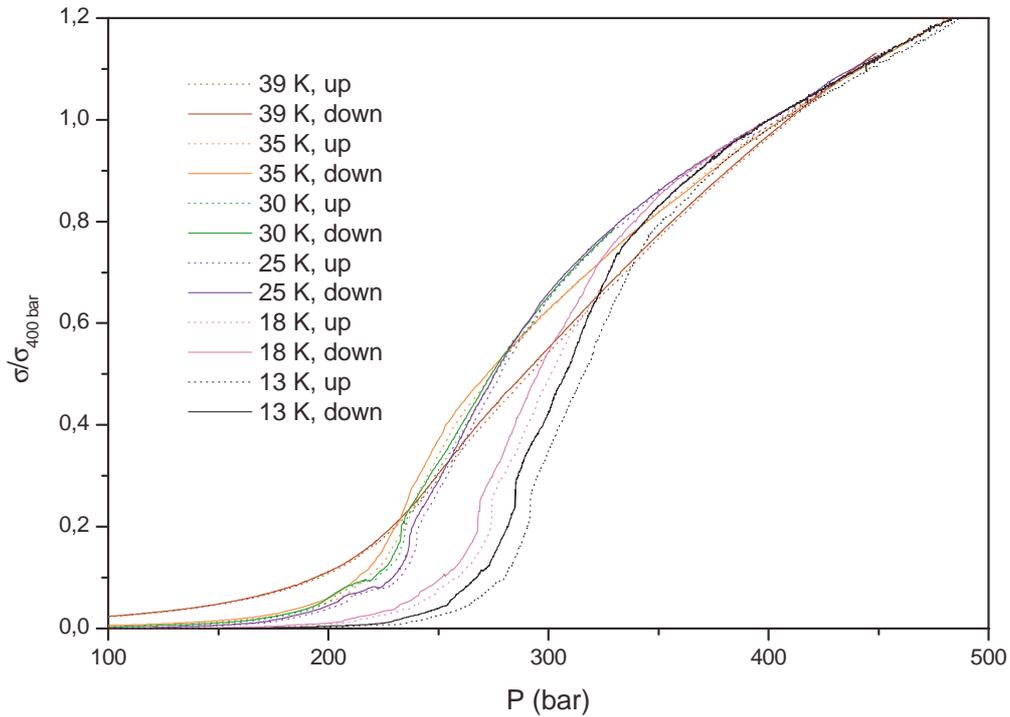


FIG. 5.3: Cycle d'hystérésis de la conductivité en fonction de la pression à différentes températures.

demeure perceptible à 39 K, ce qui suggère la présence d'un point critique à l'extrémité de la ligne de transition à une température légèrement supérieure à 39 K. Ce dernier résultat confirmant la détermination précédente de ce point critique à 41 K (fig. 5.2), nous pouvons alors tracer le diagramme de phase température-pression de la transition métal-isolant du composé κ -(BEDT-TTF) $_2$ Cu[N(CN) $_2$]Cl (fig. 5.5). Il convient de souligner que la ligne de transition du premier ordre et la ligne de cross-over sont déterminées respectivement sur la figure 5.2 par la position des pics jusqu'à 41 K puis des maxima, tandis que les lignes de coexistence $P_1^c(T)$ et $P_2^c(T)$ sont estimées à partir des lignes de base des hystérésis sur la figure 5.4.

On observe ainsi sur le diagramme de phase fig. 5.5 la ligne de transition du premier ordre $P_c(T)$ au sein d'un domaine de coexistence assez vaste, délimité par les deux lignes $P_1^c(T)$ et $P_2^c(T)$. Notons que ces deux lignes correspondent respectivement d'un point de vue théorique à la disparition des solutions isolante et métallique, et se joignent au point critique à $T_c=41$ K pour ensuite faire place au cross-over. D'autre part, il est intéressant de remarquer que la ligne de transition du premier ordre présente une inversion de courbure à 25 K environ. En effet, la pente dP/dT , positive pour les températures supérieures à 25 K, indique conformément à la relation de

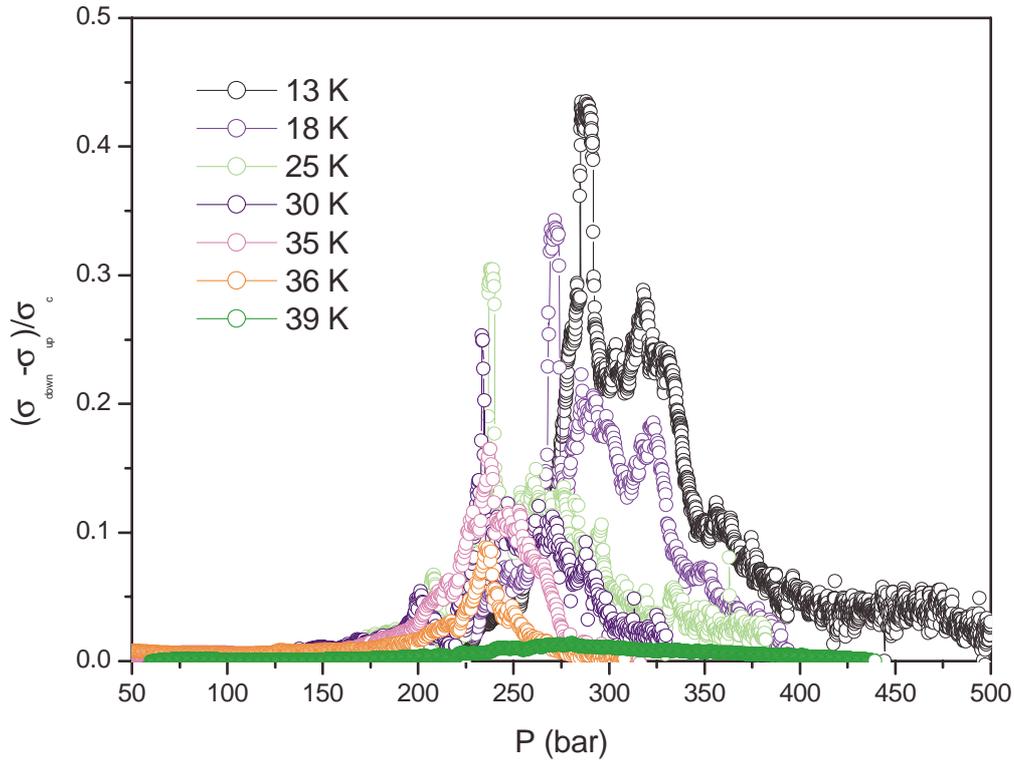


FIG. 5.4: Hystérésis de la conductivité en fonction de la pression à différentes températures (les conductivités sont normalisées à la valeur critique définie par le pic de la dérivée).

Clausius-Clapeyron que le métal présente une entropie inférieure à celle de l'isolant.

$$\frac{dP}{dT} = \frac{S_{PI} - S_M}{V_{PI} - V_M}$$

On observe en revanche que cette pente devient négative pour les températures inférieures à 25 K et suggère une réduction d'entropie de l'isolant. Cette anomalie a été attribuée par certains auteurs [29] à la présence d'une phase antiferromagnétique (non représentée sur la figure 5.5) s'initiant à pression nulle à 25 K et épousant approximativement la partie basses températures de la ligne du premier ordre. La basse dimensionnalité des corrélations antiferromagnétiques pouvant donner lieu à de fortes fluctuations, il apparaît dès lors raisonnable de supposer que le métal paramagnétique soit influencé par la proximité de cette phase ordonnée et présente une entropie de spin supérieure.

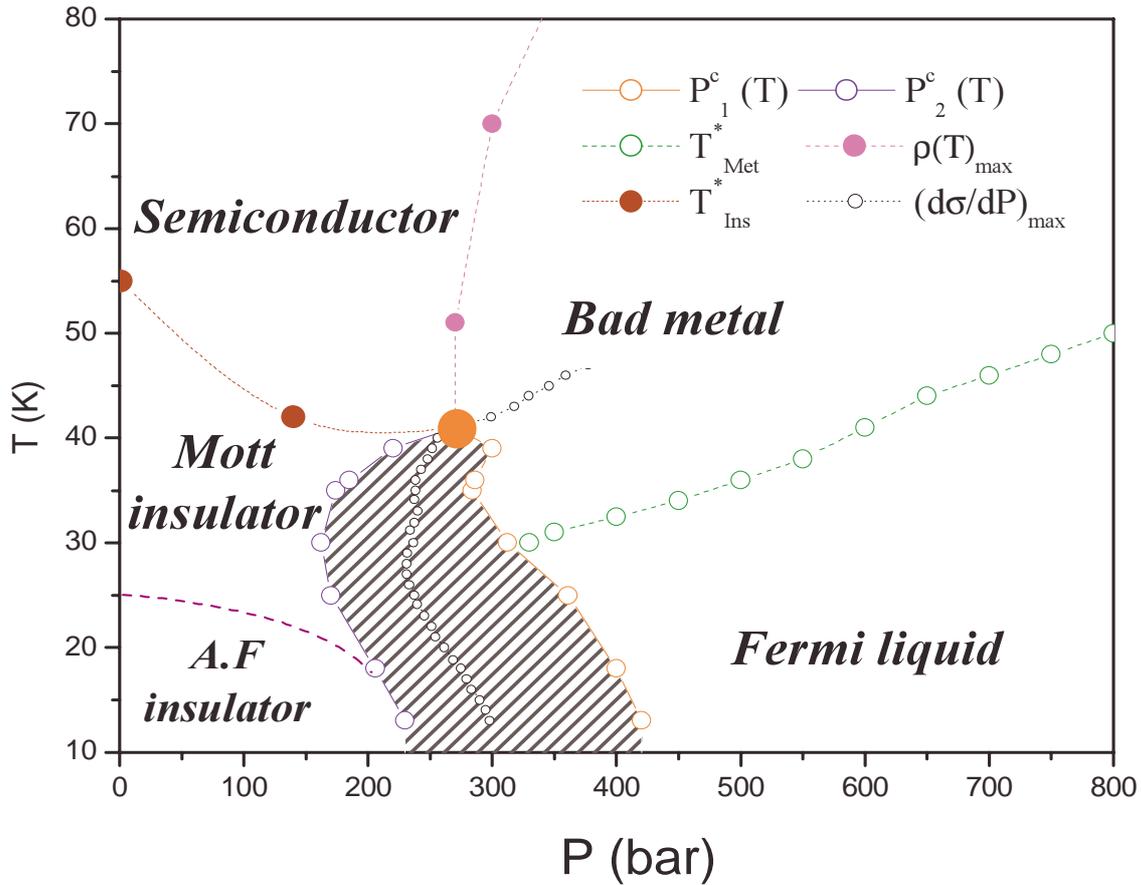


FIG. 5.5: Diagramme de phase (T,P) du composé κ -(BEDT-TTF) $_2$ Cu[N(CN) $_2$]Cl . La zone hachurée indique le domaine de métastabilité entre l'isolant de Mott et la phase métallique, et la ligne T_{Met}^* délimite le comportement en T^2 de la résistivité.

5.2 Comportement isolant

5.2.1 Caractérisation de l'isolant de Mott

Une des problématiques les plus importantes des systèmes électroniques fortement corrélés, et donc de la transition de Mott, concerne l'évolution de la densité d'états avec les interactions. En effet, celle-ci n'étant que très difficilement accessible expérimentalement et gouvernant la quasi-totalité des propriétés physiques, elle constitue aujourd'hui encore une inconnue majeure. Le transport électronique étant par ailleurs particulièrement sensible à la densité d'états, il peut nous fournir des informations partielles sur son évolution avec les corrélations. La résistivité dans le régime isolant paramagnétique, du fait de l'existence d'un gap dans la densité d'états, doit augmenter lorsque la température diminue ($d\rho/dT < 0$). Ainsi, en traçant son

évolution en échelle logarithmique en fonction de l'inverse de la température sur la figure 5.6, on observe un comportement activé thermiquement vérifiant l'existence de ce gap Δ ($\rho \sim \rho_0 \exp(\frac{\Delta}{2T})$).

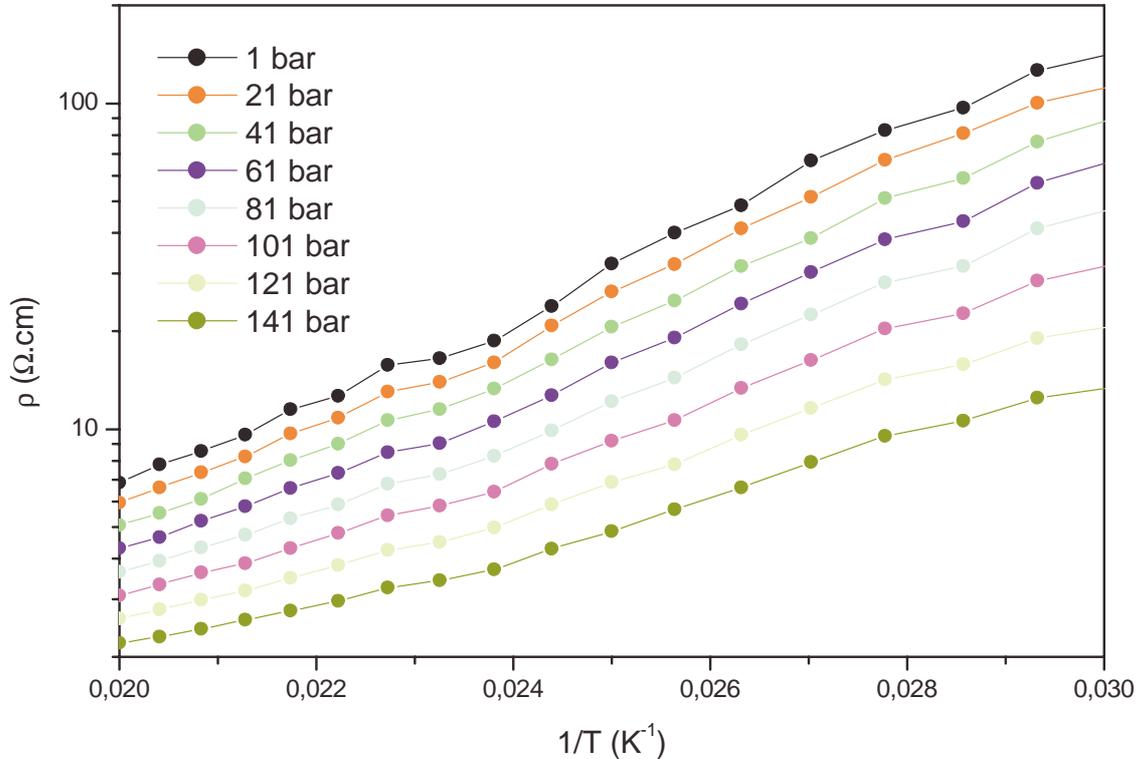


FIG. 5.6: Variation de la résistivité en fonction de l'inverse de la température.

Quoique bien décrite par une activation, il convient de souligner que les intervalles de températures et de pression sont restreints par le diagramme de phase à une trentaine de kelvin et une centaine de bar respectivement. En effet, à pression nulle et au dessus de 60 K, ce composé présente un cross-over entre l'isolant de Mott et un comportement de type semi-conducteur avec une activation plus faible, tandis qu'en dessous de 25 K, il devient isolant antiferromagnétique. A plus hautes pressions, le diagramme de phase figure 5.5 indique que le système rentre dans la zone de coexistence avec le métal et la conductivité n'est plus activée. En outre, dans le régime isolant paramagnétique, le gap varie de façon quasi linéaire avec la pression comme nous pouvons le voir sur la figure 5.7.

La courbe 5.7 montre donc une décroissance continue du gap avec la pression de 740 à 400 K environ. Notons que l'ordre de grandeur de celui-ci légitime sa détermination par une loi d'activation en dépit de l'étroitesse de l'intervalle de température puisqu'il est très largement supérieur aux températures concernées ($T \leq 51K$). D'autre part, il est intéressant de remarquer que non seulement le gap ne s'annule pas à l'entrée de la zone de coexistence mais il demeure très grand (400 K à 150 bar). Aussi ce comportement suggère-t-il que ce n'est pas la fermeture du

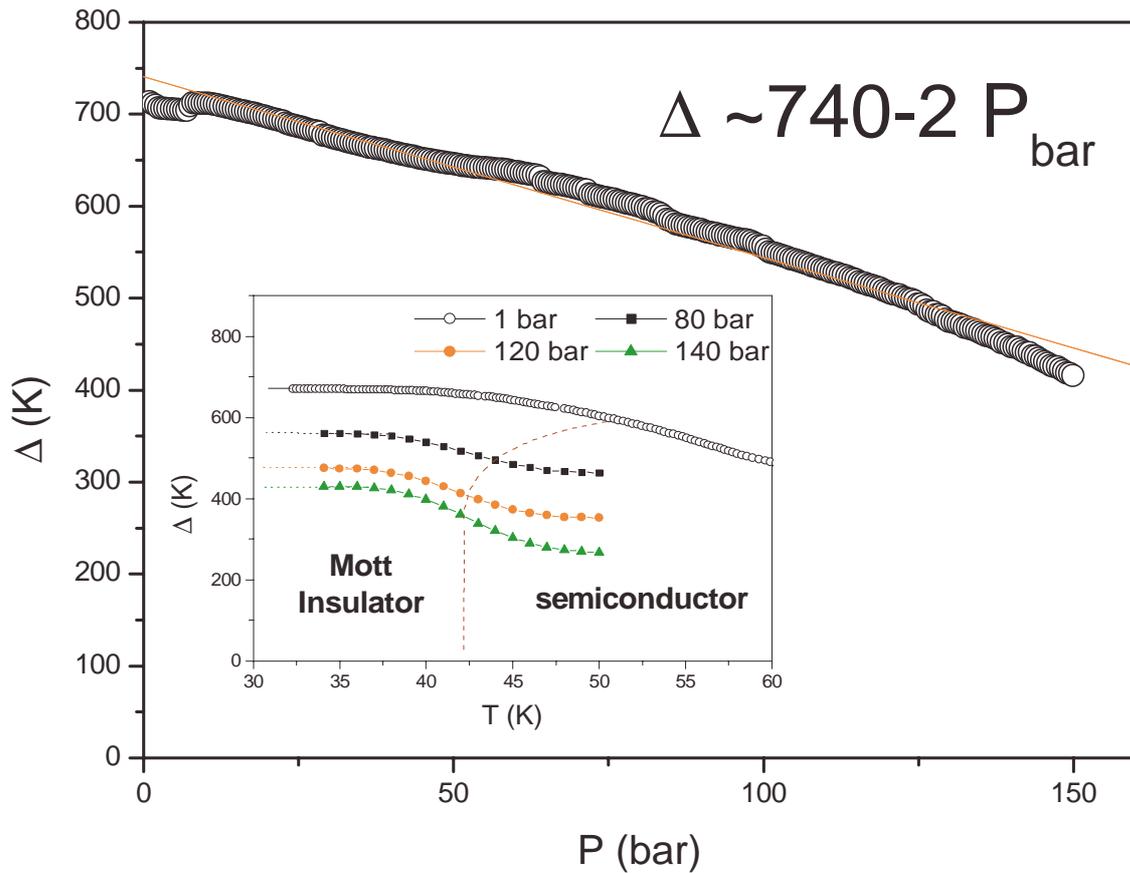


FIG. 5.7: Variation du gap paramagnétique en fonction de la pression .

gap qui gouverne à elle seule la transition métal-isolant contrairement aux prédictions de Hubbard. Dans le cadre de l'approximation Hubbard III [39] c'est effectivement le recouvrement des deux bandes de Hubbard qui restaure l'état métallique, et ce, de façon continue. Ce résultat infirme donc l'image de la transition de Mott selon Hubbard tout en vérifiant la nature discontinue de la transition.

5.2.2 Cross-over isolant

Comme cela a été précisé, le diagramme de phase fig. 5.5 indique un cross-over entre deux régimes isolants à basse pression . Ce cross-over, observé expérimentalement à pression ambiante (figure de gauche 5.8), a été interprété comme le passage d'un régime isolant à basse température vers un régime semi-conducteur à plus haute température [75]. En effet comme on peut le voir sur la figure de droite 5.8, la courbe d'activation semble mettre en évidence la présence de deux gaps,

de 700 K à basses températures et 280 K à plus hautes températures avec une zone intermédiaire de cross-over entre 53 et 70 K.

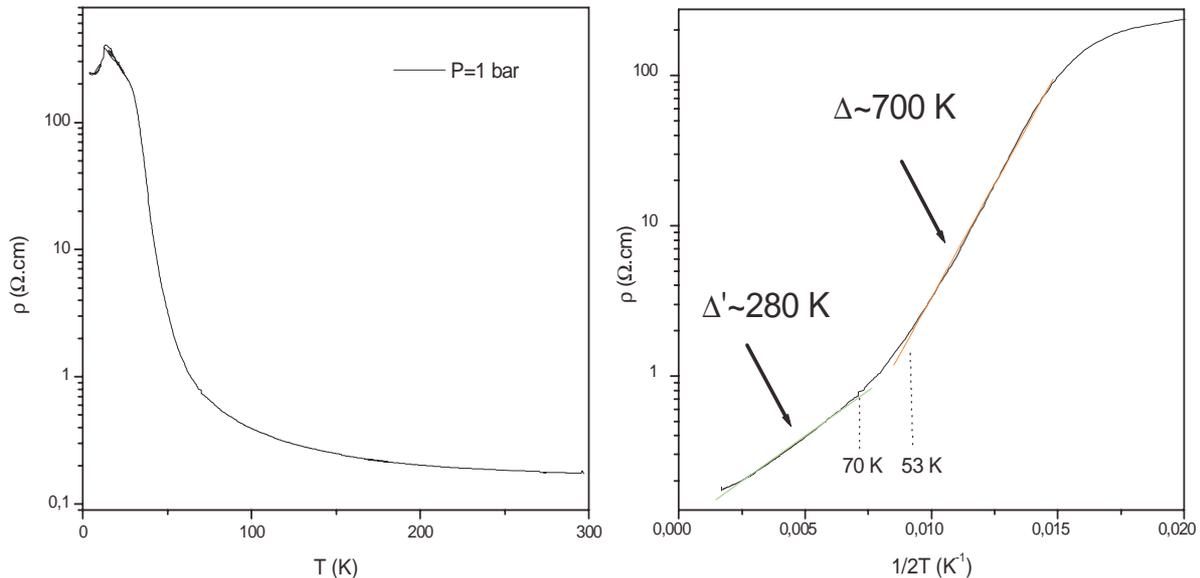


FIG. 5.8: Variation de la résistivité intra-plan en fonction de la température à pression ambiante (figure de gauche), et courbe d'activation de la résistivité illustrant la zone de cross-over entre 70 et 53 K.

Etant donnée la valeur élevée du gap ($\sim 700 \text{ K}$) par rapport à la température ($\sim 50 \text{ K}$), il semble totalement exclus que l'origine de ce cross-over soit thermique, au sens où lorsque la température devient de l'ordre du gap la résistivité n'est plus activée. D'autre part, ce cross-over pourrait être dimensionnel et traduire le passage d'un régime 2D à hautes températures à un régime 3D à basses températures dès lors que l'énergie de couplage inter-plans deviendrait supérieure à la température. Toutefois, les plans électroniques étant séparés par des plans isolants anioniques on peut s'attendre à des énergies de couplage beaucoup plus faibles que 50 K, ce qui semble infirmer l'idée d'un crossover dimensionnel. Par ailleurs, les matériaux organiques présentent des paramètres de maille avec de fortes dépendances en température et une compressibilité également très importante. Aussi semble-il raisonnable de considérer que lorsque la température croît les distances intersites augmentent suffisamment pour que les intégrales de saut diminuent de façon significative, ainsi que la largeur de bande. Le gap étant approximativement égal à $U-2D$, il devrait alors naturellement varier avec la température comme $U-2D(T)$ c'est à dire croître avec celle-ci. Supposant qu'en dessous de 50 K les paramètres de maille sont quasiment indépendants de la température, on peut alors déduire des variations de la résistivité en fonction de la température à pression ambiante $\rho = \rho_0 \exp(\Delta(T)/2T)$ l'évolution du gap avec la température sur la figure de gauche 5.9.

On constate ainsi sur la figure de gauche 5.9 que le gap augmente bien avec la température

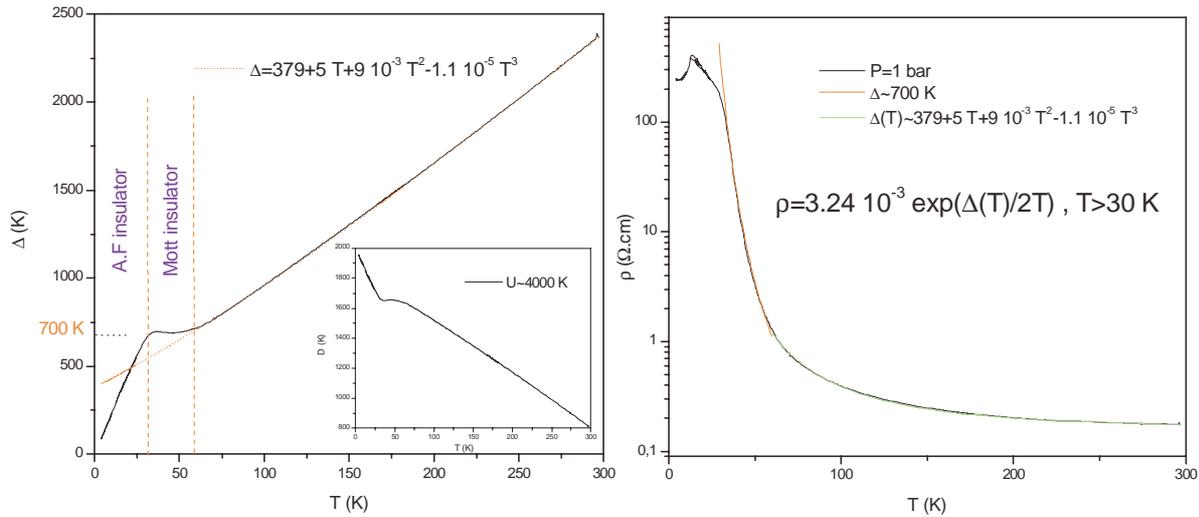


FIG. 5.9: Variation du gap de Mott en fonction de la température à pression ambiante (figure de gauche) permettant de rendre compte du comportement de la résistivité de 30 à 300 K (figure de droite).

ce qui dans cette hypothèse permet de rendre compte de l'intégralité du comportement de la résistivité en fonction de la température de 30 à 300 K (figure de droite 5.9). De plus, étant donnée une énergie de répulsion sur site de l'ordre de 4000 K [23] (~ 0.4 eV) on peut tracer l'évolution de la demi largeur de bande $D(T)$ en fonction de la température (insert figure de gauche 5.9). Déduisant de l'évolution du gap en fonction de la pression figure 5.7 une sensibilité pour D de 1K/bar, on peut donc associer à la diminution de D de 800 K une pression effective de -800 bar, soit une sensibilité de l'ordre de 4 bar/K ($\sim 800/(300 - 70)$). Ce dernier rapport est à comparer à celui du coefficient de dilatation thermique sur la compressibilité qui est utilisé pour réaliser des corrections de volume, et qui vaut ici approximativement 10 bar/K. Ainsi, en supposant la dépendance en température de la largeur de bande présentée ici, l'on minore l'effet de dilatation thermique. En conséquence, on peut décemment réinterpréter ce "cross-over" comme un artefact imputable à la dilatation thermique du système impliquant alors la présence de l'isolant de Mott jusqu'à 300 K à basses pressions.

5.3 Comportement métallique

5.3.1 Caractérisation du métal fortement corrélé

Dans la théorie de Landau des liquides de Fermi comme dans des approches moins perturbatives de type DMFT [11], on attend un comportement de la résistivité quadratique en

température, $\rho \sim AT^2 + \rho_0$, lorsque les corrélations électroniques dominent les autres mécanismes de diffusion. Ayant reconstruit les courbes isobar proche de la transition dans la partie métallique, on observe sur la figure 5.10 pour quelques pressions une variation linéaire en fonction de T^2 , traduisant cette dépendance quadratique.

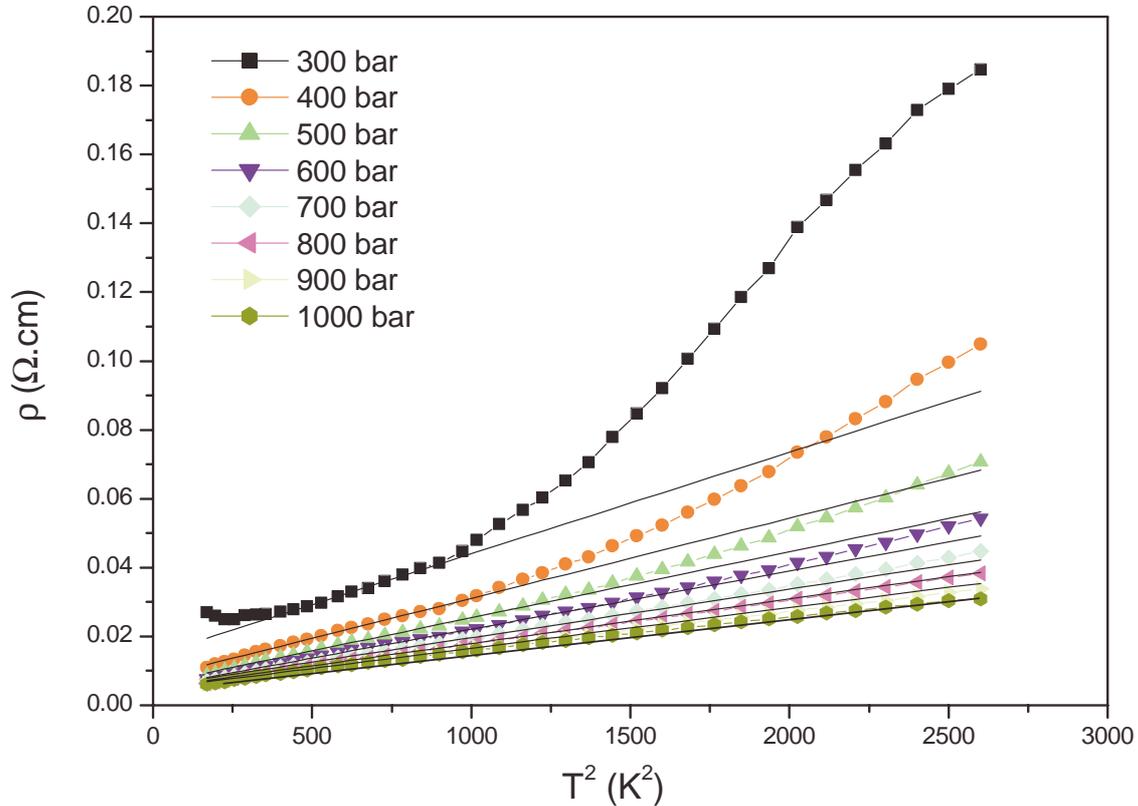


FIG. 5.10: Variation de la résistivité en fonction de T^2 pour diverses pressions.

La figure 5.10 montre que l'intervalle de températures sur lequel ce comportement est vérifié augmente avec la pression, tandis que la pente A diminue. Cette dernière reflétant la force des interactions, la décroissance du coefficient A avec la pression indique donc bien la diminution des corrélations électroniques lorsque la pression augmente comme cela est illustré sur la figure 5.11.

La courbe 5.11, et notamment l'insert de la figure 5.11, montre que ce coefficient diverge avec un exposant 0.68 à pression finie, $P_c \sim 120$ bar, et prouve ainsi l'existence d'une transition de phase gouvernée par les interactions. Le comportement en T^2 s'accompagnant d'une résistivité résiduelle, nous pouvons également tracer l'évolution de celle-ci en fonction de la pression.

Quoique plus bruyante du fait d'une moindre précision par rapport au coefficient A , on observe également sur la figure 5.12 une divergence de la résistivité résiduelle pour la même

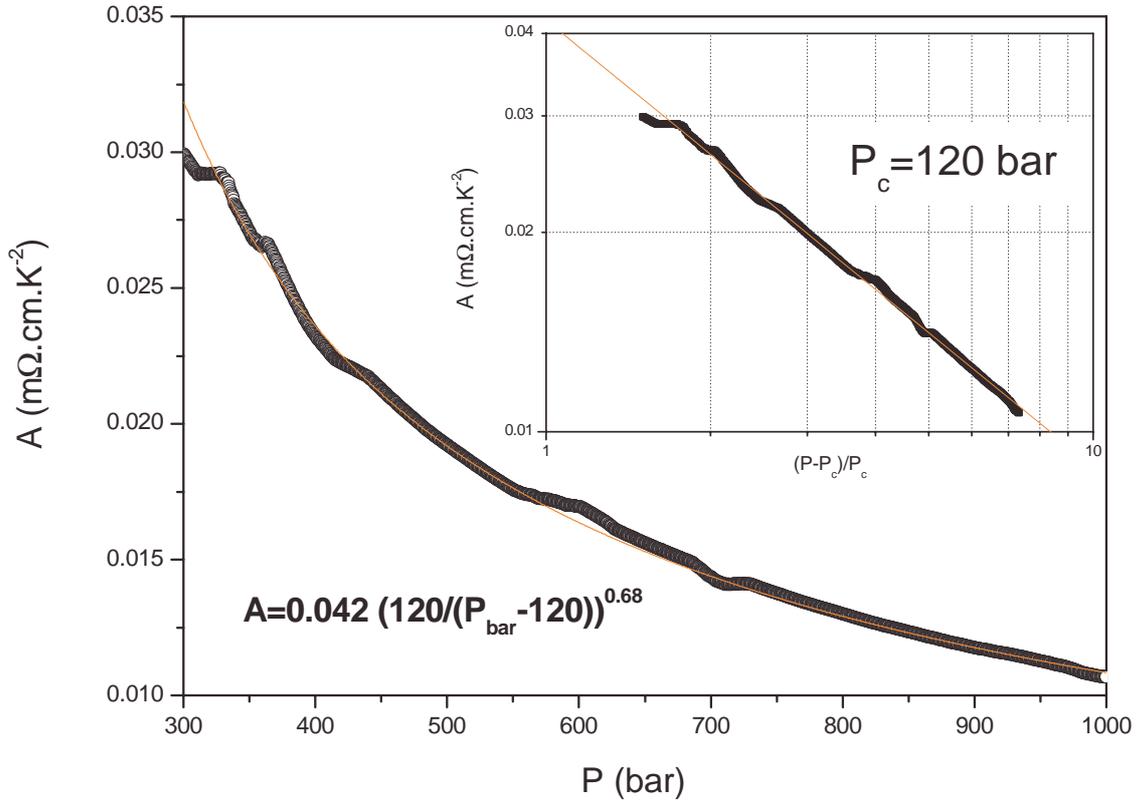


FIG. 5.11: Variation du coefficient A du T^2 en fonction de la pression.

pression critique de 120 bar avec un exposant deux fois plus faible que celui du coefficient A comme cela est vérifié dans l'insert de la figure 5.12. Notons d'ores et déjà que ce résultat inattendu n'est, à notre connaissance, prédit par aucune théorie. En effet, les corrélations ne renormalisent pas notamment dans la théorie de Landau des liquides de Fermi la résistivité résiduelle, c'est à dire que c'est la masse de bande qui intervient dans ρ_0 . En outre, on peut constater que le coefficient A diverge avec un exposant double de celui de la résistivité résiduelle, de sorte que nous pouvons déduire la relation suivante.

$$\frac{A^{1/2}}{\rho_0} \approx cst$$

Il convient de souligner que ce résultat ne constitue pas un artefact du dépouillement dès lors qu'une majoration de A se traduirait par une sous-estimation de ρ_0 . Ainsi, la corrélation manifeste entre A et ρ_0 pourrait suggérer que les interactions renormalisent aussi la masse électronique présente dans la résistivité résiduelle. Par ailleurs, le comportement en T^2 de la résistivité peut s'exprimer en faisant apparaître l'échelle de cohérence des quasiparticules, parfois appelée température de Fermi.

$$\rho = \alpha \left(\frac{T}{\epsilon_F} \right)^2 + \rho_0 \Rightarrow A \sim \frac{1}{Z_{QP}^2}$$

Cette échelle de cohérence représente l'énergie de Fermi renormalisée par les interactions

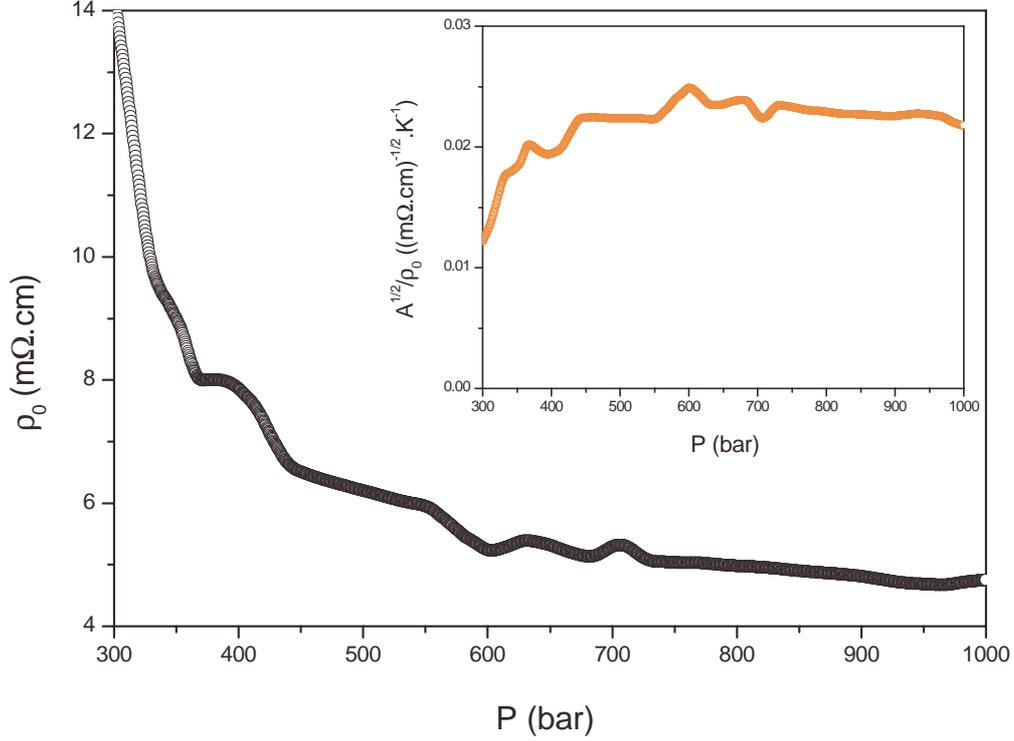


FIG. 5.12: Variation de la résistivité résiduelle en fonction de la pression.

et est proportionnelle au poids de quasiparticule Z_{QP} . Ce dernier renormalisant la masse électronique en une masse effective, $m^* = m_e/Z_{QP}$, la divergence du coefficient A peut alors s'interpréter comme le signe de l'annulation du poids de quasiparticule, ou de ϵ_F^* , c'est à dire la divergence de la masse effective due aux corrélations. Par conséquent, la divergence de la résistivité résiduelle avec un exposant deux fois plus faible que celui du coefficient A semble trouver une explication si l'on admet tout d'abord que A diverge comme le carré de la masse effective, et ensuite que la masse intervenant dans la résistivité résiduelle est bien la masse effective renormalisée par les interactions.

Dans le cadre de la transition de Mott traitée en DMFT, une méthode dite "de projection auto-cohérente" a été développée par Moeller et al. [53] afin de s'affranchir de problèmes numériques survenant au voisinage immédiat de la transition. Elle repose sur le fait que dans ce régime, le poids de quasiparticule est très faible et donc le pic de quasiparticule dans la fonction spectrale (densité d'états) est très étroit au regard de l'espacement entre les bandes de Hubbard. Ainsi, supposant cette séparation d'échelle d'énergie, ils ont calculé la partie imaginaire de la self-énergie numériquement et la coefficient A de la résistivité en utilisant la formule de Kubo [53].

$$\Im m \Sigma(\omega + i0^+) \approx -0.4D \left(\frac{\omega}{\epsilon_F^*} \right)^2 \Rightarrow A = - \left(3\sqrt{2}\pi\pi^2 \frac{\hbar a}{e^2 D} \right) \frac{\partial^2 \Sigma(i\omega_n)}{\partial^2 (i\omega_n)} \sim \frac{1}{\epsilon_F^{*2}}$$

Retrouvant la proportionnalité entre le coefficient A et l'inverse du carré de l'énergie de Fermi renormalisée, nous pouvons dans le cadre de cette théorie relier quantitativement les valeurs de A avec l'échelle de cohérence des quasiparticules (fig. 5.13).

La figure 5.13 révèle une décroissance importante de l'énergie de Fermi renormalisée lorsque la pression diminue, correspondant presque quantitativement avec l'évolution de l'échelle de cohérence T_{Met}^* . Reflétant le fait que le produit $T_{Met}^*(P)A(P)^{1/2}$ est approximativement constant, ce résultat suggère ainsi que la divergence du coefficient A est représentative de la divergence de la masse effective avec les corrélations. En outre l'énergie de Fermi, habituellement de l'ordre de quelques dizaines de milliers de kelvin, est ici mille fois plus faible. Corroborant l'hypothèse d'une forte renormalisation, ce résultat indique que pour des températures supérieures à cette échelle d'énergie, le métal peut être considéré comme incohérent voire même exhiber des caractéristiques semi-conductrices [55]. Aussi faut-il souligner que ceci est en accord avec le comportement observé expérimentalement dans le composé κ -(BEDT-TTF) $_2$ Cu[N(CN) $_2$]Cl dans cette même gamme de pressions mais à plus hautes températures, où la résistivité passe par un maximum en température pour décroître lorsque cette dernière augmente.

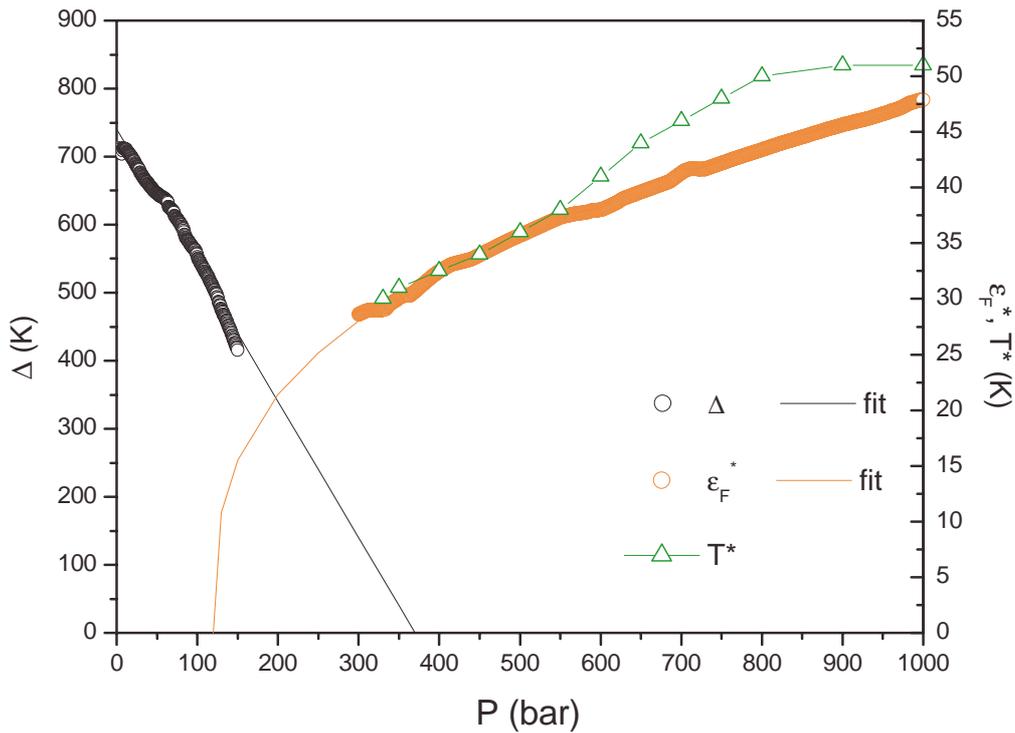


FIG. 5.13: Comparaison des dépendances en pression du gap, de l'énergie de Fermi renormalisée et de la température de cross-over T^* .

Cette théorie présupposant une séparation d'échelle d'énergie, nous pouvons également

comparer l'évolution du gap extrapolée à l'aide du fit fig. 5.7, représentant dès lors l'espacement entre les bandes de Hubbard, avec celle de ϵ_F^* . La figure 5.13 illustre ainsi que dans le cadre de cette analyse les résultats expérimentaux sont clairement compatibles avec cette séparation d'échelle d'énergie puisqu'à 300 bar ϵ_F^* est environ dix à vingt fois plus faible que l'espacement entre les bandes. De plus, nous observons que la pression critique déterminée sur la figure 5.11 ($P_c \sim 120$ bar) est significativement inférieure à la pression correspondant au recouvrement des deux bandes de Hubbard ($P \sim 370$ bar). Ceci expliquerait en effet le caractère discontinu de cette transition gouvernée non pas par une mais deux échelles d'énergie, puisque lorsque l'échelle de cohérence des quasiparticules s'annule les bandes supérieure et inférieure sont déjà distantes l'une de l'autre, suggérant d'une certaine manière que le gap "préexiste". Ainsi, cette description théorique de la transition de Mott semble à ce stade offrir un cadre conceptuel cohérent pour décrire qualitativement, ou semi-quantitativement, les propriétés observées dans ce composé.

le rapport de Kadowaki-Woods

A titre de comparaison il est intéressant de souligner ici qu'il existe d'autres systèmes tels que les fermions lourds caractérisés à basse température par un comportement de la résistivité en T^2 [76]. Aussi compare-t-on fréquemment le coefficient A de la résistivité dans ce régime au coefficient γ de la chaleur spécifique électronique C. Il apparaît en effet expérimentalement dans les fermions lourds que le rapport 5.1 est quasiment constant.

$$\frac{A}{\gamma^2} \approx const \quad \text{avec} \quad \gamma = \frac{C}{T} \quad (5.1)$$

Connu sous le nom de rapport de Kadowaki-Woods [77], cette relation semi-empirique trouve une interprétation dans le contexte de la théorie de Landau des liquides de Fermi. Le coefficient A variant en effet en $1/Z^2$ et γ en $1/Z$, on constate dès lors que ce rapport doit être indépendant des corrélations électroniques. Ainsi, on observe sur la figure 5.14 [42] que ce rapport conduit à la même constante $b = 1.110^{-5} (\mu\Omega cm K^2)/(mJ^2 mol^{-2})$ pour de nombreux fermions lourds.

Des mesures de chaleurs spécifiques électroniques n'ayant pas été réalisées à notre connaissance en fonction de la pression sur le composé κ -(BEDT-TTF)₂Cu[N(CN)₂]Cl, nous ne pourrions malheureusement pas tester précisément ce rapport. Des mesures ayant toutefois été effectuées dans les divers composés de la famille des κ -(BEDT-TTF)₂X, nous allons tenter de réaliser un lien semi-quantitatif entre la substitution chimique et la pression. Pour ce faire, nous utilisons la dépendance en pression de la température critique supraconductrice présentant une sensibilité de l'ordre de 2 K/kbar pour associer à chaque composé sur la figure de gauche 5.15 une pression effective.

Utilisant la correspondance entre substitution chimique et pression, l'on remarque sur la figure de droite 5.15 que le coefficient γ semble tout d'abord croître lorsque la pression diminue

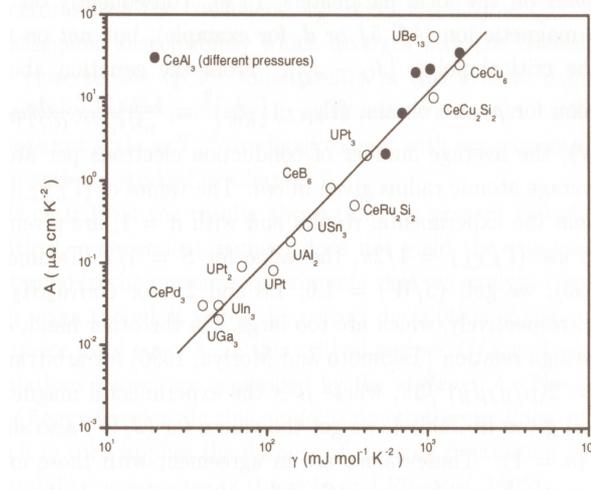


FIG. 5.14: Coefficient A du T^2 en fonction du coefficient γ de la chaleur spécifique électronique pour divers fermions lourds, la ligne droite indique l'équation $A = b\gamma^2$ avec $b = 1.110^{-5}$ ($\mu\Omega cm K^2$)/($mJ^2 mol^{-2}$) [42].

pour saturer vers 1 kbar (entre les composés κ -(ET) $_2$ Cu(NCS) $_2$ et κ -(ET) $_2$ Cu[N(CN) $_2$]Br) puis décroître fortement à plus basse pression. On notera que ces derniers points proviennent de mesures réalisées pour un taux croissant de deutération dans le composé κ -(ET) $_2$ Cu[N(CN) $_2$]Br (sous champ magnétique). Ne retrouvant le comportement du coefficient A de la résistivité (fig. 5.11) qu'à haute pression (au dessus de 1 kbar), il est ici important de comparer les conditions expérimentales des deux types d'expérience, outre que la chaleur spécifique n'a pas été mesurée sous pression. Le coefficient A a en effet été déterminé pour des températures supérieures à 13 K, notamment du fait de l'apparition d'une phase supraconductrice à plus basse température, contrairement aux mesures de chaleur spécifique électronique impliquant nécessairement des températures inférieures à 3 K environ. Les mesures de coefficient γ dans les composés κ -(ET) $_2$ Cu[N(CN) $_2$]Br ("basses pressions") ont donc été effectuées à proximité immédiate d'une phase antiferromagnétique (fig. 5.29) contrairement à celles du coefficient A , à nettement plus hautes températures. Les fluctuations magnétiques étant connues pour diminuer la chaleur spécifique électronique, il n'est donc pas impossible que le comportement de γ soit imputable à basses pression aux fluctuations antiferromagnétiques et au delà de 1 kbar, aux corrélations électroniques. Cette interprétation permettrait ainsi d'expliquer que le rapport A/γ^2 sur la figure de droite 5.15 soit tout d'abord décroissant lorsque la pression augmente pour tendre vers une valeur quasiment constante au delà de 1 kbar. Il serait toutefois ici particulièrement intéressant, voire même nécessaire pour corroborer ce dernier point, de mesurer la chaleur spécifique électronique en fonction de la pression, et ce de façon quasi continue.

En conséquence, il n'y aurait donc pas d'incompatibilité entre les mesures de transport

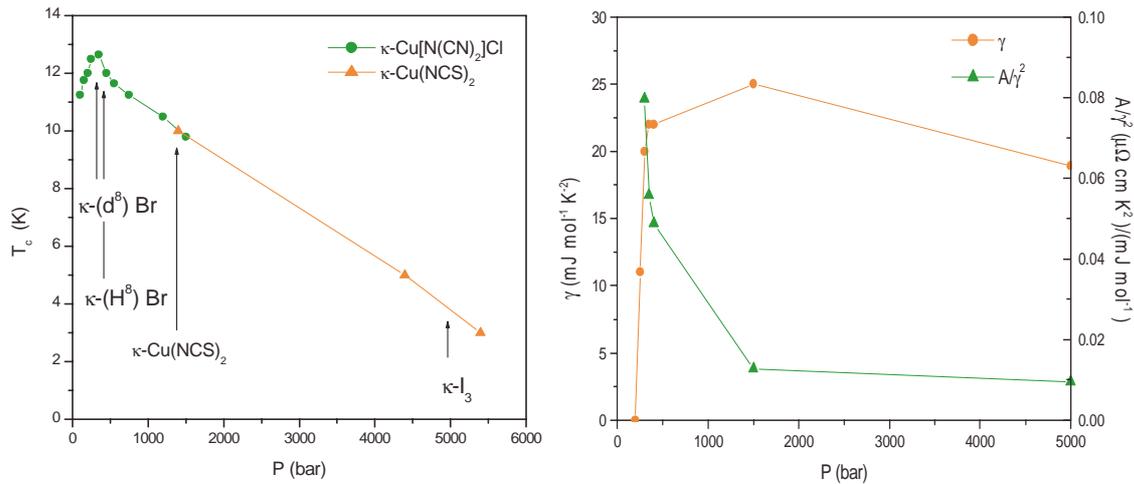


FIG. 5.15: La figure de gauche montre la variation en pression de la température critique supraconductrice pour le composé κ -(BEDT-TTF)₂Cu[N(CN)₂]Cl [26] ainsi que celle du composé κ -(ET)₂Cu(NCS)₂ [27] décalée de 1500 bars par continuité, les flèches indiquent la pression effective de chacun des autres composés de la famille κ -(BEDT-TTF)₂X. La figure de droite illustre le comportement du coefficient γ de la chaleur spécifique électronique (échelle de gauche) ainsi que le rapport A/γ^2 (échelle de droite) en fonction de la pression effective [78, 79, 80, 81].

et les mesures thermodynamiques et le rapport de Kadowaki-Woods pourrait être qualitativement vérifié à haute pression. Il convient néanmoins de souligner dans cette hypothèse que cet accord ne conduirait pas à la même constante b que dans les fermions lourds, puis que celle déterminée sur la figure 5.15 est 1000 fois plus importante, posant alors la question de son universalité. Signalons en effet à titre indicatif que par delà la vérification du rapport de Kadowaki-Woods au sein d'une famille de composés, il existe au demeurant une dispersion assez grande sur la valeur de la constante b . Ainsi, les fermions lourds [77] et les composés A15 tels que Nb_3Sn ou V_3Si [82] ont une constante $b \approx 10^{-5}$ ($(\mu\Omega cm K^2)/(mJ^2 mol^{-2})$), tandis que celle des composés A_3C_{60} tels que Rb_3C_{60} [83] vaut approximativement $4 \cdot 10^{-6}$ et celle des métaux de transition (Pd, Pt, Ni, ...) $4 \cdot 10^{-7}$ [84].

5.3.2 Cross-over métallique

Nous avons vu précédemment que le comportement en T^2 de la résistivité caractérise le régime métallique corrélé et que son domaine de validité diminue à mesure que la pression décroît. Aussi est-il instructif d'observer le comportement de la résistivité sur de plus grandes échelles de température pour diverses pressions afin de savoir si, et comment les corrélations dominent le transport.

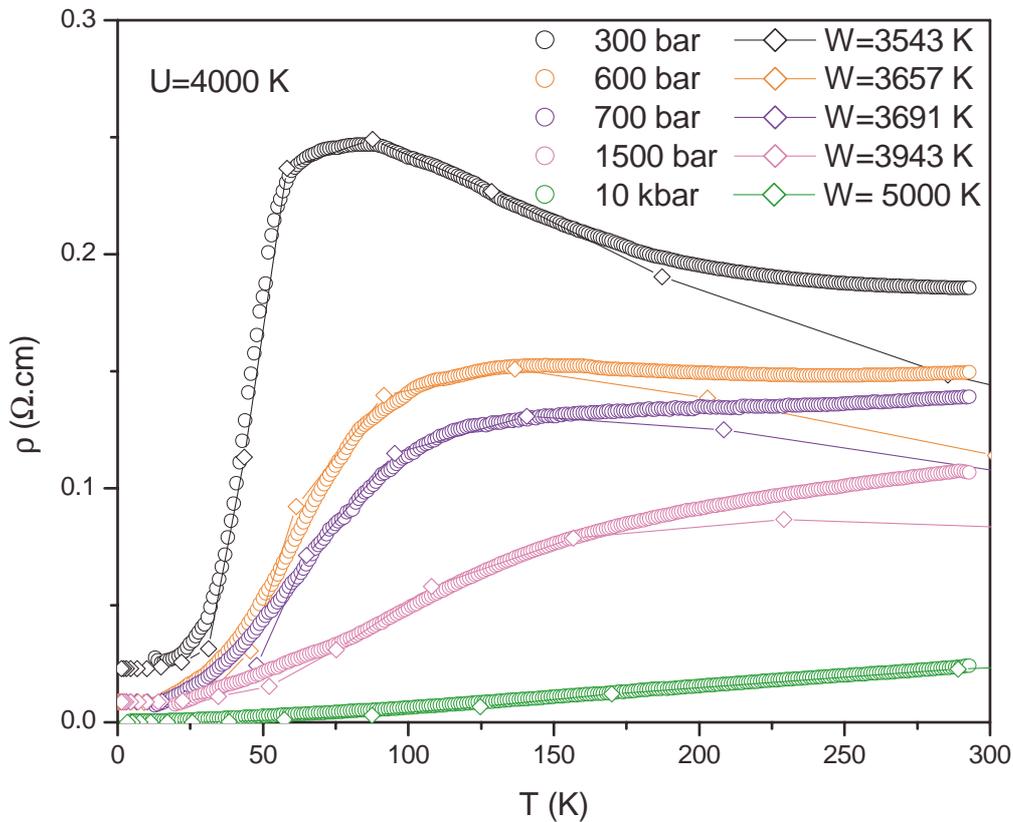


FIG. 5.16: Variation de la résistivité en fonction de la température pour diverses pressions comprises entre 300 bar et 16 kbar, les diamants représentent les simulations réalisées en NRG-DMFT (Numerical Renormalisation Group).

On constate sur la figure 5.16 qu'à basses pressions, proche de la transition de Mott, un maximum se développe dans la résistivité après la dépendance en T^2 , suivi d'un comportement isolant avec une résistivité qui décroît lorsque la température augmente. L'application de la pression se traduit par une diminution de l'amplitude du maximum jusqu'à sa disparition vers 700 bar. Le comportement non monotone de la résistivité pour des pressions inférieures à 700 bar et sa disparition au delà suggère fortement la prépondérance des corrélations électroniques dans le transport, qui seules peuvent expliquer une telle sensibilité à la pression avec de tels changements qualitatifs dans les propriétés. Ainsi, la présence de ce maximum semble illustrer la disparition thermique des quasiparticules avec une déplétion progressive de la densité d'états au niveau de Fermi, conduisant tout d'abord à un mauvais métal ou métal incohérent au delà du domaine de validité du T^2 puis à un isolant à plus hautes températures. En conséquence, le comportement observé sur les courbes 5.16 confirme l'importante renormalisation de l'énergie de Fermi par les interactions, qui vaut quelques dizaines de kelvin pour des pressions inférieures à 1 kbar, et qui conduit à un cross-over représenté sur le diagramme de phase 5.5 entre le métal cohérent à basses

températures et un mauvais métal (incohérent) dès lors que la température est du même ordre de grandeur que l'énergie de Fermi. De plus, la présence du maximum dans la résistivité vérifie la séparation d'échelle d'énergie entre le pic de quasiparticule et les bandes de Hubbard supérieure et inférieure. En effet, le recouvrement d'un comportement isolant à hautes températures après un régime métallique traduit non seulement une forte dépendance de la densité d'états en fonction de la température mais aussi la pré-existence d'un gap dans les excitations de hautes énergies, confirmant alors la description de la transition de Mott et du métal corrélé obtenue en DMFT.

Signalons enfin qu'un maximum de résistivité est également observé, mais à pression ambiante, dans le composé κ -(ET)₂Cu[N(CN)₂]Br vers 80 K précédant une anomalie à une température légèrement inférieure [85]. Cette anomalie se manifestant par un maximum relatif traduit une mise en ordre des groupements éthylènes aux extrémités de la molécule de BEDT. Cette mise en ordre présente de plus une cinétique suffisamment lente pour être manifestement très sensible à la vitesse de refroidissement. L'on observe ainsi que l'anomalie de résistivité sur la figure 5.17 décroît fortement lorsque la vitesse de refroidissement diminue sans altérer le maximum à plus haute température. Il apparaît en outre que le comportement de la résistivité à plus basse température demeure caractérisé par un régime en T^2 avec une pente A insensible à la vitesse de refroidissement mais avec une résistivité résiduelle augmentant avec celle-ci.

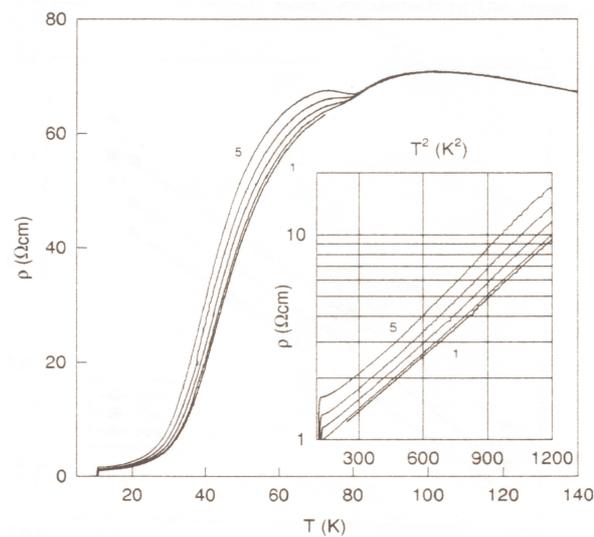


FIG. 5.17: Variation de la résistivité en fonction de la température dans le composé κ -(ET)₂Cu[N(CN)₂]Br pour diverses vitesses de refroidissement, l'insert illustre le comportement en T^2 de la résistivité [85].

Par conséquent, il semble que la frustration de cette mise en ordre génère un désordre statique agissant comme des impuretés sans perturber d'avantage l'état métallique liquide de Fermi ou l'état semiconducteur à plus hautes températures. En outre, il convient de

remarquer que cette anomalie n'a jamais été décelée dans nos expériences sur le composé κ -(BEDT-TTF)₂Cu[N(CN)₂]Cl sous pression et ne pourrait donc a fortiori constituer une interprétation concurrente.

5.4 Diagramme de phase haute et basse températures

Etant donnée la multitude de phases électroniques présente dans un domaine de températures et de pressions très étroit, il apparaît intéressant d'élargir notre fenêtre d'observation expérimentale en s'attardant tout d'abord sur la phase semiconductrice à haute température ($50 \text{ K} < T < 300 \text{ K}$), pour discuter dans un deuxième temps de la phase supraconductrice à basse température ($T < 15 \text{ K}$).

5.4.1 Comportement semiconducteur

Les maxima de résistivité observés à haute température sur les courbes 5.16 signalent un comportement non métallique de la résistivité ($d\rho/dT < 0$) et traduisent donc un cross-over de transport entre un régime de mauvais métal et un comportement semiconducteur.

D'autre part, la résistivité retrouve à plus hautes températures un caractère métallique ($d\rho/dT > 0$) se manifestant par un léger minimum à 600 bars par exemple (fig. 5.16). Ainsi, traçant sur le diagramme de phase 5.18 la position des maxima et minima de la résistivité, nous obtenons une réentrée de la phase semiconductrice dans la phase métallique.

Ayant souligné précédemment, §5.2.2, l'importante dilatation thermique des composés κ -(BEDT-TTF)₂X, cette réentrée isolante requiert quelques commentaires. Pour des températures supérieures à 100 K environ et compte tenu des variations rapides des propriétés physiques en pression, l'augmentation des paramètres de maille dans les plans ne peut plus être négligée du fait du rapport élevé entre le coefficient de dilatation et la compressibilité. De l'ordre de 10 bars/K, il implique une correction de pression entre 100 et 300 K de 2000 bar comme cela est illustré sur la dépendance en température des résistivités corrigées de la dilatation thermique sur la figure 5.19. On constate ainsi que le comportement semiconducteur après correction de la dilatation thermique est renforcé, avec notamment un maximum de la résistivité plus prononcé et une vraisemblable disparition des minima au dessus de 200 K. La courbe à 700 bars laissant apparaître maintenant un maximum vers 120 K, on devine alors aisément que la réentrée semiconductrice soit imputable exclusivement à la dilatation thermique et que le cross-over mauvais métal/semiconducteur présente un comportement monotone en pression, comme cela est représenté en pointillé (rose) sur le diagramme 5.18. Il convient de souligner que le cross-over entre l'isolant de Mott et le semiconducteur sera repoussé, par ce même effet, vers les hautes températures et les plus hautes pressions (fig. 5.18) comme nous l'avons suggéré précédemment (§ 5.2.2)

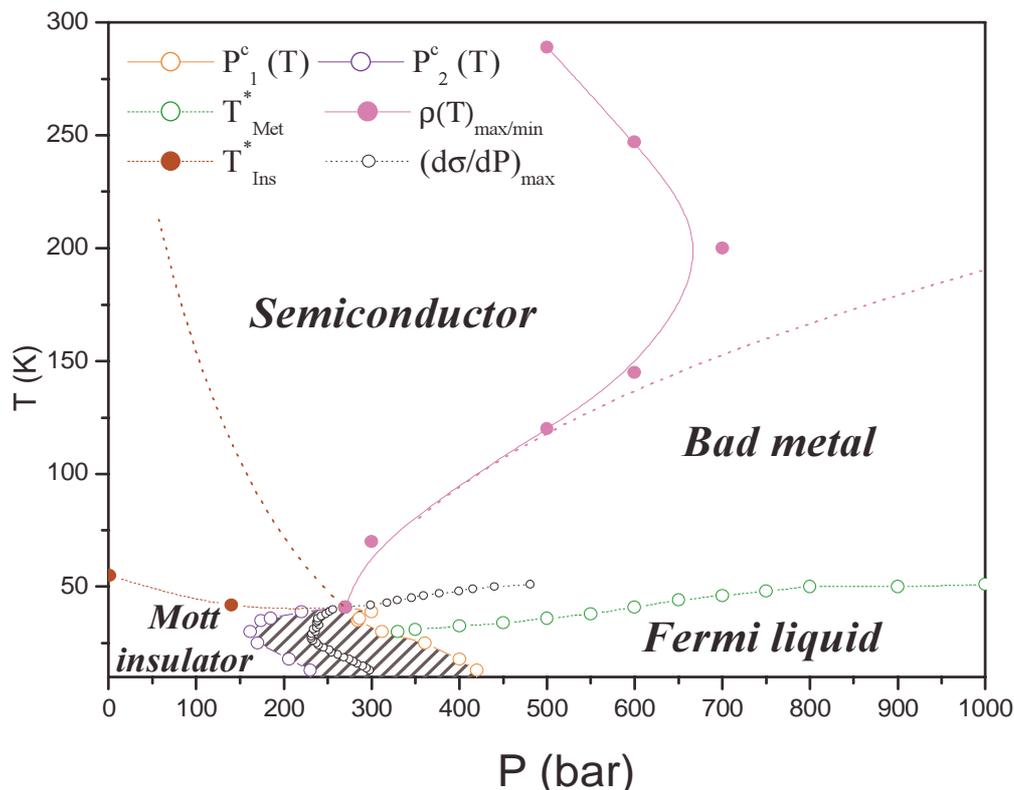


FIG. 5.18: Diagramme de phase haute température-pression, les lignes pointillées en rose et marron estiment respectivement les déplacements du maximum de résistivité et du cross-over isolant en l'absence de dilatation thermique.

. Remarquons enfin que cette correction de la dilatation rapproche encore plus le comportement de la résistivité sous pression des simulations présentées précédemment sur la figure 5.16 renforçant ainsi son interprétation. En conséquence, les propriétés de transport observées dans le composé κ -(BEDT-TTF)₂Cu[N(CN)₂]Cl suggèrent avec force qu'un métal fortement corrélé puisse se manifester à basse température tandis que la disparition thermique des quasiparticules génère un état métallique incohérent, suivi d'une phase semiconductrice à plus haute température.

En outre, il est intéressant d'observer que d'autres membres de la famille des κ -(BEDT-TTF)₂X possèdent une résistivité avec ce même comportement non monotone en température (§ 1 fig. 1.12). Aussi le composé κ -(ET)₂Cu(NCS)₂ présente-t-il par exemple un maximum de résistivité de même qu'une conductivité optique avec dépendance inhabituelle en température. En effet, celle-ci se caractérise sur la figure 5.20 par une diminution importante du pic de Drude (poids spectral à basses fréquences) lorsque la température augmente jusqu'à sa disparition totale entre 50 et 100 K. On notera ici que la température du maximum de résistivité coïncide tout à fait avec cette disparition thermique et corrobore non seulement le régime métallique incohérent

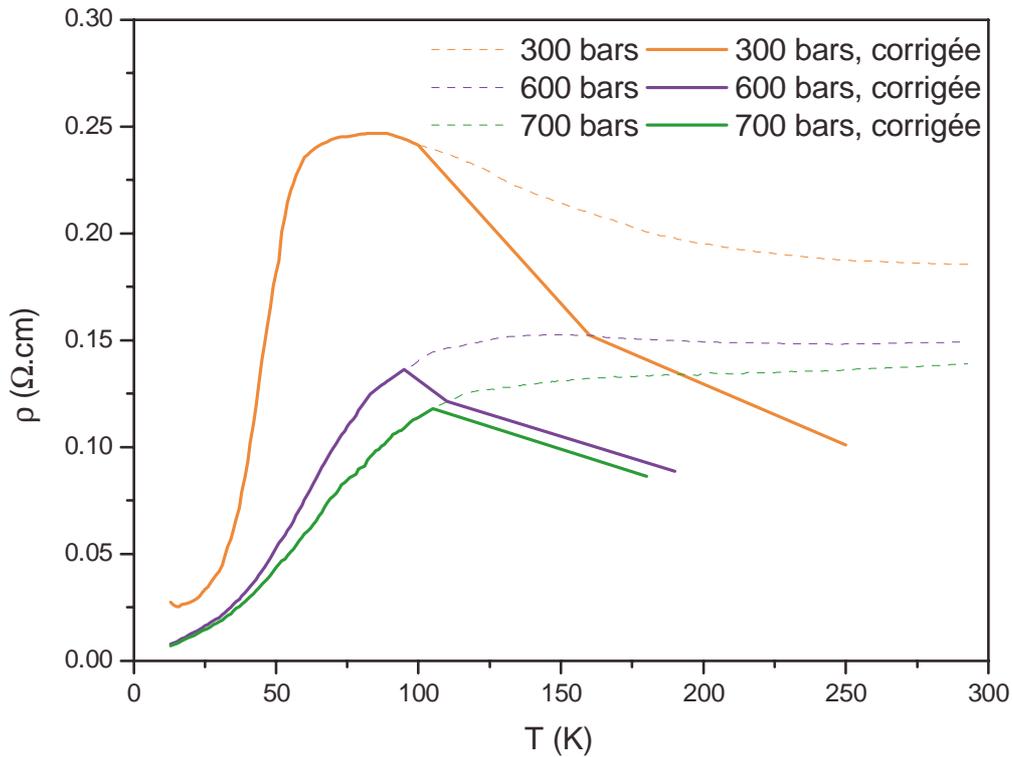


FIG. 5.19: Estimation de la variation de la résistivité en fonction de la température pour diverses pressions en l'absence de dilatation thermique, les courbes en pointillé sont les courbes originales.

caractérisé par de plus fortes dépendances en température, mais aussi la disparition thermique des quasiparticules associée à l'apparition d'un régime à pseudogap ou semiconducteur.

Soulignons enfin sur la figure 5.20 que lors de la disparition thermique du pic de Drude entre 0 et 400 cm^{-1} son poids spectral est transféré non pas à proximité mais à beaucoup plus haute énergie, dans une bande centrée à 2300 cm^{-1} environ. Attendu dans un métal fortement corrélé au voisinage d'une transition de Mott dans le cadre de la DMFT, ce comportement suggère ainsi l'existence d'une séparation d'échelle d'énergie avec une renormalisation importante des quasiparticules caractérisées dans la densité d'états par un pic étroit, distinct des bandes basse et haute énergies.

5.4.2 Comportement supraconducteur

Le composé κ -(BEDT-TTF)₂Cu[N(CN)₂]Cl ayant révélé des propriétés supraconductrices sous pression à une température supérieure aux températures critiques des autres composés de la même famille, nous allons à présent discuter les propriétés observées à $T < 20 \text{ K}$. Avant tout,

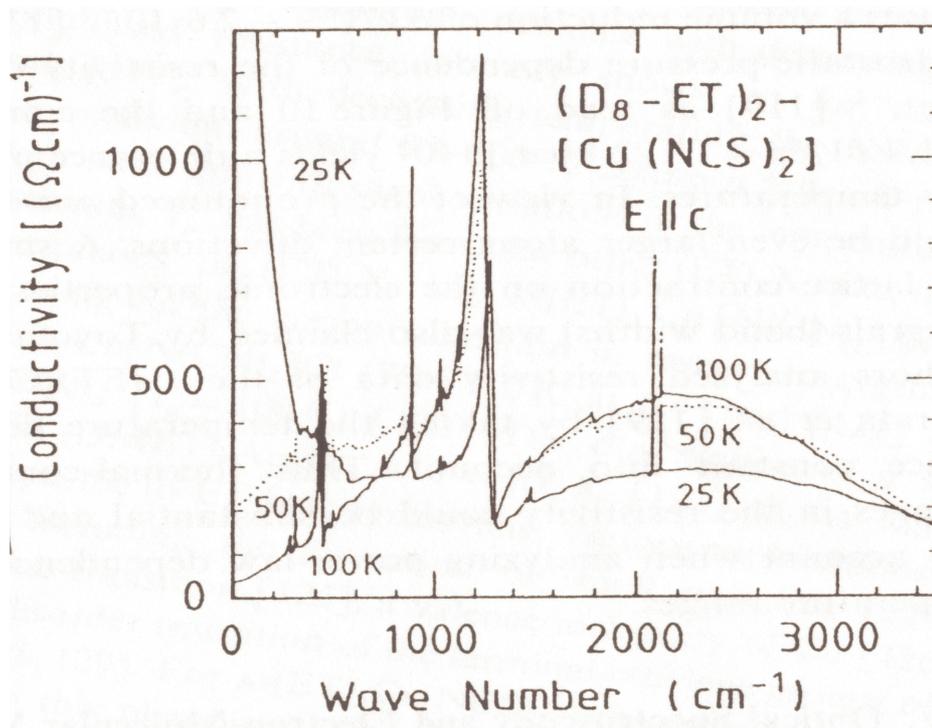


FIG. 5.20: Variation de la conductivité optique en fonction de la fréquence dans le composé $\kappa\text{-(ET)}_2\text{Cu(NCS)}_2$ deutéré à différentes températures [86].

il est particulièrement instructif de rappeler quelques uns des principaux résultats concernant le diagramme de phase basses températures, en se focalisant sur la dépendance en pression de la température critique.

En se référant aux trois expériences dont les résultats sont représentés sur la figure 5.21, on remarque une dispersion apparemment importante concernant l'existence même de supraconductivité pour des pressions inférieures à 200 bar. Cette gamme de pressions correspondant à l'apparition d'une phase antiferromagnétique isolante (AF), certains auteurs ont ainsi conclu par leur mesure de transport à une coexistence des phases supraconductrices et isolante AF jusqu'à pression ambiante [25], tandis que d'autres l'ont limitée à 200 bar par des mesures de RMN [29]. Soulignons tout d'abord que, contrairement à la RMN qui prodigue une réponse représentative d'une moyenne sur le volume de l'échantillon, le transport peut permettre de mesurer une résistivité intra-plan. La RMN étant par ailleurs beaucoup plus adaptée à la détection de phases magnétiques, la résistivité sonde préférentiellement les chemins les plus conducteurs en court-circuitant, tant que faire ce peut, les zones les plus isolantes. Par conséquent, la RMN semble davantage propice à mesurer des fractions plus ou moins macroscopiques de phases différentes, tandis que le transport électrique fournira une indication indirecte sur la topologie des phases en présence. Aussi pouvons-nous raisonnablement déduire que la résistivité est particulièrement sensible aux "fluctuations" supra-

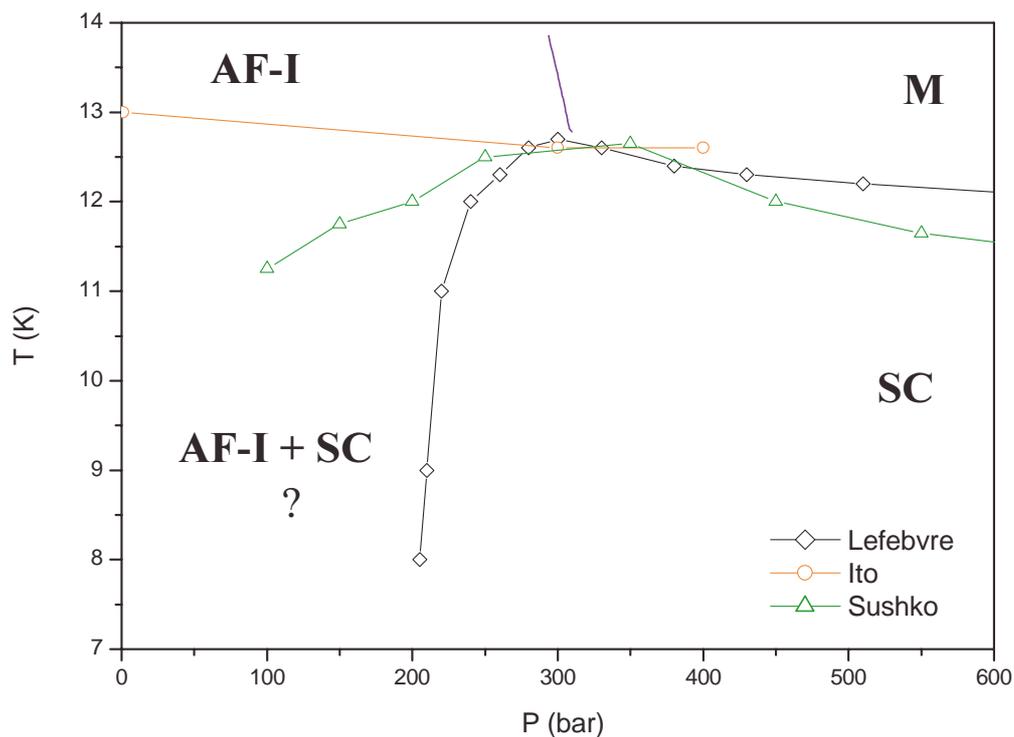


FIG. 5.21: Variation de la température critique supraconductrice selon diverses expériences. Les cercles rouges et les triangles verts proviennent de mesures de transport (Ito [25] et Sushko [26]), tandis que les losanges noirs sont issus de RMN (Lefebvre [29]). La transition AF/M est indiquée en trait plein bleu et la transition de Mott a été volontairement omise ainsi que la zone de coexistence AF-I/SC [29]. (M : métal, SC : supraconducteur, AF-I : isolant antiferromagnétique).

conductrices, malgré la probable perte de représentativité du système dans son ensemble. La figure 5.21 illustre ainsi vraisemblablement l'existence de fractions supraconductrices macroscopiques pour des pressions supérieures à 200 bars, et microscopiques pour des pressions inférieures. En outre, les deux mesures de transport [25] et [26] pouvant apparaître contradictoires, nous allons à présent tenter de clarifier cet aspect.

le courant critique

Fort des remarques précédentes, il apparaît impérieux de déterminer tout d'abord des conditions expérimentales qui n'affectent pas l'état du système. S'agissant de mesures de transport électrique, il est donc nécessaire d'étudier l'effet du courant sur la résistivité mesurée. Nous nous contenterons de le réaliser à pression ambiante, en admettant que l'application de la pression rend le système plus homogène, donc moins sensible aux paramètres de mesures.

Ainsi la figure 5.22 exhibe pour des faibles courants de mesure ($i < 100$ nA) un maximum de résistivité vers 15 K, suivi d'une décroissance d'un facteur trois, attribuée à l'émergence de

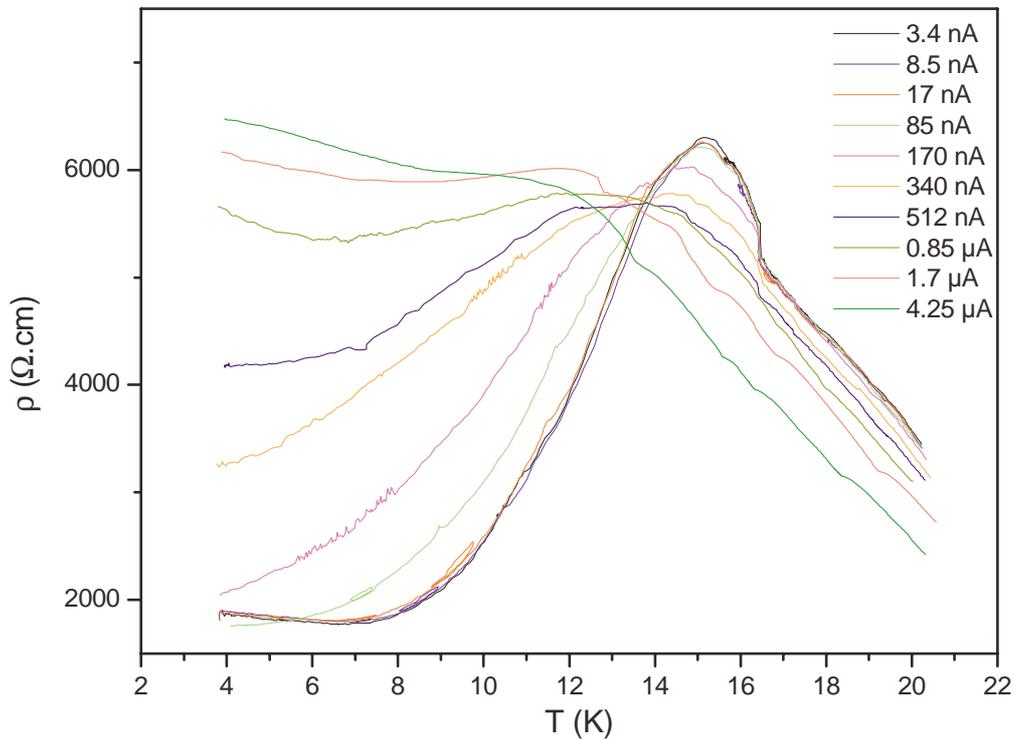


FIG. 5.22: Variation de la résistivité intra-plan en fonction de la température pour divers courants.

fractions supraconductrices dans la phase isolante AF [25]. On observe de plus que l'utilisation d'un courant modéré déplace tout d'abord ce maximum vers les basses températures, en diminuant la réduction de résistivité pour complètement l'atténuer sous quelques μA . Ce comportement étant tout à fait analogue à celui obtenu en fonction du champ magnétique [25], nous pouvons probablement l'attribuer au courant critique supraconducteur. Utilisant les caractéristiques géométriques de l'échantillon considéré, nous pouvons ainsi déterminer l'évolution de la densité de courant critique supraconducteur avec la température en repérant sur chaque courbe, par convention, le maximum de la résistivité. Il est en effet fortement probable que seule l'apparition de fractions supraconductrices puissent expliquer de façon satisfaisante le changement de sens de variation de la résistivité en fonction de la température, dans ce régime majoritairement isolant.

On observe ainsi dans l'insert de la figure 5.23 une dépendance quasi-linéaire de la densité de courant critique avec la température $(T_c - T)/T_c$. Ce comportement, quoique conventionnel pour un supraconducteur au voisinage de T_c , est singularisé par les valeurs extrêmement faibles des densités de courant critique. En effet, généralement de l'ordre de 10^6 A.cm^{-2} , l'extrapolation de J_c à température nulle conduit à une valeur de 16 mA.cm^{-2} . L'obtention d'une densité de courant critique 10^8 fois plus faible que celle déterminée traditionnellement conforte alors l'hypothèse d'une supraconductivité très inhomogène et vraisemblablement en proportion microscopique.

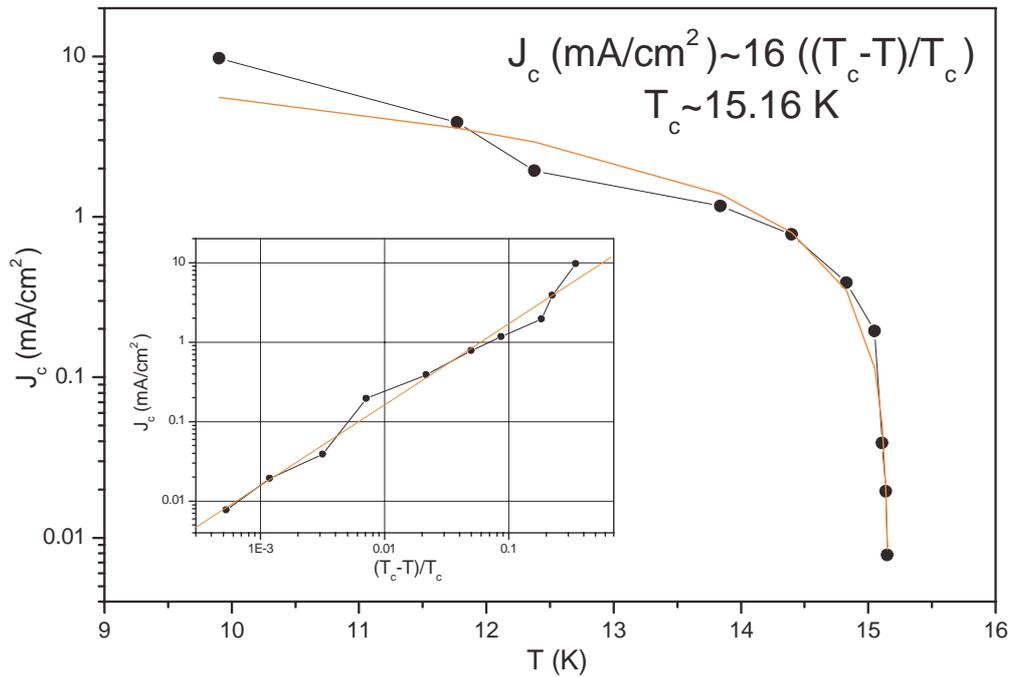


FIG. 5.23: Estimation de la densité de courant critique en fonction de la température ; l'insert illustre la dépendance quasi-linéaire de la densité de courant critique avec la température réduite $(T_c - T)/T_c$.

D'un point de vue plus expérimental, la figure 5.23 illustre l'impérieuse nécessité d'utiliser de très faibles densités de courant ($J_c < 0.2 \text{ mA.cm}^{-2}$) pour ne pas affecter de façon significative l'état supraconducteur. Ainsi, les auteurs de la référence [25] ont réalisé des mesures de résistivité sur un échantillon avec un facteur géométrique $L/S \approx 57 \text{ cm}^{-1}$ et une section S de l'ordre de $1.4 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^2$, L étant la longueur effective de l'échantillon. Avec une puissance dissipée n'excédant pas $0.1 \mu\text{W}$ et une résistivité maximum de l'ordre $2 \text{ k}\Omega.\text{cm}$, ils ont probablement injecté un courant de $1.2 \mu\text{A}$ dans l'échantillon correspondant à une densité de courant de l'ordre 1 mA.cm^{-2} . Conséquemment, ils ont observé un maximum suivi d'une décroissance de la résistivité comme sur la figure 5.22, mais à partir de 13 K au lieu de 15 K comme ici.

Aussi cela illustre-t-il sommairement une des difficultés expérimentales relatives aux mesures de transport dans cette région du diagramme de phase.

diagramme de phase basse température

Ayant identifié avec la convention du maximum de la résistivité une température de transition supraconductrice de 15 K environ à pression ambiante, nous allons à présent décrire le comportement de ce maximum sous pression et ce, jusqu'à 300 bar approximativement.

Les variations de résistivité en fonction de la température sur la figure de gauche 5.24 montrent tout d'abord que l'application d'une pression très modérée ($P \leq 100 \text{ bars}$) déplace le

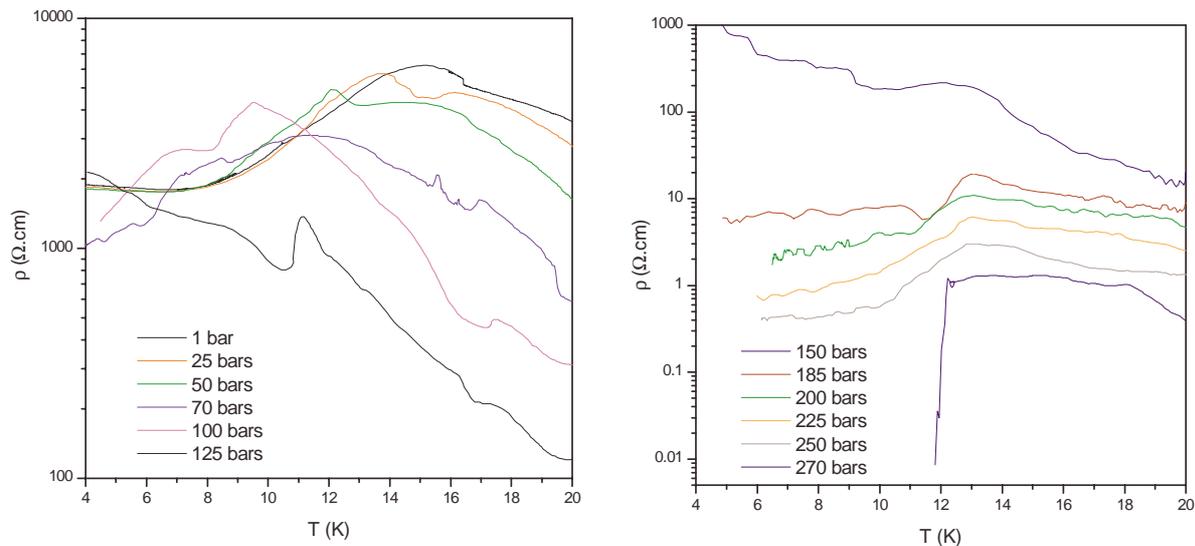


FIG. 5.24: Variation de la résistivité en fonction de la température pour diverses pressions ($J \approx 0.2 \text{ mA.cm}^{-2}$).

maximum vers de plus basses températures, de l'ordre de 9 K à 100 bar. Entre 100 et 200 bar, un décalage progressif est observé vers 13 K associé à des comportements non monotones de la résistivité, pouvant-être imputables à des changements de régime de transport ($T < T_c$). Au delà de 250 bar, on note enfin sur la figure de droite 5.24 l'apparition d'une transition supraconductrice franche à 12 K environ signalant vraisemblablement la présence de fractions supraconductrices macroscopiques.

Afin d'étudier plus en détail le passage entre les états supraconducteurs macroscopique et microscopique, nous avons mesuré l'évolution de la résistivité en fonction de la pression à température constante, entre 13 et 6 K. Ce faisant, nous avons volontairement limité l'intervalle de pression en fonction de la température pour ne pas solidifier l'hélium gazeux. Nous retrouvons ainsi de façon explicite sur la figure de gauche 5.25 le passage très brutal entre les états majoritairement isolant et supraconducteur au voisinage de 250 bar. On notera que cette transition s'accompagne d'une variation de résistivité de près de 6 décades pouvant être interprétée comme le signe d'une transition de percolation, en admettant la présence d'une supraconductivité très inhomogène à plus basses pressions.

Signalons en outre sur la figure de droite 5.25 à $T < 9$ K la continuité de cette transition, avec toutefois une résistivité résiduelle dans l'état supraconducteur nettement supérieure à celle observée à plus hautes températures. Ceci traduisant peut-être une forme de réentrance isolante dans l'état supraconducteur comme cela a pu être suggéré [25], il convient néanmoins de souligner la proximité immédiate de la zone de solidification de l'hélium gazeux. En effet, cette dernière s'apparente moins à une cristallisation qu'à une transition vitreuse, et peut donc s'accompagner de

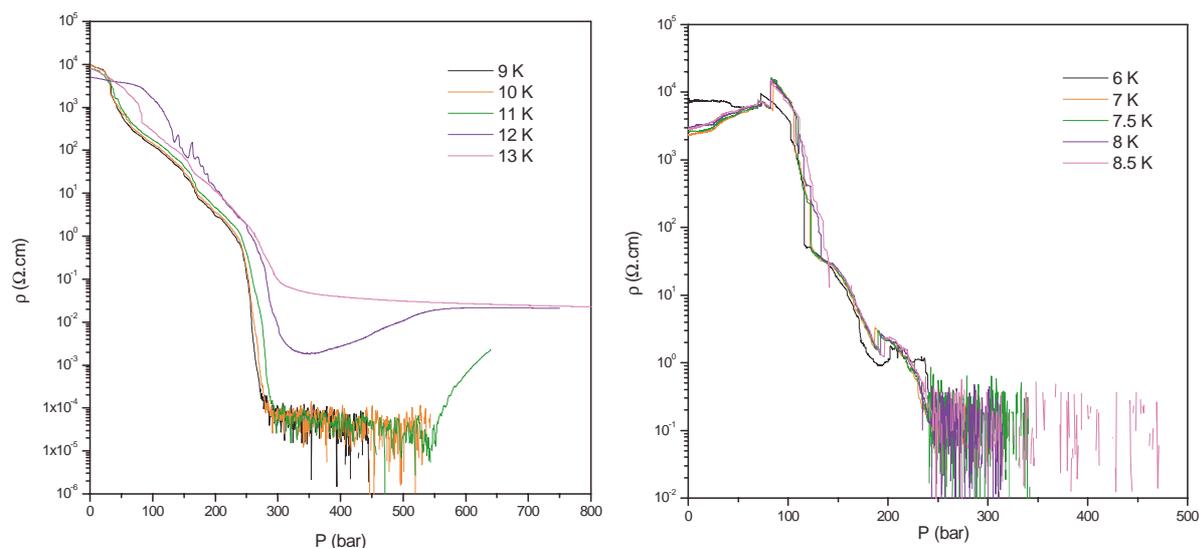


FIG. 5.25: Variation de la résistivité en fonction de la pression pour diverses températures entre 13 et 6 K (pression décroissante).

larges fluctuations prétransitionnelles. Aussi semble-t-il difficile d'attribuer à l'augmentation de la résistivité résiduelle une origine intrinsèque, dès lors qu'il pourrait s'agir d'un accroissement du niveau de bruit dû à la présence de fluctuations d'hélium solide.

Remarquons enfin la présence de nombreuses anomalies pour des pressions inférieures à 250 bar sur la figure de droite 5.25, avec notamment un maximum de la résistivité au voisinage de 100 bar entre 7 et 9 K probablement relié à la diminution de T_c observée sur les courbes 5.24. La figure de droite 5.25 illustre par ailleurs une vraisemblable métastabilité dans cette région du diagramme de phase que l'on peut raisonnablement interpréter comme le signe de coexistence de phases.

Compilant les résultats obtenus à partir des mesures en fonction de la température et de la pression, nous pouvons estimer l'évolution de la température critique en fonction de la pression. Nous avons ainsi reporté sur le diagramme de phase partiel 5.26 la position des maxima de la résistivité (en marron) de même que l'apparition de l'état supraconducteur macroscopique à partir des mesures en fonction de la pression (en vert). On retrouve alors le comportement non monotone de la température critique pour des pressions inférieures à 250 bar délimitant la phase isolante antiferromagnétique au dessus de T_c du domaine de coexistence avec des fractions supraconductrices.

Il est important de remarquer que la transition de percolation supraconductrice, en vert sur le diagramme de phase, coïncide assez bien avec la ligne déterminée en RMN [29] et reportée sur la figure 5.21. Cette adéquation semble alors justifier l'interprétation de cette ligne en terme de diminution de la fraction supraconductrice lorsque la pression décroît. En effet, la proportion

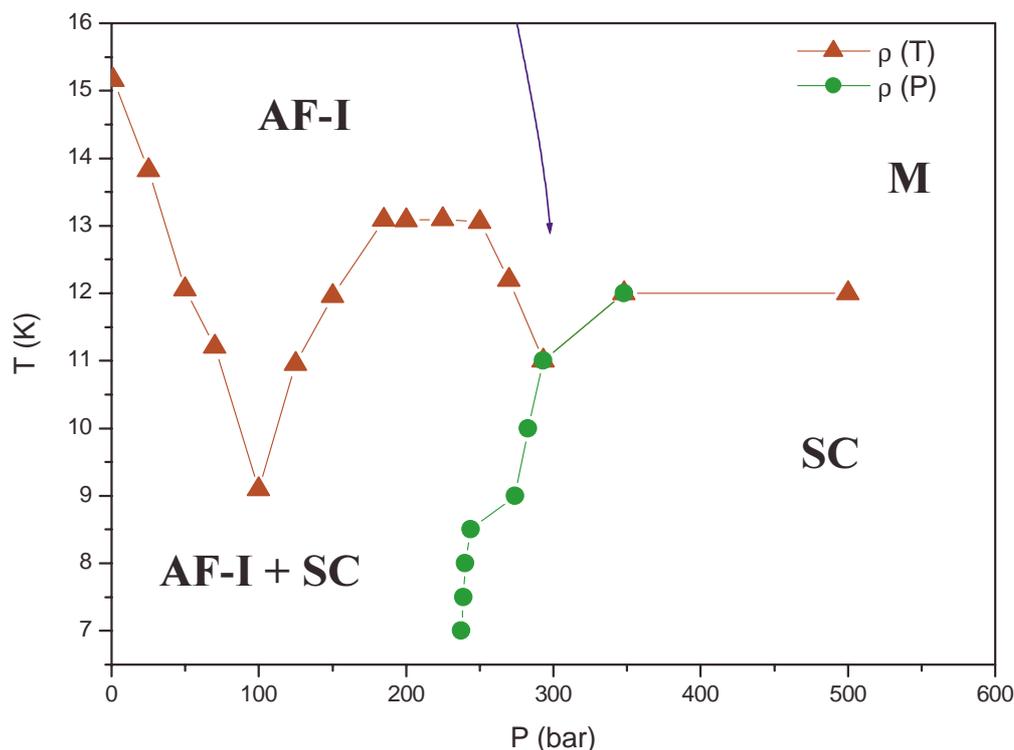


FIG. 5.26: Estimation de la variation de la température critique avec la pression (ronds) et avec la température (triangles). La transition AF-M est indiquée en trait plein bleu et la transition de Mott a été volontairement omise (M : métal, SC : supraconducteur, AF-I : isolant antiferromagnétique).

supraconductrice pourrait dès lors être indécidable en RMN et se traduire par une transition de percolation en transport. D'autre part, la mise en commun des deux résultats obtenus en transport reportés sur la figure 5.21 conduit également à un comportement non monotone de la température critique dans le régime de basses pressions ($P < 300$ bar). En conséquence, il semble que le diagramme de phase 5.26 unifie raisonnablement les comportements observés suivant divers auteurs et techniques concernant la supraconductivité à basses pressions dans le composé κ -(BEDT-TTF)₂Cu[N(CN)₂]Cl. Il est par ailleurs important de signaler que la précision sur la détermination de la température critique peut difficilement être estimée compte tenu de la forte dépendance en température et pression de la résistivité. Aussi le comportement non monotone de T_c à basse pression ($P < 200$ bar) est-il à considérer avec précaution et de nouvelles mesures en fonction de la pression, tous les 0.5 K par exemple, s'avèreraient particulièrement utiles pour confirmer cette tendance.

Ces résultats étant compatibles avec le scénario d'une évolution de la fraction supraconductrice avec la pression, l'origine de la non monotonie de la température critique avec la pression, dans le domaine $P < 250$ bars, demeure encore inexpliquée. Nous pouvons toutefois, en considérant

les résultats de RMN [29] et en admettant l'hypothèse d'une transition de percolation, supposer qu'au delà de 200 bar la situation peut être décrite suivant les figures b, c et d 5.27.

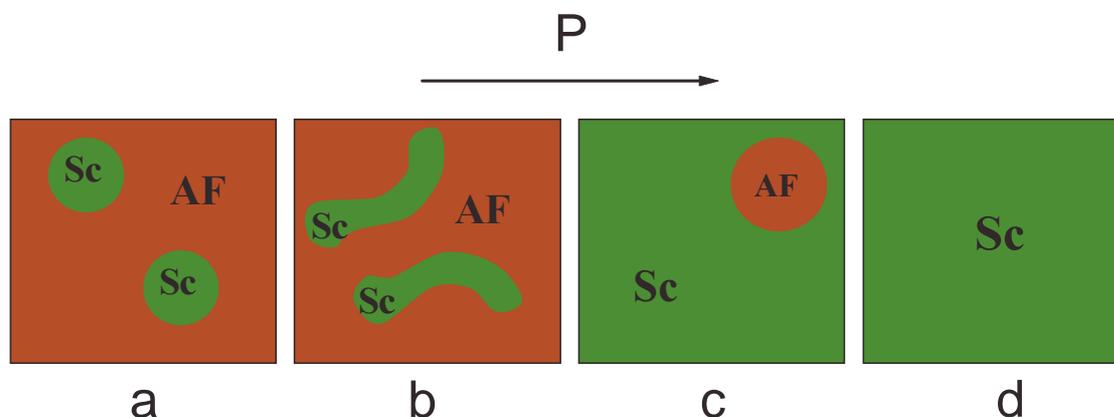


FIG. 5.27: Scénario possible de l'évolution des phases antiferromagnétique et supraconductrice dans les plans en fonction de la pression ($P < 500$ bar), illustrant l'augmentation de la proportion supraconductrice en fonction de la pression.

Ainsi, la figure d représente une phase supraconductrice homogène correspondant à la situation pour des pressions supérieures à 400 bar. Les expériences de RMN [29] ayant détecté un domaine de coexistence Sc/AF entre 200 et 400 bar, nous pouvons lui associer la figure c étant donnés les résultats de transport. Ces derniers ayant révélé une augmentation brutale de la résistivité pour les pressions inférieures à 200 bar environ, nous concluons que les domaines supraconducteurs ne court-circuitent plus les plans comme cela est représenté sur la figure b. dès lors, le transport s'effectue vraisemblablement entre ces domaines par effet tunnel, ceux-ci constituant une forme de réseau désordonné de jonction Supraconducteur/Isolant/Supraconducteur (SIS). Par extension, la figure a illustre l'évolution probable des domaines supraconducteurs en îlots pour des pressions inférieures à 100 bar, impliquant dès lors de très faibles courants critiques.

Soulignons que si le scénario précédent rend compte d'une percolation et peut expliquer les valeurs extrêmement faibles du courant critique, la diminution de la fraction supraconductrice avec la pression ne permet pas à elle seule de comprendre le comportement de la température critique à basses pressions. Celle-ci étant intensive, il apparaît alors nécessaire d'admettre l'existence d'un autre phénomène, tel un changement de symétrie du paramètre d'ordre supraconducteur par exemple. Cette dernière hypothèse pourrait en effet résulter de l'évolution de la topologie des domaines, influençant l'anisotropie, ou encore de l'interaction avec la phase antiferromagnétique.

Il est par ailleurs intéressant de noter que ce type de coexistence entre phases supraconductrice et magnétique a d'ores et déjà été mis en évidence expérimentalement dans

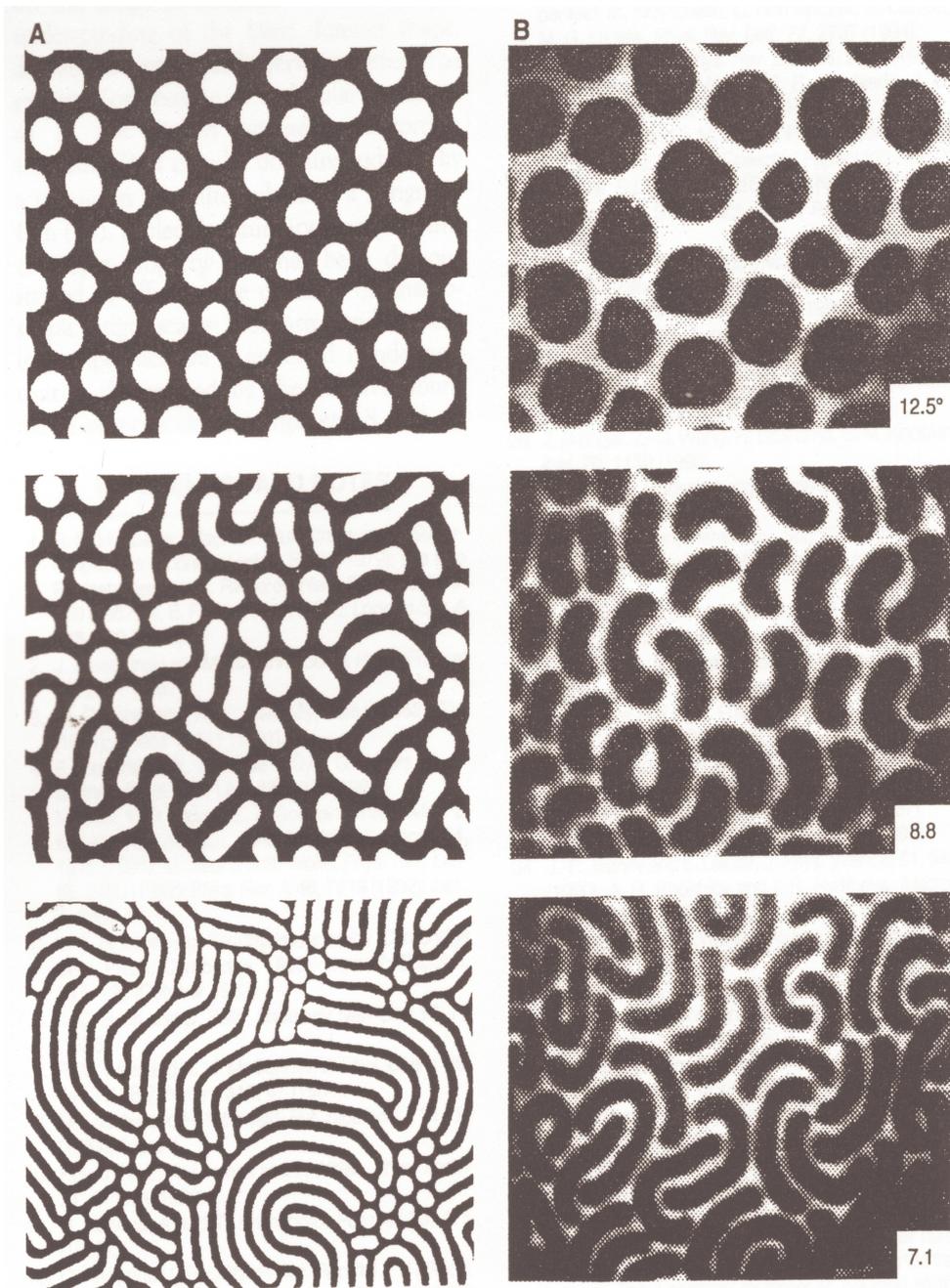


FIG. 5.28: Evolution de la morphologie de domaines dans des films minces magnétique (figure A) et organiques (figure B) [89].

d'autres systèmes tels que des composés organiques unidimensionnels [87] ou encore dans les fermions lourds [88].

Soulignons enfin que l'évolution de la morphologie des domaines constitués de phases différentes a pu être observée en fonction d'un paramètre externe dans des systèmes magnétiques ou encore des films de Langmuir organiques comme l'illustre la figure 5.28 [89].

5.4.3 Vers un diagramme de phase complet

Ayant étudié les propriétés de transport du composé κ -(BEDT-TTF) $_2$ Cu[N(CN) $_2$]Cl jusqu'à 1 kbar et sur un vaste domaine de températures, nous pouvons à présent résumer les divers comportements observés sur le diagramme de phase 5.29. Illustrant la multitude de phases électroniques associées à ce composé, ordonnées ou non, l'on constate une augmentation manifeste de la densité de phases à mesure que la pression diminue. Aussi ce diagramme met-il clairement en évidence le rôle majeur des corrélations électroniques sur l'établissement d'un état fondamental.

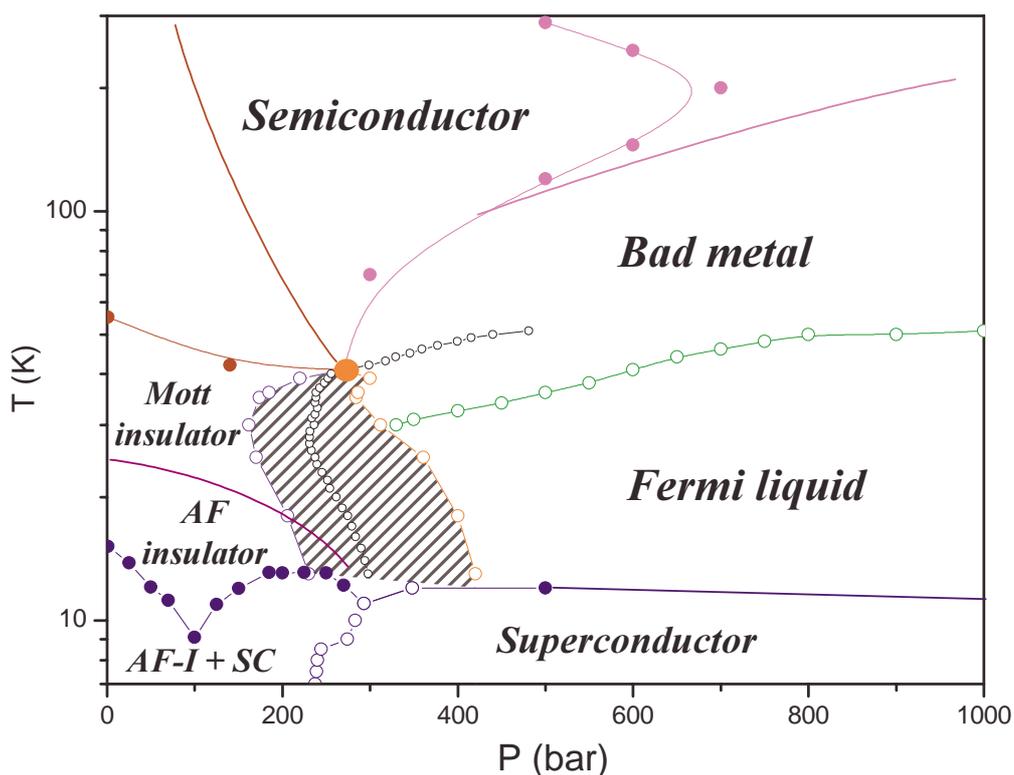


FIG. 5.29: Diagramme de phase global température-pression du composé κ -(BEDT-TTF) $_2$ Cu[N(CN) $_2$]Cl (l'échelle de température est logarithmique).

Ayant discuté précédemment et de façon indépendante les comportements haute et basse températures, il est intéressant de souligner l'augmentation de la température critique supraconductrice au voisinage de la transition de Mott et de la phase antiferromagnétique. On notera également que les lignes de transitions de Mott, antiferromagnétique et supraconductrice semblent se rejoindre vers 12 K à 300 bar, suggérant ainsi la présence d'un point multicritique.

Non représentée sur la figure 5.29, il est en outre important de remarquer que la zone de coexistence AF/Sc déterminée en RMN (fig. 1.14) prolonge de façon surprenante la courbe de coexistence de la transition de Mott. Ceci pourrait alors indiquer que l'isolant AF est issu de l'isolant de Mott par une simple mise en ordre des spins électroniques, tandis que la phase supraconductrice provient du liquide de Fermi. Sans constituer une déduction choquante, cette dernière néglige pour autant l'influence d'un possible point multicritique de même que la coexistence et/ou la compétition entre les phases antiferromagnétique et supraconductrice, cette dernière étant vraisemblablement présente jusqu'à pression ambiante. Enfin, le liquide de Fermi étant de plus en plus renormalisé par les corrélations l'augmentation de la température critique supraconductrice pourrait alors suggérer que les interactions électroniques bénéficient à l'appariement supraconducteur, sans pour autant infirmer un mécanisme de type BCS. Ainsi, quoiqu'éclairant les divers comportements du composé κ -(BEDT-TTF)₂Cu[N(CN)₂]Cl ce diagramme de phase pose avec force, et sans y répondre de façon évidente, la question de l'origine de la supraconductivité dans ce système.

Chapitre 6

La transition de Mott

L'étude des transitions métal-isolant dans les deux systèmes $(V_{1-x}Cr_x)_2O_3$ et κ -(BEDT-TTF) $_2$ Cu[N(CN) $_2$]Cl ayant permis de dégager des comportements spécifiques, nous allons à présent essayer d'en déduire des caractéristiques propres à la transition de Mott tout en éclairant les singularités de chaque système, ces dernières pouvant en effet fournir d'autres types d'informations.

Tenant une place centrale dans ce travail, on se propose tout d'abord de discuter les propriétés du métal fortement corrélé, puis dans une moindre mesure celles de l'isolant de Mott, pour enfin nous attacher plus particulièrement à la transition elle-même. Nous achèverons finalement ce chapitre par une discussion plus large sur les diagrammes de phase de ces deux systèmes, axée notamment sur la question du rôle des corrélations électroniques sur la supraconductivité.

6.1 Le métal fortement corrélé

Le composé organique κ -(BEDT-TTF) $_2$ Cu[N(CN) $_2$]Cl réalisant une transition de Mott à basses températures, $T < 50$ K, nous avons pu suivre dans la phase métallique l'évolution du comportement en T^2 de la résistivité. Caractéristique d'un régime de type liquide de Fermi à basses températures, ce comportement a été observé avec des valeurs anormalement élevées du préfacteur A ($\rho = \rho_0 + AT^2$). Ce dernier exhibant de plus une nette augmentation à l'approche de la transition, il suggère une renormalisation importante de la masse effective par les interactions prolongeant ainsi le liquide de Fermi dans un régime fortement corrélé.

Il est en outre instructif de comparer les valeurs absolues des coefficients A des deux systèmes κ -(BEDT-TTF) $_2$ Cu[N(CN) $_2$]Cl et oxyde de vanadium sous pression [19]. L'on remarque en effet qu'à une distance relative de la transition de Mott approximativement constante ($|\Delta P/P_c \sim 10|$), le coefficient A mesuré dans le composé κ -(BEDT-TTF) $_2$ Cu[N(CN) $_2$]Cl ($P \sim$

1 kbar) est de l'ordre de 10^3 fois plus grand que celui mesuré dans l'oxyde de vanadium ($P \sim 26$ kbar). Les distances interatomiques a typiques dans le composé organique étant par ailleurs 10 fois plus grandes et la largeur de bande D 10 fois plus faible que dans V_2O_3 , l'on retrouve ainsi pour les deux systèmes un rapport 6.1 quasiment identique.

$$\left(\frac{A}{a}\right) D^2 \approx cst \quad (6.1)$$

En analogie avec le comportement du coefficient A , nous avons observé dans la phase métallique de $(V_{0.989}Cr_{0.011})_2O_3$ au voisinage de la transition une augmentation anormalement importante du préfacteur B de la loi de puissance décrivant le comportement de la résistivité, $\rho = \rho_0 + BT^5$. Quoiqu'associé à la diffusion électron-phonon dans un régime de plus haute température, le comportement du coefficient B ne peut pour autant s'expliquer par un simple effet de contraction volumique. Devançant ici quelque peu les prédictions théoriques, il semble alors que cet accroissement ne puisse être imputé qu'aux corrélations électroniques.

Renforçant cette interprétation, nous avons également constaté dans ces deux systèmes une diminution progressive de l'intervalle de validité en température des lois de puissance décrivant le comportement de la résistivité au voisinage de la transition. Traduisant un cross-over en transport, la ligne T^* qui délimite cet intervalle indique ainsi vraisemblablement le passage entre un état où le système est raisonnablement décrit par ses excitations de basses énergies vers un état mettant en jeu des excitations de plus hautes énergies.

Ne manifestant qu'une différence quantitative, ce cross-over exprime néanmoins le passage d'un liquide de Fermi vers un métal incohérent, ou mauvais métal, à plus hautes températures. Il atteste dès lors d'une importante renormalisation de la densité d'états due aux corrélations, mais aussi de sa forte dépendance en température induisant des propriétés inhabituelles.

Cette dernière conclusion trouve par ailleurs une confirmation sans équivoque dans le comportement non monotone de la résistivité en fonction de la température. Celle-ci développe en effet, dans les deux systèmes étudiés, un maximum suivi d'un comportement isolant à plus hautes températures, relié continûment au point critique terminal de la transition de Mott. Illustrant un autre cross-over de transport, cette fois métal-isolant, ce comportement met en évidence l'ouverture progressive d'un gap (ou d'un pseudogap) qui ne peut s'expliquer que par une dépendance thermique de la densité d'états anormalement importante, et propre à l'état métallique fortement corrélé.

Soulignons enfin que nous n'avons pas observé d'augmentation de résistivité résiduelle notable dans $(V_{0.989}Cr_{0.011})_2O_3$ au voisinage de la transition. Ainsi, il ne semble pas que l'accroissement de ρ_0 déterminé dans le composé κ -(BEDT-TTF) $_2$ Cu[N(CN) $_2$]Cl soit un phénomène générique dû aux seules interactions électroniques, cet effet pouvant être imputable aux fortes fluctuations antiferromagnétiques présentes dans ce système.

6.2 L'isolant de Mott

Le principal résultat concernant l'isolant de Mott provient des mesures du gap en fonction de la pression. En effet, nous avons montré dans le cadre de ce travail et pour les deux systèmes étudiés que le gap de Mott diminuait avec la pression, i.e lorsque les corrélations décroissent, tout en restant fini et même nettement supérieur à la température avant la transition. Il apparaît dès lors que la transition de Mott n'est pas gouvernée par la fermeture progressive du gap, ou le recouvrement des bandes de Hubbard. Ce résultat présageant en soit d'une autre échelle d'énergie impliquée dans les mécanismes de la transition, il manifeste un très bon accord avec les prédictions théoriques obtenues en DMFT.

En outre, bien que les deux systèmes étudiés aient révélé des comportements activés aux plus basses températures, il semble que les caractéristiques isolantes de plus hautes températures soient moins consensuelles. En effet, nous avons déterminé un cross-over vers un régime semiconducteur dans le cas du composé κ -(BEDT-TTF)₂Cu[N(CN)₂]Cl que nous avons vu être interprétable comme une effet de dilatation thermique, occultant de fait la physique des plus hautes températures à basses pressions. Concernant l'oxyde (V_{0.989}Cr_{0.011})₂O₃, nous avons observé un comportement non activé à partir d'une température nettement inférieure à la température critique ($T > 2 T_c/3$). Par conséquent, il apparaît raisonnable de considérer la phase haute température de l'isolant de Mott non pas simplement comme un isolant de bande avec un gap bien déterminé mais plutôt comme un isolant corrélé présentant, en analogie avec le métal incohérent, une densité d'états dépendant de la température.

6.3 La transition métal-isolant

Afin de résumer les divers comportements observés au voisinage de la transition de Mott, nous pouvons représenter schématiquement les phases électroniques précédentes sur le diagramme 6.1.

La distinction entre l'isolant de Mott et l'isolant corrélé pouvant apparaître superfétatoire, elle trouve néanmoins d'avantage de sens sur le diagramme 6.1. Celui-ci montrant en effet de façon explicite la possibilité de passer continûment du liquide de Fermi à l'isolant de Mott par delà le point critique, il illustre la nécessaire dépendance en température de la densité d'états du précurseur haute température à l'isolant de Mott. En analogie étroite avec la transition liquide-gaz, cet isolant corrélé représente vraisemblablement l'équivalent de la phase intermédiaire hautes températures.

Rappelons ici par ailleurs que nous avons vérifié au cours de cette étude la légitimité de l'analogie de la transition de Mott avec la transition liquide-gaz. Toutes deux du premier ordre elles sont caractérisées par des hystérésis, plus ou moins durs selon le système considéré,

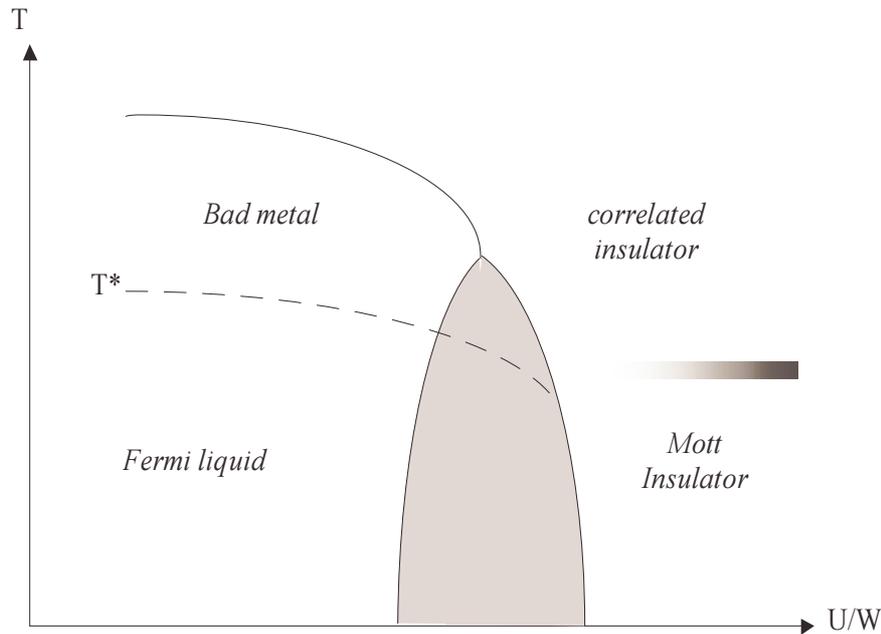


FIG. 6.1: Diagramme de phase schématisé température/corrélations de la transition de Mott. La zone de coexistence est représentée en gris tandis que le dégradé distingue la phase isolante haute température non activée de celle activée à basse température (ces deux phases pouvant être génériquement confondues sous l'appellation isolant de Mott).

jusqu'au point critique terminal. Ces cycles d'hystérésis définissent les deux lignes spinodales délimitant le domaine de coexistence, représenté en gris sur le diagramme 6.1. En outre, l'étude du comportement critique de la transition de Mott dans $(V_{0.989}Cr_{0.011})_2O_3$ a révélé la classe d'universalité du modèle d'Ising 3D, comme pour la transition liquide-gaz.

L'on constate de plus que les températures critiques de transition dans les deux systèmes étudiés diffèrent en proportion des largeurs de bandes, celle des oxydes de vanadium étant dix fois supérieure à celle des organiques κ -(BEDT-TTF)₂X, suggérant une relation du type $T_c \sim W/100$. Il convient enfin de souligner que le comportement critique de la transition de Mott dans le composé κ -(BEDT-TTF)₂Cu[N(CN)₂]Cl semble occulté dans nos expériences, peut-être du fait de la proximité immédiate d'autres phases ordonnées possédant leur propre régime critique ou encore d'un couplage particulier des électrons avec le réseau.

6.4 Transition de Mott et distance interatomique

Il est communément admis et vérifié expérimentalement (§1 fig. 1.5) qu'il se produit lors de la transition de Mott une variation discontinue des paramètres de maille se traduisant

par une diminution de volume lors du passage dans la phase métallique. Longtemps perçue comme la cause de la transition métal-isolant, les théories les plus récentes et les résultats expérimentaux du présent travail semblent d'avantage militer en faveur de mécanismes purement électroniques, reléguant cette discontinuité au rang de conséquence. Cette transition n'étant accompagnée d'aucun changement structural, nous suggérons dès lors que la délocalisation électronique engendre une variation discontinue de la distance interatomique.

Afin d'illustrer cette assertion, on se propose ainsi de rappeler brièvement le calcul de l'énergie de cohésion d'un métal permettant de déterminer la distance interatomique dans un cas particulièrement simple pour enfin tenter de l'appliquer au cas de la transition de Mott.

6.4.1 Energie de cohésion et distance interatomique d'un métal

Le calcul de l'énergie de cohésion d'un métal est en soi un problème particulièrement complexe qui requiert non seulement une description fidèle des énergies électroniques mais aussi la prise en compte réaliste de l'interaction des électrons avec les ions du réseau. On peut toutefois en donner une approche très simplifiée en considérant tout d'abord le cas des électrons libres à 3 dimensions comme cela est exposé par exemple par Quéré [90].

Considérant un métal monovalent constitué de N ions positifs par unité de volume, l'association d'un volume électronique de rayon R permet d'exprimer l'énergie de Fermi selon 6.2 par l'intermédiaire du vecteur d'onde de Fermi.

$$\frac{1}{N} = \frac{4}{3}\pi R^3 \Rightarrow E_F = \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{9\pi}{4} \right)^{2/3} \frac{1}{R^2} \approx \frac{50}{R^2} \quad (6.2)$$

On notera ici que les distances sont et seront exprimées en rayon de l'orbite de Bohr ($a_0 = \hbar^2/me^2 = 0.053 \text{ nm}$), tandis que les énergies sont et seront en eV. Nous pouvons alors calculer l'énergie cinétique E_K moyenne des N électrons libres avec la densité d'états $n(E)$ correspondante.

$$E_K = \int_0^{E_F} E n(E) dE = \frac{3}{5} E_F \approx \frac{30}{R^2} \quad (6.3)$$

Afin de dépasser l'approximation des électrons libres, l'énergie cinétique peut être corrigée d'un terme d'échange E_{ech} provenant de l'interaction coulombienne et du principe d'exclusion [90]. L'énergie électronique moyenne E_{el} 6.4 est alors la somme des contributions cinétique et d'échange.

$$E_{el} = E_K + E_{ech} \approx \frac{30}{R^2} - \frac{12.5}{R} \quad (6.4)$$

Ayant supposé jusqu'à présent de façon implicite la présence d'un fond continu chargé positivement, il est maintenant nécessaire de considérer la nature discrète des ions d'où découle

en grande partie la cohésion du métal. Pour ce faire, il convient de quantifier l'attraction entre le nuage électronique et l'ion ainsi que la répulsion nuage-nuage en fonction de la distance R . Ayant introduit comme paramètre un rayon de coeur ionique R_c traduisant l'impénétrabilité des régions de fortes densités électroniques ¹, nous déduisons alors l'expression de l'énergie d'interaction électron-ion E_i en fonction de la distance.

$$E_i \approx -\frac{24.5}{R} + \frac{40.8R_c^2}{R^3} \quad (6.5)$$

La sommation des termes purement électroniques 6.4 et des termes résultant de l'interaction électron-ion conduit ainsi à l'équation de cohésion 6.6.

$$E_{coh} \approx \frac{30}{R^2} - \frac{37}{R} + \frac{40.8R_c^2}{R^3} \quad (6.6)$$

La minimisation de cette équation par rapport à la distance R permet ainsi en principe de déterminer la distance interatomique en fonction du coeur ionique R_c pour les métaux monovalents.

$$\frac{\partial E_{coh}^{R_0}}{\partial R} = 0 \Rightarrow R_0 \approx 0.81 + 1.85R_c \quad (6.7)$$

On notera que l'équation 6.6 permet en outre de calculer les propriétés élastiques telles que la compressibilité χ .

$$\chi = -\frac{1}{V} \frac{\partial V}{\partial P} \quad \text{et} \quad P = -\frac{\partial E_{coh}}{\partial V} = -\frac{1}{S} \frac{\partial E_{coh}}{\partial R} \quad \text{avec} \quad S = 4\pi R_0^2 \quad (6.8)$$

Ainsi, la compressibilité s'exprime dans le cadre de cette approche comme l'inverse de la somme de l'inverse des compressibilités relatives à chaque contribution de l'énergie de cohésion.

$$\chi = \frac{12\pi R_0}{\frac{\partial^2 E_{coh}}{\partial R^2}} = \frac{1}{\sum_{\alpha} \chi_{\alpha}^{-1}} \quad (6.9)$$

¹Suivant la démarche de Quéré [90], l'on considère les termes répulsif E_i^+ et attractif E_i^- en coupant et en annulant le potentiel coulombien pour les distances inférieures à R_c

$$E_i^- = -27.2 \int_{R_c}^R \frac{3r^2 dr}{R^3 - R_c^3} \frac{1}{r} \approx -\frac{40.8}{R} + \frac{40.8R_c^2}{R^3} \quad \text{et} \quad E_i^+ = 27.2 \int_{R_c}^R \frac{3r^2 dr}{R^3 - R_c^3} \frac{r^3 - R_c^3}{R^3 - R_c^3} \frac{1}{r} \approx \frac{16.3}{R}$$

6.4.2 Application à la transition de Mott

Par delà la simplicité du calcul précédent, celui-ci illustre que dans un métal décrit par un réseau d'ions positifs environné d'électrons la quasi totalité des caractéristiques physiques résulte des propriétés électroniques et de l'interaction électron-ion.

Retenant le scénario purement électronique obtenu en DMFT comme description de la transition de Mott, l'on peut à présent s'intéresser à l'effet d'une variation discontinue de la densité d'états sur l'énergie cinétique moyenne des électrons 6.3. Pour ce faire, nous allons comparer la densité d'états isolante représentée sur la figure en haut 6.2 à celle représentée sur la figure du bas 6.2 correspondant approximativement à la phase métallique.

Soulignons ici que nous supposons implicitement que tous les effets de corrélation électronique sont capturés dans la renormalisation de la densité d'états. Ainsi, la phase isolante est caractérisée par un gap $\Delta = U - W$, U étant la répulsion coulombienne sur site et W la largeur de bande. Conformément aux résultats obtenus en DMFT, le métal se distingue au voisinage de la transition par un pic de quasiparticule de poids $Z = (1 - U/U_c)$, schématisé de façon rectangulaire sur la figure 6.2 et nettement séparé des bandes inférieure et supérieure distantes de Δ .

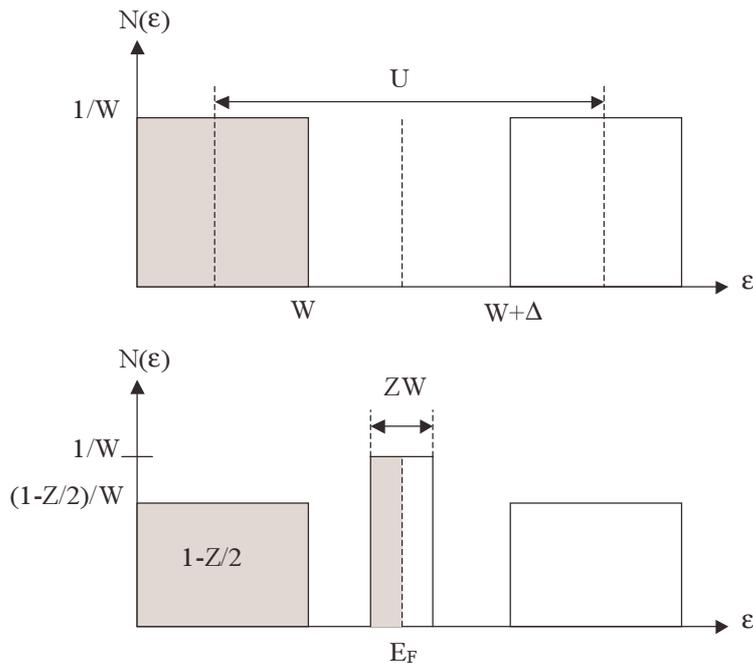


FIG. 6.2: Densité d'états isolante (figure du haut) et métallique (figure du bas), les zones en gris indiquent le remplissage.

Respectant la normalisation des densités d'états, nous pouvons maintenant calculer l'énergie cinétique moyenne dans les deux situations en fonction de l'énergie de Fermi $E_F =$

$(W + U)/2$.

$$E_K^{ins} = E_F - \frac{U}{2} \quad \text{et} \quad E_K^{met} = E_F \left(1 - \frac{Z^2}{4}\right) - \frac{U}{2} \left(1 - \frac{Z}{2} - \frac{Z^2}{4}\right) \quad (6.10)$$

Afin de déterminer l'énergie de cohésion des deux systèmes en fonction de la distance interatomique, nous allons supposer que l'expression de l'énergie de Fermi demeure inchangée par rapport aux électrons libres. Le nombre d'électrons étant constant, nous considérons ainsi que la répulsion coulombienne U est indépendante de la distance interatomique. Supposant tous les effets de corrélations électroniques tels que le mécanisme d'échange capturés dans la densité d'états, nous pouvons alors utiliser les relations 6.2 et 6.5 pour exprimer les énergies de cohésion isolante et métallique 6.11.

$$E_{coh}^{ins} \approx \frac{50}{R^2} - \frac{24.5}{R} + \frac{40.8R_c^2}{R^3} - \frac{U}{2} \quad \text{et} \quad E_{coh}^{met} \approx \frac{50}{R^2}f(Z) - \frac{24.5}{R} + \frac{40.8R_c^2}{R^3} - \frac{U}{2}g(Z) \quad (6.11)$$

où nous avons introduit les fonctions $f(Z) = (1 - Z^2/4)$ et $g(Z) = (1 - Z/2 - Z^2/4)$. La minimisation des énergies de cohésion par rapport à R conduisant à la distance interatomique à l'équilibre, nous déduisons ainsi les expressions 6.12 en négligeant la dépendance en W de Z . Quoique très approximative, soulignons que cette hypothèse conserve néanmoins la renormalisation de Z par le terme de répulsion sur site U .

$$R_0^{ins} \approx 2 + \sqrt{4 + 5R_c^2} \quad \text{et} \quad R_0^{met} \approx 2f(Z) + \sqrt{4f(Z)^2 + 5R_c^2} \quad (6.12)$$

Considérant divers rayons de coeur ionique, nous pouvons alors tracer la variation relative de distance interatomique entre le métal et l'isolant sur la figure 6.3 en fonction de Z . On rappelle que dans cette approche Z augmente lorsque U diminue.

On observe ainsi sur la figure 6.3 que si la transition se produit à Z non nul ($U < U_c$), la distance interatomique dans le métal est toujours inférieure à celle dans l'isolant comme cela est observé expérimentalement, et varie donc de façon discontinue avec U . Ce résultat semble donc indiquer qu'une variation discontinue de la densité d'états électronique lors d'une transition métal-isolant peut être suffisante pour induire une discontinuité des paramètres du réseau .

La figure 6.3 illustre par ailleurs que cette discontinuité sera d'autant plus faible que le rayon de coeur ionique sera important. Ainsi, l'on remarque qu'une variation de l'ordre de 1 %, comme dans les oxydes de vanadium, sera obtenue avec $R_c = 1$ pour $Z \approx 0.24$. Il est toutefois important de réaffirmer la trop grande simplicité de ce calcul, où l'effet de la température est notamment négligé et les densité d'états schématiques. Enfin, un calcul plus réaliste nécessiterait vraisemblablement une modélisation de l'interaction électron-ion incluant les effets de corrélations électroniques, ce qui n'est pas sans difficultés pour des systèmes tels que les conducteurs

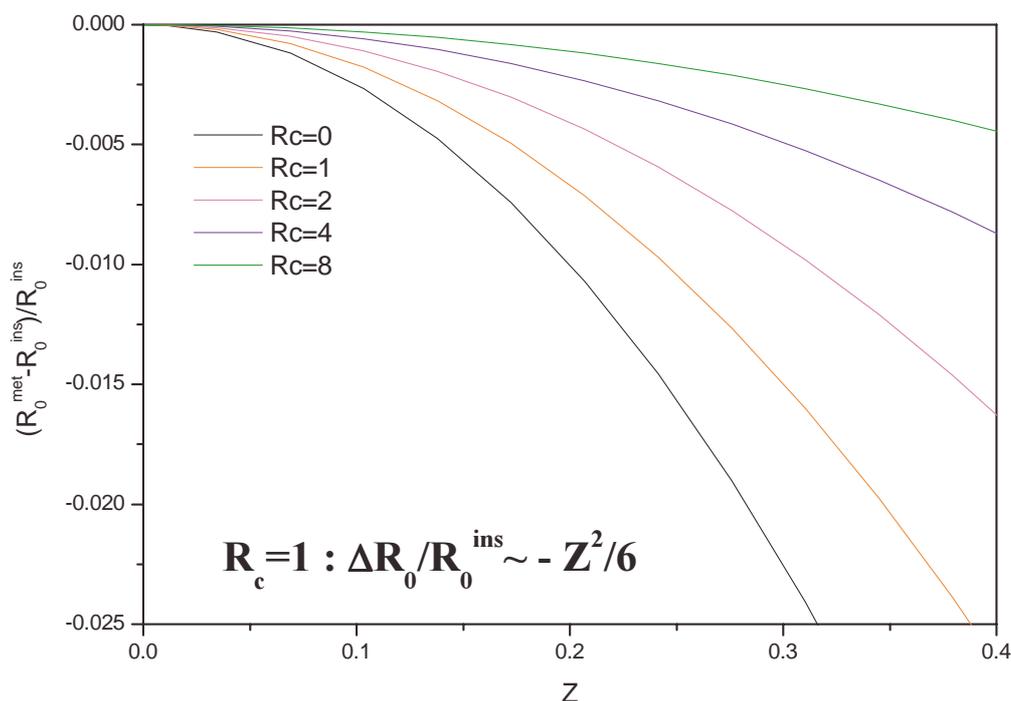


FIG. 6.3: Variation relative de la distance interatomique dans la phase métallique en fonction du poids de quasiparticule Z pour divers rayons de coeur ionique R_c .

organiques . En effet, les composés de la famille κ -(BEDT-TTF)₂ X étant quasidimensionnels et constitués de molécules massives organisées en dimères, l'on peut s'attendre à une situation plus complexe que pour les oxydes de vanadium. Ne disposant pas de résultats concernant l'évolution des paramètres cristallographiques du κ -(BEDT-TTF)₂Cu[N(CN)₂]Cl en fonction de la pression, nous pouvons toutefois utiliser les paramètres des divers composés de la famille κ -(BEDT-TTF)₂ X associés à une pression effective comme nous l'avons fait précédemment (fig. 5.15).

Aussi observons-nous sur la figure de gauche 6.4 que le paramètre intra-plan a décroît avec la pression sans réelle discontinuité contrairement au paramètre b de sorte que la surface de la maille intra-plan (ab) semble se comporter de façon non monotone avec une possible discontinuité de l'ordre de 1 % sur la figure de droite 6.4. Quoiqu'au voisinage de la transition de Mott, il convient de remarquer que cette discontinuité ne coïncide pas exactement avec celle-ci ($P < 500$ bar), bien qu'il soit abusif de revendiquer une telle précision. Il semble par conséquent que le comportement du réseau dans le composé κ -(BEDT-TTF)₂Cu[N(CN)₂]Cl puisse être moins canonique que dans les oxydes de vanadium, avec notamment une augmentation du volume de la maille avec cette pression effective, sur la figure de gauche 6.4, suggérant un accroissement du caractère bidimensionnel avec la substitution. Aussi serait-il particulièrement intéressant de mesurer l'évolution des paramètres cristallins en fonction de la pression et notamment au travers

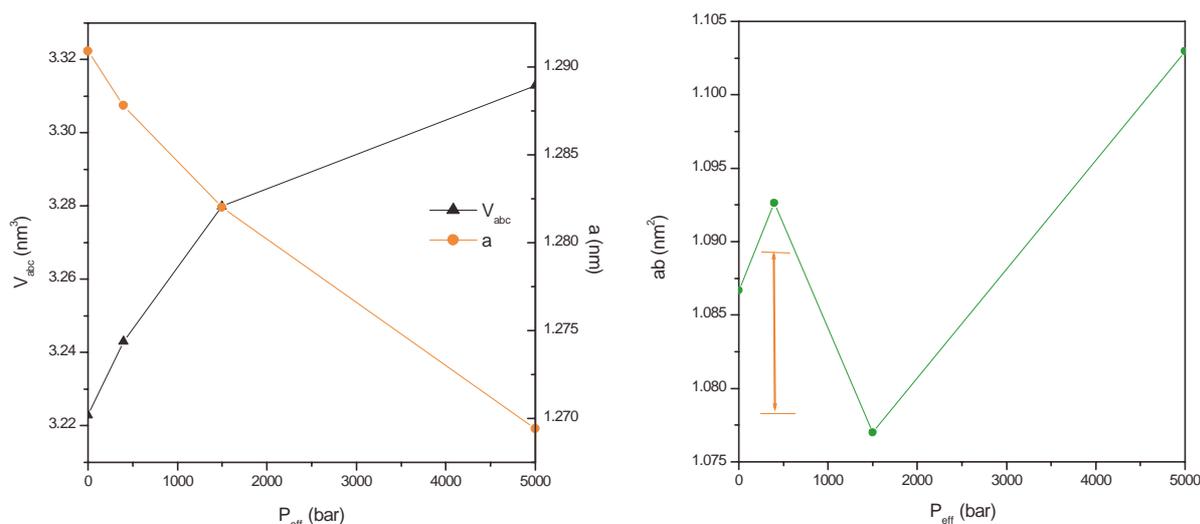


FIG. 6.4: Variation du volume V et du paramètre de maille a du composé κ -(BEDT-TTF)₂Cu[N(CN)₂]Cl en fonction de la pression (figure de gauche), et dépendance en pression de la surface élémentaire intra-plan (figure de droite), la flèche indique une variation de 1 %. On notera que la pression est ici effective (cf : fig. 5.15) et que les paramètres cristallographiques sont considérés à 127 K [22, 91].

de la transition de Mott afin de pouvoir par exemple corrélérer le comportement observé en transport à celui du réseau.

6.5 Les diagrammes de phase

Une des caractéristiques communes aux deux systèmes étudiés réside dans la présence d'un ordre antiferromagnétique à basse température.

S'initiant sous l'isolant de Mott, cette phase isolante magnétique se distingue des ondes de densité de spin par sa nature localisée au sens de Slater [92]. Ainsi, les oxydes de vanadium du type $(V_{1-x}Cr_x)_2O_3$ possèdent une phase isolante antiferromagnétique sur un domaine couvrant une vaste partie du diagramme de phase 6.5.

L'on retrouve également sur le diagramme de phase 6.6 du composé κ -(BEDT-TTF)₂Cu[N(CN)₂]Cl une phase isolante antiferromagnétique, étendue cette fois sur un domaine beaucoup plus étroit. Semblant s'y substituer, une phase supraconductrice apparaît en effet à basse température avec vraisemblablement, comme nous l'avons discutée précédemment, une zone de coexistence AF/SC. Il est intéressant de noter sur le diagramme 6.6 que la jonction entre les lignes de transition antiferromagnétique et supraconductrice semble se manifester par

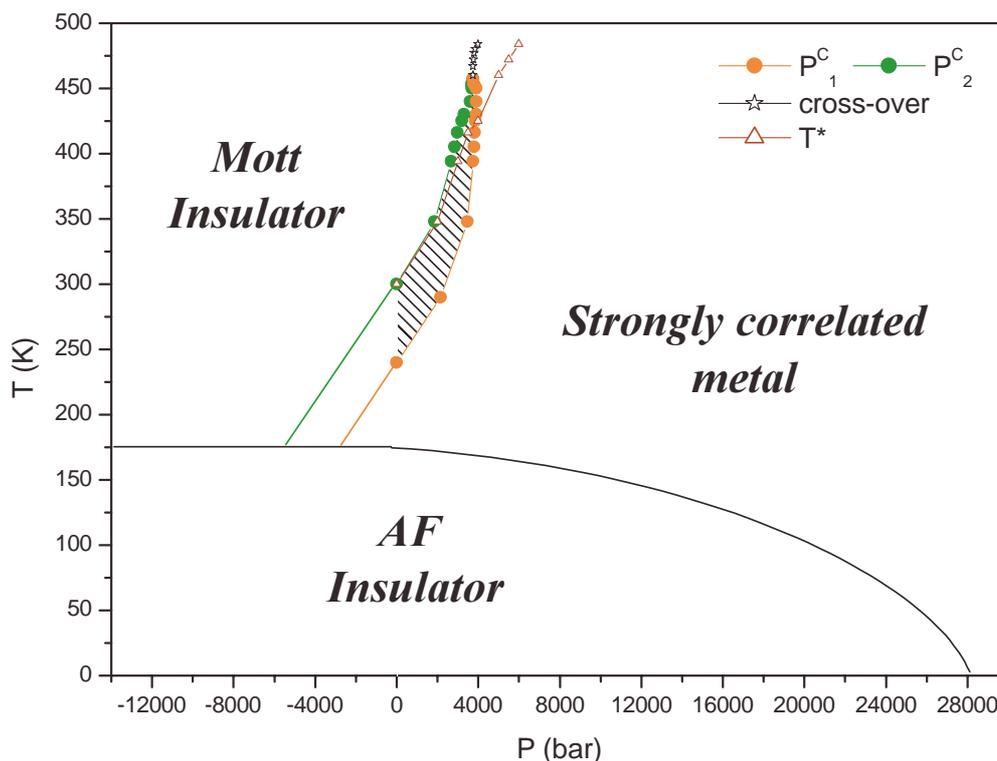


FIG. 6.5: Diagramme de phase de principe du composé $(V_{0.989}Cr_{0.011})_2O_3$ (la pression est ici effective).

une diminution de la température critique supraconductrice T_{sc} , traduisant comme nous l'avons suggéré précédemment une probable transition de percolation. En outre, les lignes spinodales de la transition de Mott semblent quant à elles coïncider de façon assez surprenante avec des maxima locaux de T_{sc} . Aussi pourrions-nous déduire, tout en restant prudent, que la transition de Mott favorise la transition supraconductrice contrairement à l'état antiferromagnétique.

N'observant pas dans le diagramme de phase des oxydes de vanadium 6.5 de transition supraconductrice, il apparaît donc impérieux de remarquer que la présence d'un isolant de Mott n'est pas suffisante pour assurer un ordre supraconducteur. Il convient ici par ailleurs de souligner que contrairement aux oxydes de vanadium, les composés organiques κ -(BEDT-TTF) $_2$ Cu[N(CN) $_2$]Cl présentent un caractère bidimensionnel pouvant influencer qualitativement les transitions de phases électroniques. De même, l'arrangement quasi-triangulaire des dimères dans les plans fruste partiellement l'ordre antiferromagnétique en le rendant vraisemblablement moins favorable d'un point de vue énergétique.

Il est d'autre part intéressant de comparer les deux diagrammes précédents au diagramme de phase 6.7 relatif aux cuprates, supraconducteurs à haute température (HTCS). Celui-ci exhibe en effet une phase liquide de Fermi, un métal non liquide de Fermi, un isolant paramagnétique

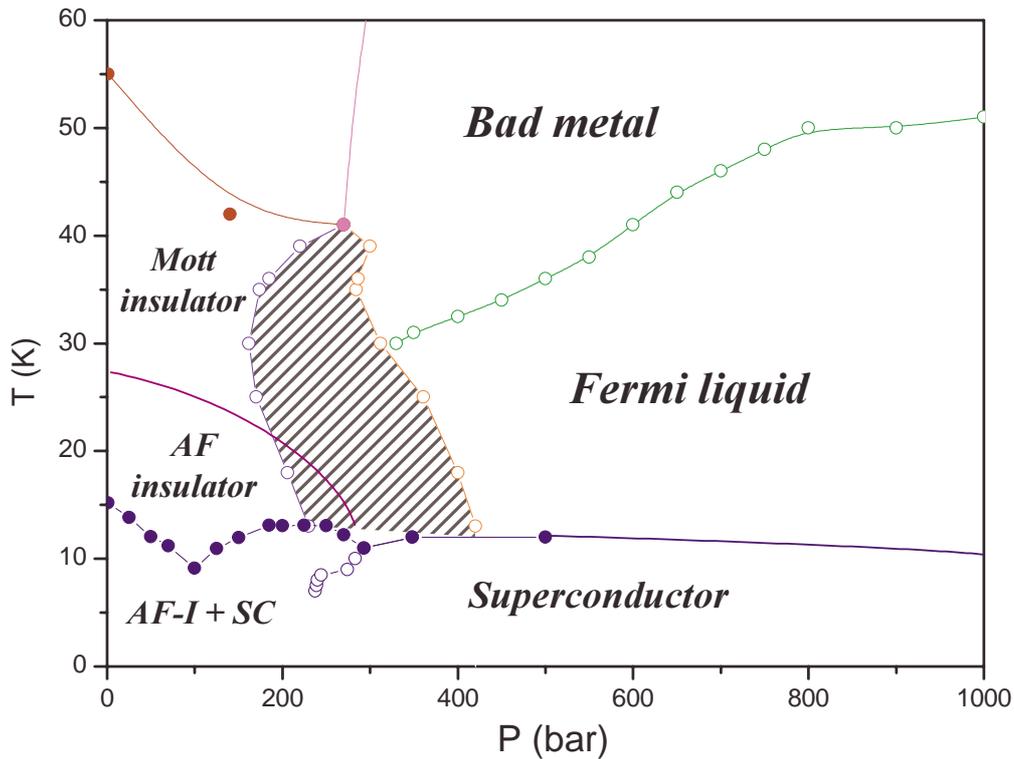


FIG. 6.6: Diagramme de phase du composé κ -(BEDT-TTF) $_2$ Cu[N(CN) $_2$]Cl (les lignes verte, rose et marron représentent des cross-over expliqués précédemment).

ainsi qu'un isolant antiferromagnétique. On observe de plus une phase supraconductrice à haute température séparée de l'isolant antiferromagnétique par une phase verre de spin. En dépit des différences quantitatives entre ces diagrammes de phase, l'on retrouve donc dans les deux systèmes corrélés quasi-bidimensionnels, cuprates et organiques, la présence d'un certain "désordre magnétique" au voisinage de la phase supraconductrice. Aussi serait-il particulièrement instructif de frustrer le magnétisme des oxydes de vanadium afin de pouvoir juger de l'influence de la dimensionnalité sur l'établissement d'un ordre supraconducteur.

Sans identifier l'origine de la supraconductivité dans les deux diagrammes 6.6 et 6.7, il convient de remarquer que le désordre magnétique dans des systèmes de basses dimensionnalités se traduit probablement par une augmentation des fluctuations de spin. Celles-ci constituent en effet un des mécanismes possibles conduisant à une interaction attractive entre électrons dans le canal d [94, 95, 96]. La présence de noeud dans le gap étant favorisée par la forte répulsion coulombienne sur site, des fluctuations de spin antiferromagnétiques peuvent engendrer un potentiel oscillant notamment attractif entre électrons premiers voisins [97] via un mécanisme analogue à celui proposé par Kohn et Luttinger [98] résultant des oscillations de Friedel. Trouvant une légitimité dans le contexte des conducteurs organiques quasi-

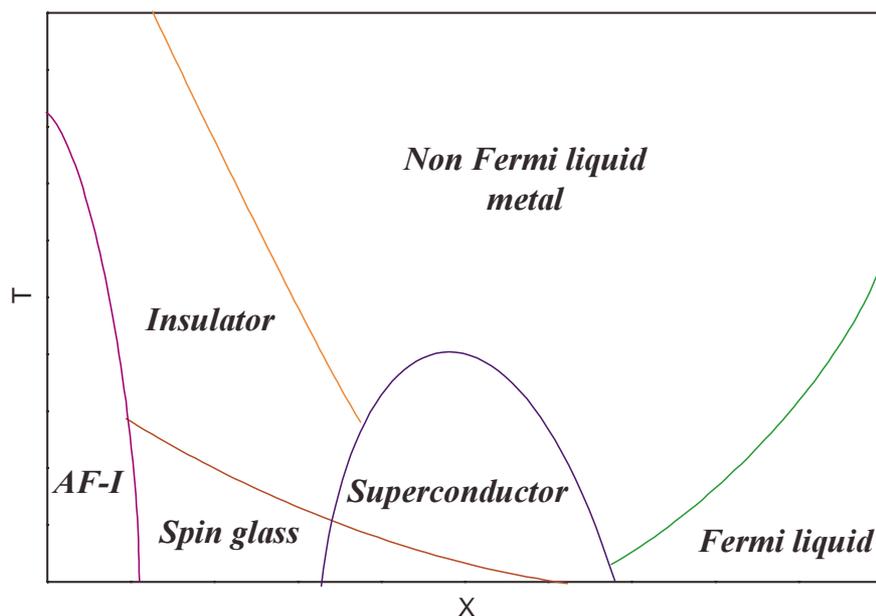


FIG. 6.7: Diagramme de phase générique des supraconducteurs à haute température critique selon Varma [93].

unidimensionnels [99], cette approche de couplage faible semble toutefois peu adaptée au composé κ -(BEDT-TTF)₂Cu[N(CN)₂]Cl présentant un magnétisme trop fort [100].

Considérant un système antiferromagnétique localisé, Anderson a effectivement montré qu'un dopage en trou pouvait stabiliser un état fondamental liquide de spins [101]. Cet état dit RVB (Resonant Valence Bond) se caractérise comme une superposition de paires de spins dans un état singulet, ou encore de façon plus intuitive comme une collection d'états singulets fortement fluctuatifs, i.e. repartis sur un quelconque premier voisin. Dans ce type de fluide de spins, un trou peut alors naturellement se propager par effet tunnel sans perturber les corrélations antiferromagnétiques. Aussi cela suggère-t-il que les degrés de liberté de charge (holon) et de spin (spinon) peuvent être découplés, en donnant lieu à de nombreuses phases électroniques comme cela est représenté sur le diagramme de phase 6.8 [102].

Quoiqu'analogue au diagramme de phase des HTSC, le diagramme 6.8 apparaît ici assez éloigné de celui du composé κ -(BEDT-TTF)₂Cu[N(CN)₂]Cl, ne possédant pas de phases à pseudogap ou encore de métal étrange. Ceci semble alors compromettre l'application d'un tel modèle pour expliquer la supraconductivité dans ce composé organique, de même que le mécanisme d'appariement électronique par fluctuation de spin.

Par ailleurs, les expériences concernant l'effet isotopique dans les composés de la famille κ -(BEDT-TTF)₂X ne permettant pas d'infirmer un mécanisme du type BCS, l'attraction électronique médiée par les phonons reste à considérer. En effet, nous avons observé dans la phase

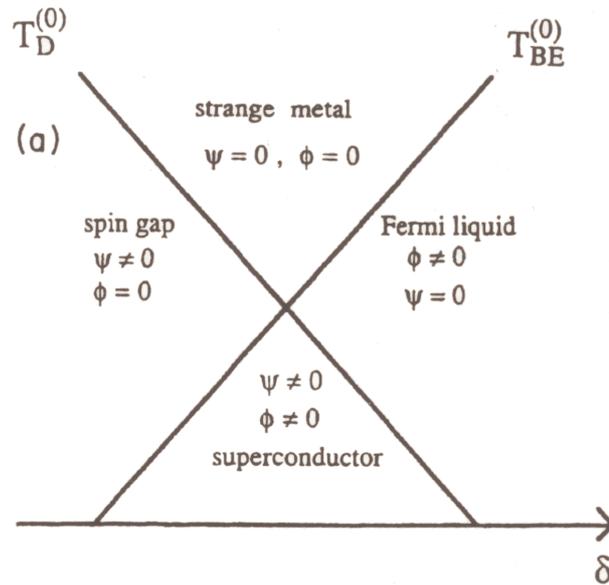


FIG. 6.8: Diagramme de phase champ moyen du modèle RVB. T_D et T_{BE} représentent respectivement les températures d'appariement des spinons et de condensation des holons, ψ et ϕ correspondent à leur paramètre d'ordre. On notera que seul l'état supraconducteur est associé à une transition de phase, les autres lignes sont des cross-overs [102].

métallique des oxydes de vanadium un transport électrique dû à la diffusion des électrons par les phonons fortement renormalisé par les corrélations électroniques à l'approche de la transition de Mott. Comme nous l'avons vu précédemment, les paramètres de maille varient de plus de façon discontinue à la transition. De même qu'il semble exister un couplage entre les degrés de liberté du réseau et les électrons, il apparaît probable que les quasiparticules renormalisent les phonons. Ces *quasiphonons* pourraient dès lors acquérir un temps de vie fini et leurs fréquences des dépendances non triviales en température ou en fonction des corrélations électroniques par exemple. Ainsi, l'instabilité du réseau due à la transition de Mott pourrait influencer l'appariement supraconducteur, comme cela est peut être d'ores et déjà suggéré par la coïncidence entre les lignes spinodales et les maxima de la température critique T_{sc} . Soulignons enfin que cette hypothèse, très spéculative, ne pourrait être compatible avec l'absence de supraconductivité dans les oxydes de vanadium qu'en admettant une influence du désordre magnétique augmentant l'énergie du fondamental AF au profit d'une phase supraconductrice, ou encore un effet de la dimensionnalité.

Les expériences permettant de tester l'origine de l'appariement supraconducteur étant particulièrement rares, des études portant plus spécifiquement sur la détermination de la symétrie du paramètre d'ordre constitueraient une première étape. Ainsi, les évolutions du paramètre d'ordre et de sa symétrie en fonction de la pression pourraient s'avérer *cardinales* dans la compréhension des mécanismes microscopiques à l'oeuvre.

Conclusion

Nous avons au cours de ce travail étudié les propriétés de transport en fonction de la température et de la pression des deux systèmes fortement corrélés $(V_{0.989}Cr_{0.011})_2O_3$ et κ -(BEDT-TTF) $_2$ Cu[N(CN) $_2$]Cl au voisinage d'une transition de Mott. L'utilisation de la pression dans la gamme de température appropriée pour chaque système a permis de mettre en évidence l'hystérésis de la conductivité associé à ces deux transitions métal-isolant attestant dès lors de leur caractère premier ordre. Ces mesures ont ainsi conduit à la détermination précise des domaines de coexistence métallique et isolant définis par les lignes spinodales des hystérésis jusqu'au point critique terminal (T_c, P_c) .

L'analyse du comportement critique de la conductivité du composé $(V_{0.989}Cr_{0.011})_2O_3$ a révélé une complète analogie avec la transition liquide-gaz en accord avec les prédictions obtenues en DMFT. Nous avons ainsi montré par une analyse d'échelle que la classe d'universalité de la transition de Mott dans ce composé appartenait à celle du modèle d'Ising tridimensionnel. Les trois exposants critiques déterminés δ , β et γ ont de plus révélé un cross-over entre un vaste régime fluctuatif champ moyen et un régime beaucoup plus étroit avec des valeurs proches de celles du modèle d'Ising 3D.

Ces expériences ont en outre permis d'étudier quantitativement les comportements observés dans l'isolant de Mott et le métal corrélé. Dans les deux systèmes, nous avons mesuré dans la phase isolante à basse température ($T < T_c$) un régime activé avec un gap décroissant avec la pression mais demeurant fini et très nettement supérieur à la température avant la transition. Ce résultat, qui semble être générique, infirme donc le scénario de Hubbard selon lequel la transition de Mott serait gouvernée par le recouvrement des bandes basse et haute énergies de la densité d'états.

La résistivité du composé κ -(BEDT-TTF) $_2$ Cu[N(CN) $_2$]Cl a de plus révélé dans la phase métallique un comportement en T^2 jusqu'à une température T^* avec une pente A augmentant fortement à l'approche de la transition de Mott, suggérant de fait l'accroissement des corrélations électroniques lorsque la pression diminue et vraisemblablement l'augmentation de la masse effective. Cette température T^* étant décroissante lorsque la pression diminue, tout en vérifiant $A(T^*)^2 \approx const$, nous l'avons ainsi attribuée à un cross-over de transport entre un régime liquide

de Fermi de basse température et un régime métallique incohérent (mauvais métal) caractérisé par une conductivité inférieure à la limite de Mott et préfigurant un régime isolant de plus haute température .

La transition métal-isolant dans le composé $(V_{0.989}Cr_{0.011})_2O_3$ se produisant à beaucoup plus haute température, nous avons observé à la place du régime en T^2 de la résistivité un comportement en T^5 dû à la diffusion des quasiparticules par les phonons. Nous avons toutefois identifié une échelle de cross-over T^* limitant ce régime de transport qui décroît à l'approche de la transition lorsque la pression diminue comme dans le cas du composé organique. De même, le coefficient B du T^5 a révélé une très nette augmentation au voisinage de la transition ne pouvant s'expliquer simplement de façon structurale, et suggérant un probable effet des corrélations électroniques sur la diffusion électron-phonon.

Nous avons enfin mis en évidence à proximité immédiate du point critique du côté métallique un second cross-over de transport entre le métal incohérent et une phase isolante de plus haute température caractérisé par un maximum de résistivité. L'observation de ce même phénomène dans le composé $\kappa\text{-(BEDT-TTF)}_2\text{Cu[N(CN)}_2\text{]Cl}$ suggère ainsi que ces deux cross-over de transport sont des comportements génériques des systèmes fortement corrélés pouvant traduire comme cela est prévu dans le scénario de la DMFT la disparition thermique des quasiparticules.

Par delà les similitudes observées dans ces deux systèmes au regard de la transition de Mott, il convient de souligner l'absence de supraconductivité dans les oxydes de vanadium contrairement au composé $\kappa\text{-(BEDT-TTF)}_2\text{Cu[N(CN)}_2\text{]Cl}$. Ce dernier présente en effet une température de transition supraconductrice croissante à l'approche de la transition de Mott, de même qu'une probable coexistence de phases supraconducteur/isolant antiferromagnétique. Aussi cela nous incite-il plus encore à non seulement comprendre le couplage entre quasiparticules et phonons, ou "quasiphonons", dans le régime fortement corrélé afin d'infirmier ou non un mécanisme du type BCS, mais aussi à étudier tant d'un point de vue expérimental que théorique le lien entre magnétisme et supraconductivité.

Bibliographie

- [1] N. F. Mott. *Can. J. Phys.*, **34**, p.1356 (1956).
- [2] N. F. Mott. *Proc. Phys. Soc. A*, **62**, p.416 (1949).
- [3] N. F. Mott. *Advances in Metal Phys.*, **3**, p.76 (1952).
- [4] A. H. Wilson. *Proc. Roy. Soc. (London)*, **A133**, p.458 (1931).
- [5] E. Wigner. *Trans. Faraday Soc.*, **34**, p.678 (1938).
- [6] D. Jérôme. *Science*, **252**, p.1509 (1991).
- [7] H. Kuwahara, Y. Tomioka, A. Asamitsu, Y. Moritomo, et Y. Tokura. *Science*, **270**, p.961 (1995).
- [8] S. Jin, T. H. Tiefel, M. McCormack, R. A. Fastnacht, R. Ramesh, et L. H. Chen. *Science*, **264**, p.264 (1994).
- [9] R. Joynt et L. Taillefer. *Rev. Mod. Phys.*, **74**, p.235 (2002).
- [10] G. R. Stewart. *Rev. Mod. Phys.*, **56**, p.755 (1984).
- [11] A. Georges, G. Kotliar, W. Krauth, et M. J. Rozenberg. *Rev. Mod. Phys.*, **68**, p.13 (1996).
- [12] J. Hubbard. *Proc. Roy. Soc. (London)*, **A 276**, p.238 (1963).
- [13] L. F. Mattheiss. *J. Phys. : Condens. Matter*, **6**, p.6477 (1994).
- [14] C. Castellani, C. R. Natoli, et J. Ranninger. *Phys. Rev. B*, **18**, p.4945 (1978).
- [15] K. Held, G. Keller, D. Vollhardt, et V. I. Anisimov. *Phys. Rev. Lett.*, **86**, p.5345 (2001).
- [16] H. Kuwamoto, J. M. Honig, et J. Appel. *Phys. Rev. B*, **22**, p.2626 (1980).
- [17] D. B. McWhan, A. Menth, J. P. Remeika, W. F. Brickman, et T. M. Rice. *Phys. Rev. B*, **7**, p.1920 (1973).
- [18] D. B. McWhan et J. P. Remeika. *Phys. Rev. B*, **2**, p.3734 (1970).
- [19] D. B. McWhan et T. M. Rice. *Phys. Rev. Lett.*, **22**, p.887 (19769).
- [20] M. J. Rozenberg et G. Kotliar. *Phys. Rev. Lett.*, **75**, p.105 (1995).
- [21] J. W. Allen. *Solid State Communications*, **123**, p.469 (2002).

- [22] U. Geiser, A. J. Schultz, H. H. Wang, J. E. Schirber, et D. Jung. *Physica C*, **174**, p.475 (1991).
- [23] R. H. McKenzie. *Comments Cond. Matt. Phys.*, **18**, p.309 (1998).
- [24] K. Murata, M. Tokumoto, H. Anzai, Y. Honda, N. Kinoshita, T. Ishiguro, N. Toyota, T. Sasaki, et Y. Muto. *Synth. Met.*, **27**, p.A263 (1988).
- [25] H. Ito, T. Ishiguro, M. Kubota, et G. Saito. *J. Phys. Soc. Jpn*, **65**, p.2987 (1996).
- [26] Yu. V. Sushko, V. A. Bondarenko, R. A. Petrosov, N. D. Kushch, E. B. Yagubskii, M. A. Tanatar, et V. S. Yefanov. *Physica C*, **185-189**, p.2681 (1991).
- [27] Yu. V. Sushko, V. A. Bondarenko, R. A. Petrosov, N. D. Kushch, et E. B. Yagubskii. *J. Phys. France*, **1**, p.1015 (1991).
- [28] R. H. McKenzie. *Science*, **278**, p.820 (1997).
- [29] S. Lefebvre, P. Wzietek, S. Brown, C. Bourbonnais, D. Jérôme, C. Mèzière, M. Fourmigué, et P. Batail. *Phys. Rev. Lett.*, **85**, p.5420 (2000).
- [30] J. Caulfield, W. Lubczynski, F. L. Pratt, J. Singleton, D. Y. K. Ko, W. Hayes, M. Kurmoo, et P. Day. *J. Phys. : Condens. Matter*, **6**, p.2911 (1994).
- [31] S. Pairault. Thèse de doctorat, département de physique, université de sherbrooke, québec, canada. (1999).
- [32] A. A. Abrikosov, L. P. Gorkov, et I. E. Dzyaloshinski. *Methods of quantum field theory in statistical physics*, dover publications. (1975).
- [33] G. D. Mahan. *Many-particle physics* (plenum press). (1990).
- [34] D. Pines et P. Nozières. *The theory of quantum liquids* (benjamin, new york). (1989).
- [35] M. Imada, A. Fujimori, et Y. Tokura. *Rev. Mod. Phys.*, **70**, p.1039 (1998).
- [36] W. Jones et N. H. March. *Theoretical solid state physics* (dover publication). **1** (1973).
- [37] N. F. Mott. *Philos. Mag.*, **6**, p.287 (1961).
- [38] N. F. Mott. *Metal Insulator transitions* (Taylor and Francis, London) (1990).
- [39] J. Hubbard. *Proc. Roy. Soc. (London)*, **A281**, p.401 (1964).
- [40] M. C. Gutzwiller. *Phys. Rev.*, **137**, p.A1726 (1965).
- [41] W. F. Brinkman et T. M. Rice. *Phys. Rev. B*, **2**, p.4302 (1970).
- [42] M. A. Continentino. *Quantum scaling in many-body systems* (world scientific lecture notes in physics). **67** (2001).
- [43] G. Kotliar et E. Ruckenstein. *Phys. Rev. Lett.*, **57**, p.1362 (1986).
- [44] M. Lavagna. *Phys. Rev. B*, **41**, p.142 (1990).
- [45] W. Metzner et D. Vollhardt. *Phys. Rev. Lett.*, **62**, p.324 (1989).
- [46] E. Müller-Hartmann. *Z. Phys. B*, **74**, p.507 (1989).

- [47] A. Georges et G. Kotliar. *Phys. Rev. B*, **45**, p.6479 (1992).
- [48] M. J. Rozenberg, X. Y. Zhang, et G. Kotliar. *Phys. Rev. Lett.*, **69**, p.1236 (1992).
- [49] A. Georges et W. Krauth. *Phys. Rev. Lett.*, **69**, p.1240 (1992).
- [50] R. Bulla et M. Potthoff. *Eur. Phys. J. B*, **13**, p.257 (2000).
- [51] Y. Ono, R. Bulla, A. C. Hewson, et M. Potthoff. *Eur. Phys. J. B*, **22**, p.283 (2001).
- [52] Y. Ohashi et Y. Ono. *J. Phys. Soc. Jpn.*, **70**, p.2989 (2001).
- [53] G. Moeller, Q. Si, G. Kotliar, M. J. Rozenberg, et D. Fisher. *Phys. Rev. Lett.*, **74**, p.2082 (1995).
- [54] A. Khurana. *Phys. Rev. Lett.*, **64**, p.1990 (1990).
- [55] Th. Pruschke, D. L. Cox, et M. Jarrel. *Phys. Rev. B*, **47**, p.3553 (1993).
- [56] J. Merino et R. H. McKenzie. *Phys. Rev. B*, **61**, p.7996 (2000).
- [57] K. Yosida et K. Yamada. *Prog. Theor. Phys.*, **46**, p.244 (1970).
- [58] K. Yamada. *Prog. Theor. Phys.*, **53**, p.970 (1975).
- [59] K. Yosida et K. Yamada. *Prog. Theor. Phys.*, **53**, p.1286 (1975).
- [60] S. Florens. Thèse de doctorat de l'université paris vi, laboratoire de physique théorique de l'école normale supérieure. (2003).
- [61] P. W. Bridgman. *Phys. Rev.*, **48**, p.893 (1935).
- [62] D. W. Langer. *J. Phys. Chem. Solids*, **21**, p.122 (1961).
- [63] G. Malfait et D. Jérôme. *Rev. Phys. App.*, **4**, p.467 (1969).
- [64] Castonguay Fournier, Poirier et Truong. *cond-mat 0209536* (2002).
- [65] P. Limelette, A. Georges, D. Jérôme, P. Wzietek, P. Metcalf, et J. M. Honig. *Science*, **302**, p.89 (2003).
- [66] S. Ma. *Rev. Mod. Phys.*, **45**, p.589 (1973).
- [67] L. Kadanoff, W. Götze, D. Hamblen, R. Hecht, E. A. S. Lewis, V. V. Palciauskas, M. Rayl, et J. Swift. *Rev. Mod. Phys.*, **39**, p.395 (1967).
- [68] T. D. Lee et C. N. Yang. *Phys. Rev.*, **87**, p.410 (1952).
- [69] C. Castellani, C. DiCastro, D. Feinberg, et J. Ranninger. *Phys. Rev. Lett.*, **43**, p.1957 (1979).
- [70] M. J. Rozenbergs, R. Chitra, et G. Kotliar. *Phys. Rev. Lett.*, **83**, p.3498 (1999).
- [71] D. J. Scalapino, S. T. White, et S. Zhang. *Phys. Rev. B*, **47**, p.7995 (1993).
- [72] G. Kotliar, E. Lange, et M. J. Rozenbergs. *Phys. Rev. Lett.*, **84**, p.5180 (2000).
- [73] M. Le Bellac. Des phénomènes critiques aux champs de jauge (interéditions/édition du cnrs). (1990).
- [74] P. Limelette, P. Wzietek, S. Florens, A. Georges, T. A. Costi, C. Pasquier, D. Jérôme, C. Mézière, et P. Batail. *Phys. Rev. Lett.*, **91**, p.016401 (2003).

- [75] J. M. Williams. *Inorg. Chem*, **29**, p.3272 (1990).
- [76] M. A. Continentino. *Phys. Rep.*, **239**, p.179 (1994).
- [77] K. Kadowaki et S. B. Woods. *Solid States Commun.*, **58**, p.507 (1986).
- [78] J. Wosnitzer, X. Liu, D. Schweitzer, et H. J. Keller. *Phys. Rev. B*, **50**, p.12747 (1994).
- [79] B. Andraka et al. *Phys. Rev. B*, **40**, p.11345 (1989).
- [80] B. Andraka et al. *Solid State Commun.*, **79**, p.57 (1991).
- [81] Y. Nakazawa, H. Taniguchi, A. Kawamoto, et K. Kanoda. *Phys. Rev. B*, **61**, p.16295 (2000).
- [82] K. Miyake, T. Matsuura, et C. M. Varma. *Solid State Commun.*, **71**, p.1149 (1989).
- [83] T. T. Palstra, A. F. Hebard, R. C. Haddon, et P. B. Littlewood. *Phys. Rev. B*, **50**, p.3462 (1994).
- [84] M. J. Rice. *Phys. Rev. Lett.*, **20**, p.1439 (1968).
- [85] X. Su, F. Zuo, J. A. Schlueter, M. E. Kelly, et Jack M. Williams. *Phys. Rev. B*, **57**, p.R14056 (1998).
- [86] K. Kornelsen, J. Eldridge, H. H. Wang, et J. M. Williams. *Solid States Commun.*, **74**, p.501 (1990).
- [87] T. Vuletic, P. Auban-Senzier, C. Pasquier, S. Tomic, D. Jérôme, M. Héritier, et K. Bechgaard. *Eur. Phys. J. B*, **25**, p.319 (2002).
- [88] T. Mito, S. Kawasaki, Y. Kawasaki, G. Zheng, Y. Kitaoka, D. Aoki, Y. Haga, et Y. Onuki. *Phys. Rev. Lett*, **90**, p.077004 (2003).
- [89] M. Seul et D. Andelman. *Science*, **267**, p.476 (1995).
- [90] Y. Quéré. *Physique des matériaux (ellipses)*. (1988).
- [91] Y. Watanabe, T. Shimatzu, T. Sasaki, et N. Toyota. *Synthetic metals*, **86**, p.1917 (1997).
- [92] J. C. Slater. *Phys. Rev.*, **82**, p.538 (1951).
- [93] C. M. Varma. in los alamos symposium on strong correlation. *K. Bedell et al. eds., Addison Wesley* (1994).
- [94] M. T. Béal-Monod, C. Bourbonnais, et V. J. Emery. *Phys. Rev. B*, **34**, p.7716 (1986).
- [95] D. J. Scalapino, E. Loh, et J. E. Hirsh. *Phys. Rev. B*, **35**, p.6694 (1987).
- [96] J. R. Schrieffer, X. G. Wen, et S. C. Zhang. *Phys. Rev. B*, **39**, p.11663 (1989).
- [97] C. Bourbonnais. *J. Phys. IV, Proceeding*, **10 (3)**, p.81 (2000).
- [98] W. Kohn et J. M. Luttinger. *Phys. Rev. Lett.*, **15**, p.524 (1965).
- [99] R. Duprat et C. Bourbonnais. *Eur. Phys. J. B*, **21**, p.219 (2001).
- [100] M. R. Norman et C. Pepin. *condmat/0302347* (2003).
- [101] P. W. Anderson. *Science*, **235**, p.1196 (1987).
- [102] N. Nagaosa et P. A. Lee. *Phys. Rev. B*, **45**, p.966 (1992).