



HAL
open science

Structure électronique des Cobaltates de Sodium NaxCoO_2

Antonin Bourgeois

► **To cite this version:**

Antonin Bourgeois. Structure électronique des Cobaltates de Sodium NaxCoO_2 . Matière Condensée [cond-mat]. Université Paris Sud - Paris XI, 2008. Français. NNT : . tel-00419894

HAL Id: tel-00419894

<https://theses.hal.science/tel-00419894>

Submitted on 25 Sep 2009

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.



Laboratoire de Physique des Solides
UMR 8502
Université Paris-Sud, bât.510
91405 ORSAY Cedex



Structure électronique des Cobaltates de Sodium Na_xCoO_2

Thèse présentée pour obtenir le grade de
Docteur en Sciences de l'Université Paris-Sud Orsay

Discipline : PHYSIQUE

par

Antonin Bourgeois

Soutenue le 26 septembre 2008 devant la commission d'examen :

<i>Jury :</i>	Julien BOBROFF	- LPS
	Armando ALIGIA	- CNEA et Institut Bariloche (Argentine)
<i>Rapporteur :</i>	Marie-Bernadette LEPETIT	- CRISMAT, CNRS Caen
	Daniel MALTERRE	- LPM, CNRS Nancy
<i>Directeur :</i>	Marcelo ROZENBERG	- LPS

Remerciements

Mes premiers remerciements vont à Maria-Dolores Núñez-Regueiro. Sa chaleur humaine et son enthousiasme ont balisé mes premiers pas en terre des fermions corrélés, sur un sujet de thèse ouvert qui suscitait autant d’engouement que de débats. Elle m’a guidé tout en me laissant une grande liberté de travail, et j’espère qu’aujourd’hui elle serait heureuse de lire ces pages. Je remercie vivement Marcelo J. Rozenberg, qui a encadré la seconde partie de ma thèse. Malgré sa fonction d’onde fortement délocalisée, il a été capable de me communiquer une partie de son inépuisable énergie, et il semble que le mot “impossible” n’a pas de place dans son vocabulaire... Ce travail a aussi été suivi de près par Armando A. Aligia, qui me fait penser que l’enthousiasme fait décidément partie du patrimoine génétique argentin. Je le remercie chaleureusement pour m’avoir accueilli à Bariloche, et pour avoir eu la patience de me réexpliquer autant de fois que nécessaire ce qu’il espérait me faire comprendre.

Après ce “trio argentin”, mes remerciements vont naturellement au “duo italien”, Giovanni Sordi et Adriano Amaricci. Ces colocataires du bureau 164 m’ont bien aidé à digérer la DMFT, et leur bonne humeur a largement contribué à rendre ma thèse agréable au quotidien. J’espère que les hivers orcéens ont été un bon entraînement pour le séjour à Sherbrooke du premier, et je compte sur le second pour révolutionner la DMFT depuis Rutgers.

Au sein du groupe théorie, je tiens à remercier pour leur gentillesse les “anciens” que sont Pascal Lederer et Bernard Coqblin, ainsi que des moins anciens comme Mark Goerbig, et d’autres thésards comme Piotr Chudzinki ou Attila Szallas.

Une étude théorique des Cobaltates nécessite une certaine compréhension des travaux expérimentaux effectués sur ces composés. Mes remerciements vont donc aussi d’une part à Julien Bobroff, Guillaume Lang et Henri Alloul pour la RMN, d’autre part à Véronique Brouet et Alessandro Nicolaou pour m’avoir expliqué les expériences de photoémission. Je tiens particulièrement à remercier Julien Bobroff qui, en tant que “tuteur” de thèse, a su me donner au bon

moment l'impulsion nécessaire à la rédaction de ce manuscrit. Merci aussi à Jean-Paul Pouget de m'avoir accueilli dans son laboratoire.

Je remercie Thomas Kroll et Veronica Vildosola pour leur collaboration à cette étude. Je suis heureux d'avoir pu rencontrer Thomas à Dresde, son travail commun avec Armando ayant servi de base à celui présenté ici. Veronica m'a permis de ne pas commencer le code DMFT à partir de zéro, et je la remercie aussi pour ses discussions sur le calcul des susceptibilités.

En même temps que mes débuts dans la recherche, cette thèse a aussi été une expérience enthousiasmante dans l'enseignement. Un grand merci, pour leurs conseils, à Alain Sarfati, Jean-Pierre Maillet, Frédéric Bouquet, Hanna Enriquez et Marc Gabay.

Pour avoir accepté d'être rapporteurs de ce manuscrit, pour leur disponibilité, leur lecture attentive et leur intérêt, je remercie vivement Marie-Bernadette Lepetit et Daniel Malterre. Les nombreuses discussions avec Marie-Bernadette ont toujours été passionnantes et constructives, compte tenu de sa grande connaissance du domaine ; Daniel a quant à lui apporté un nécessaire point de vue d'expérimentateur sur les résultats "type photoémission".

Enfin, je tiens à remercier sincèrement mes parents et mes amis pour leur présence. Ce n'était pas *a priori* évident de me soutenir dans un projet où il était question de frustration, de dopage et d'esclaves, mais ils l'ont fait : Jeff, Élodie, Aurore, Mathieu, Alexandra, Arnauld, Thibaut, et tous ceux que je n'ai pas la place de citer ici. . . Merci à vous !

Table des matières

Introduction	1
Resume	3
1 Les Cobaltates Na_xCoO_2	5
1.1 Structure cristallographique	6
1.2 États électroniques du cobalt	7
1.3 Rôle du sodium	10
1.4 Diagramme des phases	12
1.4.1 $x < 0.5$: métal paramagnétique, supraconductivité	13
1.4.2 $x = 0.5$: isolant	15
1.4.3 $0.5 < x < 1$: métal Curie-Weiss	17
1.4.4 Mise à jour du diagramme des phases	18
2 Structure de bandes	21
2.1 Les calculs LDA	22
2.1.1 Structure de bandes LDA	22
2.1.2 Calculs LSDA (LDA polarisée en spin)	23
2.2 La structure de bande expérimentale en ARPES	26
2.2.1 Structures de bandes	26
2.2.2 Surfaces de Fermi	29

TABLE DES MATIÈRES

2.3	Effet du sodium	32
2.4	Effet des corrélations	33
2.4.1	L(S)DA+U	34
2.4.2	Modèles liaisons fortes et limite des fortes corrélations	36
2.4.3	Modèles liaisons fortes et DMFT	38
3	Modèle effectif	41
3.1	Transfert direct Co–Co	41
3.2	Hybridation Co–O	45
3.3	Transfert indirect Co–O–Co	46
3.4	Hamiltonien effectif	50
3.5	Valeur des paramètres	52
3.5.1	Champ cristallin	52
3.5.2	Transfert indirect	54
3.5.3	Interaction coulombienne	56
3.5.4	Quelques remarques	57
4	Résultats	59
4.1	Modèle sans interaction	60
4.1.1	Modèle “Kagomé”	60
4.1.2	Modèle complet	60
4.2	Limite des très fortes corrélations	64
4.3	Approximation du champ-moyen dynamique (DMFT)	71
4.3.1	Méthode	71
4.3.2	Structure de bandes	72
4.3.3	Surface de Fermi	77
4.3.4	Sinking pockets et bandes de Hubbard	80
4.4	Corrélations magnétiques	84
4.4.1	Les susceptibilités magnétiques	84

4.4.2 Résultats et interprétation	85
4.5 Bilan	88
Conclusion	91
A Boson esclave	93
A.1 Cas simple d'une bande et de deux spins	93
A.1.1 La réécriture du Hamiltonien	93
A.1.2 Le boson esclave en champ moyen pour une phase paramagnétique	95
A.1.3 Cas sans interaction $U = 0$	95
A.1.4 Expression des facteurs de renormalisation	96
A.2 Le boson esclave pour notre modèle à 3 bandes	97
A.2.1 Reformulation du Hamiltonien	97
A.2.2 Méthode des multiplicateurs de Lagrange	98
A.2.3 Hypothèses simplificatrices et renormalisations	99
A.3 Implémentation	100
B DMFT	103
B.1 Reformulation du problème : méthode de la cavité	103
B.2 Limite de grande dimensionnalité et réseau de Bethe	107
B.3 Résolution du problème auto-cohérent	109
B.3.1 Les itérations DMFT	109
B.3.2 Parallèle avec le champ-moyen classique	110
B.4 Implémentation : Monte Carlo quantique	111
B.4.1 Transformation de Hubbard-Stratonovich	111
B.4.2 Estimation statistique des fonctions de Green	113
B.4.3 Aspect numérique	114
Bibliographie	117

Introduction

L'étude et la connaissance des propriétés électroniques des matériaux ne constituent pas seulement un enjeu technologique : il s'agit aussi d'un problème fondamental. Au delà des isolants et des métaux usuels, il existe des systèmes plus complexes dans lesquels même l'approximation du liquide de Fermi, pourtant fructueuse dans de nombreux cas, est mise en défaut par les fortes interactions.

Le cas des premiers oxydes de métaux de transition, pour lesquels les orbitales de valence sont des orbitales $3d$, est particulièrement intéressant. Le nombre quantique principal $n = 3$ est le plus faible autorisé pour la valeur $l = 2$ du nombre quantique angulaire : ainsi, étant déjà orthogonales aux autres orbitales par leur partie angulaire, les orbitales $3d$ n'ont pas besoin de noeuds dans leur partie radiale et sont donc assez localisées autour du noyau. La formation de bandes de conduction est possible (malgré le faible recouvrement direct entre orbitales $3d$), mais en même temps les porteurs de charge sont soumis à de fortes interactions locales. A cause de ces corrélations, certains oxydes de métaux de transition (comme LaTiO_3) sont isolants bien que leur bande $3d$ ne soit que partiellement remplie et qu'on attendrait donc une conductivité métallique. La localisation électronique peut aussi mener à la formation de moments magnétiques locaux, et l'interaction de ces derniers avec les porteurs de charge mobiles confère aux Manganates leur propriété de magnéto-résistance géante. Enfin, on ne peut pas mentionner la célèbre famille des Cuprates CuO , pour lesquelles une supraconductivité haute T_c a été découverte en 1986.

Parmi les oxydes de métaux de transition, les Cobaltates dopées au sodium Na_xCoO_2 suscitent elles aussi un grand intérêt. Leur fort pouvoir thermoélectrique associé à une faible résistivité suggère de possibles applications en réfrigération. Leur diagramme des phases fait apparaître la coexistence d'électrons de conduction et de moments magnétiques localisés, ainsi qu'une phase supraconductrice (ce sont donc les seuls oxydes de transition $3d$ supraconducteurs, avec les Cuprates et les Titanates). Comme dans les Cuprates, leur structure cristallogra-

phique est lamellaire et quasi-bidimensionnelle, mais contrairement à ces dernières où les Cu forment un réseau carré, les Co sont agencés en un réseau triangulaire susceptible de frustrer des interactions magnétiques. Malgré les nombreux travaux qui ont été consacrés à ces composés, la description de base de leur structure de bandes est sujette à controverse et les calculs “premiers principes” demeurent en désaccord avec les expériences de photoémission.

Le travail présenté ici vise à obtenir un modèle effectif capable de prédire les bonnes excitations de basse énergie des Cobaltates de sodium. Après un chapitre d’introduction générale sur ces composés, j’exposerai les limites des calculs théoriques déjà effectués puis je décrirai la dérivation de notre modèle effectif avant de présenter les résultats obtenus. Des annexes seront consacrées plus précisément aux méthodes théoriques discutées dans ce manuscrit.

Resume

Sodium Cobaltates Na_xCoO_2 have attracted great interest in the past few years, since the discovery of their exceptionally high thermopower and at the same time low resistivity (for doping $0.5 \leq x \leq 0.9$), as well as a hydrated superconducting phase $\text{Na}_{\sim 0.35}\text{CoO}_2 \cdot 1.3\text{H}_2\text{O}$. These Cobaltates are frustrated and correlated systems : charge carriers (the $3d t_{2g}$ electrons of Co) are subject to strong Coulomb interactions, and the triangular lattice of the Co ions frustrates the competing magnetic interactions. Na_xCoO_2 also exhibit strong covalency : X-ray absorption experiments as well as quantum chemical calculations show a large Co–O hybridization.

I focus on the electronic properties of the Cobaltates, more precisely on the band structure corresponding to the low-energy excitations - these excitations are investigated e.g. by photo-emission experiments (ARPES). For the whole doping range ($0 \leq x \leq 1$), ARPES show that a band cuts the Fermi level resulting in a hole-like pocket around Γ , the center of the Brillouin zone. This is in contradiction with local-density approximation (LDA) calculations, that predict for $x \approx 0.3$ a Fermi surface with a large pocket around Γ and 6 additional small pocket in the ΓK directions. Several propositions have been raised to make LDA results compatible with ARPES, but most of them start with a tight-binding fit of LDA bands and are not valid for a covalent system. In collaboration with A.A. Aligia (CNEA and Balseiro Institute, Bariloche, Argentina) we propose an effective model for the low-energy excitations, accounting for both covalency and strong correlations.

First, we solve exactly the ground states of a $(\text{CoO}_6)^{3-}$ cluster (corresponding to a nominal valence Co^{3+} for the Cobalt) and of a $(\text{CoO}_6)^{2-}$ cluster (corresponding to the Co^{4+}). These many-body states are strongly covalent : charge carriers are delocalized between the Co $3d$ and the O $2p$ orbitals. Then, these states are mapped onto the Co^{3+} and Co^{4+} states of the Cobalt and placed on a triangular lattice ; a multiband Hubbard model accounts for the crystal-field splitting and the strong correlations. The cluster calculation yields the main effective hopping as well as the Coulomb interaction potentials of the multiband model ; the crystal-field is given

by a recent quantum chemical calculation.

In the first place, we solve the model in the strong correlation regime ($U \rightarrow \infty$) using a multiband generalization of the slave-boson mean-field method, equivalent to the Gutzwiller approximation. The band structures for $x = 0.3, 0.5$ and 0.7 agree with ARPES experiments. Then, we use a Quantum Monte-Carlo + DMFT parallel-code to solve the model with the Coulomb interaction potentials given by the cluster calculation. Here again, the band structure is in good agreement with the ARPES experiments.

Les Cobaltates Na_xCoO_2

Sommaire

1.1	Structure cristallographique	6
1.2	États électroniques du cobalt	7
1.3	Rôle du sodium	10
1.4	Diagramme des phases	12
1.4.1	$x < 0.5$: métal paramagnétique, supraconductivité	13
1.4.2	$x = 0.5$: isolant	15
1.4.3	$0.5 < x < 1$: métal Curie-Weiss	17
1.4.4	Mise à jour du diagramme des phases	18

Dans les années soixante-dix, les Cobaltates dopées au sodium Na_xCoO_2 ont été étudiées en vue de leur utilisation en tant que cathodes de batteries [1]. Elles ont par la suite révélé d'étonnantes propriétés magnétiques et de transport. En particulier, les phases fortement dopées ($0.5 \leq x \leq 0.9$) présentent un pouvoir thermoélectrique exceptionnellement élevé, associé à une faible résistivité et une faible conductivité thermique [2, 3, 4] qui laissent présumer des applications dans le domaine de la réfrigération. Les Cobaltates ont encore plus attiré l'attention en 2003, lors de la découverte par Takada *et al.* d'une phase hydratée supraconductrice $\text{Na}_{0.35}\text{CoO}_2 \cdot 1.3\text{H}_2\text{O}$ [5]. Dans ce chapitre, je présente la structure cristallographique des Cobaltates, la structure électronique des atomes de cobalt et l'effet du dopage en Na, ainsi que le diagramme des phases résumant les principales propriétés de ces composés.

1.1 Structure cristallographique

Comme les Cuprates, les Cobaltates Na_xCoO_2 sont des oxydes lamellaires : leur structure fait apparaître une alternance de plans de CoO_2 et de plans de dopant. Cependant, les Na_xCoO_2 se distinguent des Cuprates par la maille hexagonale du réseau de Co au sein de ces plans : ceux-ci sont constitués d'octaèdres CoO_6 partageant leurs arêtes (Fig. 1.1). L'arrangement triangulaire des atomes de Co peut ainsi mener à une éventuelle frustration des interactions magnétiques et par là même à des propriétés non conventionnelles. La cage octaédrique d'oxygène subit par ailleurs une déformation trigonale selon la direction c , qui tend à l'aplatir en ramenant les O vers le plan des Co. Cette déformation, toujours présente, est plus marquée pour les faibles dopages.

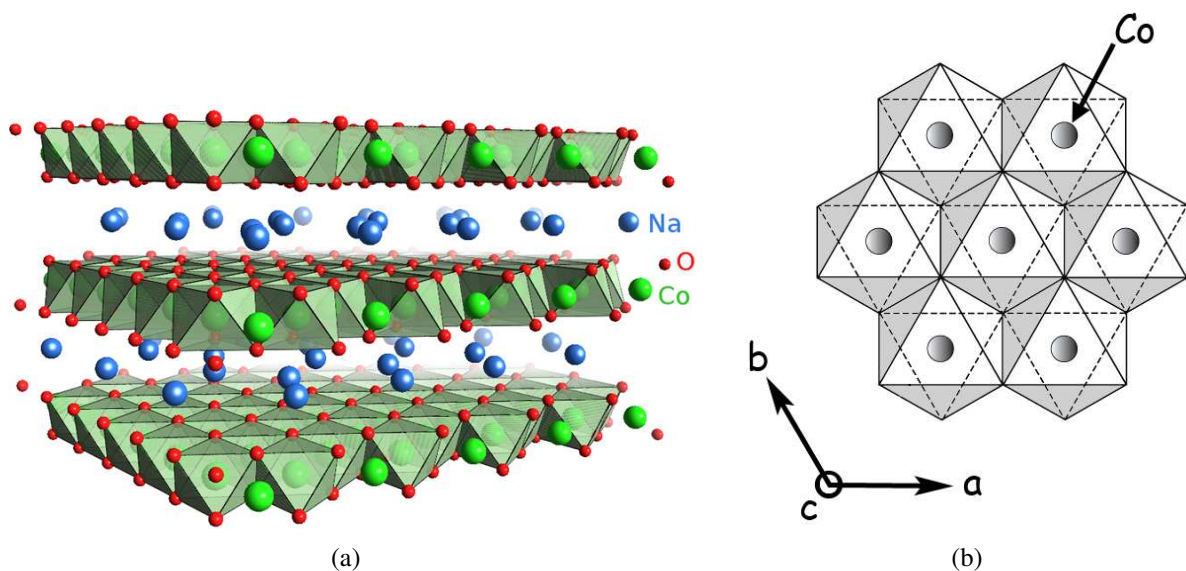


FIG. 1.1: (a) Structure lamellaire des Cobaltates Na_xCoO_2 : les plans de dopant alternent avec les plans de CoO_2 . Dans ceux-ci, chaque Co est entouré d'un octaèdre de O (b).

Le paramètre de maille dans le plan (distance entre deux Co plus proches voisins) $a \approx 2.8 \text{ \AA}$ est relativement constant, en revanche la distance inter-plans ($c \approx 11 \text{ \AA}$ en moyenne) diminue avec le dopage (Fig.1.2). En effet, pour les forts dopages, l'intercalation d'un grand nombre de Na entre les plans de CoO_2 permet d'écranter la répulsion électrostatique entre les oxygènes de plans adjacents, réduisant ainsi leur espacement.

La grande valeur de c comparée à a permet de considérer que les Na_xCoO_2 sont quasi-bidimensionnels ; dans le composé supraconducteur, ce caractère bidimensionnel est renforcé par l'intercalation des molécules d'eau. On notera que différents types d'empilements sont ob-

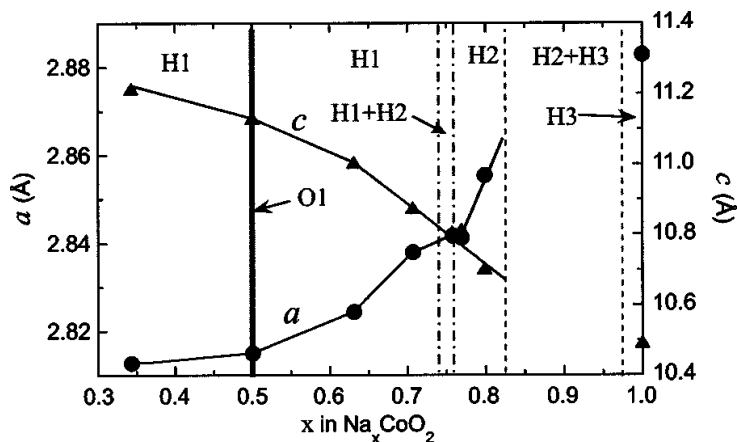


FIG. 1.2: Evolution des paramètres de maille a et c en fonction du dopage [6].

servés pour les couches de CoO_2 (menant à différentes structures cristallographiques tridimensionnelles), mais que les propriétés physiques ne semblent pas dépendre du détail de l'empilement : par exemple, les différents $\text{Na}_{0.5}\text{CoO}_2$ sont tous isolants [7]. Ceci accrédite l'idée que les propriétés des Cobaltates ne dépendent que très peu du couplage inter-plans et que ces composés peuvent être considérés comme bidimensionnels¹. Cette basse dimensionnalité laisse par ailleurs supposer que les corrélations auront de fortes manifestations dans les Cobaltates, étant donné que l'effet des corrélations s'accroît lorsque la dimensionnalité effective diminue : dans les systèmes 3D, la physique de basse énergie est bien décrite par des quasiparticules alors que dans les systèmes 1D, même de faibles interactions brisent ces quasiparticules en excitations collectives.

1.2 États électroniques du cobalt

En présence du champ cristallin de la cage octaédrique d'oxygène, les 5 orbitales $3d$ dégénérées du cobalt se séparent en un triplet t_{2g} sous-jacent et un doublet de symétrie e_g . La déformation trigonale de cet octaèdre entraîne de plus une levée partielle de dégénérescence du triplet t_{2g} en un singulet a_{1g} et un doublet e'_g ² (Fig. 1.3).

Une grande plage de dopage est accessible ($0 \leq x \leq 1$) et dans une image locale simplifiée on peut considérer que chaque atome de Na ajouté apporte un électron supplémentaire au réseau de CoO_2 . En attribuant les valences formelles de +1 aux Na et -2 aux O, on obtient pour les

¹L'effet du couplage inter-plans n'est observé que pour les forts dopages, conformément à l'évolution de c avec x ; il se manifeste par exemple en ARPES par un dédoublement de certaines bandes [8].

²De même symétrie que le doublet e_g mentionné plus haut, il est noté e'_g afin d'éviter la confusion.

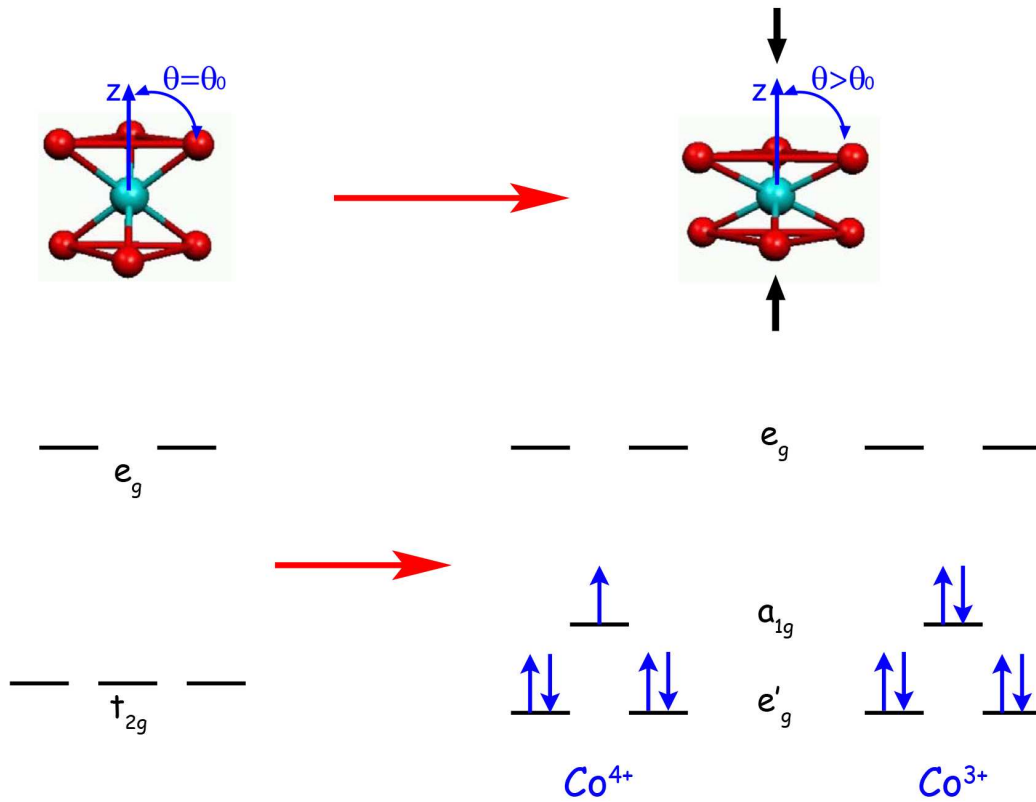


FIG. 1.3: Orbitales $3d$ avec la levée partielle de dégénérescence des orbitales t_{2g} due à la déformation de la cage d'oxygène, et occupation de ces orbitales pour les cas limites de valence du Co ($x = 0$ et $x = 1$).

dopages extrêmes et dans une image “atomique”

- d’un côté le CoO_2 où le Co a une valence formelle +4, et porte 5 électrons dans ses orbitales t_{2g} ;
- de l’autre le Na_1CoO_2 avec uniquement des Co^{3+} , pour lequel les orbitales t_{2g} sont totalement occupées.

Le Na_1CoO_2 est ainsi un isolant de bande non magnétique, ce qui est confirmé expérimentalement [9, 10]. Dans la limite $x = 0$, on pourrait s’attendre à un état isolant de Mott si les corrélations sont assez fortes ($U/t \gtrsim 10.5 - 12$ dans le cadre d’un modèle de Hubbard à une bande sur un réseau triangulaire [11, 12]). Si de plus le couplage entre les moments magnétiques des Co^{4+} s’avérait être antiferromagnétique, la frustration de cette interaction par la géométrie triangulaire du réseau pourrait entraîner la formation de l’état Resonating Valence Bond (RVB) d’Anderson [13], un liquide quantique de singulets de spins stabilisé par la frustration. Cependant, les équipes étant parvenues à synthétiser le Na_0CoO_2 ont conclu à la nature métallique de ce composé [14, 15, 16] - il faut toutefois noter qu’il est difficile d’être certain de la compo-

sition des échantillons, très instables, et dans lesquels la présence de lacunes d'oxygène ou de quelques atomes résiduels de dopant n'est pas exclue.

Si l'on applique cette image locale aux dopages intermédiaires, un dopage x correspond à une fraction $(1 - x)$ de Co^{4+} et une fraction x de Co^{3+} . En raison du fort champ cristallin mentionné plus haut, ces derniers sont dans la configuration "bas spin" $t_{2g}^6 e_g^0$ ($S = 0$), tandis que les Co^{4+} t_{2g}^5 portent un spin $S = 1/2$. Na_xCoO_2 pourrait alors être décrit comme un isolant de Mott dopé x en électrons, ou un isolant de bande dopé $(1 - x)$ en trous ; des résultats de spectroscopie infra-rouge [17] ainsi que le signe positif du coefficient de Hall [18] vont dans le sens cette seconde hypothèse. Par ailleurs, la proportion plus grande de Co^{4+} magnétiques quand x diminue ferait s'attendre intuitivement à un comportement plus magnétique pour les faibles dopages que pour les forts dopages.

Au delà des interrogations sur la validité de cette description faisant intervenir une proportion variable de $\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{4+}$ (validité qui peut être testée par des sondes locales comme la RMN par exemple), la présence de 2 types de Co, de charge et de moment magnétique différents, pose la question de leur mise en ordre (ordre de charge d'une part, ordre magnétique d'autre part) et de l'impact qu'ont ces degrés de liberté sur les propriétés thermodynamiques des Cobaltates.

Pour le $\text{Na}_{0.5}\text{CoO}_2$, où les Co^{3+} et Co^{4+} seraient en nombre égal, on a tout d'abord cru à un ordre de charge où des lignes de Co^{3+} alterneraient avec des lignes de Co^{4+} . Cependant, la présence d'une séparation de charge aussi marquée a par la suite été démentie expérimentalement (pour une discussion plus détaillée du $\text{Na}_{0.5}\text{CoO}_2$, se reporter au 1.4.2).

Pour le $\text{Na}_{0.67}\text{CoO}_2$, la RMN [19] trouve aussi différents types de Co, mais là encore il est montré qu'il ne s'agit pas d'un simple ordre pour un dopage commensurable faisant intervenir 2 Co^{3+} et 1 Co^{4+} (contrairement à ce qui avait été proposé dans une étude RMN antérieure [20]). De fait, 3 types de sites sont identifiés : l'un non magnétique (Co^{3+}), un deuxième peu magnétique et un dernier très magnétique, pour lesquels les valences sont estimées respectivement à +3.3 et +3.7.

A contrario, le $\text{Na}_{0.35}\text{CoO}_2$ et sa phase hydratée supraconductrice ne présentent qu'un unique site de Co [19] dont la valence peut être estimée à +3.65 compte tenu du dopage ³.

On peut donc considérer que la description des Cobaltates Na_xCoO_2 à partir de Co^{4+} et Co^{3+} en proportions dictées par le dopage est mise en défaut par l'expérience. Il faut lui préférer une description où les Co sont équivalents et ont une valence intermédiaire (comme pour le $\text{Na}_{0.35}\text{CoO}_2$ par exemple), ou alors considérer l'existence de plusieurs types de Co dont les valences sont plus difficiles à déterminer, et qui ne semblent pas s'ordonner de manière statique.

³Cette valeur est toutefois à prendre avec prudence, comme il sera discuté en 1.4.1

1.3 Rôle du sodium

Il existe 2 sites cristallographiques pour accueillir le dopant, l'un à la verticale d'un Co (noté Na1) et l'autre à la verticale du barycentre d'un triangle de Co (noté Na2). En raison des répulsions électrostatiques avec les Co, le site Na1 est moins favorable énergétiquement et il est toujours moins occupé que le site Na2 [6].

L'existence de ces 2 types de sites pose la question de la mise en ordre des Na. Dans le Na_1CoO_2 par exemple, tous les sites Na2 sont occupés et tous les Na1 sont vides. Pour le $Na_{0.5}CoO_2$, les deux sites sont occupés en égale proportion et forment des rangées de part et d'autres des plans de Co (Fig. 1.4). Pour $0.15 \leq x \leq 0.75$, on observe par diffraction électronique des structures (commensurables ou non) dans l'agencement des Na [21]; pour $x = 0.67$ la RMN met en évidence un ordre faisant intervenir 3 types de Na.

L'origine précise des structures de Na reste toutefois sujette à débat. Un calcul DFT [22] indique qu'il s'agit principalement de la répulsion électrostatique entre ions Na^+ , et certains auteurs expliquent la mise en ordre du sodium par la condensation de lacunes (qui minimisent ainsi leurs répulsions avec les sites Na2 occupés) et au centre desquelles il devient énergétiquement plus favorable d'occuper le site Na1 [23]. D'autres suggèrent qu'il faille tenir compte de l'éventuel ordre de charge des Co, et des répulsions électrostatiques Co^{4+}/Na^+ qui en découlent, pour calculer l'ordre correct des Na [24]. D'autre part, il existe des phases pour lesquelles aucune modulation dans l'agencement des Na n'est observée : c'est le cas pour $x = 0.35$ et $x = 0.55$ [21].

Il semble ici important de faire une remarque concernant les phases effectivement accessibles pour les Cobaltates de sodium. En réalité, tous les dopages de l'intervalle $0 \leq x \leq 1$ ne sont pas réalisés : seul un nombre discret de phases sont stables, définies sur un petit intervalle de dopage (de l'ordre de $\Delta x = 0.02$). De plus, il peut être trompeur de considérer qu'un dopage x en sodium correspond à un dopage effectif x en électrons pour les plans CoO_2 : l'existence éventuelle de lacunes en oxygène au sein de ces plans peut altérer leur teneur réelle en électrons, et dans le cas de la phase supraconductrice, la présence d'ions H_3O^+ modifie la valence des Co (voir 1.4.1.1).

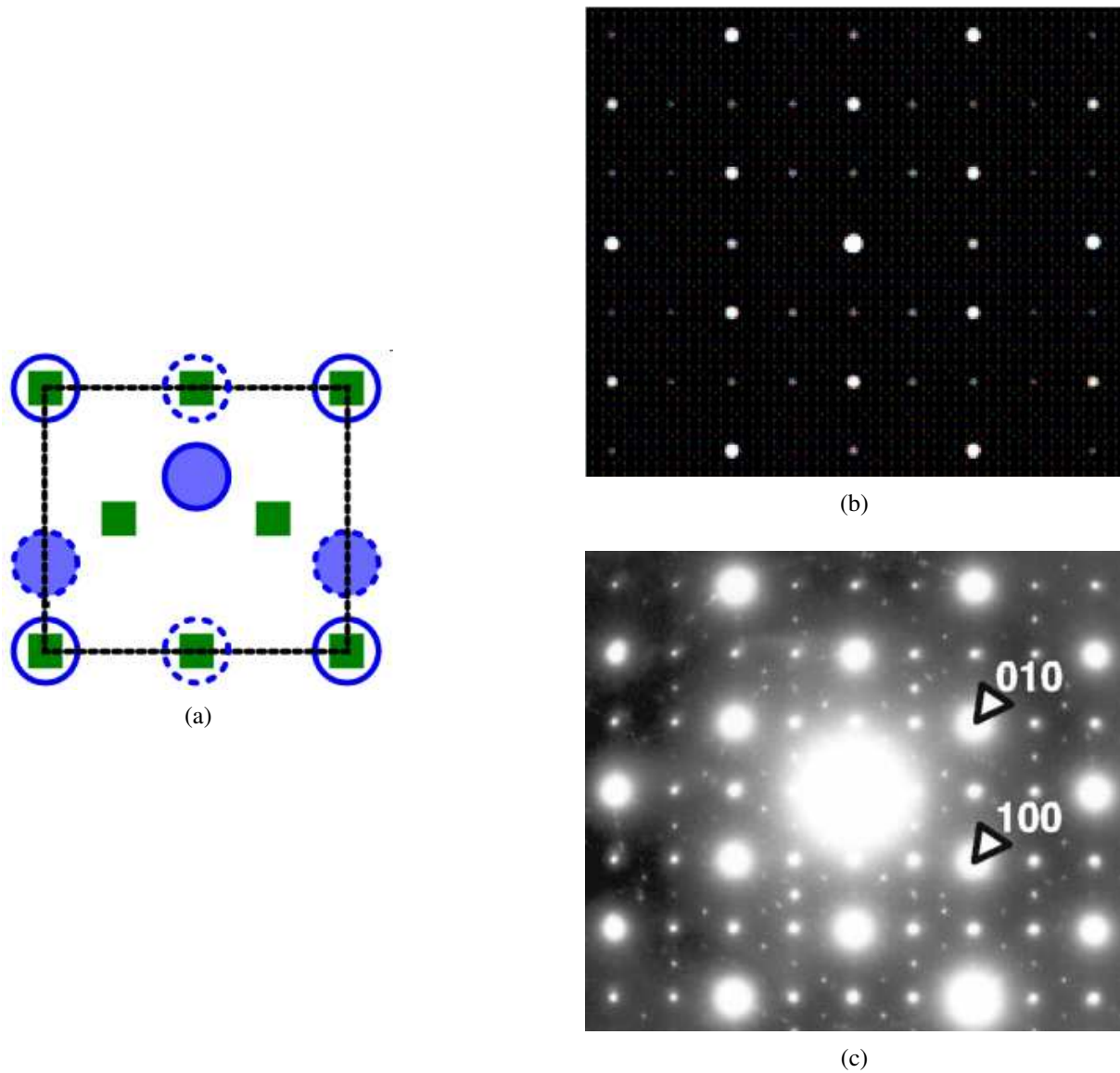
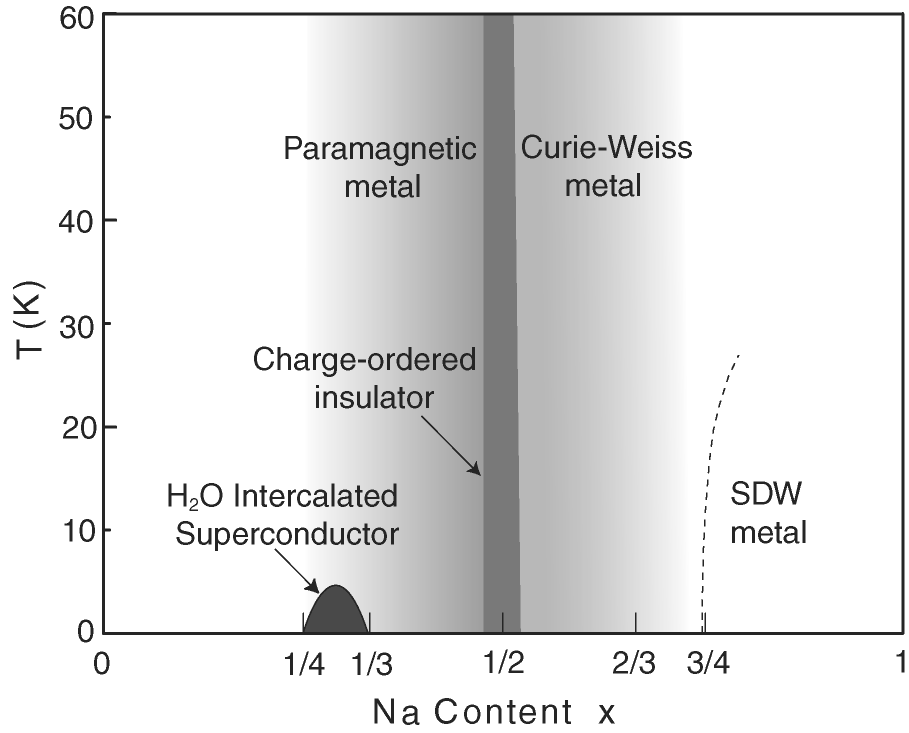
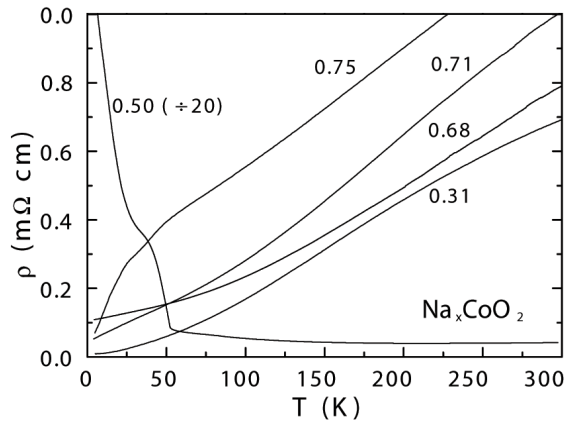


FIG. 1.4: (a) Ordre des Na pour $x = 0.5$. Les carrés verts correspondent au réseau triangulaire de Co, les cercles vides/pleins aux Na1/Na2 situés au dessus/en dessous (traits pleins/pointillés) du plan de Co. Le rectangle noir délimite la nouvelle maille du réseau direct quand on tient compte de l'ordre des Na (d'après [25]). (b) Simulation de diffraction électronique pour le $\text{Na}_{0.5}\text{CoO}_2$ avec la superstructure présentée en (a), qui reproduit bien la figure de diffraction expérimentale (c) [21].

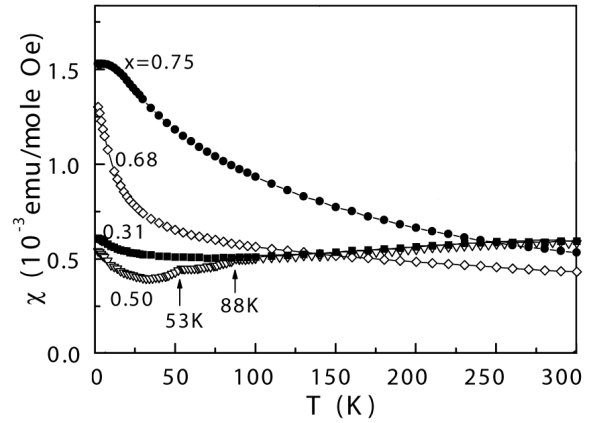
1.4 Diagramme des phases



(a)



(b)



(c)

FIG. 1.5: (a) Diagramme des phases “historique” des Na_xCoO_2 , (b) résistivité et (c) susceptibilité magnétique planaires pour quelques phases caractéristiques (d’après [18]).

Le premier diagramme des phases des Na_xCoO_2 (Fig. 1.5) a été proposé par Foo *et al.* en 2004 [18]. Sa discussion permet de présenter le grand nombre de phases accessibles, et donne un aperçu de la complexité de la physique des Cobaltates. Je présente ici ses principales caractéristiques.

1.4.1 $x < 0.5$: métal paramagnétique, supraconductivité

Pour $x < 0.5$, les Cobaltates de sodium ont une résistivité métallique. La susceptibilité magnétique χ , quasi-indépendante de la température, est typique d'un paramagnétique - bien qu'élévée comparée aux susceptibilités de Pauli des métaux conventionnels.

Un grand nombre de travaux ont été consacrés au dopage $x = 1/3$ afin de mieux comprendre la nature de la phase supraconductrice. Ce dopage est commensurable pour le réseau triangulaire et l'on peut s'attendre à l'apparition d'un ordre de charge. De fait, des calculs théoriques ont prédit que l'apparition d'un ordre en $\sqrt{3}a \times \sqrt{3}a$ était possible si l'interaction coulombienne dépassait une valeur critique ($U_c = 1 - 3$ eV pour le calcul LDA+U de Lee *et al.* selon le type d'ordre magnétique considéré [26]; $V/t \approx 2$ pour le modèle type Hubbard avec répulsions entre premiers voisins de Motrunich *et al.* [27]; des valeurs similaires pour Watanabe *et al.* [28]). Cependant, comme mentionné plus haut (1.2), les mesures RMN de Mukhamedshin *et al.* [19] montrent que cet ordre n'est pas réalisé et que les Co sont dans une phase uniforme.

1.4.1.1 Phase hydratée supraconductrice

La zone de faible dopage contient la phase supraconductrice $\text{Na}_{\sim 0.35}\text{CoO}_2 \cdot 1.3\text{H}_2\text{O}$ découverte par Takada *et al.* en 2003 (voir Fig. 1.6) [5], et dont des études postérieures ont confirmé le caractère non-conventionnel [29, 30, 31]. Dans ce composé, l'intercalation de molécules d'eau augmente l'espacement entre les plans de CoO_2 et c passe d'environ 11 Å à 19.7 Å, ce qui accroît le caractère bidimensionnel de la structure. Des calculs DFT semblent indiquer que c'est d'ailleurs là le principal effet de l'hydratation [32, 33]. La diminution de T_c observée quand on augmente la pression montre quant à elle que ce caractère 2D conditionne l'apparition de la supraconductivité [34].

La nature de la phase supraconductrice est controversée : l'appariement des paires de Cooper est un état singulet pour certains [35, 36], triplet selon d'autres [29, 37, 30, 31]. Des travaux théoriques trouvent l'origine de la supraconductivité à partir d'un état RVB [38, 39, 40], là où d'autres utilisent un modèle de Hubbard pour expliquer un état triplet [41, 42]. Une symétrie s du gap semble exclue, à la fois par des mesures de chaleur spécifique qui indiquent la présence de lignes nodales [43] que par la RMN [30].

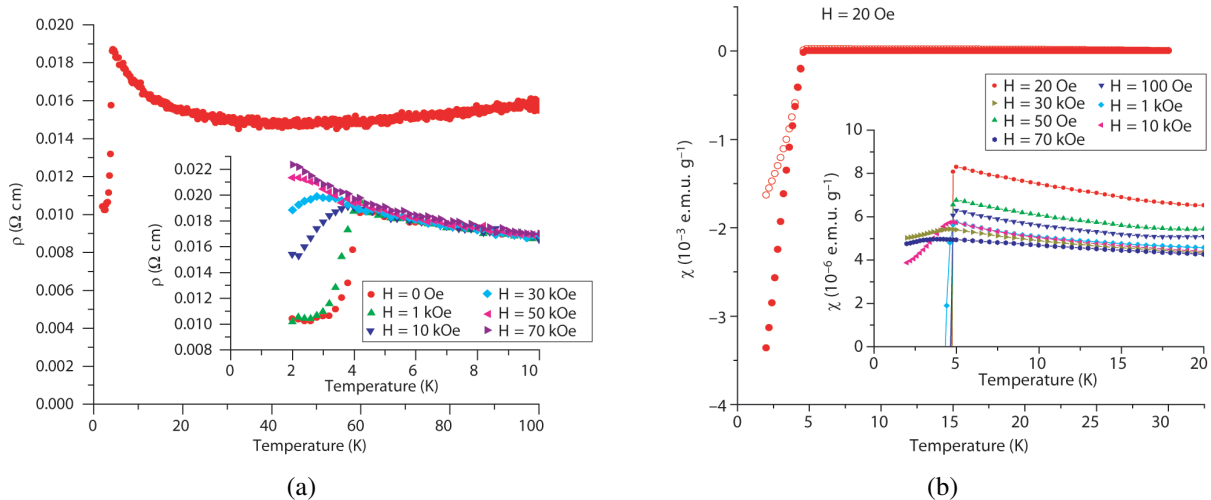


FIG. 1.6: (a) Résistivité du $\text{Na}_{\sim 0.35}\text{CoO}_2 \cdot 1.3\text{H}_2\text{O}$ qui montre une chute brutale pour $T < T_c$, et (b) susceptibilité magnétique qui chute sous T_c pour les faibles champs par effet Meissner [5].

La phase supraconductrice s'étend sur une zone de dopage allant de $x \approx 0.26$ à $x \approx 0.42$, avec un dopage optimal $x \approx 0.30$ et une température critique maximale $T_c = 4.7\text{K}$. Si l'on se fie uniquement au taux de sodium pour déterminer l'état de charge du cobalt, l'optimum est atteint pour une valence des Co de $+3.70$. Cependant, Takada *et al.* ont trouvé la présence d'ions oxoniums H_3O^+ occupant les mêmes sites cristallographiques que le Na [44] : la composition de la phase supraconductrice serait alors $\text{Na}_{0.337}(\text{H}_3\text{O})_{0.234}\text{CoO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$, et la valence des Co serait abaissée à environ $+3.43$. Milne *et al.* arrivent à la même conclusion [45], et d'autres études trouvent une valence d'approximativement $+3.5$ [46, 47]⁴. Il est intéressant de noter que ces valeurs de la valence correspondraient à la zone magnétique ($x > 0.5$) du diagramme des phases des Cobaltates non-hydratées, et que par ailleurs les fluctuations magnétiques semblent jouer un rôle important dans l'apparition de la supraconductivité [49, 50].

⁴Des expériences récentes d'absorption de rayons X concluent cependant à la conservation de la valence des Co entre la phase normale et la phase hydratée [48].

1.4.2 $x = 0.5$: isolant

L'ordre des Na pour la phase $x = 0.5$, déjà mentionné en 1.3 et reproduit Fig. 1.4, est observé en diffraction de neutrons [18, 51], en diffraction d'électrons [21], et est confirmé par des mesures de conductivité thermique κ ⁵.

Le $\text{Na}_{0.5}\text{CoO}_2$ est la seule phase isolante des Cobaltates. Les mesures de résistivité et de magnétisation (Fig. 1.7) indiquent deux températures de transition, marquées aussi par des sauts de chaleur spécifique [52, 18]. $T_{MIT} \approx 51$ K correspond à la transition métal-isolant (comme le montre l'accroissement brutal de la résistivité), et $T_N \approx 86$ K à une mise en ordre magnétique (observée en diffusion de neutrons [53] et en μSR [54]).

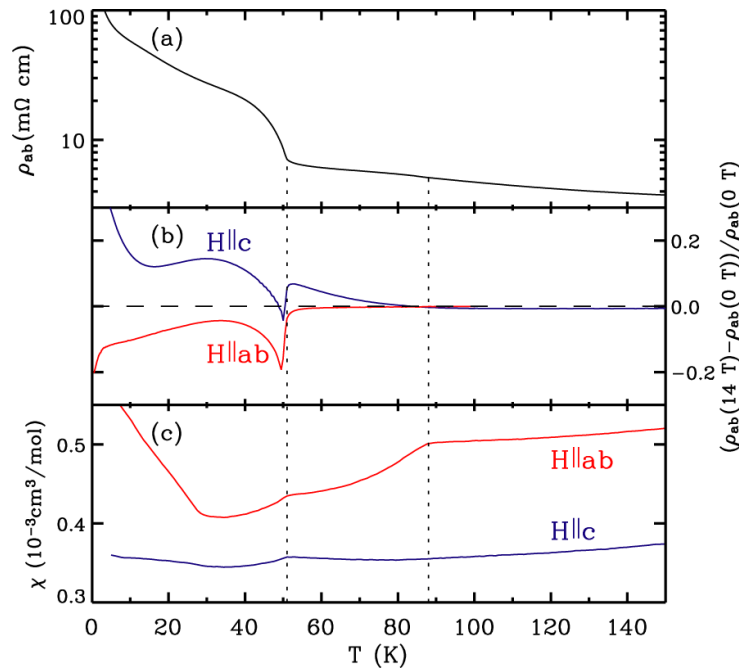


FIG. 1.7: (a) Résistivité planaire ρ_{ab} , (b) écart relatif de ρ_{ab} sous champ magnétique $H||c$ ou $H||ab$ par rapport au cas sans champ, (c) susceptibilités magnétiques (d'après [53]).

Comme discuté en 1.2, l'ordre du Na entraîne l'existence de 2 sites cristallographiques distincts pour le Co : Co1, situé à la verticale d'un site Na1 occupé, et Co2, de part et d'autre de sites Na2 occupés (voir Fig. 1.4). Dans l'image simplifiée d'une dichotomie $\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{4+}$, un

⁵En effet, dans les oxydes lamellaires, la conductivité thermique est dominée par les phonons. Comme ces derniers sont fortement diffusés par le désordre dans le sous-réseau de Na, on s'attend à ce que leur libre parcours moyen soit notablement plus grand quand les Na présentent un ordre à longue portée, avec une répercussion sur κ . De fait, Foo *et al.* mesurent bien une conductivité thermique beaucoup plus élevée dans le $\text{Na}_{0.5}\text{CoO}_2$ que dans les autres phases [18].

raisonnement électrostatique ferait identifier les Co1 à des Co^{3+} et les Co2 à des Co^{4+} : on serait alors en présence d'un ordre de charge où alterneraient les rangées de Co magnétiques et de Co non magnétiques.

Des mesures de RMN [55] ont tout d'abord conclu à l'existence de 2 types de Co en nombre égal et identifiés aux Co^{3+} et Co^{4+} , ce qui a été utilisé pour expliquer le pouvoir thermoélectrique du $\text{Na}_{0.5}\text{CoO}_2$ [56]. Un scénario invoqué pour rendre compte de la transition métal-isolant à T_{MIT} a d'ailleurs été une mise en ordre de charge, comme suggéré par la présence de gaps optiques [17, 57].

Cependant, des expériences plus récentes de RMN [58] et de diffraction de neutrons [51] ont montré qu'il n'existe pas de telle séparation de charge dans le $\text{Na}_{0.5}\text{CoO}_2$. Deux types de Co sont effectivement observés, mais la différence de densité électronique est faible et correspondrait à des valences voisines $+3.5 \pm \varepsilon$ (avec $\varepsilon \lesssim 0.2$), au moins pour $T > 10$ K [58].

Sans aller jusqu'à une séparation $\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{4+}$, d'autres expériences concluent à l'alternance de rangées de Co1 et Co2 [52, 59, 53]. Selon Yokoi *et al.*, les Co2 magnétiques sont ordonnés antiferromagnétiquement dans le plan et entre les plans, tandis que le couplage des Co1 moins magnétiques est indéterminé [59]. Gasparovic *et al.* trouvent eux aussi un couplage antiferromagnétique (à la fois dans les plans et entre les plans) pour les Co2 magnétiques, les Co1 étant non ordonnés [53]. Ces 2 structures sont présentées sur la Fig. 1.8. Il faut cependant noter qu'aucun de ces scénarii n'explique pourquoi T_{MIT} ne coïncide pas avec T_N ...

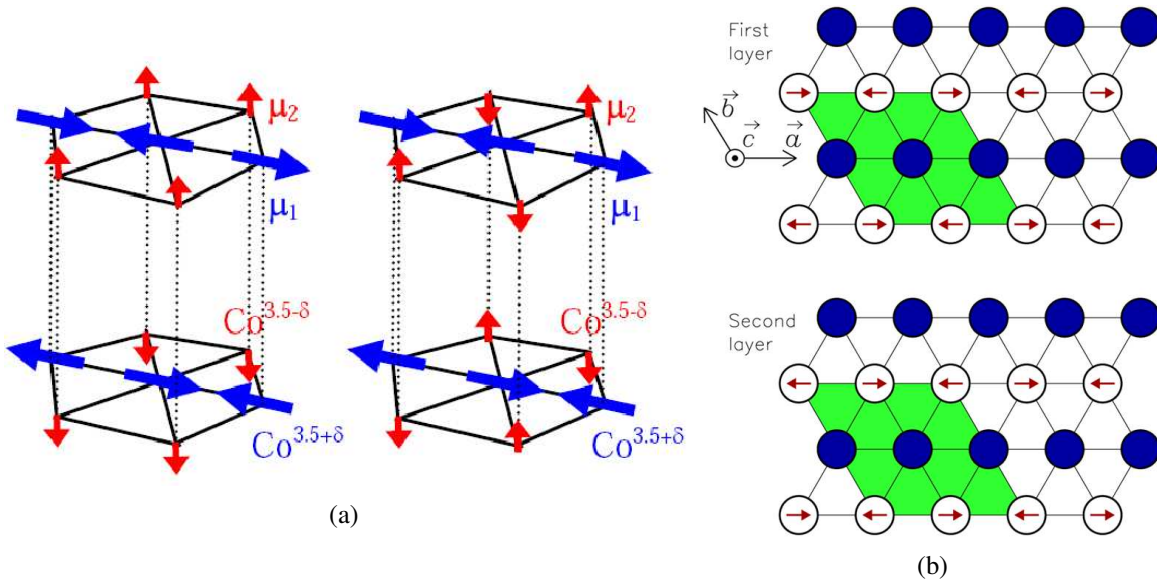


FIG. 1.8: Ordres magnétiques proposés par Yokoi *et al.* [59] (a) et Gasparovic *et al.* [53] (b) pour le $\text{Na}_{0.5}\text{CoO}_2$.

Se basant sur leurs expériences de RMN, Bobroff *et al.* ont proposé un autre modèle per-

mettant de réconcilier les mesures de transport avec celles de magnétisme [58]. L'idée est que la zone de Brillouin du réseau triangulaire de Co, un hexagone, doit être remplacée par un rectangle correspondant à la zone de Brillouin du nouveau réseau qui tient compte de l'ordre des Na. Ce rectangle coupe la surface de Fermi du $\text{Na}_{0.5}\text{CoO}_2$ et y rend possible différents emboîtements (Fig.1.9). Le premier emboîtement se produirait à $T = T_N$ et conduirait à une onde de densité de spin commensurable, expliquant ainsi la transition magnétique. Les porteurs de charges restants seraient alors issus des coins non-emboîtés de la surface de Fermi, ce qui est compatible avec le changement de signe du coefficient Hall observé à T_N . A $T = T_{MIT}$ un second emboîtement aurait lieu entre les poches résiduelles et ne laisserait que très peu de porteurs au niveau de Fermi, entraînant la forte augmentation de la résistivité.

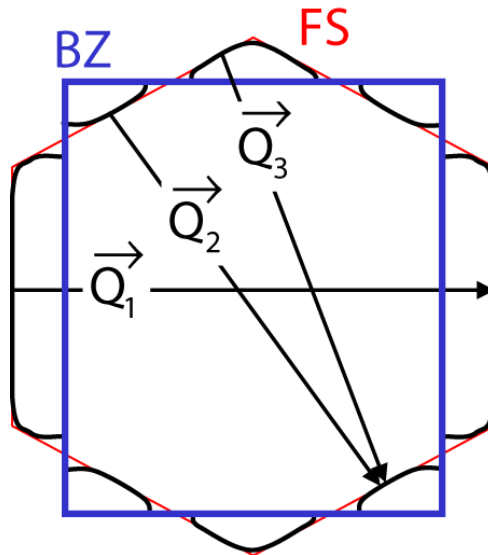


FIG. 1.9: Pour le $\text{Na}_{0.5}\text{CoO}_2$, la nouvelle zone de Brillouin due à l'ordre des Na (en bleu) coupe la surface de Fermi (en noir), rendant possible différents vecteurs d'emboîtement Q_i [58].

1.4.3 $0.5 < x < 1$: métal Curie-Weiss

Au delà de la phase isolante, la résistivité redevient métallique avec un comportement linéaire en T en dessous de 100 K. La susceptibilité magnétique a un comportement de type Curie-Weiss $\chi = C/(T - \theta)$ [60, 55] avec $\theta \approx -100\text{K}$ ce qui indique un couplage antiferromagnétique. Chou *et al.* [61] observent que C et θ diminuent quand x décroît de 0.75 à 0.5, concluant que le système passe d'un état pouvant être décrit à partir de spins localisés vers un état où les spins sont délocalisés et plus faiblement couplés. Le fort pouvoir thermoélectrique dans cette zone du diagramme [2, 3, 60] peut être réduit à basse température sous champ ma-

gnétique comme montré par Wang *et al.* [60], qui ont par conséquent suggéré que ce pouvoir thermoélectrique soit lié à un transport d'entropie de spin.

1.4.3.1 $x > 0.75$: phases ordonnées magnétiquement

Pour les forts dopages, ρ présente un changement de pente à $T \approx 20$ K accompagné d'un saut de chaleur spécifique [62], ce qui reflète l'apparition d'un état magnétique gelé. Ces phases ordonnées à $x = 0.75, 0.82, 0.85$ et 0.9 ont été caractérisées par μ SR et par diffusion de neutrons [63, 64, 54]. Des expériences de diffusion de neutrons ont par ailleurs conclu à un ordre antiferromagnétique de type A (c'est à dire un couplage ferromagnétique dans le plan et antiferromagnétique entre les plans) pour $x = 0.75$ [65] et $x = 0.82$ [66].

1.4.4 Mise à jour du diagramme des phases

Au cours des dernières années, un important travail expérimental en RMN sur les noyaux de sodium et de cobalt a été effectué par Lang *et al.* [67, 25]. Il a permis de mieux comprendre les états de charge des Co et leurs corrélations, et a mené à une correction du diagramme des phases initialement proposé par Foo *et al.*.

Cette étude réfute l'image simple d'une ségrégation de charge entre des Co^{3+} et Co^{4+} , en proportions x et $(1 - x)$ respectivement. Pour les faibles dopages, les Co sont tous équivalents et ont donc une valence intermédiaire. Les Co^{3+} n'apparaissent progressivement qu'à partir de $x > 0.5$ (les autres Co conservent une valence intermédiaire), et la zone de fort dopage correspond alors à une mise en ordre de charge des Co liée à un ordre dans les plans de Na.

Du point de vue des propriétés magnétiques, le changement de régime de corrélation s'effectue autour de $x^* \approx 0.65$ (et pas $x = 0.5$ comme proposé initialement). Pour $x > x^*$, la susceptibilité macroscopique est de type Curie-Weiss et les corrélations dans le plan de CoO_2 sont ferromagnétiques. Pour $x < x^*$, on n'a pas un simple paramagnétisme de Pauli : les corrélations dans le plan, toujours présentes, sont antiferromagnétiques et augmentent avec la température jusqu'à un maximum pour $T = T^*$, avant de décroître (il n'est pas exclu que l'on retombe sur un comportement Curie-Weiss pour des températures bien au-dessus de T^*).

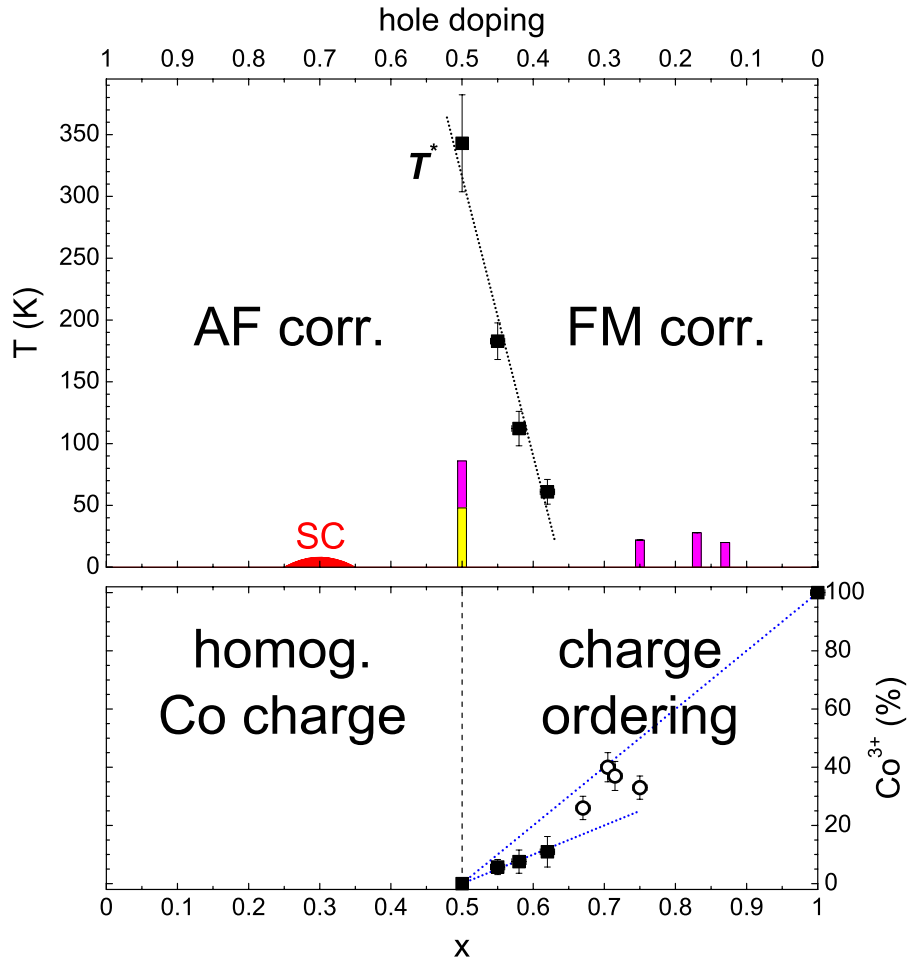


FIG. 1.10: Diagramme des phases proposé par Lang *et al* [25]. En haut : à basse température, les corrélations sont antiferromagnétiques pour $x < x^* \approx 0.65$, et ferromagnétiques pour $x > x^*$. La dépendance en température de la susceptibilité dans la zone antiferro n'est pas de type Pauli, et présente un maximum pour $T = T^*$. Sont aussi représentées la phase supraconductrice, la phase isolante (en jaune) et les phases ordonnées magnétiquement (en magenta). En bas : la zone de faible dopage correspond à une phase homogène où les Co ont une valence intermédiaire. Les Co^{3+} apparaissent progressivement à partir de $x = 0.5$, menant à un ordre de charge des Co lié à l'ordre dans les plans de Na.

Chapitre 2

Structure de bandes

Sommaire

2.1 Les calculs LDA	22
2.1.1 Structure de bandes LDA	22
2.1.2 Calculs LSDA (LDA polarisée en spin)	23
2.2 La structure de bande expérimentale en ARPES	26
2.2.1 Structures de bandes	26
2.2.2 Surfaces de Fermi	29
2.3 Effet du sodium	32
2.4 Effet des corrélations	33
2.4.1 L(S)DA+U	34
2.4.2 Modèles liaisons fortes et limite des fortes corrélations	36
2.4.3 Modèles liaisons fortes et DMFT	38

J'ai exposé au chapitre précédent les propriétés étonnantes et encore mal expliquées des Cobaltates de sodium. Il en ressort la nécessité de bien connaître la structure électronique de ces composés au voisinage du niveau de Fermi, afin d'être en mesure de bien décrire les excitations de basse énergie à l'origine de ces propriétés. Parmi les méthodes expérimentales permettant d'étudier cette structure électronique, on peut citer la photoémission ARPES, la spectroscopie optique, la photoémission de rayons X (XPS) et l'absorption de rayons X (XAS)... Du côté des outils théoriques, une large place est faite aux calculs DFT (Density Functional Theory) dans différentes approximations : LDA (Local Density Approximation), LSDA (Local Spin Density Approximation), L(S)DA+U... Dans ce chapitre, je présente les principaux résultats obtenus à partir des calculs DFT et les confronte aux mesures expérimentales d'ARPES, en discutant les points de désaccord et les améliorations proposées aux calculs initiaux.

2.1 Les calculs LDA

2.1.1 Structure de bandes LDA

Le premier calcul LDA a été effectué par Singh en 2000 [68] sur le $\text{Na}_{0.5}\text{CoO}_2$. Dans ce premier calcul, il considère dans l'approximation du quasi-cristal que les Na sont ordonnés en n'occupant que le site Na2 (il ne s'agit donc pas de l'ordre trouvé expérimentalement pour ces composés, voir 1.3) ¹.

La Fig. 2.1(a) reproduit la densité d'états (DOS) prédite par ce calcul. On y distingue tout d'abord les états $2p$ des oxygènes (entre -7 et -2 eV), séparés des états du cobalt situés plus haut en énergie : les états t_{2g} d'une largeur $W_{LDA} \approx 1.5$ eV dans lesquels se trouve le niveau de Fermi, et les états e_g situés environ 2.5 eV plus haut et d'une largeur ~ 1.2 eV. Les états pertinents du Co sont bien les t_{2g} , comme annoncé en 1.2 ; la Fig. 2.1(b) reproduit les bandes correspondantes et indique que les états a_{1g} sont majoritairement présents autour du niveau de Fermi, les états e'_g se trouvant plutôt dans le bas de la bande t_{2g} .

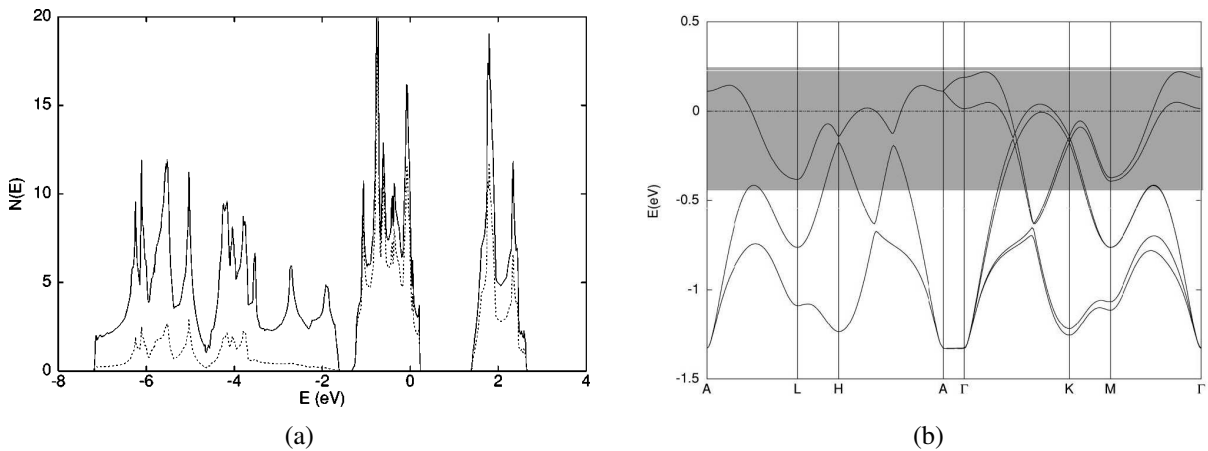


FIG. 2.1: D'après [68] (a) Densité d'états totale (en traits pleins) et projection des états $3d$ du Co (en pointillés). On distingue, par énergie croissante, les bandes O $2p$, les Co t_{2g} et les Co e_g . (b) Bandes t_{2g} du Co, la zone grisée a un caractère principalement a_{1g} .

La surface de Fermi, définie par l'intersection de ces bandes avec le niveau de Fermi, est présentée dans la première zone de Brillouin sur la Fig. 2.2. Le lobe central autour du point Γ a un caractère principalement a_{1g} tandis que les poches périphériques dans les directions ΓK ont un caractère mixte a_{1g}/e'_g . Comme ces petites poches correspondent au haut assez plat

¹Un calcul ultérieur traite spécifiquement l'influence du désordre du sodium, voir 2.3.

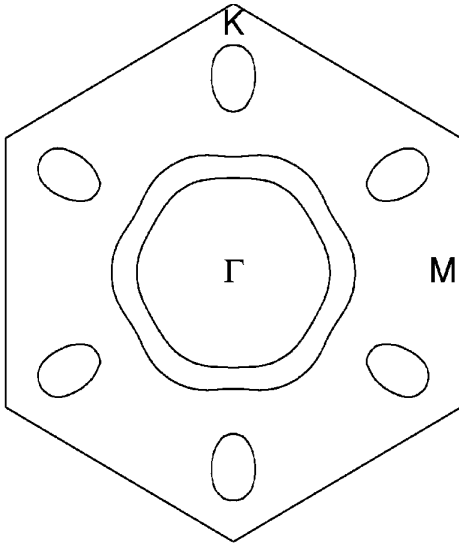


FIG. 2.2: Surface de Fermi dans le plan $k_z = 0$, présentant un lobe central autour du point Γ et 6 poches périphériques dans les directions ΓK . Le dédoublement du lobe central est dû à une faible dispersion selon la direction c (perpendiculaire aux plans) [68].

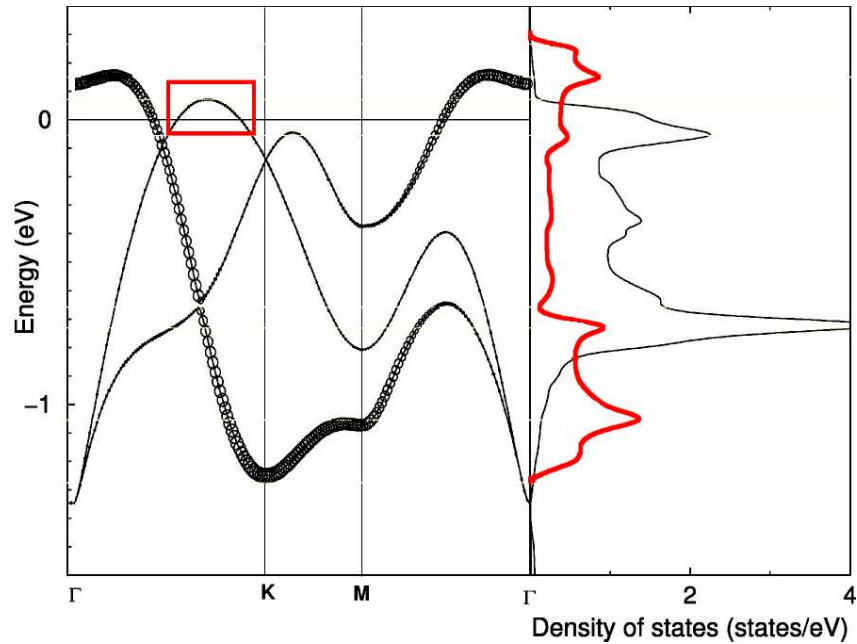
d'une bande ², ces petites poches qui couvrent $\sim 50\%$ de la surface de Fermi à $x = 1/3$ contribuent pour plus de $2/3$ de la DOS au niveau de Fermi (voir Fig. 2.3). Elles sont donc supposées être majoritairement responsables des propriétés thermodynamiques des Cobaltates (transport, chaleur spécifique, pouvoir thermoélectrique...). Leur importance est de plus capitale dans certains modèle de supraconductivité [69, 70].

2.1.2 Calculs LSDA (LDA polarisée en spin)

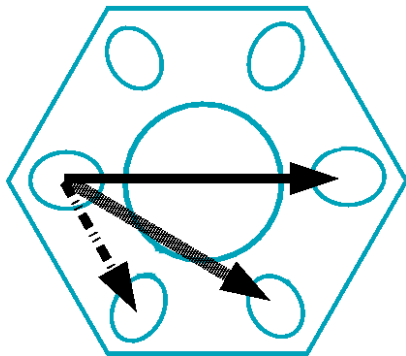
Compte tenu des résultats expérimentaux montrant la présence de magnétisme dans ces systèmes pour les forts dopages, magnétisme qui est hors de portée d'un calcul LDA "simple", Singh effectue un calcul LSDA sur le $\text{Na}_{0.5}\text{CoO}_2$ [68], qu'il étend ensuite à différents dopages entre $x = 0.3$ et $x = 0.7$ [71]. Les résultats obtenus montrent que, quel que soit le dopage, une solution ferromagnétique itinérante est plus favorable en énergie que la solution paramagnétique. Ce "semi-métal" correspond à une polarisation en spin des Co (Fig. 2.4). Les bandes $\sigma = \uparrow$ et $\sigma = \downarrow$ sont décalées, le niveau de Fermi tombe au-dessus d'un de ces groupes de bandes (les "majority spin", qui sont alors totalement remplies) et pour un dopage x , les $(1-x)$ trous sont dans l'autre spin ("minority spin"). Les Co ont alors tous un moment de spin $(1-x)$ et ces moments sont alignés ferromagnétiquement. Zhang *et al.* effectuent un calcul similaire [72] et arrivent aux mêmes conclusions.

Il faut noter qu'en LSDA, comme un seul spin est présent au niveau de Fermi, la surface de Fermi est deux fois plus étendue que dans le cas paramagnétique de la LDA (ce qui est

²Une zone "plate" dans une bande correspond à de nombreux états k ayant à peu près la même énergie, et donne donc une forte contribution à la densité d'états autour de cette énergie.



(a)



(b)

FIG. 2.3: (a) Bandes t_{2g} obtenues en LDA pour $x = 1/3$ (les cercles dénotent le caractère a_{1g} plus ou moins marqué) et DOS correspondante (la contribution a_{1g} est en rouge) [26]. On note l'importance des poches périphériques de la surface de Fermi (rectangle rouge dans la structure de bandes) : elles contiennent $2/3$ de la DOS au niveau de Fermi et offrent d'importantes possibilités d'emboîtement (b) parfois utilisées pour expliquer la supraconductivité des Cobaltates [69].

très visible sur la Fig. 2.4). Le passage à la LSDA entraîne par ailleurs un état fondamental de type ferromagnétique itinérant quel que soit le dopage, incompatible avec les données expérimentales. Singh remarque qu'il est connu que les calculs L(S)DA échouent pour les matériaux fortement corrélés, où les répulsions coulombiennes sur site jouent un rôle important : ces répulsions entraînent des corrélations au-delà du niveau champ-moyen et la L(S)DA, en les ignorant, sous estime la tendance au magnétisme. C'est par exemple le cas pour certains oxides de métaux de transition comme le composé parent des Cuprates supraconductrices haute- T_c , où la LSDA ne parvient pas à trouver un état fondamental isolant antiferromagnétique. Singh remarque qu'il est cependant beaucoup plus rare que la L(S)DA surestime, comme ici, la tendance au magnétisme [71].

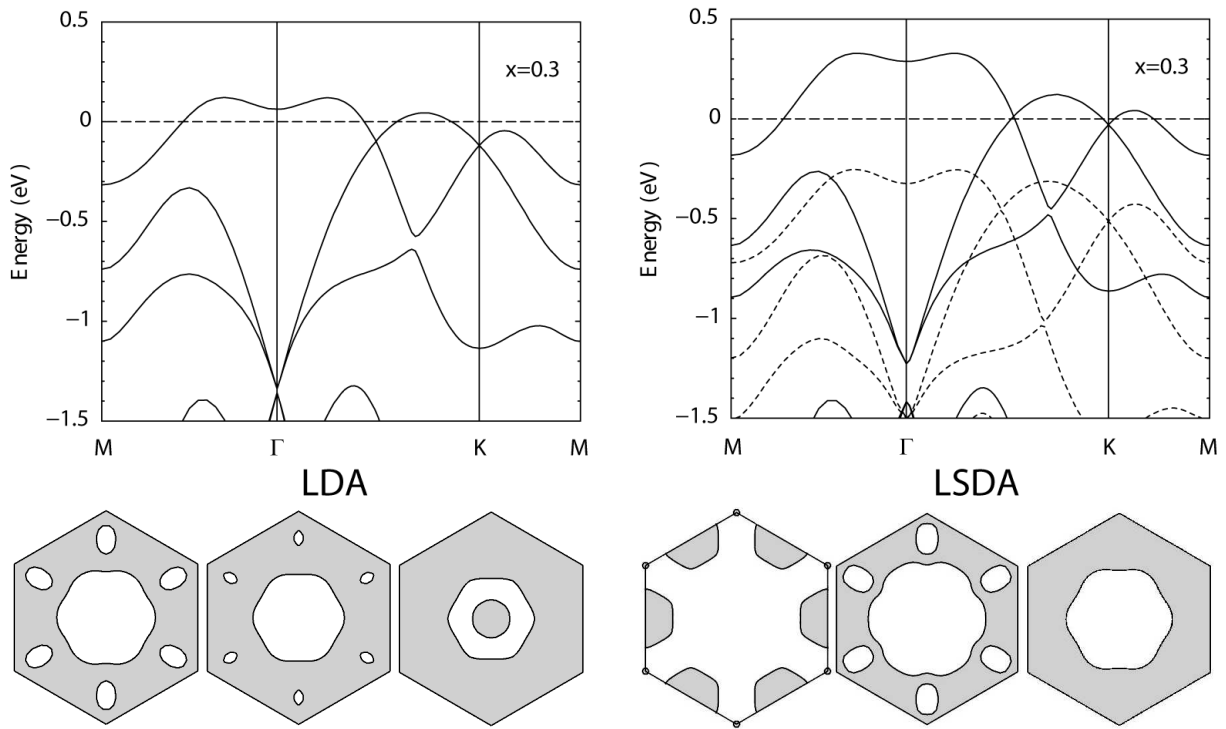


FIG. 2.4: En haut : comparaison des structures de bandes LDA (à gauche) et LSDA (à droite) pour $x = 0.3$; En LSDA, les bandes “majority spin” (en pointillés) sont poussées vers le bas et seul le “minority spin” contribue à la surface de Fermi, menant à un état métallique polarisé en spin. En bas : surfaces de Fermi pour les dopages $x = 0.3, 0.5$ et 0.7 en LDA et LSDA [72].

2.2 La structure de bande expérimentale en ARPES

Nous avons montré au-dessus que les calculs premiers principes de type LSDA ne permettent pas de décrire convenablement l'état fondamental des Na_xCoO_2 , indiquant un état semi-métal pour tous les dopages. En réalité, le désaccord avec l'expérience se manifeste dès la structure de bandes : en ARPES, on observe une structure de bandes et une surface de Fermi quantitativement différentes de celles prédites en L(S)DA.

2.2.1 Structures de bandes

Les premières mesures d'ARPES sur les Cobaltates ont été effectuées par Hasan *et al.*³ pour le dopage $x = 0.7$ [74]. Elles ont ensuite été complétées par d'autres études, voir par exemple les articles de Qian *et al.* [75, 8, 76], Ref. [77] pour une large gamme de dopage $0.3 \leq x \leq 0.72$, Ref. [78] pour le composé supraconducteur, Ref. [79] pour $x = 0.6$, et Ref.[80] pour le composé magnétique $x \approx 0.73$.

Conformément à ce qui est trouvé en LDA, les bandes attribuées à l'oxygène sont situées à plus de 2 eV sous le niveau de Fermi, et la principale structure proche du niveau de Fermi est constituée par les bandes t_{2g} du Co. La largeur de bande t_{2g} , $W_{ARPES} \approx 0.7 - 0.8$ eV, est cependant réduite d'un facteur 2 par rapport à la LDA. On identifie dans la structure t_{2g} une bande de quasiparticule visible jusqu'à environ 100 meV sous le niveau de Fermi, séparée d'une épaule plus large (Fig. 2.5).

D'après la position des satellites de corrélations, Hasan *et al.* estiment que les interactions coulombiennes correspondent à un U de Hubbard de l'ordre de $U \approx 5$ eV (Ref. [81] donne $U \approx 3 - 5$ eV et Singh estimait $U \approx 5 - 8$ eV [68]). On a donc $W_{ARPES} \ll U$, ce qui indique un caractère fortement corrélé. Une autre indication de ces corrélations provient de la renormalisation de la largeur de bande $W_{ARPES} \approx W_{LDA}/2$, encore plus marquée si l'on regarde uniquement la bande de quasiparticule ($W_{QP(ARPES)} \approx 100$ meV [74] à 250 meV [78]) et la vitesse de Fermi correspondante. En effet, $v_F \approx 0.3 - 0.6$ eV.Å selon les dopages et les articles (voir Fig. 2.6), soit là encore une renormalisation d'un facteur 2 ou 3 par rapport à la LDA. Les interactions augmenteraient ainsi fortement la masse effective des porteurs de charge. En accroissant la densité d'états près du niveau de Fermi, cette renormalisation pourrait d'ailleurs être responsable du fort pouvoir thermoélectrique ou de la chaleur spécifique.

³Si l'on exclut un article paru dans Nature deux ans plus tôt, pas assez précis pour une étude quantitative [73].

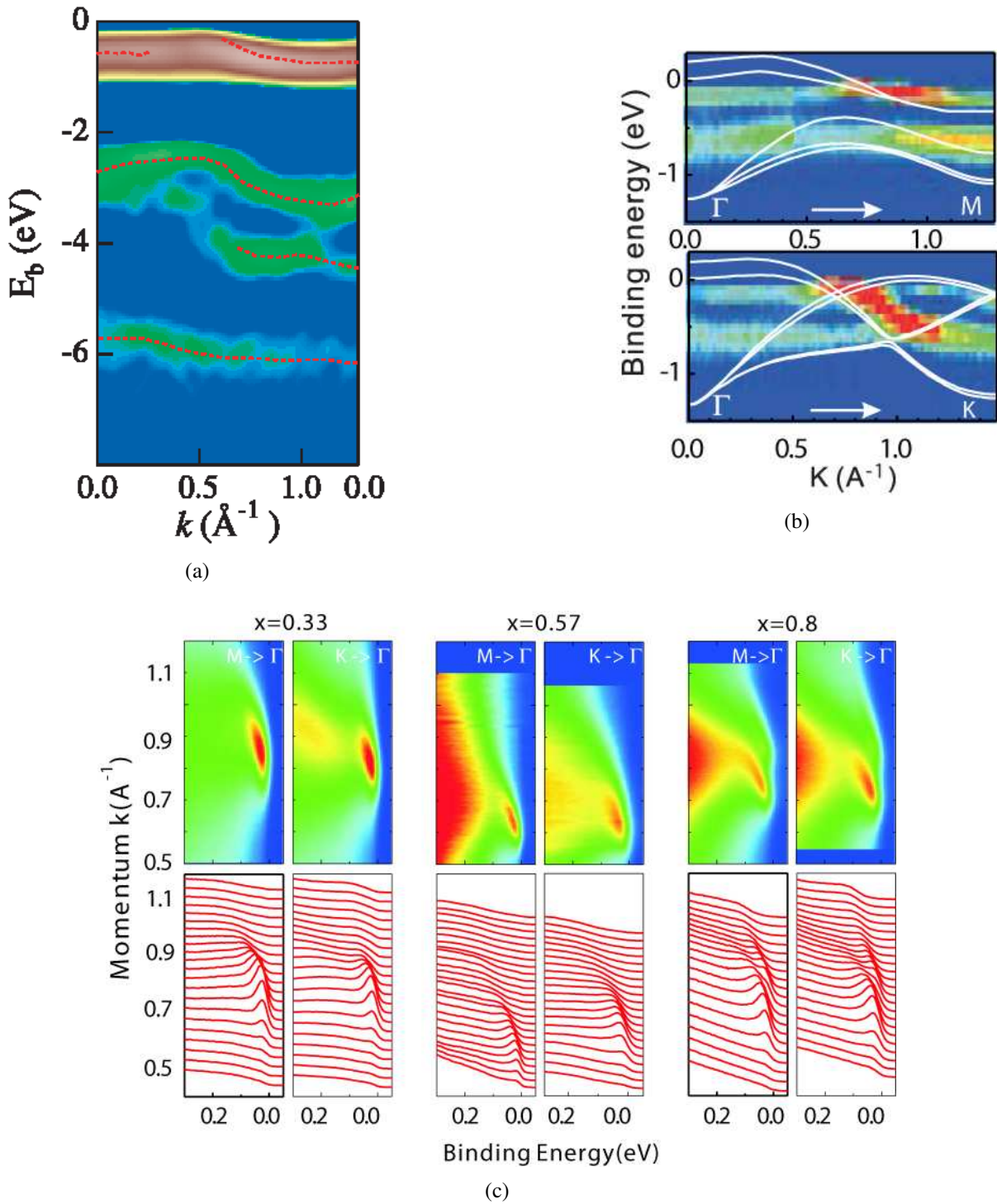


FIG. 2.5: (a) Bandes dans la direction ΓM pour $x = 0.72$: les plus proches du niveau de Fermi sont attribuées aux Co t_{2g} , les O $2p$ sont plus profondes [77]. (b) Détail des bandes t_{2g} et comparaison à la LDA : la largeur de bande est réduite quasiment de moitié [8]. (c) Pour $x = 0.33, 0.57$ et 0.8 , on distingue la quasiparticule pour des énergies $\lesssim 100$ meV et une épaule plus large [8].

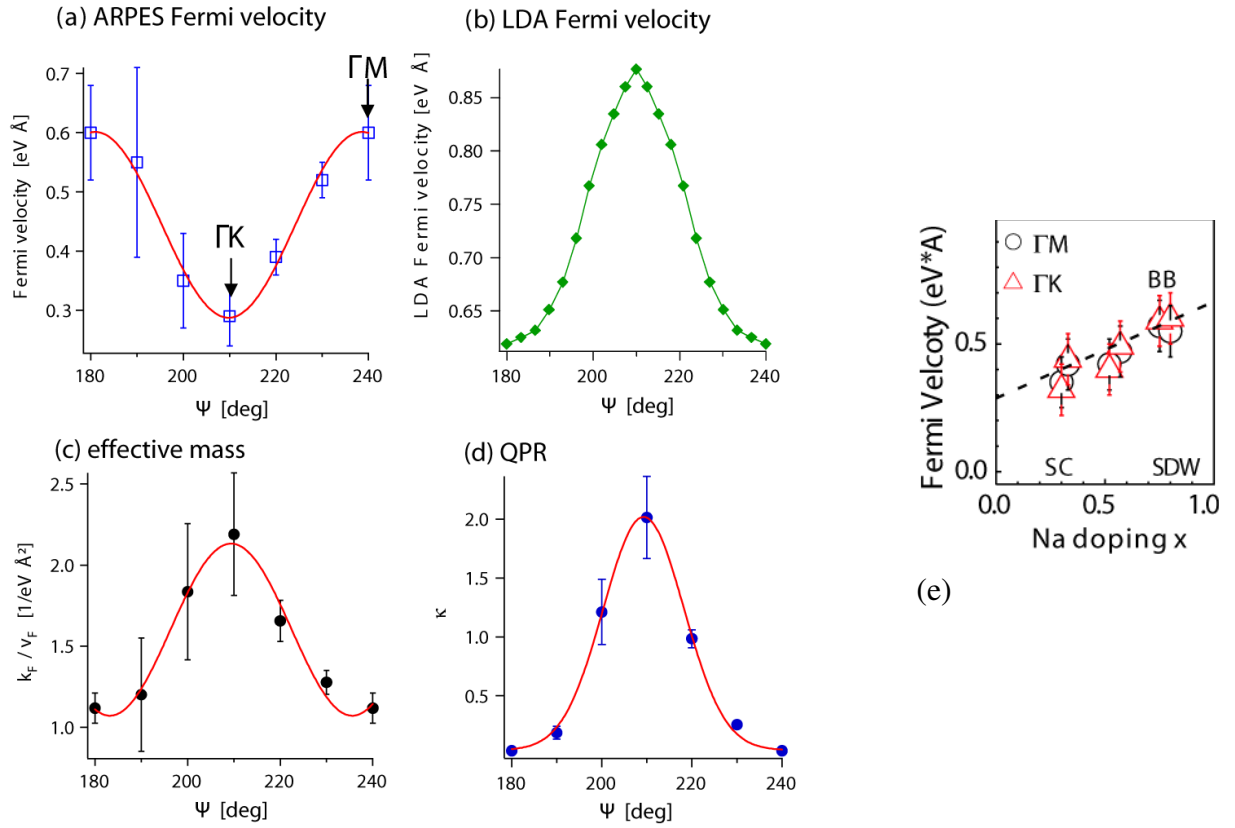


FIG. 2.6: (a) v_F^{PES} mesurées pour différentes directions de la zone de Brillouin entre ΓK et ΓM , (b) vitesses LDA correspondantes, (c) masse effective $m^* = \hbar k_F / v_F^{PES}$ et (d) renormalisation $v_F^{LDA} / v_F^{PES} - 1$, pour le $\text{Na}_{\sim 0.75}\text{CoO}_2$ (d'après [80]). On note le caractère anisotrope de la renormalisation, trouvé aussi par d'autres études [78]. (e) Vitesses de Fermi selon les directions ΓK et ΓM pour différents dopages [8].

2.2.2 Surfaces de Fermi

Une autre différence importante avec la LDA vient de la surface de Fermi : l'ARPES trouve bien un lobe central de type "trou" autour de Γ mais l'on n'observe aucune poche périphérique dans les directions ΓK , même aux faibles dopages pour lesquels ces poches sont fortement marquées en LDA (voir Fig. 2.7).

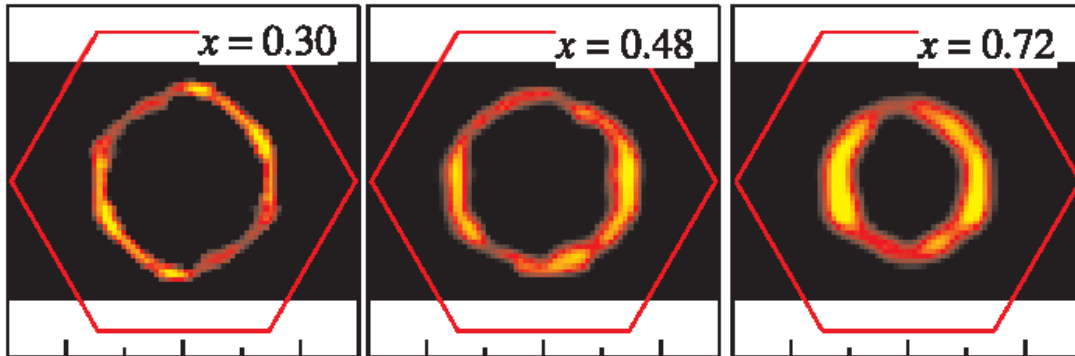


FIG. 2.7: Évolution de la surface de Fermi avec le dopage : seul le lobe central est présent [77]. L'épaississement constaté à $x = 0.72$ est dû à la faible dispersion selon l'axe c [8] (comme discuté en 1.1, le caractère tridimensionnel ne se manifeste qu'aux forts dopages).

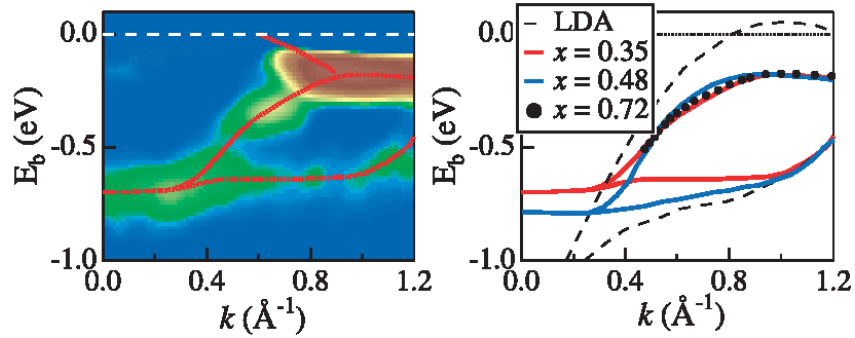
Yang *et al.* [77] trouvent bien une structure pouvant être identifiée aux bandes e'_g de la LDA, cependant, cette structure est plus étroite (renormalisée) et ne dépasse jamais le niveau de Fermi, ne donnant donc pas naissance aux poches périphériques. De fait, le haut de ces "sinking pockets" reste toujours approximativement 200 meV sous le niveau de Fermi, indépendamment du dopage, comme indiqué sur la Fig. 2.8a. D'autres études obtiennent des résultats similaires pour le composé supraconducteur $\text{Na}_{0.35}\text{CoO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ (maximum d'intensité des "poches" à environ -50 meV [78]) et le composé magnétique $\text{Na}_{\sim 0.75}\text{CoO}_2$ (maximum environ 130 meV sous le niveau de Fermi [80]).

On pourrait objecter aux résultats d'ARPES le fait que cette méthode ne sonde que la surface de l'échantillon : une faible modification structurale à la surface (migration du sodium, déformation plus ou moins importante des octaèdres d'oxygène...) pourrait faire disparaître les poches dans la zone sondée par l'ARPES, alors qu'elles seraient présentes plus loin dans le cœur de l'échantillon. Cependant, l'utilisation de photons de différentes longueurs d'ondes permet à l'ARPES de sonder les échantillons plus en profondeur (voir Ref. [8, 76] et la Ref.[30] de [78]).

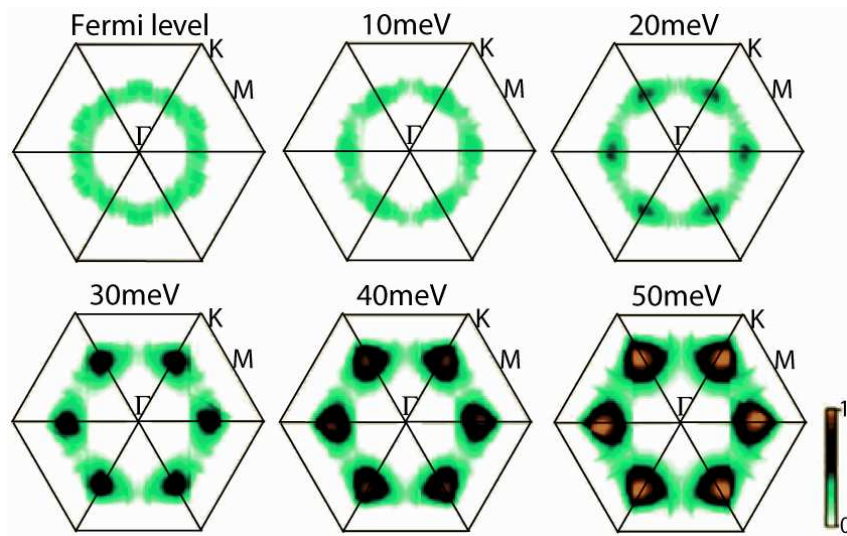
Il existe de plus d'autres méthodes expérimentales permettant de déterminer la surface de Fermi. En mesurant les oscillations de Shubnikov-de Haas, Balicas *et al.* trouvent que la surface de

Fermi du $\text{Na}_{0.3}\text{CoO}_2$ comprend des petites portions représentant une aire d'environ 1% de la zone de Brillouin [82]. Cependant, ils considèrent qu'elles proviennent d'une reconstruction de la surface de Fermi suite à son intersection par la zone de Brillouin d'un réseau présentant une superstructure, comme un ordre en $\sqrt{3}a \times \sqrt{3}a$ (l'hypothèse d'une telle fluctuation est discutée dans les Refs. [77, 75, 8]). Balicas *et al.* notent d'ailleurs que la présence de petites poches e'_g serait incompatible avec les mesures de chaleur spécifique. On peut toutefois citer les résultats de Laverock *et al.* [83], qui en diffusion Compton trouvent aussi de petites déformations de la surface de Fermi mais les interprètent cette fois comme étant la signature de la présence des poches e'_g et non pas d'une reconstruction de la surface de Fermi. La position des poches de Laverock *et al.* n'est cependant pas celle attendue par la LDA.

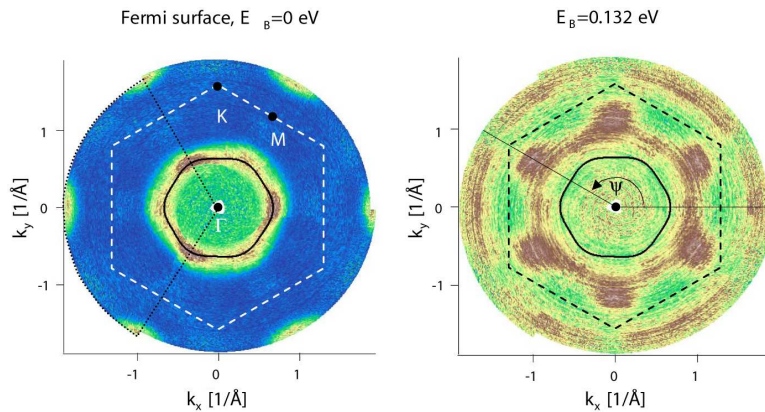
Il semble donc que l'absence des poches périphériques dans la surface de Fermi est avérée, et qu'il ne faut pas compter sur elles pour expliquer les propriétés des Cobaltates (on a vu en 2.1.1 que la présence de ces poches au niveau de Fermi pouvait jouer de façon importante sur les propriétés thermodynamiques).



(a)



(b)



(c)

FIG. 2.8: (a) Comparaison des bandes LDA aux mesures d'ARPES par Yang *et al.* : une structure est présente mais reste environ 200 meV sous le niveau de Fermi indépendamment du dopage, il n'y a donc pas de poches périphériques dans la surface de Fermi [77]. (b) et (c) Résultats similaires pour le composé supraconducteur $\text{Na}_{0.35}\text{CoO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ [78] et le $\text{Na}_{\sim 0.75}\text{CoO}_2$ [80].

2.3 Effet du sodium

Pour ses premiers calculs LDA [68, 71], Singh a considéré une approximation de cristal virtuel dans lequel le sodium occupait une fraction x des sites cristallographiques Na2. Il a effectué par la suite un calcul traitant explicitement l'influence du sodium pour le dopage $x = 2/3$ [84]. L'idée de ce calcul est qu'un désordre dans les plans de Na pourrait entraîner des variations de potentiel suffisamment importantes pour faire disparaître les poches périphériques de la surface de Fermi. Singh prend explicitement en compte la position des Na en effectuant ce calcul LDA sur différentes supercellules contenant plusieurs sites cristallographiques pour le sodium, dont certains seulement sont occupés. Un exemple de supercellule est représenté sur la Fig. 2.9, avec la structure de bandes correspondante.

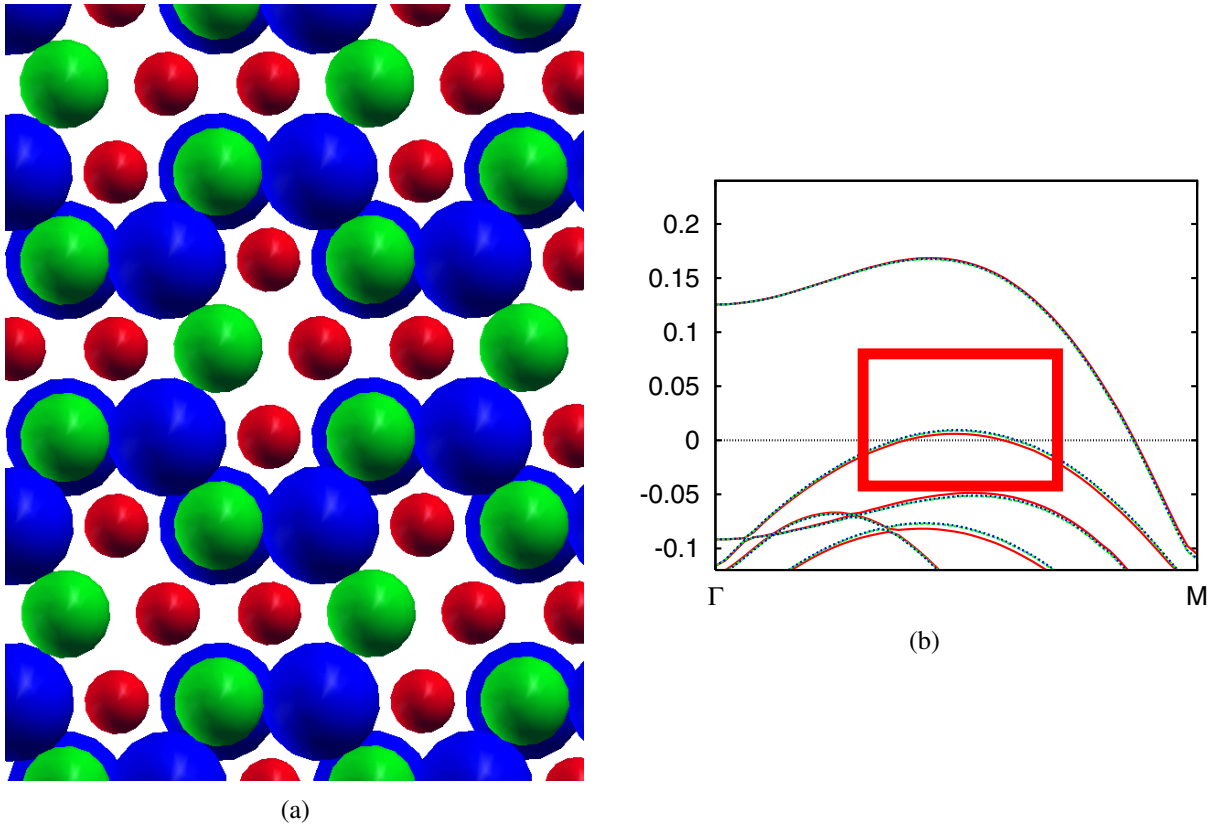


FIG. 2.9: A gauche : supercellule présentant un agencement particulier des Na (en bleu ; les Co sont en vert et les O en rouge). A droite : structure de bandes correspondante selon la direction ΓM des supercellules (qui, rapportée à la zone de Brillouin originale, coupe les poches e'_g encadrées en rouge) [84].

Le résultat obtenu montre que la bande qui donne naissance aux poches périphériques affleure à peine au niveau de Fermi, qu'elle ne dépasse que de 10 meV. En raison du désordre

des Na, certains atomes de cobalt ou d'oxygène sont localement stabilisés : le gain d'énergie correspondant, de l'ordre de 50 meV, est alors susceptible de faire totalement passer cette bande sous le niveau de Fermi et ainsi de localiser les états e'_g ⁴.

Ces conclusions semblent cependant insuffisantes pour expliquer l'absence de poches constatée en ARPES. Il faut en effet noter que Singh effectue son calcul pour $x = 2/3$, c'est à dire un dopage pour lequel la LDA et la LSDA indiquent que les poches sont soit absentes soit à peine présentes (voir Fig. 2.4). Ses arguments, basés sur la proximité du haut de la bande e'_g avec le niveau de Fermi, semblent moins valables aux faibles dopage où la LDA trouvait des poches assez marquées. De plus, une étude ARPES de Qian *et al.* (Ref. [76]) montre que le gap entre le haut de la bande e'_g et le niveau de Fermi est le même dans le $\text{Na}_{0.5}\text{CoO}_2$ (où les sodiums sont ordonnés même à température ambiante) que pour les autres dopages où les sodiums sont désordonnés, indiquant par là-même qu'une faible localisation due au sodium n'est pas responsable de la disparition des poches périphériques⁵.

2.4 Effet des corrélations

Comme indiqué plus haut (voir 2.2.1), la structure de bandes porte la signature d'un système corrélé, avec une largeur de bande beaucoup plus faible que l'interaction de Hubbard $U \approx 3 - 8$ eV. Il a été proposé que ces corrélations soient responsables de la disparition des poches périphériques de la surface de Fermi. En effet, la LDA ne tient compte de cette interaction coulombienne que sous la forme d'un potentiel moyen dépendant uniquement des densités électroniques : le dopage modifie peu l'allure des bandes, son principal effet étant de déplacer le niveau de Fermi à l'intérieur de celles-ci.

La prise en compte des fortes corrélations mène à une renormalisation de la structure de bandes, ce qui va dans le sens des mesures d'ARPES (on a vu que les bandes ARPES étaient à peu près 2 fois plus étroites que leurs contreparties LDA). Cette renormalisation peut différer d'une bande à l'autre, et par conséquent modifier considérablement la surface de Fermi. Nous allons détailler ici plusieurs études qui ont proposé que ces renormalisations fassent plonger les poches périphériques sous le niveau de Fermi.

⁴Singh indique de plus que pour être en mesure d'observer les poches périphériques, compte tenu de leur faible taille, il faudrait que les porteurs de charges issus de ces poches aient un libre parcours moyen beaucoup plus élevé que celui qui leur est attribué d'après les expériences de transport.

⁵Un calcul antérieur de Zhang *et al.* montrait par ailleurs que l'on pouvait remplacer des Na désordonnés par un fond uniforme chargé positivement, sans grand effet sur la densité d'états [85].

2.4.1 L(S)DA+U

La L(S)DA+U est une amélioration de la L(S)DA qui permet de tenir compte des interactions entre les orbitales $3d$ localisées (“sur site”) sous forme d’un U champ-moyen de Hubbard (l’effet de cette interaction va donc aussi dépendre du dopage, qui fait varier la densité électronique dans les orbitales $3d$). Les résultats obtenus suivent une tendance générale : pour $U > U_c$ il devient énergétiquement favorable d’avoir des nombres d’occupation entiers sur chacun des sites et on observe une transition métal-isolant, avec l’apparition de moments magnétiques localisés (la valeur de U_c dépend de la symétrie, ferromagnétique ou antiferromagnétique, imposée dans le calcul). On peut par exemple consulter Ref. [26] pour les dopages $x = 1/3$ et $2/3$ ($U_c = 1 - 3$ eV selon le couplage, avec l’apparition d’un ordre commensurable en $\sqrt{3}a \times \sqrt{3}a$), Ref. [86] pour $x = 0.5$ ($U_c \approx 1.5$ eV pour l’ouverture du gap isolant, la ségrégation entre Co magnétiques et Co non-magnétiques ayant eu lieu dès les faibles U), et Ref. [87] pour la limite $x = 0$ (transition métal-isolant si $U > 2.5$ eV).

Il faut cependant noter que l’accord avec l’expérience n’est pas satisfaisant : comme le remarquent Johannes *et al.*, la LDA+U aggrave le désaccord entre la conductivité optique mesurée et celle prédite par la LDA, et ne constitue donc pas une approximation convenable des interactions [88]. De la même façon, les expériences de photoémission haute énergie de Ref. [81] estiment $U \approx 3 - 5$ eV pour le composé supraconducteur, ce qui est au-dessus du U_c prédit par la LDA+U, bien qu’on soit loin d’un comportement isolant. . .

A titre d’illustration, je présente sur la Fig. 2.10 les résultats LSDA+U de Zhang *et al.* [72], qui utilisent un fond uniforme positif pour modéliser les Na et prennent $U = 4$ eV. Conformément à ce qui est attendu, la forme et la position relative des bandes varient avec le dopage. En particulier, la bande e'_g est maintenue à environ $0.3 - 0.5$ eV sous le niveau de Fermi et la surface de Fermi ne présente plus de poches périphériques. Cependant, comme seul un spin contribue à cette surface de Fermi, elle est deux fois trop large par rapport à celle observée en ARPES (très visible aux faibles dopages).

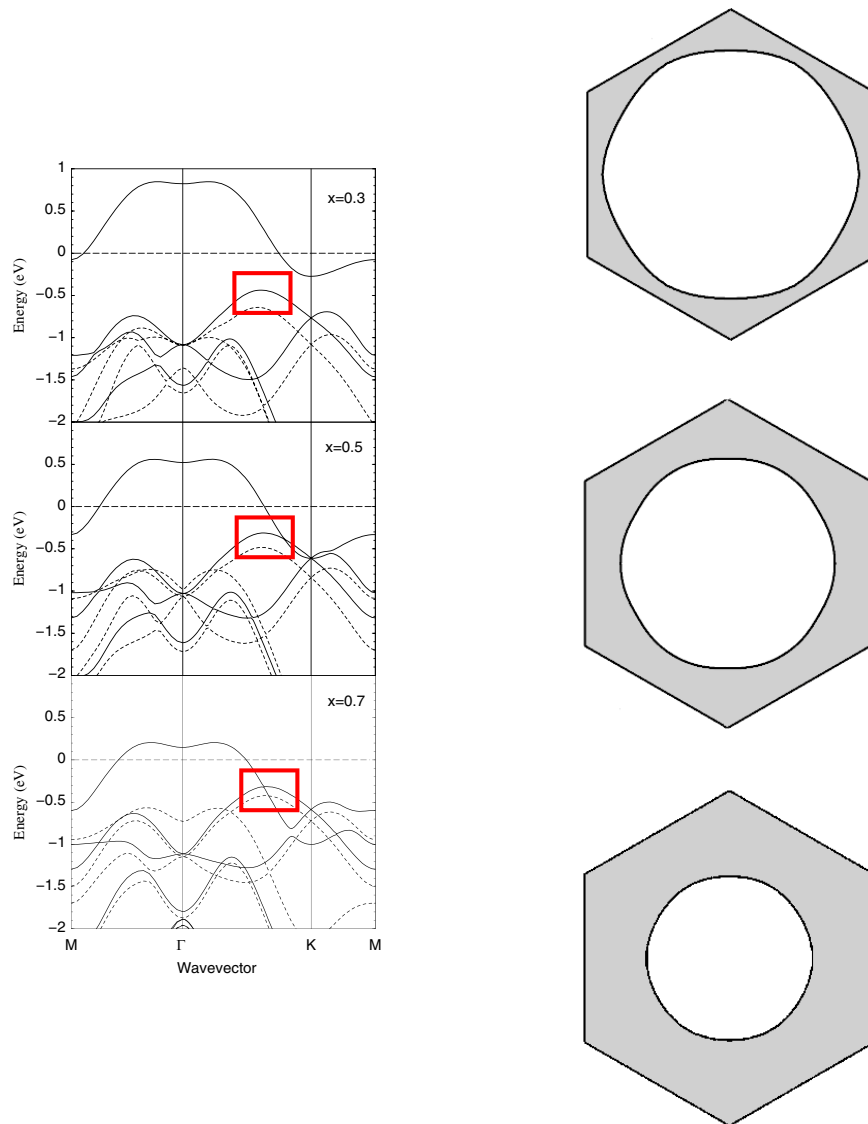


FIG. 2.10: Structure de bandes aux dopages $x = 0.3, 0.5, 0.7$ et surfaces de Fermi correspondantes, pour le calcul LSDA+U de Ref. [72] (où $U = 4$ eV).

2.4.2 Modèles liaisons fortes et limite des fortes corrélations

Les méthodes L(S)DA+U ne permettant pas de tenir compte des corrélations d'une manière satisfaisante par rapport aux résultats expérimentaux, d'autres approches ont été tentées. Elles ont en commun la construction d'un Hamiltonien de type Hubbard

$$\mathcal{H} = \sum_{i < j} \sum_{\alpha, \alpha'} t_{\alpha\alpha'}^{ij} c_{i\alpha}^\dagger c_{j\alpha'} + \sum_{i, \alpha, \alpha'} U_{\alpha\alpha'} n_{i\alpha} n_{i\alpha'}$$

où $c_{i\alpha}^\dagger$ est l'opérateur de création dans l'orbitale α du site i ($n_{i\alpha} = c_{i\alpha}^\dagger c_{i\alpha}$), $t_{\alpha\alpha'}^{ij}$ décrit le transfert de l'état (i, α) vers l'état (j, α') , et $U_{\alpha\alpha'}$ correspond à l'interaction coulombienne sur site entre les orbitales α et α' . La méthode consiste à calculer la structure de bande du modèle libre ($U = 0$) en ajustant les $t_{\alpha\alpha'}^{ij}$ afin de bien reproduire les bandes LDA, puis à ajouter les interactions.

Zhou *et al.* étudient un modèle de ce type dans la limite des fortes corrélations $U \rightarrow \infty$ en champ moyen [89]⁶. Les renormalisations affectent non seulement les bandes a_{1g} et e'_g , mais aussi la séparation entre ces niveaux $\delta = \varepsilon_{a_{1g}} - \varepsilon_{e'_g}$ (initialement créée par la déformation de la cage octaédrique d'oxygène). Cette renormalisation, proportionnelle à la densité $(1 - x)$ de trous (les porteurs de charge), est donc beaucoup plus marquée aux faibles dopages, là où la LDA prévoyait de larges poches périphériques. Les résultats, reproduits sur la Fig. 2.11, montrent que le haut de la bande e'_g passe approximativement 50 – 200 meV sous le niveau de Fermi selon le dopage : la surface de Fermi ne présente plus que le lobe central, conformément aux mesures de photoémission.

⁶La projection de Gutzwiller utilisée est une méthode similaire à celle du boson esclave présentée plus loin (voir l'annexe A), et ne sera donc pas discutée ici.

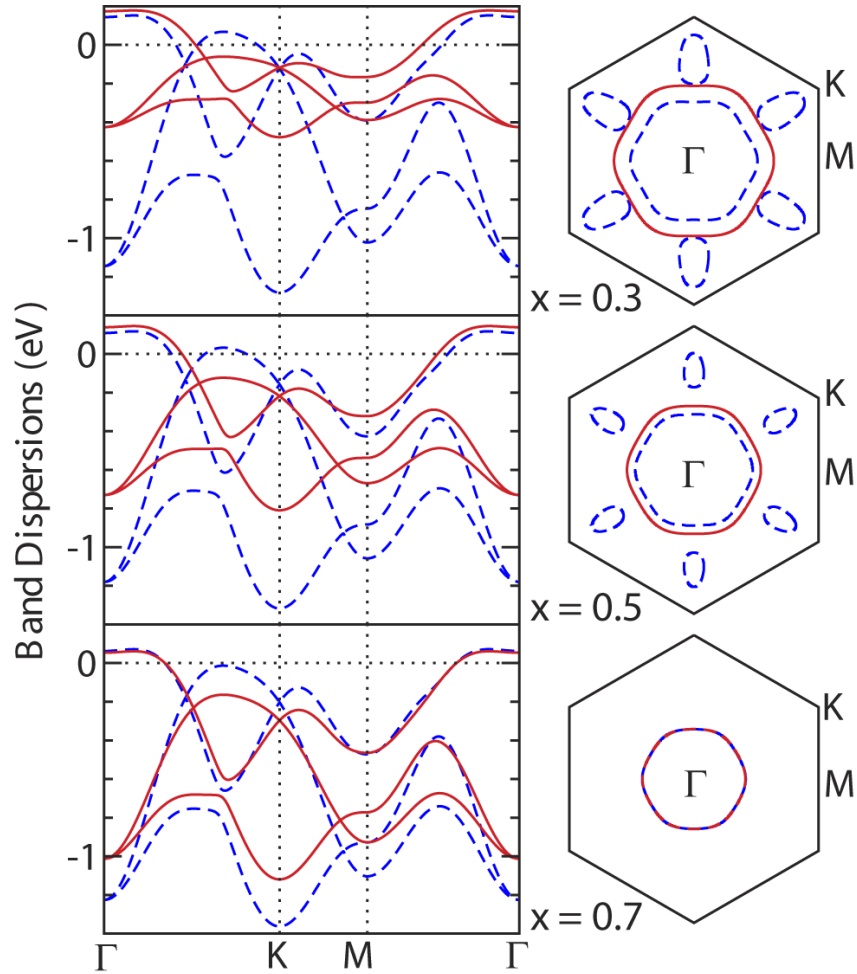


FIG. 2.11: Bandes et surfaces de Fermi pour les dopages $x = 0.3, 0.5$ et 0.7 en LDA (pointillés bleus) et dans la limite $U \rightarrow \infty$ considérée par Zhou *et al.* (en rouge) : les fortes corrélations entraînent la disparition des poches périphériques [89].

2.4.3 Modèles liaisons fortes et DMFT

Au-delà de l'approximation de champ-moyen statique traitée par Zhou *et al.*, des calculs DMFT ⁷ ont été effectués pour tenir compte de la composante dynamique des corrélations, importante dans les phases métalliques, et qui peut induire des transferts de charge entre les différentes orbitales t_{2g} . En effet, bien que le nombre total de particules soit conservé, la population de chacune des bandes peut varier en fonction des interactions coulombiennes intra et inter-orbitales. Dans un modèle à une bande, les fluctuations dynamiques ont pour effet de transférer du poids spectral depuis la bande de quasiparticule vers les satellites (bandes de Hubbard supérieure et inférieure). Dans un modèle multibandes, le poids spectral n'a pas de caractère orbital et les corrélations peuvent donc mener à une redistribution des porteurs de charge dans les différentes bandes, modifiant fortement la surface de Fermi.

Comme indiqué au-dessus, le point de départ des études présentées ici est la construction d'un modèle de Hubbard à partir des bandes LDA. Le calcul de Ishida *et al.* [90] sur le $\text{Na}_{0.3}\text{CoO}_2$ indique que la prise en compte des corrélations en DMFT tend à diminuer la polarisation orbitale présente en LDA : une partie des trous (qui étaient majoritairement a_{1g}) sont redistribués vers les bandes e'_g . Les poches périphériques de la surface de Fermi sont donc stabilisées, puisque ce sont elles qui contenaient les états e'_g ... Un calcul ultérieur de Perroni *et al.* [91] confirme par ailleurs cette stabilisation des poches (voir Fig. 2.12). La prise en compte des corrélations dynamiques, hors de la portée du calcul de Zhou *et al.*, semble donc confirmer l'existence des poches périphériques de la LDA.

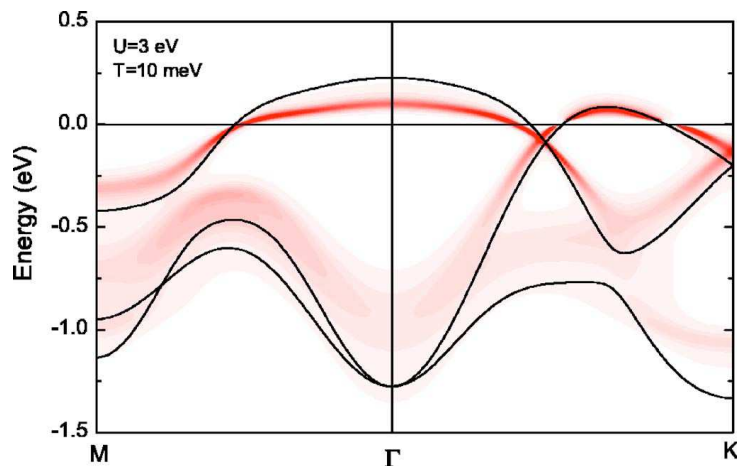


FIG. 2.12: Structure de bandes du calcul DMFT de Perroni *et al.* (en rouge) pour le $\text{Na}_{0.3}\text{CoO}_2$: on observe une renormalisation des bandes LDA (en noir), mais le haut de la bande e'_g dépasse toujours du niveau de Fermi, entraînant la présence de poches périphériques [91].

⁷Cette méthode est présentée dans l'annexe B.

Un troisième calcul DMFT vient cependant donner un indice sur la façon d’obtenir une structure de bandes compatible avec l’ARPES. Marianetti *et al.* [92] indiquent en effet qu’en partant de différents Hamiltoniens liaisons fortes (tous permettant de rendre compte de la structure de bandes LDA) et en faisant varier le champ cristallin D qui sépare les niveaux a_{1g} et e'_g , la DMFT peut obtenir la disparition des poches périphériques de la surface de Fermi. Ce résultat est d’ailleurs facile à comprendre : augmenter le champ cristallin revient à écarter les niveaux a_{1g} et e'_g , et donc à repousser mécaniquement les bandes e'_g plus profondément sous le niveau de Fermi ⁸. Bien qu’il semble artificiel de faire varier sur une telle amplitude le champ cristallin sans modifier par ailleurs les autres paramètres du modèle (la structure de bande obtenue finit par s’écarter notablement de celle de départ), cette étude a le mérite de montrer la forte dépendance de tous ces résultats au Hamiltonien de départ.

Dans ce chapitre, nous avons montré que les calculs premiers principes ne permettent pas de décrire la structure de bande observée expérimentalement. Les bandes LDA sont en effet deux fois trop larges comparées à celles mesurées en photoémission ; les calculs LDA prévoient de plus une surface de Fermi constituée d’un large lobe central et de poches périphériques, alors que l’ARPES indique clairement l’absence de ces dernières.

Les fortes corrélations, signalées en particulier par la faible largeur de bande observée en ARPES, ont alors été tenues pour responsables de la disparition des poches périphériques sous le niveau de Fermi. Ces corrélations, que la LDA est connue pour sous-estimer, sont prises en compte dans différents modèles qui mènent cependant à des résultats contradictoires.

Il ressort de ces études que les détails du Hamiltonien de départ (transferts, champ cristallin...) jouent considérablement sur le résultat final. On peut alors se demander s’il est raisonnable de se fier aux bandes LDA, erronées et pourtant point de départ des modèles précédemment cités...

⁸Un calcul utilisant l’approximation fluctuation-échange (FLEX) sur un Hamiltonien liaisons fortes issu des bandes LDA arrive à la même conclusion quant à l’importance du champ cristallin sur l’existence des poches [70].

Modèle effectif

Sommaire

3.1	Transfert direct Co–Co	41
3.2	Hybridation Co–O	45
3.3	Transfert indirect Co–O–Co	46
3.4	Hamiltonien effectif	50
3.5	Valeur des paramètres	52
3.5.1	Champ cristallin	52
3.5.2	Transfert indirect	54
3.5.3	Interaction coulombienne	56
3.5.4	Quelques remarques	57

Les calculs “premiers principes” et les modèles qui en sont directement issus ne rendent pas compte de manière satisfaisante de la structure électronique des Cobaltates. Dans ce chapitre, je présente la construction du modèle effectif établi pendant ma thèse. Ce modèle de type Hubbard tient compte de la forte covalence Co–O observée dans ces composés, fait intervenir les 3 orbitales t_{2g} du cobalt ainsi que des arguments géométriques sur leur orientation dans le cristal.

3.1 Transfert direct Co–Co

Je vais tout d’abord m’intéresser au processus de transfert le plus simple intervenant dans notre modèle : le transfert direct entre 2 orbitales t_{2g} ¹ situées sur des Co plus proches voisins (ppv).

¹Le triplet t_{2g} contient les orbitales $3d$ $|xy\rangle$, $|yz\rangle$ et $|zx\rangle$.

Comme indiqué sur la Fig. 3.1, tous les transferts ne sont pas permis par la géométrie des orbitales et leur position dans le réseau. Dans l'hypothèse où un porteur de charge se trouverait initialement sur une orbitale $|yz\rangle$ (comme dans l'exemple de la Fig. 3.1), il est facile de se convaincre que les seuls transferts possibles doivent vérifier deux conditions :

- l'orbitale d'arrivée est aussi une orbitale $|yz\rangle$. Le transfert est impossible dans le cas contraire, car les deux orbitales n'auraient pas la même symétrie : par exemple, une orbitale $|xy\rangle$ est impaire par rapport au plan yz alors que l'orbitale $|yz\rangle$ de départ est paire ;
- le Co d'arrivée est dans la direction $(0, 1, -1)$ par rapport au Co de départ. En effet, les lobes des orbitales $|yz\rangle$ pointent dans les directions $(0, 1, -1)$ et $(0, 1, 1)$ (les diagonales du plan xy) : le recouvrement de 2 telles orbitales ne sera donc effectif que dans ces directions. Le Co situé en $(0, 0, 0)$ a 2 ppv dans la direction $(0, 1, -1)$, situés en $(0, a\sqrt{2}/2, -a\sqrt{2}/2)$ et $(0, -a\sqrt{2}/2, a\sqrt{2}/2)$: leurs orbitales $|yz\rangle$ sont donc accessibles pour le transfert considéré. En revanche, *il n'y a pas de ppv dans la direction $(0, 1, 1)$ pour la couche CoO_6 considérée* : il faut garder à l'esprit que la structure représentée Fig. 3.1 ne s'étend pas indéfiniment dans les 3 dimensions, elle est limitée à une seule couche dans la direction $(1, 1, 1)$ (au-delà, on trouve un plan de Na avant de retomber sur une couche CoO_6). La direction $(0, 1, -1)$ est ainsi la seule possible pour le transfert considéré.

Ces remarques amènent aux conclusions suivantes :

- Le transfert direct est *intra-orbital* : les orbitales accessibles sont toujours de la même symétrie que celle de départ ($|yz\rangle$ dans l'exemple ci-dessus) ;
- les sites accessibles par transferts successifs à partir d'un porteur initialement situé dans une orbitale donnée forment une *chaîne linéaire*, dont la direction dépend de l'orbitale considérée (dans l'exemple, il s'agit de la direction $(0, 1, -1)$). Les 3 orbitales t_{2g} possibles donnent donc chacune un réseau de chaînes linéaires parallèles (un réseau par orbitale t_{2g}). Ces réseaux, orientés à 120° les uns des autres, sont indépendants puisqu'aucun transfert direct n'est possible entre 2 orbitales t_{2g} de symétries différentes. Les chaînes sont elles mêmes indépendantes entre elles, car passer de l'une à une autre nécessiterait un transfert dans une direction où les recouvrements entre orbitales sont négligeables (par exemple, la direction $(-1, 1, 0)$ pour les orbitales $|yz\rangle$).

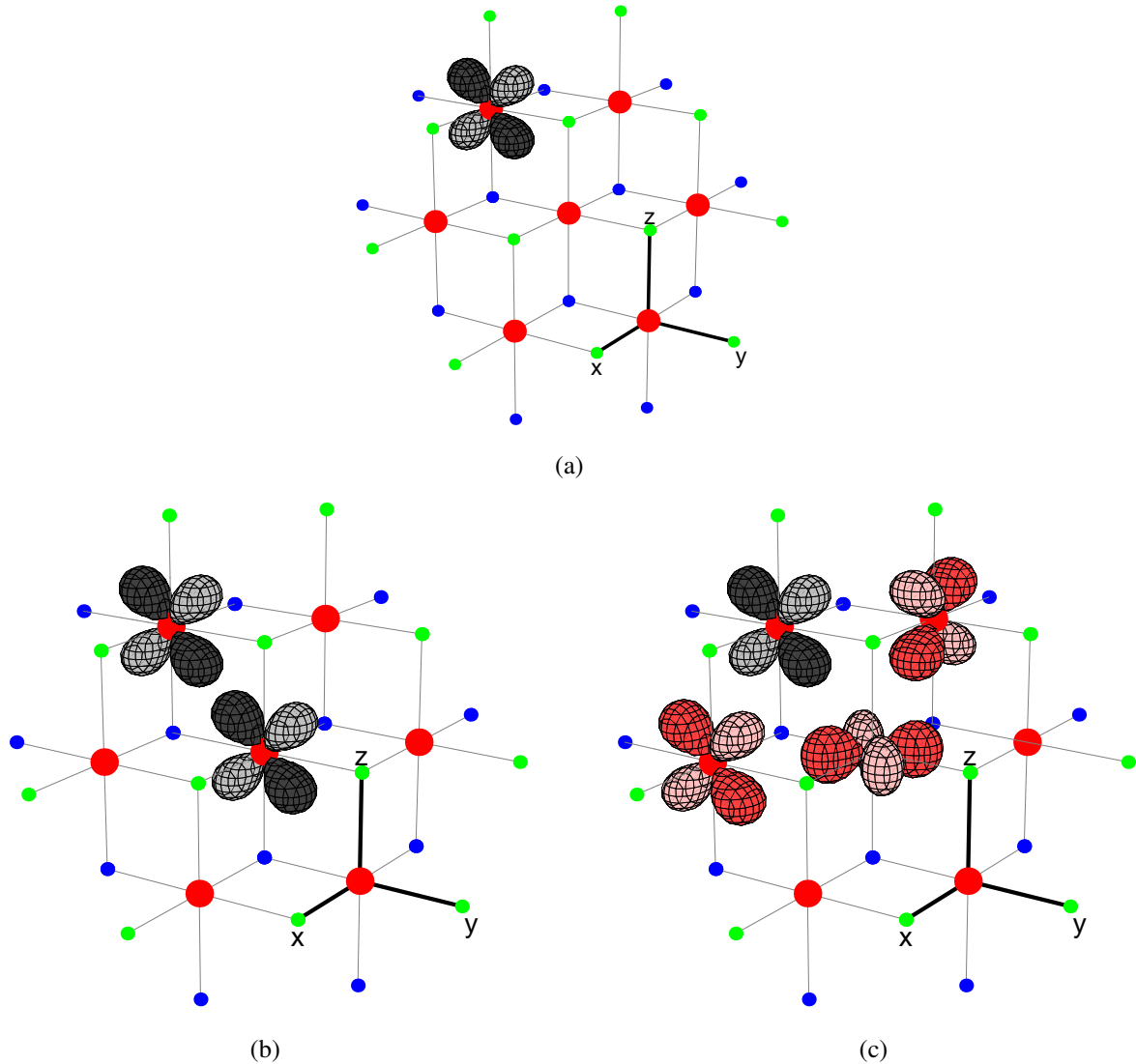


FIG. 3.1: (a) Orbitale $|yz\rangle$ où se situe initialement le porteur, représentée avec une portion d'une couche CoO_6 (les Co sont en rouge, les O situés devant le plan de Co en vert, ceux derrière, en bleu). (b) Transfert possible vers une orbitale $|yz\rangle$ d'un Co premier voisin dans la direction $(0, 1, -1)$. (c) D'autres orbitales t_{2g} ne sont pas accessibles, à cause de leur orientation ou de leur position dans le cristal.

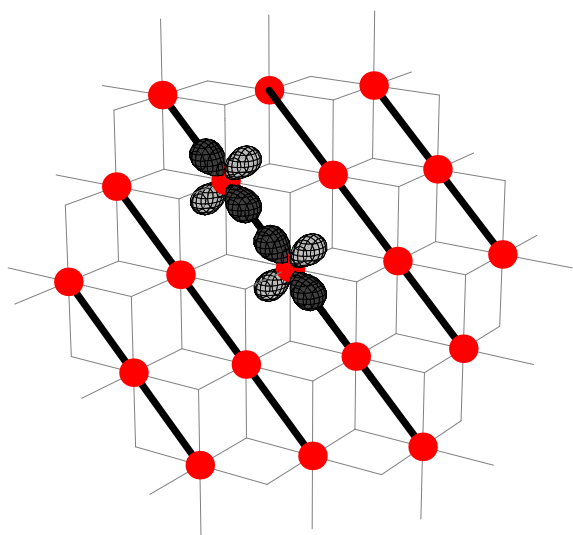


FIG. 3.2: Les sites accessibles par transferts directs successifs pour des orbitales $|yz\rangle$ forment un réseau de chaînes parallèles dans la direction $(0, 1, -1)$.

3.2 Hybridation Co–O

Expérimentalement, Wu *et al.* déduisent de leurs mesures d’absorption de rayons X que les états a_{1g} (les plus proches du niveau de Fermi) ont un caractère O $2p$ marqué [93]. Ils remarquent de plus que le dopage n’affecte pas seulement la densité électronique des Co mais aussi celle des O. Marianetti *et al.*, qui observent ce même phénomène dans un calcul LDA [94], en fournissent l’explication suivante. Le recouvrement des orbitales O $2p$ et Co e_g rend possible leur hybridation et un transfert de densité électronique des oxygènes vers les Co e_g (en l’occurrence, la LDA trouve pour le CoO_2 une occupation non négligeable des états e_g). De façon simplifiée, on peut voir le dopage comme une addition directe d’électrons dans la bande de valence t_{2g} du cobalt. Ce dopage renforce alors les répulsions coulombiennes entre les orbitales du Co et il devient plus favorable énergétiquement de “vider” une partie de la densité électronique des orbitales e_g en la retransférant vers les oxygènes : c’est effectivement ce qui est observée en XAS par Wu *et al.*.

Il existe d’autres preuves expérimentales de cette hybridation. Par exemple, Yang *et al.* constatent en ARPES un déplacement des bandes O $2p$ de l’oxygène avec le dopage, dont l’origine se trouve dans des transferts depuis les états occupés de l’oxygène vers les états e_g vides du cobalt [77]. Les mesures XAS de Kroll *et al.* [95] arrivent à la même conclusion, et leur interprétation à l’aide d’un calcul sur un élément CoO_6 [96] donne des indications quantitatives sur cette hybridation. L’état fondamental d’un élément CoO_6 où le cobalt serait décrit comme un Co^{3+} contient en réalité seulement 30% de l’état “ionique” $\text{Co}^{3+}(\text{O}^{2-})_6$, noté d^6L^0 (6 électrons sur les orbitales $3d$ et zéro trou sur les ligands). Les états “hybridés” $3d^7L^1$ et $3d^8L^2$ comptent respectivement pour 47% et 20% de l’état fondamental de cet élément CoO_6 . De même, l’état fondamental d’un élément “ Co^{4+} ” est constitué de 15% seulement de l’état ionique d^5L^0 , 40% de d^6L^1 et 35% de d^7L^2 . On peut aussi citer un calcul de chimie quantique de Landon *et al.* [97] qui indique une forte hybridation Co e_g / O $2p$ (voir Fig. 3.3).

Ces résultats indiquent que les orbitales O $2p$ et Co e_g doivent être prises en compte pour dériver un modèle effectif. Cette forte hybridation, couplée au faible recouvrement direct entre orbitales $3d$, amène à considérer que les transferts indirects Co–O–Co constitueront le processus majoritaire pour décrire le mouvement des porteurs de charge ².

²C’est le cas pour de nombreux oxydes de métaux de transition, comme les Manganates par exemple.

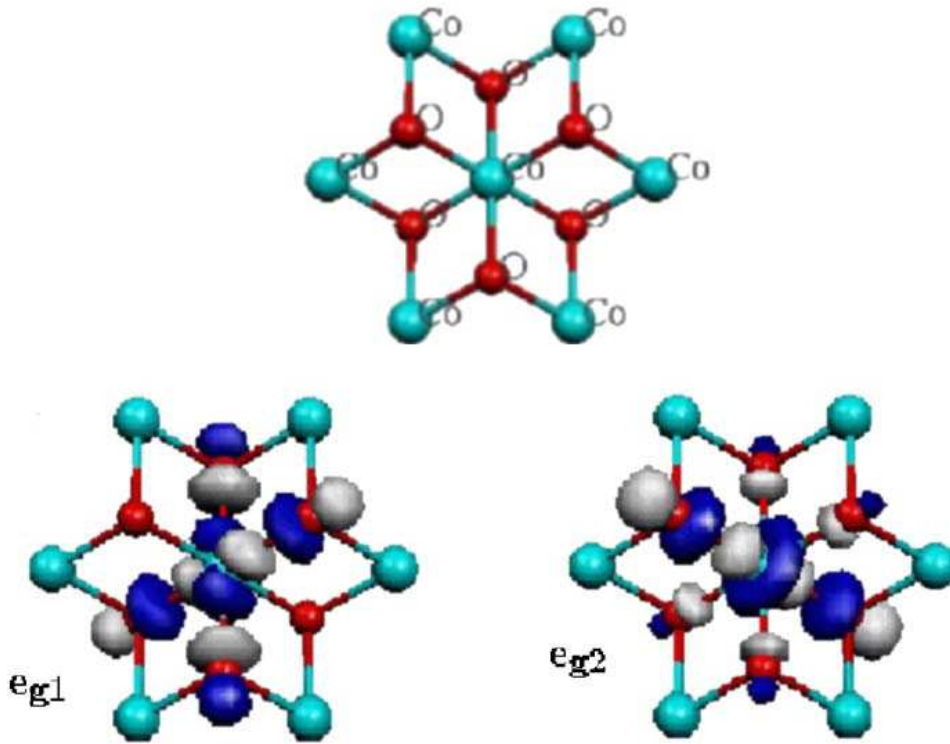


FIG. 3.3: En haut : élément CoO_6 utilisé dans le calcul (au centre, le cobalt en bleu et les oxygènes en rouge). Les 6 atomes de cobalt périphériques sont uniquement représentés pour rendre compte de la géométrie du réseau, mais ne sont pas pris en compte dans le calcul sur l'élément CoO_6 (qui modélise le réseau environnant de manière effective). En bas : orbitales e_g issues du calcul de chimie quantique de Ref. [97], qui présentent des lobes sur les oxygènes voisins. Cette hybridation ne laisse que $\sim 55\%$ de la densité électronique sur le Co.

3.3 Transfert indirect Co–O–Co

Je vais maintenant décrire les processus de transferts indirects en utilisant le même type d'arguments géométriques que dans la discussion du transfert direct, mais en faisant maintenant intervenir les orbitales $|p_x\rangle$, $|p_y\rangle$ et $|p_z\rangle$ des oxygènes.

Pour l'exemple, on place initialement un porteur sur une orbitale de symétrie $|yz\rangle$. La Fig. 3.4 indique les orbitales accessibles par un processus $t_{2g} \rightarrow 2p \rightarrow t_{2g}$. La Fig. 3.5 montre quant à elle que, comme dans le cas du transfert direct, certains sites de Co sont inaccessibles car aucune de leurs orbitales t_{2g} ne permet un recouvrement avec une orbitale $2p$ accessible depuis le Co de départ.

D'après ce qui précède, le transfert indirect a les caractéristiques suivantes :

- il est *inter-orbital* : à chaque transfert, on passe d'une orbitale t_{2g} à une orbitale de symétrie différente ;
- en reliant les sites accessibles par transferts successifs à partir d'une orbitale donnée, on fait apparaître un *réseau de Kagomé*, comme illustré Fig. 3.6. Si l'on considère les 3 orbitales t_{2g} possibles, on obtient une structure de 4 sous-réseaux de Kagomé emboîtés : un site donné peut en effet participer à un réseau Kagomé avec chacune de ses orbitales t_{2g} (le triangle de base du motif contient en effet un exemplaire de chacune des orbitales $|xy\rangle, |yz\rangle, |zx\rangle$), ou correspondre au site central "vide" d'un réseau Kagomé.

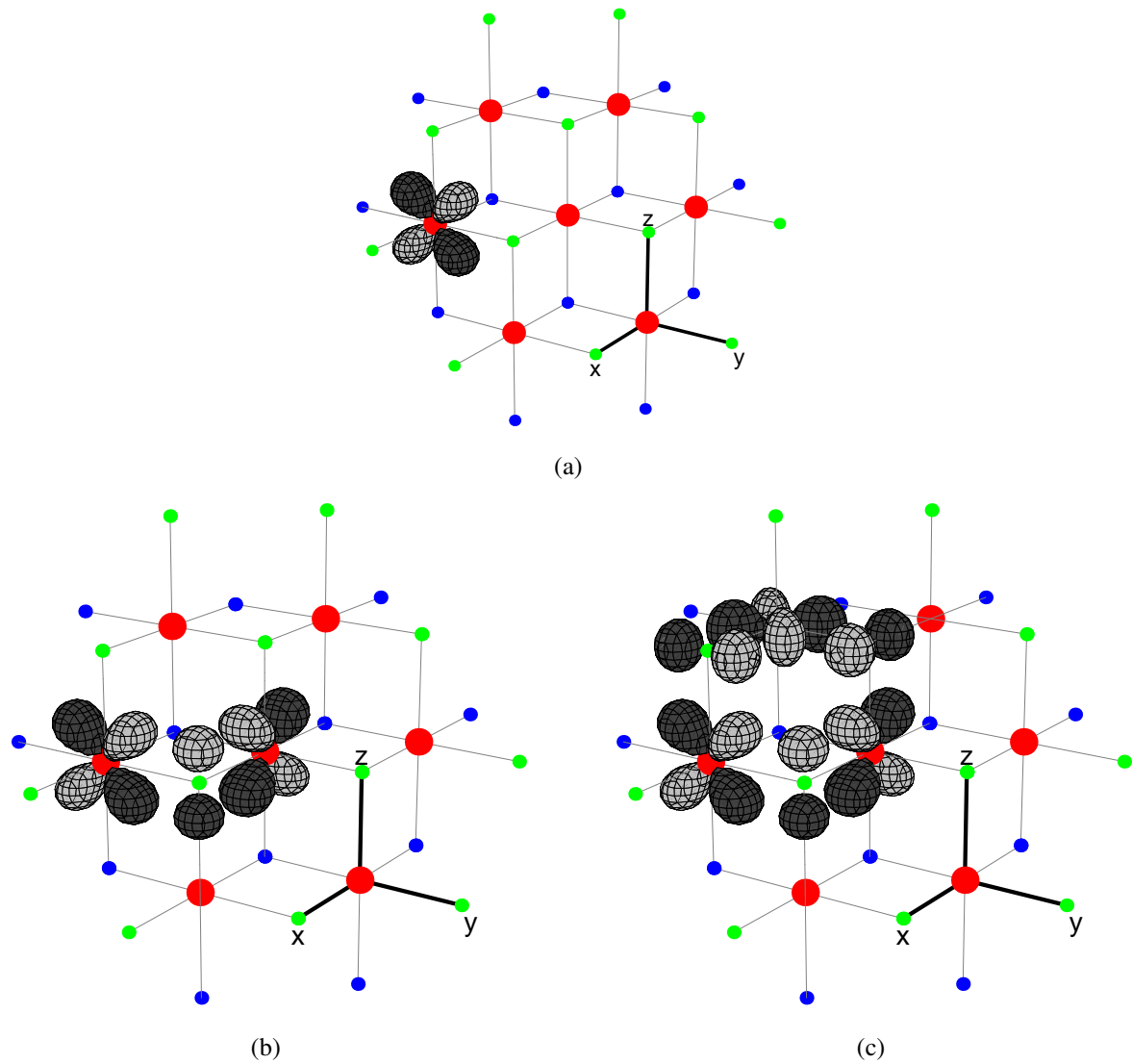


FIG. 3.4: (a) Orbitale $|yz\rangle$ où se situe initialement le porteur. (b) Transfert possible vers une orbitale $|zx\rangle$ d'un Co premier voisin dans la direction $(-1, 1, 0)$, via la p_z d'un O commun. (c) Autre orbitale t_{2g} accessible (une $|xy\rangle$) depuis les 2 précédentes : par la première, dans la direction $(-1, 0, 1)$ via une p_y ; par la seconde, dans la direction $(0, -1, 1)$ via une p_x .

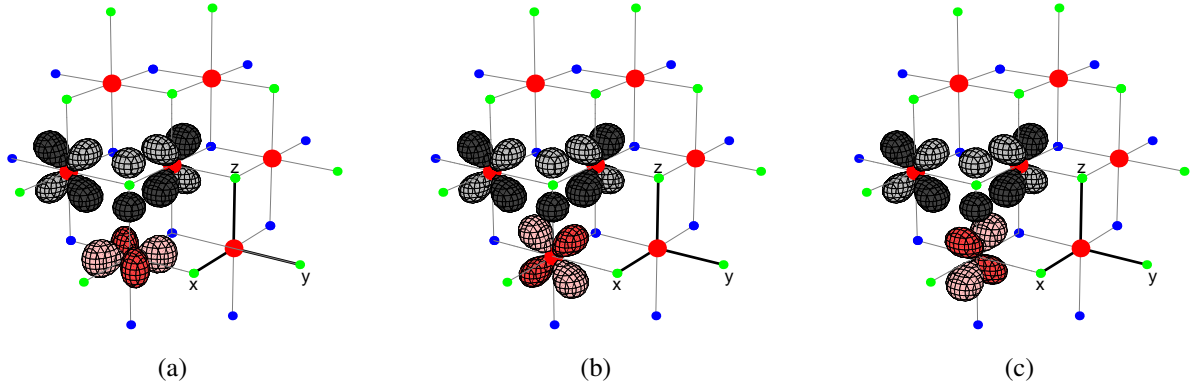


FIG. 3.5: Le Co situé dans la direction $(0, 1, -1)$ par rapport au site initial n'est pas accessible : aucune de ses orbitales t_{2g} ne permet un recouvrement avec la p_z qui sert d'intermédiaire.

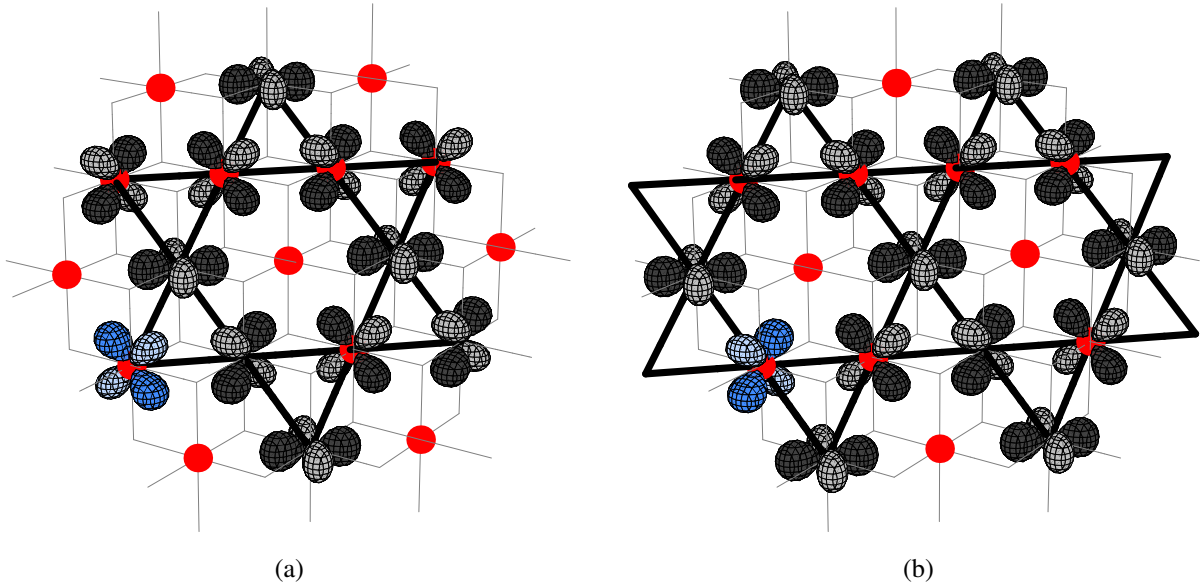


FIG. 3.6: Sous-réseaux Kagomés obtenus par transferts indirects successifs à partir d'une orbitale donnée (en bleu, en bas à gauche). Selon l'orbitale de départ (ici, $|yz\rangle$ en (a) ou $|zx\rangle$ en (b)), un site donné peut appartenir à un sous-réseau Kagomé (par une de ses orbitales t_{2g}) ou bien correspondre au site central "vide" d'un autre sous-réseau.

3.4 Hamiltonien effectif

Compte tenu du caractère fortement bidimensionnel des Cobaltates, le modèle effectif vit sur une unique couche CoO_2 . Afin de simplifier les notations, on quitte la base $\{x, y, z\}$ utilisée jusqu'à maintenant pour décrire la géométrie des orbitales, et on se place dans la base $\{x, y\}$ d'un plan de Co. En terme de l'ancienne base, la nouvelle base s'écrit $e_x = (-a\sqrt{2}/2, a\sqrt{2}a/2, 0)$ et $e_y = (-a/\sqrt{6}, -a/\sqrt{6}, a\sqrt{2/3})$, comme indiqué sur la Fig. 3.7.

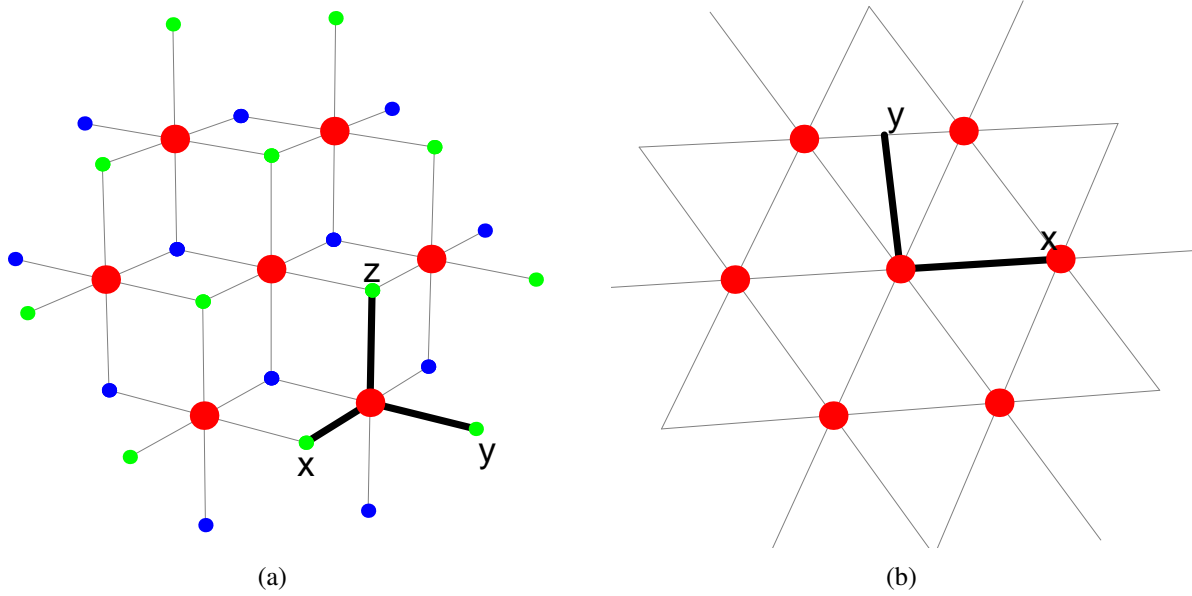


FIG. 3.7: Changement de la base $\{x, y, z\}$ (a) vers une base $\{x, y\}$ plus adaptée au réseau triangulaire d'un plan de Co (b).

On se place dans la base $\{|xy\rangle, |yz\rangle, |zx\rangle\}$ du triplet t_{2g} . Le modèle effectif est décrit par le Hamiltonien suivant :

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_0 + \mathcal{H}_{int.}$$

$$\mathcal{H}_0 = \sum_{i,j} \sum_{\alpha, \alpha', \sigma} (t_{\alpha\alpha'}^{ij} + t_{\alpha\alpha'}^{\prime ij} + D_{\alpha\alpha'} \delta_{ij}) h_{i\alpha\sigma}^\dagger h_{j\alpha'\sigma} \quad (3.1)$$

$$\mathcal{H}_{int.} = \sum_i \sum_{\alpha, \sigma \neq \alpha', \sigma'} U_{\alpha\alpha'}^{\sigma\sigma'} n_{i\alpha\sigma} n_{i\alpha'\sigma'} \quad (3.2)$$

où \mathcal{H}_0 est le Hamiltonien libre et $\mathcal{H}_{int.}$ le terme d'interaction. L'indice $\alpha = xy, yz, zx$ décrit les orbitales de la base t_{2g} , $\sigma = \uparrow, \downarrow$ est l'indice de spin, $h_{i\alpha\sigma}^\dagger$ crée un trou de spin σ sur le site i dans l'orbitale $|\alpha\rangle$ (notée $|i, \alpha, \sigma\rangle$), $n_{i\alpha\sigma} = h_{i\alpha\sigma}^\dagger h_{i\alpha\sigma}$ est l'opérateur nombre de particules. $t_{\alpha\alpha'}^{ij}$ est l'intégrale de transfert indirect (médié par un oxygène) pour le processus $|i, \alpha, \sigma\rangle \rightarrow |j, \alpha', \sigma\rangle$ et $t_{\alpha\alpha'}^{\prime ij}$ est l'amplitude correspondante pour le transfert direct. Enfin, $U_{\alpha\alpha'}^{\sigma\sigma'}$ décrit l'interaction

coulombienne sur site, et $D_{\alpha\alpha'}$ le champ cristallin qui sépare le triplet t_{2g} en un singulet a_{1g} et un doublet e'_g .

En prenant la transformée de Fourier des opérateurs de trou $h_{k\alpha\sigma}^\dagger = (1/\sqrt{N})\sum_i e^{ik\cdot r_i} h_{i\alpha\sigma}^\dagger$, \mathcal{H}_0 prend la forme

$$\mathcal{H}_0 = \sum_{\mathbf{k}} \sum_{\alpha, \alpha', \sigma} (t_{\alpha\alpha'}(\mathbf{k}) + t'_{\alpha\alpha'}(\mathbf{k}) + D_{\alpha\alpha'}) h_{k\alpha\sigma}^\dagger h_{k\alpha'\sigma} \quad (3.3)$$

On a vu que le processus de transfert direct était intra-orbital : dans la base des orbitales $\{|xy\rangle, |yz\rangle, |zx\rangle\}$, sa matrice est donc diagonale. Dans la base $\{x, y\}$ du plan de Co, le transfert entre orbitales $|xy\rangle$ ne se fait que dans la direction $(1, 0)$, celui entre orbitales $|yz\rangle$ dans la direction $(1/2, -\sqrt{3}/2)$, et celui entre orbitales $|zx\rangle$ dans la direction $(1/2, \sqrt{3}/2)$. La matrice correspondante s'écrit donc

$$t'_{\alpha\alpha'}(\mathbf{k}) = 2t' \begin{pmatrix} \cos \theta_1 & 0 & 0 \\ 0 & \cos \theta_2 & 0 \\ 0 & 0 & \cos \theta_3 \end{pmatrix} \quad (3.4)$$

avec $\theta_1 = k_x a$, $\theta_2 = \frac{k_x a}{2} - \frac{\sqrt{3}k_y a}{2}$ et $\theta_3 = \frac{k_x a}{2} + \frac{\sqrt{3}k_y a}{2}$.

De la même façon, la matrice correspondant au transfert indirect est non-diagonale (car ce processus est inter-orbital) et s'écrit

$$t_{\alpha\alpha'}(\mathbf{k}) = -2t \begin{pmatrix} 0 & \cos \theta_3 & \cos \theta_2 \\ \cos \theta_3 & 0 & \cos \theta_1 \\ \cos \theta_2 & \cos \theta_1 & 0 \end{pmatrix} \quad (3.5)$$

Enfin, la matrice correspondant au champ cristallin est

$$D_{\alpha\alpha'} = -D \begin{pmatrix} 0 & 1 & 1 \\ 1 & 0 & 1 \\ 1 & 1 & 0 \end{pmatrix} \quad (3.6)$$

Ses vecteurs propres sont les états

$$\begin{aligned} |a_{1g}\rangle &= \frac{1}{\sqrt{3}}(|xy\rangle + |yz\rangle + |zx\rangle) \\ |e'_{g1}\rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}}(-|xy\rangle + |zx\rangle) \\ |e'_{g2}\rangle &= \frac{1}{\sqrt{6}}(-|xy\rangle + 2|yz\rangle - |zx\rangle) \end{aligned} \quad (3.7)$$

d'énergie $-2D$, $+D$ et $+D$ respectivement.

On a choisi de prendre la convention $t, t', D > 0$ et de faire apparaître le signe éventuel devant les matrices. Ce Hamiltonien étant écrit pour des trous, on retrouve bien que

- le transfert direct se fait sans changement de phase d’après l’orientation des lobes, d’où un signe négatif pour des trous ;
- le transfert indirect fait intervenir 2 processus sans changement de phase, ce qui pour des trous donne un signe positif ;
- l’orbitale a_{1g} est la plus stable pour des trous (le champ cristallin prend un signe négatif) puisque c’est la plus haute en énergie pour des électrons (voir ci-dessous).

3.5 Valeur des paramètres

3.5.1 Champ cristallin

Comme indiqué en 1.2, la cage octaédrique d’oxygène sépare les 5 orbitales $3d$ du cobalt en un triplet t_{2g} ($|xy\rangle, |yz\rangle, |zx\rangle$) et un doublet e_g ($|x^2 - y^2\rangle, |3z^2 - r^2\rangle$). La distorsion rhomboédrique de cette cage réduit la symétrie octaédrique O_h à la symétrie trigonale D_{3d} et a pour effet de séparer le triplet t_{2g} en un singulet a_{1g} et un doublet e'_g . La Fig. 3.8 schématise ces orbitales ainsi que leurs positions relatives en énergie. On désigne par *champ cristallin* $3D = \epsilon_{a_{1g}} - \epsilon_{e'_g}$

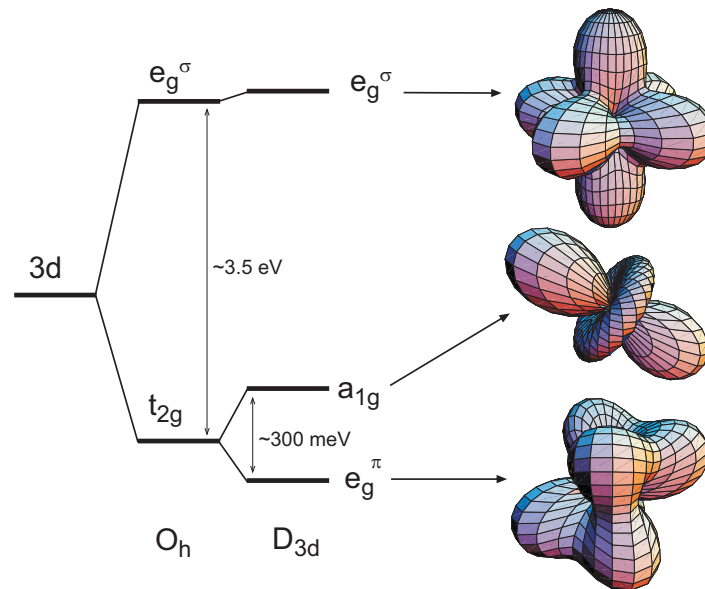


FIG. 3.8: Orbitales du cobalt dans la symétrie trigonale ; les notations e_g^σ et e_g^π correspondent dans ce manuscrit à e_g et e'_g (d’après [98]).

la séparation entre les niveaux issus du triplet t_{2g} . Comme indiqué plus haut, modifier la valeur du champ cristallin peut changer notablement la surface de Fermi [92, 70], il est donc capital d’avoir une estimation correcte de $3D$. Le champ cristallin est aussi de première importance si

l'on veut construire un modèle effectif : un $D \gg W$ amènerait les bandes a_{1g} nettement au dessus des e'_g , rendant pertinente la construction d'un modèle à une bande, ce qui sera impossible dans le cas d'un D faible ou négatif.

Un raisonnement électrostatique simple indique que, pour des électrons, l'orbitale a_{1g} est stabilisée par rapport au doublet e'_g . En effet, l'aplatissement de la cage octaédrique d'oxygène selon la direction (1,1,1) tend à rapprocher les oxygènes du plan de cobalt (voir Fig. 3.9). Si l'on traite les oxygènes comme des charges ponctuelles négatives, cette déformation diminue la répulsion entre les O et les lobes de l'orbitale a_{1g} , chargés négativement, qui pointent perpendiculairement à ce plan. L'orbitale a_{1g} est ainsi stabilisée par rapport aux e'_g (qui n'ont pas de direction privilégiée mais sont dans le plan de Co) et on a donc $D < 0$.

Ce calcul électrostatique est utilisé par Koshibae *et al.*, qui trouvent $3D = -25$ meV [99]. Il est

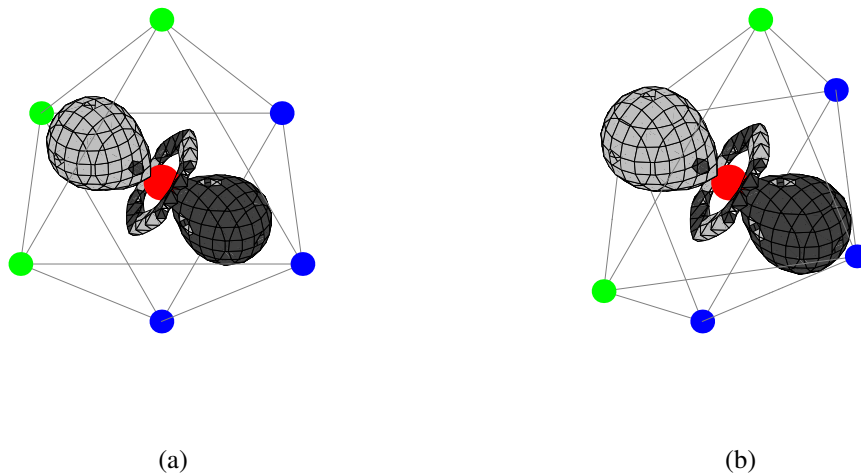


FIG. 3.9: (a) Cage octaédrique d'oxygène autour d'un cobalt dont on a représenté l'orbitale a_{1g} . Le cobalt est en rouge, les oxygènes au dessus du plan de Co sont en vert, ceux en dessous du plan en bleu. (b) La déformation de la cage d'oxygène rapproche ces derniers du plan de CoO_2 .

par ailleurs conforté par les calculs LDA : le modèle liaisons fortes de Zhou *et al.* [89] issu des bandes LDA donne $3D = -10$ meV, et celui d'Ishida *et al.* [90], $3D = -130$ meV. On remarque que la majeure partie des trous se trouvent dans la bande a_{1g} , bien qu'elle soit plus basse que les e'_g . Cette apparente contradiction vient du fait que la largeur de la bande a_{1g} , plus grande que celle des bandes e'_g , compense cette différence d'énergie initiale : c'est ainsi la bande a_{1g} qui émerge majoritairement au niveau de Fermi (voir les structures de bande LDA).

Rien n'indique cependant que cette valeur soit fiable : elle n'est pas directement accessible par la LDA, mais issue du paramétrage d'un modèle liaisons fortes permettant d'en reproduire la

structure de bandes (dont on a constaté les limitations au chapitre précédent). En réalité, des méthodes de calcul de chimie quantique sont beaucoup plus adaptées pour estimer des grandeurs telles que le champ cristallin. Ce type de calcul (CASSCF+DDCI) s’est montré très précis pour évaluer les interactions locales (énergies d’orbitales, intégrales de transfert et d’échange, répulsion coulombienne. . .) d’un grand nombre de systèmes fortement corrélés, dont les Cuprates, les Vanadates *etc.*

Landron *et al.* ont effectué un tel calcul sur un élément CoO_6 , prenant en compte toutes les interactions entre orbitales $3d$ ainsi que les excitations responsables de leur écrantage [97]. La valeur obtenue dans leur article pour le composé supraconducteur est $3D \approx 315$ meV : l’orbitale a_{1g} est donc au dessus des e'_g , mais la séparation n’est pas assez grande devant la largeur de bande ($W_{QP(ARPES)} \approx 100 - 250$ meV) pour considérer que seule la bande a_{1g} est pertinente à basse énergie. Landron *et al.* détaillent l’origine de ce résultat dans un article ultérieur [100]. Pour un octaèdre d’oxygène parfait, le triplet d’orbitales t_{2g} et le doublet e_g n’ont pas la même symétrie : par conséquent, leur recouvrement est nul. Quand la cage d’oxygène se déforme, la représentation irréductible T_{2g} du groupe de symétrie O_h se sépare en les représentations irréductibles A_{1g} et E_g ($T_{2g} \rightarrow A_{1g} \oplus E_g$) du groupe de symétrie D_{3d} . Le triplet t_{2g} se sépare en un singulet a_{1g} et un doublet e'_g , de même symétrie que le doublet e_g (qui appartenait déjà à la représentation E_g et n’a donc pas été affecté par la réduction de symétrie). L’hybridation e'_g/e_g est alors possible, malgré l’écart important d’énergie qui sépare ces niveaux. Cette hybridation, directement liée à l’angle de déformation de l’octaèdre d’oxygène, stabilise suffisamment les orbitales e'_g pour que le champ cristallin atteigne la valeur $3D \approx 315$ meV. C’est cette valeur qui sera utilisée dans notre modèle ³.

3.5.2 Transfert indirect

Afin d’estimer la valeur de t , nous utilisons un calcul effectué par Kroll *et al.* pour interpréter leurs mesures d’absorption de rayons X ⁴. Dans leur article, un élément CoO_6 a été modélisé en prenant en compte les orbitales Co $3d$ et O $2p$ ainsi que toutes les interactions entre celles-ci. Kroll *et al.* ont ensuite calculé le spectre XAS correspondant et ajusté les paramètres de leur modèle (transferts Co–O, O–O. . .) afin de reproduire le spectre expérimental [96].

L’amplitude du transfert effectif entre 2 Co ppv via un oxygène, tel qu’il a été décrit en 3.3, est alors accessible par une approche perturbative (“cluster perturbation method”). L’idée consiste

³Comme remarqué par Kroll *et al.*, un champ cristallin de signe opposé mènerait par ailleurs à un état fondamental dont la symétrie e'_g serait incompatible avec les données XAS [96].

⁴Landron *et al.* considèrent en effet que leur calcul surestime légèrement les valeurs des intégrales de transfert en raison de la petite taille du système modélisé [101].

à accoler 2 éléments CoO_6 de façon à reproduire l'environnement de 2 Co ppv avec leurs cages d'oxygène partageant une arête commune. La position de ces 2 éléments, ainsi que les orbitales pertinentes impliquées dans un tel transfert, sont représentées Fig. 3.10. Initialement, le premier

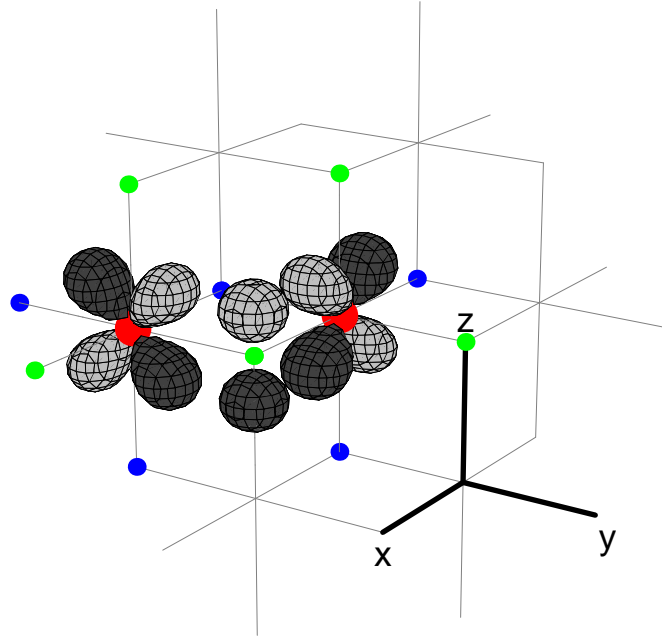


FIG. 3.10: Les deux éléments CoO_6 adjacents utilisés pour calculer le transfert effectif entre le $\text{Co}_{(1)}$ (à gauche) et le $\text{Co}_{(2)}$ (à droite). Pour plus de clarté, seules les orbitales impliquées dans ce transfert sont représentées.

élément est dans l'état " $\text{Co}_{(1)}^{4+}$ " et le second dans l'état " $\text{Co}_{(2)}^{3+}$ ", les guillemets étant là pour rappeler que la valence réelle des Co est plus faible, compte tenu de l'hybridation Co–O trouvée par Kroll *et al.* et discutée en 3.2. Cette hybridation entraîne la présence d'une certaine densité de trous sur l'oxygène intermédiaire que les 2 éléments ont en commun. Le transfert effectif $\text{Co}_{(1)} \rightarrow \text{Co}_{(2)}$ va correspondre au transfert d'un trou, appartenant initialement au premier élément CoO_6 , depuis cet oxygène vers le Co du second élément. L'élément de matrice à évaluer est donc

$$t_{eff.} = \langle \text{Co}_{(1)}^{3+} \text{Co}_{(2)}^{4+} | t_{pd\sigma} d_{xy}^\dagger p_z | \text{Co}_{(1)}^{4+} \text{Co}_{(2)}^{3+} \rangle \quad (3.8)$$

où $t_{pd\sigma}$ est l'intégrale de transfert pertinente pour le processus $|xy\rangle \rightarrow |p_z\rangle$ telle qu'estimée dans le calcul de Kroll *et al.*⁵. En identifiant ce transfert effectif Co–O–Co au transfert indirect t de notre modèle, on obtient $t = 100 \text{ meV}$ [98].

⁵L'expression exacte de $t_{eff.}$, un peu plus complexe, fait intervenir un mécanisme supplémentaire impliquant un transfert $|p_\alpha\rangle \rightarrow |p_{\alpha'}\rangle$. Son amplitude étant beaucoup plus faible, il a été négligé ici pour plus de clarté. Pour l'expression exacte de $t_{eff.}$, voir Ref. [98] p109.

3.5.3 Interaction coulombienne

Le calcul de Kroll *et al.* nous permet aussi d'estimer les interactions coulombiennes $U_{\gamma\gamma'}^{\sigma\sigma'}$ à partir de l'énergie totale d'un élément CoO_6 dans les états suivants :

- $|0\rangle$: il n'y a que 4 trous dans l'élément CoO_6 . Initialement ces 4 trous sont sur les orbitales e_g du Co et correspondent à un état "Co³⁺", mais l'hybridation les répartit aussi sur les orbitales des O.
- $|\sigma_\gamma\rangle$: on rajoute un trou de spin $\sigma = \uparrow, \downarrow$ sur l'orbitale γ dans l'élément CoO_6 (état "Co⁴⁺"), il est ensuite délocalisé par l'hybridation mais garde sa symétrie de départ.
- $|\uparrow\downarrow\rangle$: état de double occupation, les 2 trous sont rajoutés dans la même orbitale γ .
- $|T_{\gamma\gamma'}\rangle$: 2 trous de même spin sont rajoutés sur 2 orbitales différentes du Co, formant un triplet de spin ($S = 1$).
- $|S_{\gamma\gamma'}\rangle$: les 2 trous ont cette fois des spins opposés, formant un singulet de spin ($S = 0$).

On peut alors remonter aux valeurs des interactions coulombiennes, en identifiant les valeurs propres du Hamiltonien (eqs. (3.1) et (3.2)) pour des configurations données de trous, avec les plus bas niveaux d'énergie d'éléments CoO_6 dans les mêmes configurations. Par exemple, le U de Hubbard pour une double occupation de l'orbitale γ correspond à la différence d'énergie entre 2 Co portant chacun un trou dans l'orbitale γ , et 2 Co dont l'un ne porte aucun trou ⁶ et l'autre en a 2 sur son orbitale γ :

$$U_{\gamma\gamma} = (E_{|0\rangle} + E_{|\uparrow\downarrow\rangle}) - (E_{|\uparrow\rangle} + E_{|\downarrow\rangle}) \quad (3.9)$$

On obtient ainsi

$$U_{\gamma\gamma} = 1.86 \text{ eV} \quad (3.10)$$

$$U_{\gamma\gamma'}^{\sigma\bar{\sigma}} = 1.27 \text{ eV} \quad (3.11)$$

$$U_{\gamma\gamma'}^{\sigma\sigma} = 0.92 \text{ eV} \quad (3.12)$$

On note que ces valeurs sont plus faibles que les estimations données plus haut, faisant état d'une interaction de l'ordre de 5 eV. De fait, le calcul de Kroll *et al.* fournit une répulsion intra-orbitalaire $U' = 4.5$ eV pour les orbitales $3d$ du Co. Dans le modèle effectif, cette interaction est fortement réduite en raison de l'hybridation Co–O. On peut sur ce point faire le parallèle avec les Cuprates, pour lesquelles $U' \approx 10$ eV [102, 103] tandis que le modèle effectif à basse énergie (un modèle de Hubbard à une bande) prend $U \approx 3$ eV [104, 105].

⁶Par "aucun trou", on entend "aucun trou supplémentaire" par rapport à l'état $|0\rangle$ qui en comporte 4.

3.5.4 Quelques remarques

L'importante hybridation Co–O indique qu'un raisonnement basé uniquement sur les orbitales $3d$ des Co et ne faisant pas intervenir celles des O ne pourra probablement pas décrire correctement la physique des Cobaltates. Cependant, comme indiqué par Kroll *et al.*, un trou créé initialement dans l'orbitale $|xy\rangle$ de l'élément CoO_6 va conserver la symétrie de cette orbitale lorsqu'il va se délocaliser sur les oxygènes [96]. Le raisonnement exposé plus haut pour calculer le transfert indirect est donc valide si l'on se rappelle que la notation $|xy\rangle$ doit désigner non pas l'orbitale d_{xy} du Co mais une orbitale effective, délocalisée dans l'élément CoO_6 (dont le centre est l'atome de cobalt), et de même symétrie qu'une orbitale d_{xy} . Ainsi,

- les orbitales Co $3d$ et O $2p$ interviennent explicitement dans l'étape “géométrique” qui permet de déterminer les sites ppv accessibles par un transfert Co–O–Co en partant d'une orbitale $3d$ de symétrie donnée ;
- l'étape “cluster perturbation method” fait intervenir les orbitales effectives de même symétrie pour le calcul de t , et permet donc bien d'évaluer un transfert effectif via un oxygène.

Comme indiqué par Kroll *et al.*, la levée de dégénérescence des orbitales t_{2g} par le champ cristallin n'affecte que l'élément CoO_6 dans l'état “ Co^{4+} ”. Dans celui-ci, il existe en effet 5 trous (délocalisés) dont un de symétrie t_{2g} ; ce n'est pas le cas de l'élément dans l'état “ Co^{3+} ” pour lequel les 4 trous ont un caractère e_g . Afin de vérifier si cette déformation de la cage d'oxygène n'avait pas d'effet sur les résultats obtenus pour une cage octaédrique, Kroll *et al.* ont calculé le recouvrement Q_{mix} entre le fondamental “ Co^{4+} ” en présence de distorsion (donc de symétrie e'_g) et le premier état excité de même symétrie. Cet état excité de symétrie e'_g n'était pas accessible en l'absence de distorsion, puisque dans ce cas le fondamental (t_{2g}) n'avait pas la même symétrie. Leur résultat ($|Q_{mix}| < 10$ meV) indique que cet élément de matrice est très petit comparé à $3D$, et que l'on peut donc utiliser les états calculés en l'absence de distorsion pour notre raisonnement.

Le transfert direct Co–Co n'est pas accessible par les calculs ci-dessus, qui prennent explicitement en compte les oxygènes et utilisent des orbitales effectives délocalisées. Compte tenu du faible recouvrement direct des orbitales $3d$, on doit de toute manière avoir $t' \ll t$; Koshibae *et al.* prennent $t' = 0.65t$ [99], Zhou *et al.* $t' = -0.04$ eV [89]. Pour notre modèle, nous avons estimé perturbativement $t' \lesssim 50$ meV ; d'après les structures de bandes calculées, la valeur retenue est $t' = 20$ meV.

Les arguments géométriques utilisés pour dériver ce modèle ont été présentés par Koshibae *et al.* [99]. Cependant, ne disposant pas d'estimation fiable pour les valeurs de t et t' , ils n'ont pas étudié pas en détail la structure de bandes qui résulte de leur Hamiltonien. Le champ cris-

3. Modèle effectif

tallin est absent de leur calcul, qui considère les orbitales du triplet t_{2g} comme dégénérées, et ils ne prennent pas en compte l'interaction coulombienne.

Indergand *et al.* ont par la suite utilisé le modèle de Koshibae *et al.* en ne retenant que les transferts directs t (c'est à dire la structure Kagomé) et l'interaction sur site [106]. En s'intéressant aux brisures spontanées de symétrie permises par le Hamiltonien, ils en ont étudié les possibles ordres de charge, de spin et ordres orbitaux. Leurs résultats ont cependant peu de choses en commun avec les Cobaltates (voir Fig. 3.11).

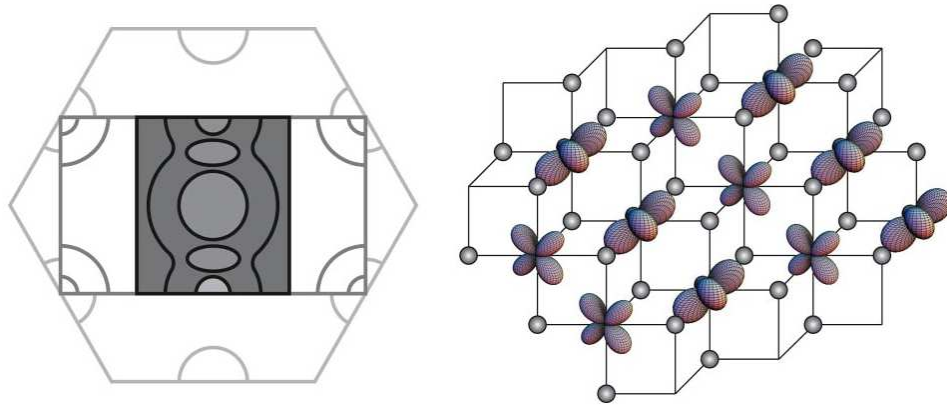


FIG. 3.11: Exemple d'ordre considéré par Indergand *et al.*, et surface de Fermi correspondante (représentée dans la zone de Brillouin réduite par la périodicité de l'ordre en question) [106].

Bien que ce Hamiltonien effectif soit semblable dans sa forme à ceux proposés dans les modèles de liaisons fortes reproduisant les bandes LDA, sa dérivation est totalement différente. Nous avons utilisé des arguments géométriques pour caractériser les principaux processus de transferts, et les paramètres du modèle sont issus de calculs modélisant exactement l'élément de base CoO_6 des Cobaltates. Ces calculs prennent en compte de manière exacte les effets de la forte covalence Co-O et les corrélations au sein de la couche $3d$. La valeur du champ cristallin est plus élevée que celle retenue dans d'autres modèles multibandes, mais ne l'est cependant pas assez pour considérer que l'on peut construire un modèle effectif à une bande basé sur des orbitales a_{1g} localisées.

Résultats

Sommaire

4.1	Modèle sans interaction	60
4.1.1	Modèle “Kagomé”	60
4.1.2	Modèle complet	60
4.2	Limite des très fortes corrélations	64
4.3	Approximation du champ-moyen dynamique (DMFT)	71
4.3.1	Méthode	71
4.3.2	Structure de bandes	72
4.3.3	Surface de Fermi	77
4.3.4	Sinking pockets et bandes de Hubbard	80
4.4	Corrélations magnétiques	84
4.4.1	Les susceptibilités magnétiques	84
4.4.2	Résultats et interprétation	85
4.5	Bilan	88

Je présente ici les résultats obtenus à partir du modèle effectif décrit au chapitre précédent. La structure de bandes sera d’abord calculée pour le Hamiltonien libre. L’effet de l’interaction sera ensuite traité dans la limite des très fortes corrélations ($U \rightarrow \infty$) par une méthode de bosons esclaves, puis dans le cadre de l’approximation du champ-moyen dynamique (DMFT). Les appendices **A** et **B** sont respectivement consacrés à chacune de ces techniques.

4.1 Modèle sans interaction

4.1.1 Modèle “Kagomé”

Dans le modèle minimal proposé par Koshibae *et al.* et utilisé par Indergand *et al.*, seul le transfert indirect Co–O–Co est considéré : on prend donc $t = 100$ meV et $t' = D = U = 0$. La structure de bandes obtenue est présentée Fig. 4.1.

On remarque que, tracée sur la zone de Brillouin du réseau triangulaire des Co, cette structure de bandes fait apparaître une dégénérescence des points Γ et M . Ceci se comprend facilement si l’on représente les zones de Brillouin respectives des 2 réseaux considérés (voir la Fig. 4.2). Le réseau Kagomé correspond en effet à un réseau triangulaire (à 3 sites) dont les vecteurs de base ont une norme 2 fois plus grande que le réseau triangulaire d’origine. Sa zone de Brillouin est donc celle du réseau triangulaire réduite de moitié. Ainsi, le point M de la zone de Brillouin du réseau triangulaire correspond à un point Γ pour le réseau Kagomé : si l’on trace les bandes sur la grande zone de Brillouin (comme sur la Fig. 4.1a), les points Γ et M sont dégénérés.

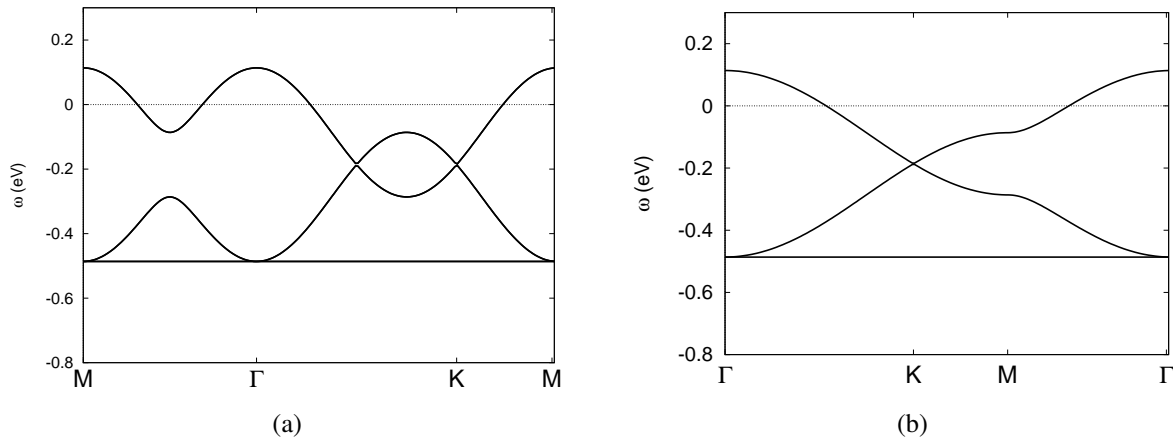


FIG. 4.1: (a) Bandes du modèle “Kagomé” représentées sur la zone de Brillouin du réseau triangulaire d’origine et (b) sur la zone de Brillouin du réseau Kagomé. On a pris ici $x = 0.3$.

4.1.2 Modèle complet

On considère maintenant notre modèle libre, où $t = 100$ meV, $t' = 20$ meV, $3D = 315$ meV et $U = 0$. Sur la Fig. 4.3 on a représenté sa structure de bandes, sa densité d’états et sa surface de Fermi pour $x = 0.3$, comparées à celles trouvées en LDA ¹.

¹Dans ce qui suit, les structures de bandes dénotées “LDA” sont en réalité celles issues du modèle liaisons fortes de Zhou *et al.* [89] sans renormalisation, qui reproduisent bien les bandes LDA et permettent une plus

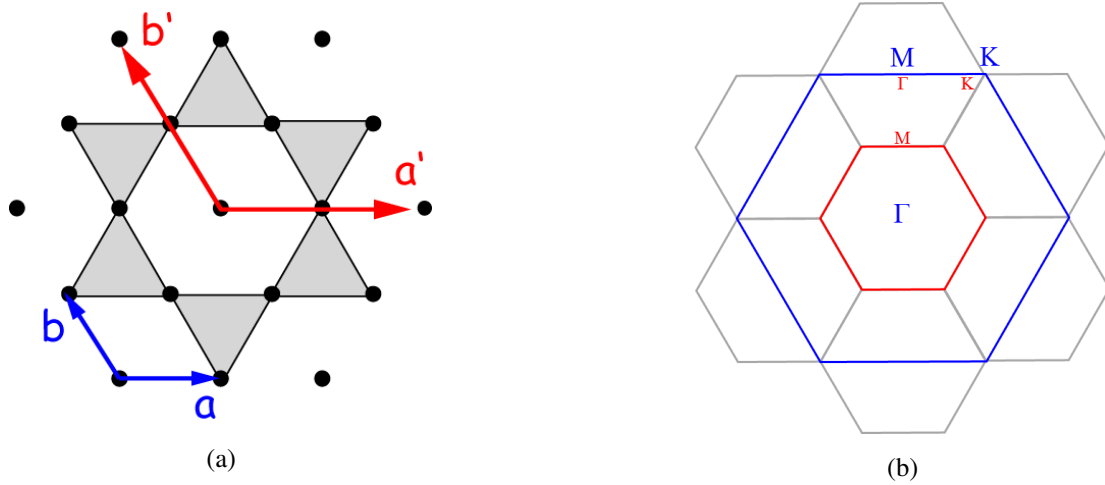


FIG. 4.2: (a) Vecteurs de base du réseau direct triangulaire (en bleu) et Kagomé (en rouge). (b) Zones de Brillouin correspondantes : le point M du réseau triangulaire est un point Γ du réseau Kagomé.

La comparaison de ces 2 modèles libres révèle les points suivants :

- la largeur de bande de notre modèle, $W \lesssim 1$ eV, est plus faible que celle de la LDA ($W_{LDA} \approx 1.5$ eV) ;
- il en est de même pour les vitesses de Fermi : $v_F \approx 0.4 - 0.5$ eV.Å pour notre modèle contre $0.7 - 1$ eV.Å en LDA ;
- les dispersions sont assez différentes, en particulier au point K où nos 3 bandes sont dégénérées alors que la LDA prédit que la bande a_{1g} plonge profondément² ;
- les 2 modèles s'accordent sur le caractère a_{1g} en haut de la bande (pic dans la DOS), ainsi que sur un pic e'_g un peu en dessous de -0.5 eV. Autour du niveau de Fermi en revanche, notre modèle prévoit un caractère principalement a_{1g} alors que la LDA trouve un caractère mixte a_{1g}/e'_g en raison des poches périphériques ;
- dans notre modèle effectif, il n'y a pas de poches e'_g entre Γ et K mais des poches mixtes a_{1g}/e'_g autour des points M dont l'origine se trouve dans la structure Kagomé sous-jacente, comme discuté en 4.1.1.

Il est important de noter que, dans notre modèle, les poches périphériques entre Γ et K sont absentes même à $U = 0$. Cette absence n'est donc pas à attribuer aux corrélations (alors que c'était l'hypothèse des travaux présentés en 2.4) mais à la structure même du modèle effectif. Ainsi, un modèle dérivé à partir de considérations géométriques et de calculs exacts sur des

grande flexibilité de traitement.

²L'allure plus plate de la bande LDA supérieure autour de Γ , où elle présente un minimum local, est due à des transferts au-delà des premiers voisins, qui sont absents de notre modèle.

4. Résultats

éléments CoO_6 mène naturellement à l'absence de ces poches.

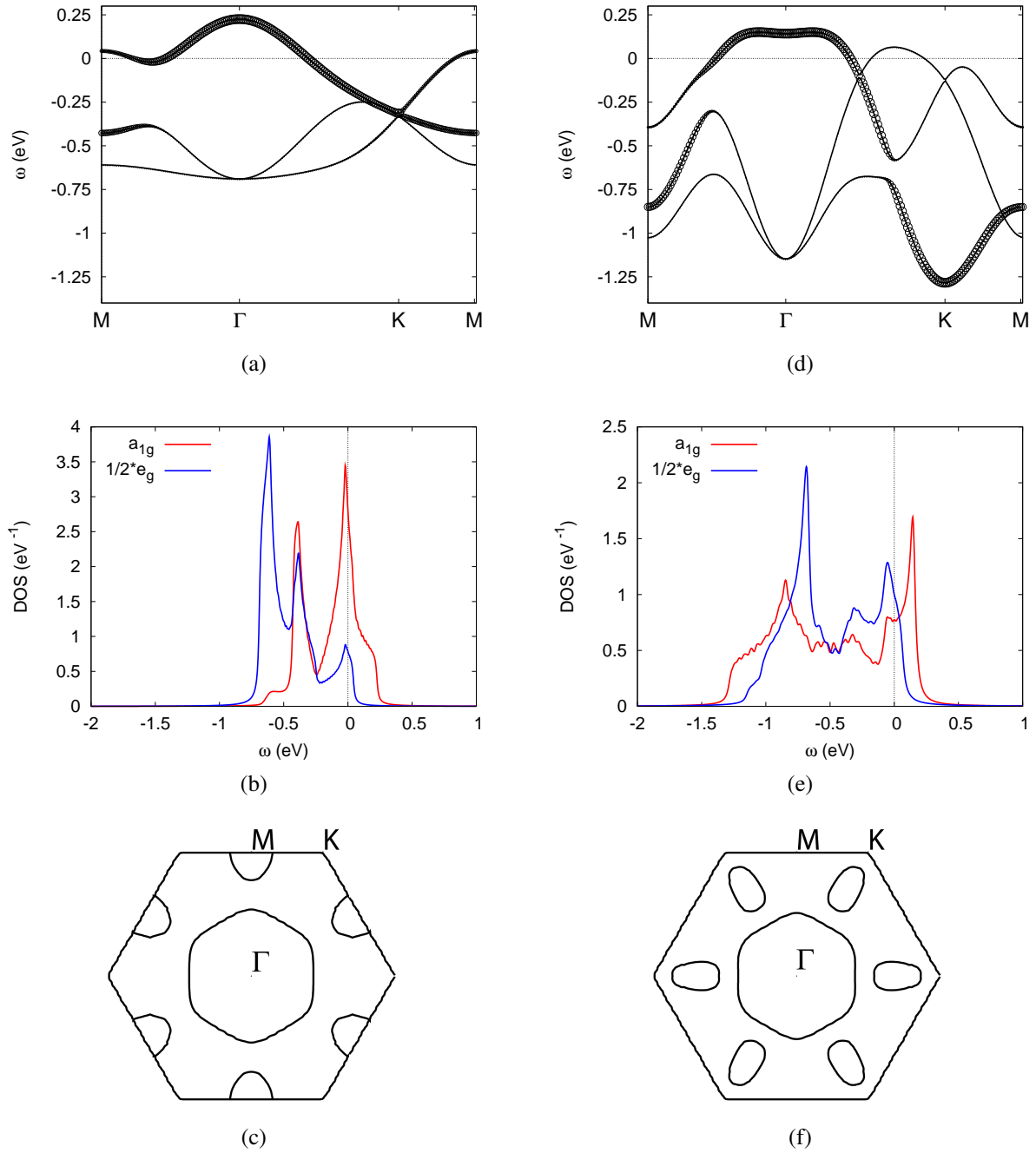


FIG. 4.3: (a) Structure de bandes, (b) densité d'états et (c) surface de Fermi de notre modèle à $U = 0$, comparées à celles de la LDA (d)-(f). L'épaisseur des lignes dénote le caractère a_{1g} plus ou moins marqué dans la structure de bandes.

4.2 Limite des très fortes corrélations

Les valeurs des interactions coulombiennes présentées en 3.5.3 indiquent que l'on a $t, t' \ll U$, et l'on va donc dans un premier temps se placer dans la limite des très fortes corrélations $U \rightarrow \infty$. Les résultats présentés dans cette section ont fait l'objet de publications [107, 108].

Dans le cadre d'un Hamiltonien de trous, un dopage x correspond une densité moyenne de trous $n = 1 - x \leq 1$ par site de Co. Pour une forte interaction coulombienne, la situation où 2 trous se trouveraient sur le même Co est fortement défavorable énergétiquement, et peut donc être négligée. On effectue cette approximation en se plaçant dans la limite $U \rightarrow \infty$, qui rend impossible une telle double occupation³.

Comme présenté en 2.4.2, les bandes LDA ont été traitées dans le cadre d'une telle approximation par Zhou *et al.* au moyen d'une projection de Gutzwiller [89]. Cette méthode permet d'extraire explicitement les états de double occupation d'une fonction d'onde $|\phi\rangle$, en la projetant sur un espace privé de ces états doublement occupés :

$$|\phi\rangle \rightarrow P_G |\phi\rangle \quad P_G = \prod_i (1 - n_{i\uparrow} n_{i\downarrow}) \quad (4.1)$$

Nous avons quant à nous utilisé une généralisation multibandes du boson esclave de Kotliar et Ruckenstein en champ moyen, équivalente à cette projection de Gutzwiller [109]. Je présente ici les résultats de ce calcul, détaillé dans l'annexe A.

Dans un premier temps, on diagonalise la partie sur site du Hamiltonien (3.3), en passant de la base $\{|xy\rangle, |yz\rangle, |zx\rangle\}$ à la base $\{|a_{1g}\rangle, |e'_{g1}\rangle, |e'_{g2}\rangle\}$. Avec P la matrice de changement de base, on a ainsi

$$\tilde{\mathcal{H}}_0 = \sum_{\mathbf{k}} \sum_{\alpha, \alpha', \sigma} (\tilde{t}_{\alpha\alpha'}(\mathbf{k}) + \tilde{D}_{\alpha\alpha'}) h_{\mathbf{k}\alpha\sigma}^\dagger h_{\mathbf{k}\alpha'\sigma} \quad (4.2)$$

où

$$\tilde{D}_{\alpha\alpha'} = P^{-1} D_{\alpha\alpha'} P = D \begin{pmatrix} -2 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \mu_{a_{1g}} & 0 & 0 \\ 0 & \mu_{e'_{g1}} & 0 \\ 0 & 0 & \mu_{e'_{g2}} \end{pmatrix} \quad (4.3)$$

et

$$\begin{aligned} \tilde{t}_{\alpha\alpha'}(\mathbf{k}) &= P^{-1} (t_{\alpha\alpha'}(\mathbf{k}) + t'_{\alpha\alpha'}(\mathbf{k})) P \\ &= \begin{pmatrix} t_{aa}(\mathbf{k}) & t_{ae_1}(\mathbf{k}) & t_{ae_2}(\mathbf{k}) \\ t_{ae_1}(\mathbf{k}) & t_{e_1e_1}(\mathbf{k}) & t_{e_1e_2}(\mathbf{k}) \\ t_{ae_2}(\mathbf{k}) & t_{e_2e_1}(\mathbf{k}) & t_{e_2e_2}(\mathbf{k}) \end{pmatrix} \end{aligned} \quad (4.4)$$

³Cette approximation n'est évidemment pas possible pour le Hamiltonien électronique, où le nombre moyen de particules par site est $n = 5 + x \dots$

Le tilde “ \sim ”, utilisé pour indiquer l’utilisation de la nouvelle base $\{|a_{1g}\rangle, |e'_{g1}\rangle, |e'_{g2}\rangle\}$, sera omis par la suite. La limite des très fortes corrélations traitée par la méthode du boson esclave en champ moyen entraîne alors une renormalisation des transferts

$$t_{\alpha\alpha'} \rightarrow q_{\alpha\alpha'} t_{\alpha\alpha'} \quad (4.5)$$

$$q_{\alpha\alpha} = \frac{x}{1 - n_{\alpha}/2} \quad (4.6)$$

et des potentiels sur site

$$(\mu_{e'_g} - \mu_{a_{1g}}) = 3D \rightarrow 3D + (\lambda_{e'_g} - \lambda_{a_{1g}}) = (\mu'_{e'_g} - \mu'_{a_{1g}}) \quad (4.7)$$

$$\lambda_{\alpha} = \frac{1}{1 - n_{\alpha}/2} \sum_{k, \alpha'} t_{\alpha\alpha'}(\mathbf{k}) q_{\alpha\alpha'} \langle h_{k\alpha}^{\dagger} h_{k\alpha'} \rangle \quad (4.8)$$

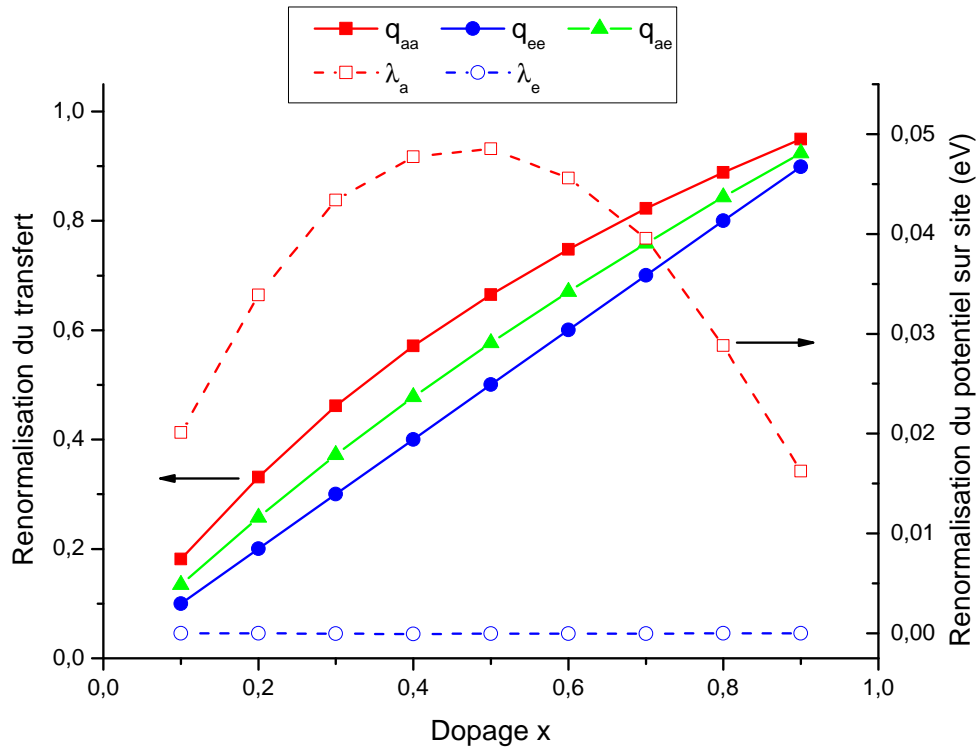


FIG. 4.4: Facteurs de renormalisation pour les transferts et le champ cristallin calculés dans la limite $U \rightarrow \infty$ en boson esclave. Les eqs. (4.5) et (4.6) impliquent $t_{\alpha\alpha'} \rightarrow 0$ quand $x \rightarrow 0$: comme attendu, le composé Na_0CoO_2 (ayant une bande demi-remplie) est un isolant de Mott dans la limite des très fortes corrélations.

4. Résultats

Nous avons tout d'abord vérifié que cette approximation était équivalente à celle de Gutzwiller, en comparant les résultats obtenus par Zhou *et al.* dans leur article à ceux obtenus en traitant leur Hamiltonien liaisons fortes par notre méthode du boson esclave : les structures de bandes et surfaces de Fermi étaient en tous points comparables⁴ comme indiqué sur la Fig. 4.5.

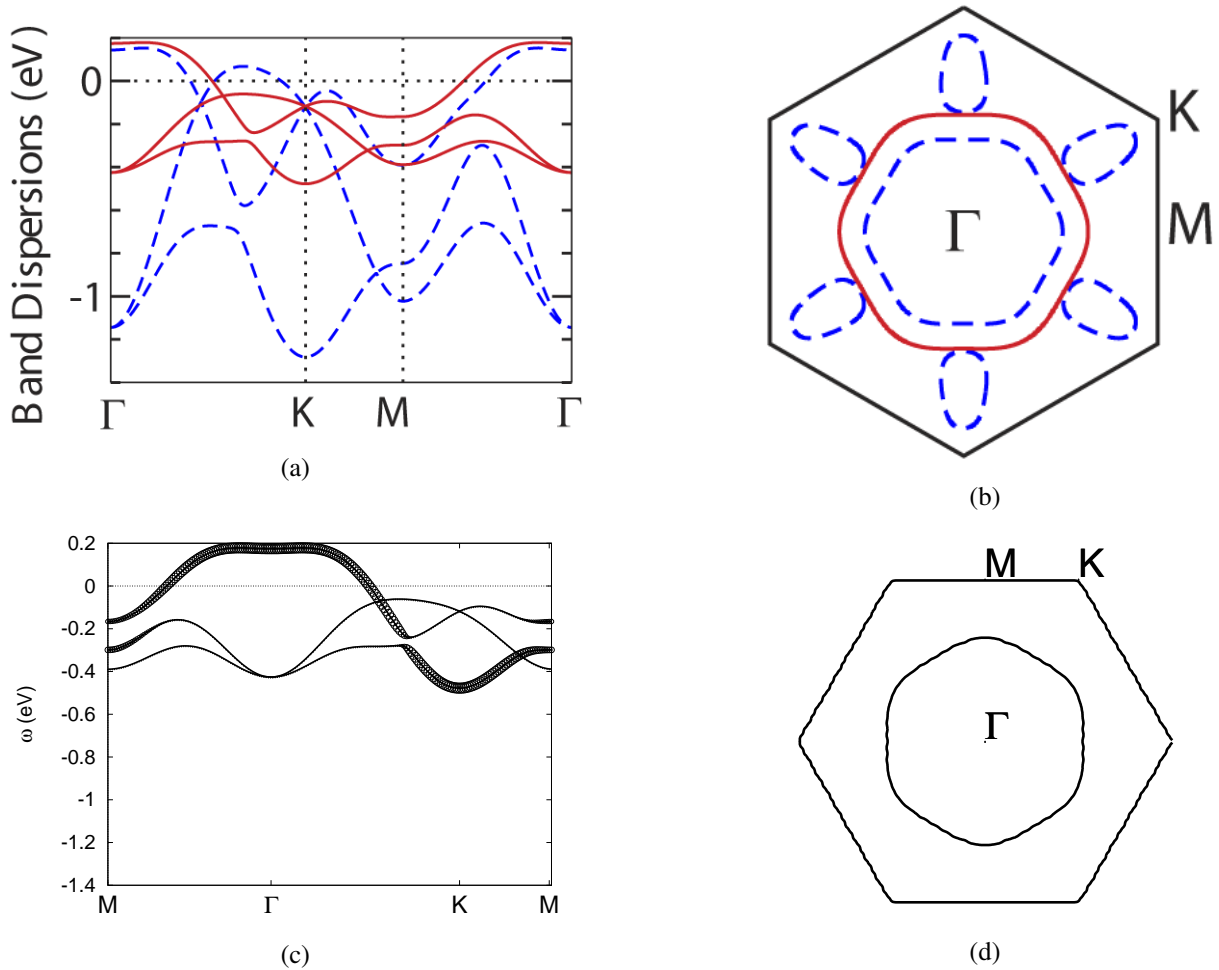


FIG. 4.5: Comparaison des structures de bandes et surfaces de Fermi pour les bandes LDA à $x = 0.3$ dans l'approximation $U \rightarrow \infty$, (a)-(b) dans l'approximation de Gutzwiller (en rouge, telles que présentées dans l'article de Zhou *et al.* [89]) et (c)-(d) calculées par notre méthode de bosons esclaves. Ces résultats sont équivalents, ce qui permet d'affirmer que notre traitement de bosons esclaves en champ-moyen est équivalent à la méthode de Gutzwiller pour traiter l'approximation des très fortes corrélations.

Les structures de bandes (tracées pour des électrons et non pour des trous, afin de faciliter

⁴Les expressions des facteurs de renormalisation de Zhou *et al.* sont d'ailleurs équivalentes aux nôtres.

les comparaisons) sont présentées sur la Fig. 4.6. L'effet des corrélations se manifeste principalement par une renormalisation des bandes, plus marquée aux faibles dopages (ce qui vient directement de l'expression du facteur de renormalisation (4.6)). La largeur de bande est ainsi $W \approx 0.5$ eV à $x = 0.3$, et $W \approx 0.75$ eV à $x = 0.7$. La dégénérescence au point K est levée (les bandes se repoussent), et le caractère a_{1g} passe principalement dans la bande supérieure.

La surface de Fermi ne présente plus que le lobe central (les poches autour des points M du modèle libre ont disparu), circulaire pour les forts dopages et plus hexagonal aux faibles dopages, conformément à ce qui est observé en ARPES (voir Fig. 4.8).

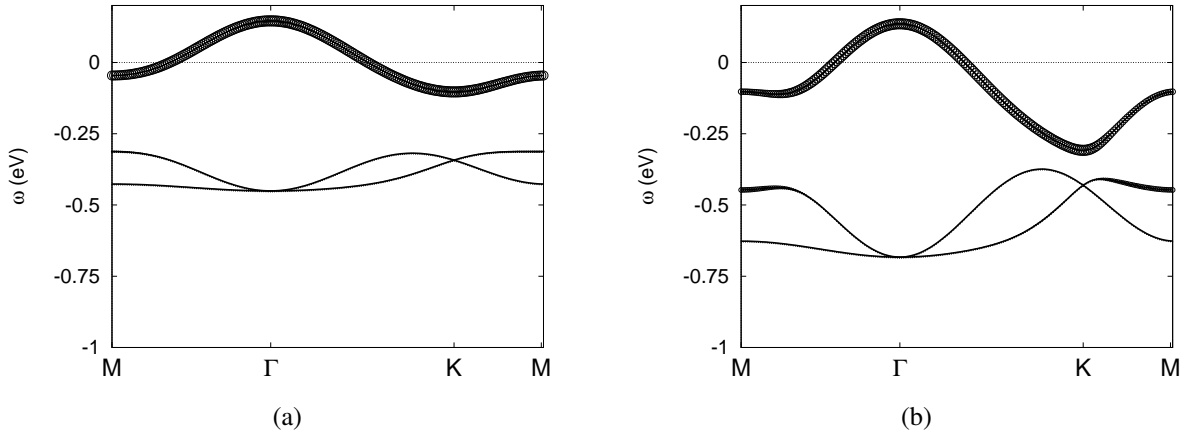


FIG. 4.6: Structures de bandes pour notre modèle effectif dans la limite des très fortes corrélations pour (a) $x = 0.3$ et (b) $x = 0.7$. L'épaisseur des lignes correspond au caractère a_{1g} des bandes.

Comme indiqué sur la Fig. 4.9, on note la présence d'une structure sous le niveau de Fermi, qui pourrait être assimilée aux "sinking pockets" de Yang *et al.* [77] : le haut de la bande e'_g demeure environ 300 meV sous ε_F indépendamment du dopage, tandis que le bas de cette bande descend d'approximativement 100 meV entre $x = 0.3$ et $x = 0.5$.

Les vitesses de Fermi, de l'ordre de $v_F \approx 0.25$ eV.Å pour $x = 0.3$ et $v_F \approx 0.4$ eV.Å pour $x = 0.7$, sont elles aussi en assez bon accord avec l'ARPES (qui mentionne en général $v_F \approx 0.4 \pm 0.1$ eV.Å), bien qu'un peu sous estimées aux faibles dopages (où la renormalisation est la plus marquée).

On notera enfin que, même si le caractère a_{1g} est très dominant au niveau de Fermi (voir Fig. 4.7), la structure de bandes totale présente un caractère mixte a_{1g}/e'_g pour $x > 0.3$. L'utilisation d'un modèle effectif à 3 bandes est ainsi justifiée *a posteriori*.

Dans la limite des très fortes corrélations, notre modèle effectif permet de décrire de façon satisfaisante la structure de bandes et la surface de Fermi des Cobaltates Na_xCoO_2 , avec tou-

4. Résultats

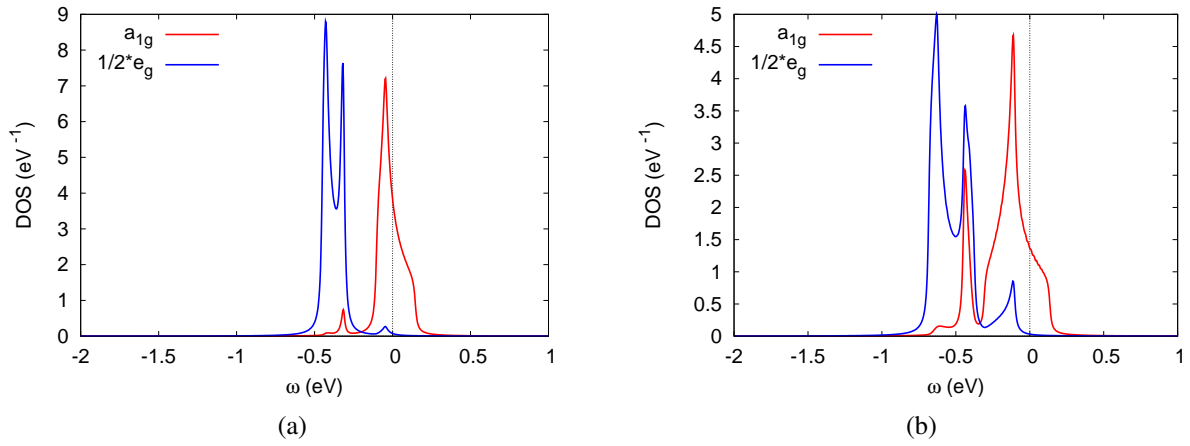


FIG. 4.7: Densités d'états pour (a) $x = 0.3$ et (b) $x = 0.7$ dans les canaux a_{1g} et e'_g . Quand le dopage augmente, les effets de la renormalisation s'estompent : on observe un élargissement des bandes et une augmentation du mixage a_{1g}/e'_g (pour retrouver celui du cas libre $U = 0$).

tefois une renormalisation un peu trop marquée aux faibles dopages (visible dans la largeur de bande et la vitesse de Fermi), conséquence directe de l'approximation utilisée.

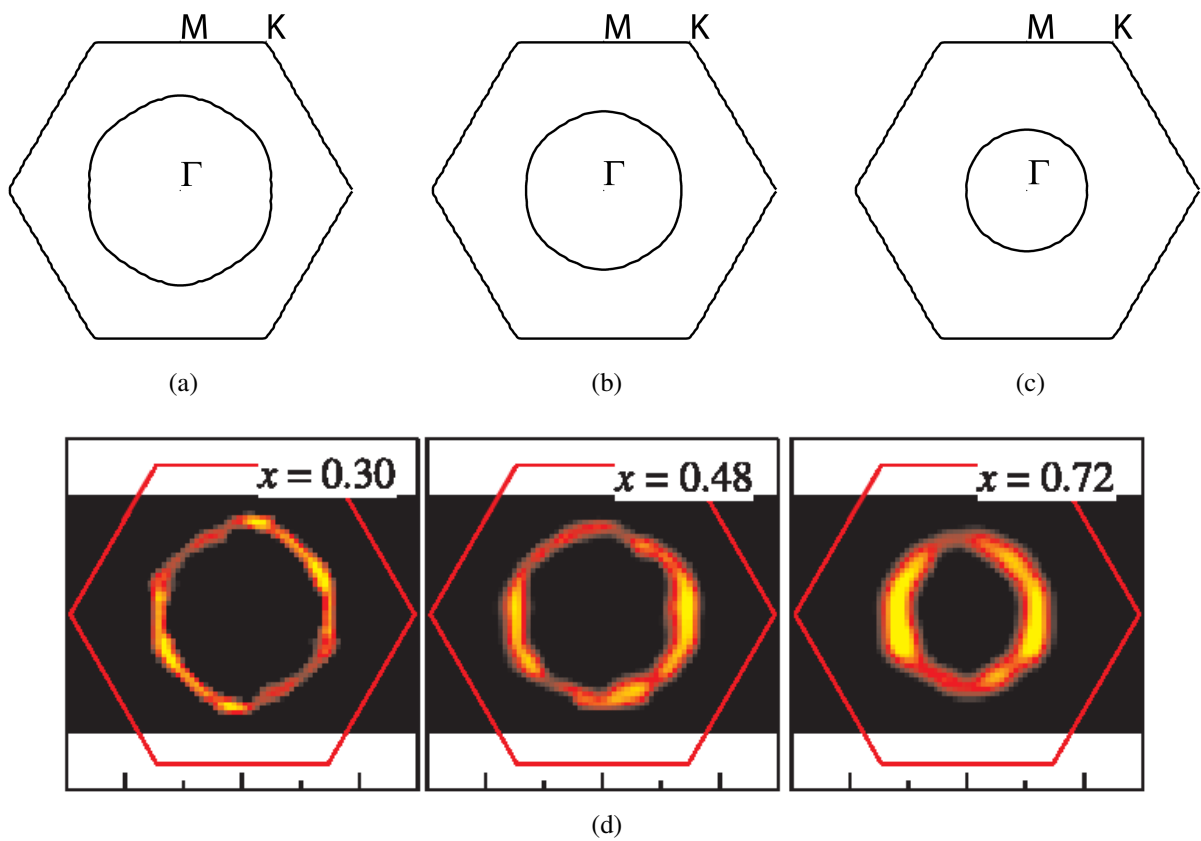


FIG. 4.8: Surfaces de Fermi dans la limite $U \rightarrow \infty$ pour $x = 0.3, 0.5, 0.7$ (a)-(c) comparées à celles observées en photoémission (d) [77].

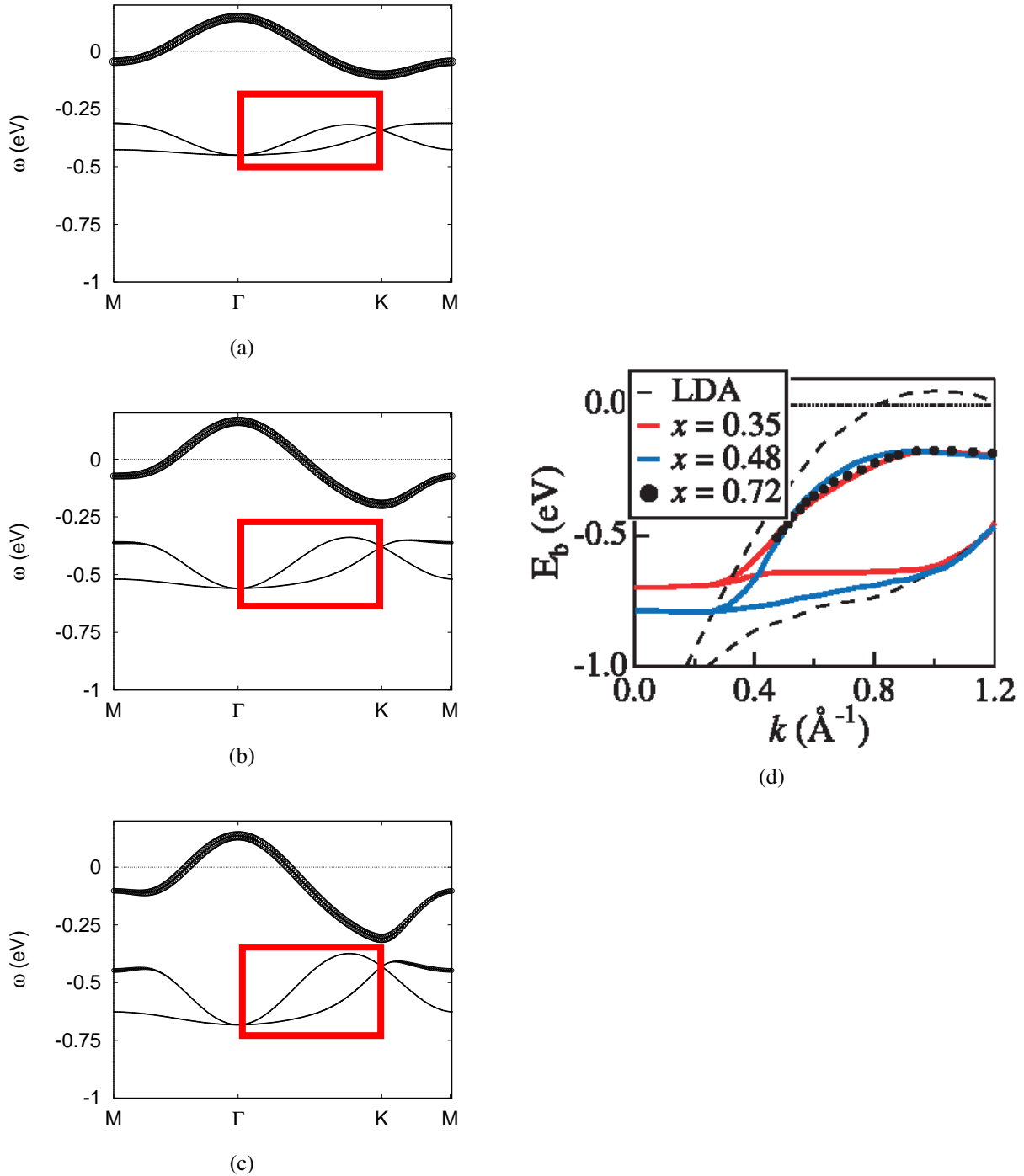


FIG. 4.9: (a)-(c) Les bandes obtenues pour $x = 0.3, 0.5, 0.7$ sont qualitativement en accord avec les mesures d'ARPES de Ref. [77] (d) concernant la structure située environ 300 meV sous le niveau de Fermi.

4.3 Approximation du champ-moyen dynamique (DMFT)

4.3.1 Méthode

On sait que les calculs de bosons esclaves à une bande donnent qualitativement une bonne description de la bande de quasiparticule, mais ne permettent pas en revanche d'accéder à la partie incohérente du spectre d'excitations - la fiabilité des calculs bosons esclaves multibandes est moins connue. Pour aller au delà de cette première approximation, nous avons utilisé dans un second calcul la théorie du champ-moyen dynamique (DMFT), une généralisation du champ-moyen au problème de fermions sur un réseau [110, 111]. Un peu plus de détails sont donnés dans l'Annexe B, mais on peut résumer les étapes d'une itération DMFT comme suit :

1. Réécriture du Hamiltonien sous la forme d'un site isolé couplé à un bain : on passe d'un modèle sur réseau $\mathcal{S}_{latt.}$ à un modèle effectif d'impureté $\mathcal{S}_{imp.}$.
2. Calcul de la fonction de Green locale du modèle effectif, $\mathcal{G}_{imp.}$, à l'aide d'un "impurity solver" : $\mathcal{G}_{imp.}(i\omega_n) = \langle c(i\omega_n)c^\dagger(i\omega_n) \rangle_{\mathcal{S}_{imp.}}$.
3. Identification de cette fonction de Green à $\mathcal{G}(i\omega_n)$, la fonction de Green "sur réseau" du problème initial.
4. Calcul self-consistant du nouveau bain (champ de Weiss), qui restore l'invariance par translation : $\mathcal{G}_0(i\omega_n) = f(\mathcal{G}(i\omega_n))$.

Dans notre étude, la partie centrale de l'itération DMFT (la résolution du problème d'impureté) a été effectuée en Monte Carlo quantique (QMC). Cette méthode est statistiquement exacte et permet de travailler à température finie. Les calculs à basse température étant cependant très gourmands en temps-machine (particulièrement pour un Hamiltonien multibandes comme ici), nous nous sommes limités à $\beta \leq 32$ soit $T \gtrsim 360$ K.

Un effet lié à ces températures finies est un élargissement thermique des bandes. Les ordres de grandeur à garder à l'esprit sont les suivants : une température $\beta = 16$ ($T \approx 720$ K) correspond à un élargissement d'environ 60 meV ; pour $\beta = 32$ ($T \approx 360$ K), cet élargissement thermique passe à environ 30 meV.

Les itérations DMFT sont répétées jusqu'à la convergence de la fonction de Green $\mathcal{G}(i\omega_n)$. Dans notre étude, cette fonction est ensuite prolongée sur l'axe réel (en utilisant une reconstruction "Maximum Entropy"), à partir de laquelle on représente la structure de bandes correspondant à la densité d'états $\rho(\mathbf{k}, \omega) = -1/\pi \times \text{Im}(\mathcal{G}(\mathbf{k}, \omega))$. La surface de Fermi est quant à elle assimilée à $\rho(\mathbf{k}, \omega = 0)$ ⁵.

⁵Du coup, une bande proche du niveau de Fermi peut donner une petite densité d'états à $\omega = 0$ du fait de son élargissement thermique.

Afin de tester l'ensemble de cette procédure, nous avons représenté sur la Fig. 4.10 la structure de bandes et la surface de Fermi obtenues en DMFT pour $U = 0$, qui est à comparer au résultat obtenu en diagonalisant le Hamiltonien effectif libre \mathcal{H}_0 . Les résultats présentés par la suite ont fait l'objet d'une publication [112].

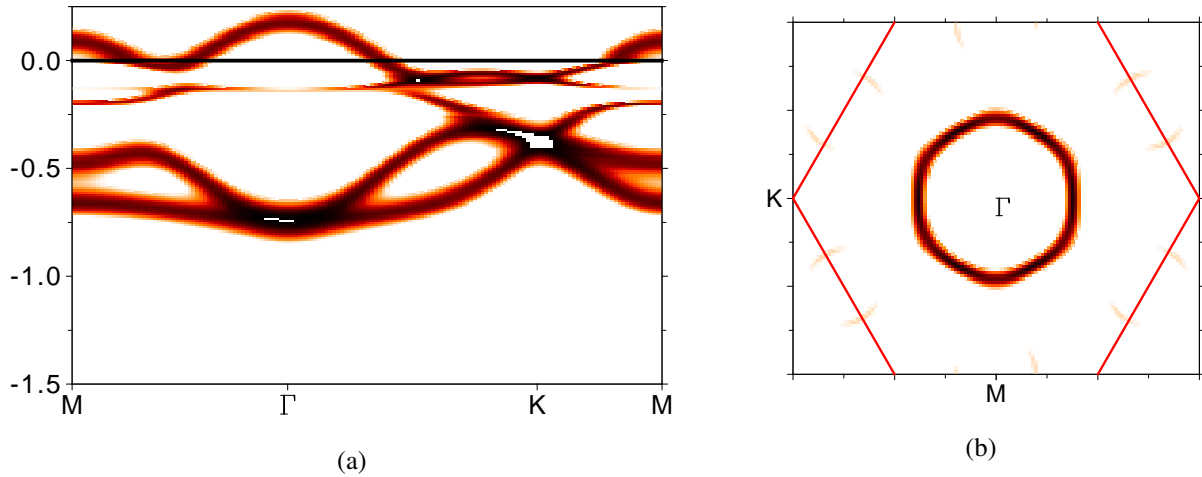


FIG. 4.10: Bandes et surface de Fermi DMFT du modèle libre à $x = 0.3$ et $\beta = 16$, pour lesquelles on note un élargissement thermique par rapport au calcul à $T = 0$ présenté Fig. 4.3. Les différences d'intensité pour les poches de la surface de Fermi viennent des différences de densité d'états au niveau de Fermi.

4.3.2 Structure de bandes

Un apport du calcul DMFT à U fini par rapport au précédent est la présence, en plus des quasiparticules, de bandes de Hubbard qui correspondent à la partie incohérente du spectre d'excitation. Comme indiqué sur la Fig. 4.11, la coexistence de bandes de Hubbard incohérentes et d'une bande de quasiparticules a initialement été établie dans le modèle de Hubbard à une bande demi-remplie pour des valeurs de U de l'ordre de (ou légèrement supérieures à) la largeur de bande. Notre modèle à plusieurs bandes fait intervenir plusieurs U (intra- et inter-orbitaux) : il existe du coup des bandes de Hubbard de caractères différents, comme indiqué sur la Fig. 4.12.

On se focalise maintenant sur la partie cohérente du spectre (les bandes de quasiparticules), comme montré Fig. 4.13. Si l'on compare aux structures de bandes obtenues dans la limite $U \rightarrow \infty$ (Fig. 4.6) on constate que les largeurs de bandes sont plutôt de l'ordre de celles trouvées pour $x = 0.7$ ($W_{a_{1g}} \approx 0.25$ eV pour la a_{1g} au niveau de Fermi, $W_{e'_g} \approx 0.4$ eV pour les bandes

e'_g), ce qui confirme le fait que l'approximation des très fortes corrélations surestimait la renormalisation aux faibles dopages. Comme dans le calcul précédent, la bande au niveau de Fermi est très majoritairement a_{1g} et les bandes plus profondes sont e'_g .

Les vitesses de Fermi sont de l'ordre de $v_F \approx 0.35 \pm 0.15$ eV.Å et donc en accord avec les estimations de photoémission (voir 4.5 pour une discussion plus détaillée des vitesses de Fermi).

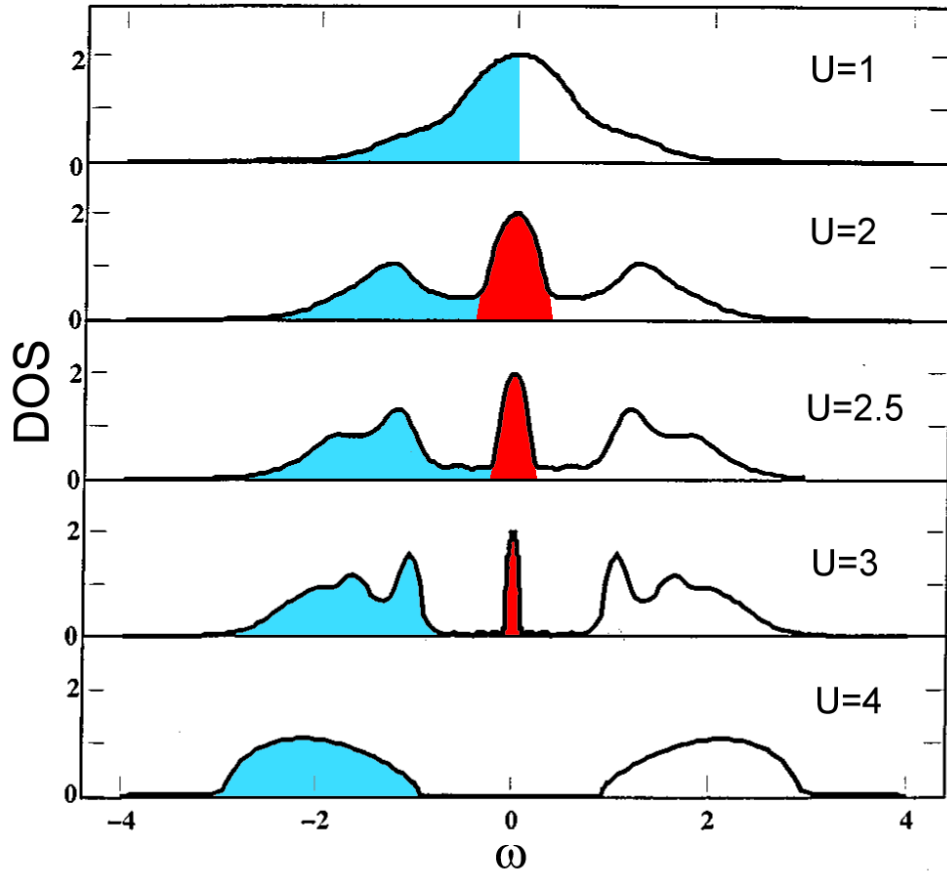


FIG. 4.11: D'après [110] : effet des corrélations dans le modèle de Hubbard à une bande demi-remplie ($N = 1$), U est exprimé en unités de la demi-largeur de bande sans interaction $W_0/2$. Quand U augmente, la bande de quasiparticule (en rouge) entre les états occupés (en bleu) et les états vides devient de plus en plus étroite. La transition métal/isolant de Mott a lieu pour $U_c = 4$, laissant d'un côté la bande de Hubbard inférieure (LHB) occupée, décrite comme une bande incohérente d'états localisés à $N = 1$ particule par site, et de l'autre la bande de Hubbard supérieure (UHB) vide, décrite comme une bande incohérence correspondant à l'ajout d'une particule dans le système. Les bandes de Hubbard ont une largeur de l'ordre de W_0 et la UHB est située à une énergie U plus élevée que la LHB, ce qui correspond au coût coulombien de l'état doublement occupé.

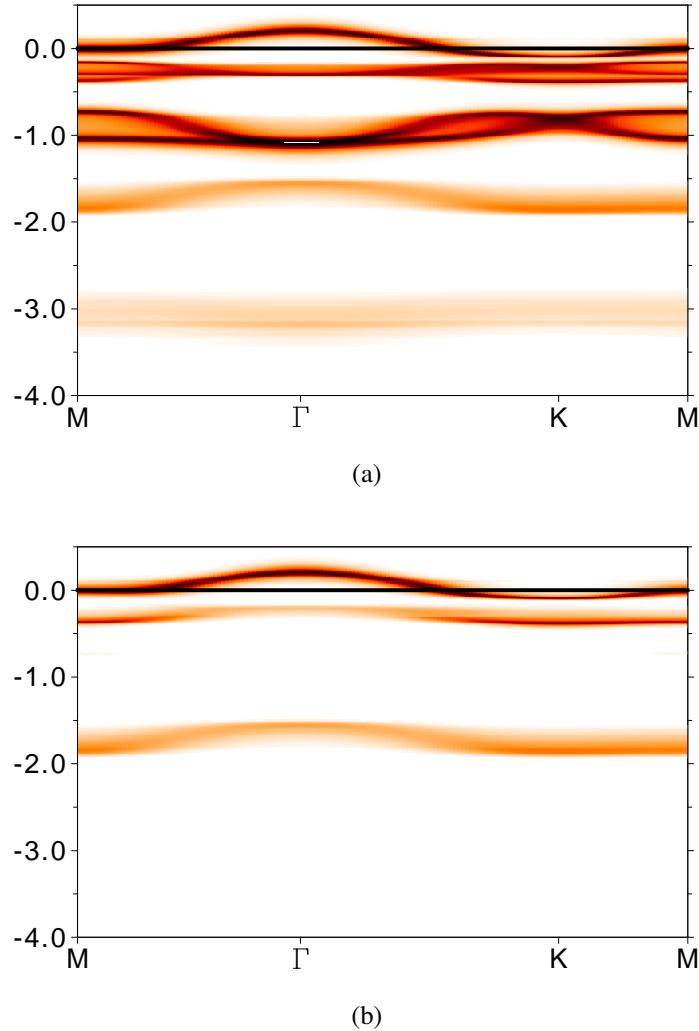


FIG. 4.12: (a) Spectre pour pour $x = 0.3$ et les valeurs réalistes de U indiquées en 3.5.3, à la température $\beta = 16$. On distingue les bandes de dispersives et intenses issues de \mathcal{H}_0 , autour du niveau de Fermi et d'environ -0.75 eV), et des bandes de Hubbard (approximativement autour de -1.75 eV et -3 eV). (b) Projection du caractère a_{1g} seulement : la bande à environ -1.75 eV est une bande de Hubbard inférieure a_{1g} associée à la quasiparticule de même symétrie (autour de ε_F) et dont elle reproduit la dispersion de façon atténuée. Elle correspond aux corrélations intra-orbitales, car elle est située à $U_{\alpha\alpha} = 1.7$ eV sous la bande de quasiparticule. La même analyse permet d'identifier la bande de Hubbard à environ -3 eV comme étant celle associée aux interactions intra-orbitales pour les bandes e'_g (situées approximativement à -0.75 eV).

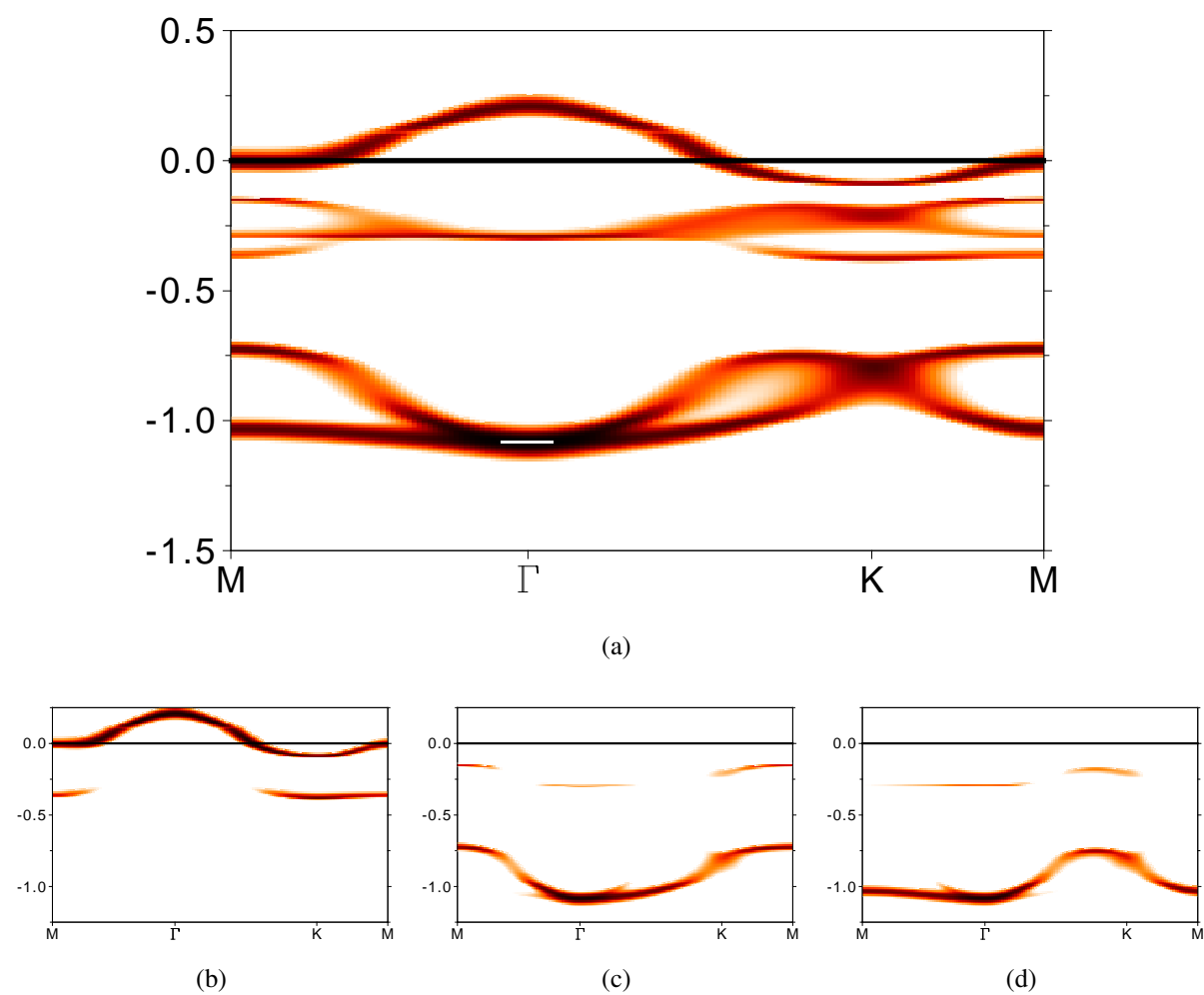


FIG. 4.13: (a) Structure de bandes pour $x = 0.3$ et $\beta = 16$, et projection des caractères a_{1g} (b), e'_{g1} (c) et e'_{g2} (d).

4.3.3 Surface de Fermi

Comme indiqué plus haut, on représente la densité d'états au niveau de Fermi $\rho(\mathbf{k}, \omega = 0)$: la surface de Fermi correspond à l'arête intérieure de ce tracé ("côté trous"). En réalité, en raison du pas de discrétisation $\Delta\omega = 10$ meV utilisé sur l'axe des énergies pour tracer les structures de bandes et les surfaces de Fermi, ces dernières correspondent à une intégration de $\rho(\mathbf{k}, \omega)$ sur $\Delta\omega$ autour du niveau de Fermi. Il s'agit d'ailleurs de l'ordre de grandeur de la résolution d'une expérience d'ARPES (10 à 40 meV pour [77], 4 meV dans la Ref. [78], et 10 à 20 meV pour [79]).

La Fig. 4.14 représente la surface de Fermi pour $x = 0.3$, ainsi que ses projections sur les différentes orbitales, qui montrent là encore le caractère a_{1g} du lobe central. La Fig. 4.15 montre quant à elle l'évolution de la surface de Fermi avec le dopage : comme précédemment, on note que le caractère hexagonal présent aux faibles dopages est effacé aux plus forts dopages.

On remarque par ailleurs que la surface de Fermi pour $x = 0.3$ se superpose parfaitement à la zone de Brillouin d'un réseau direct présentant un ordre en $\sqrt{3}a \times \sqrt{3}a$, comme indiqué Fig. 4.16. Cette particularité, qui ne se manifeste que pour les dopages proches de la phase supraconductrice, a été observée en ARPES [77, 75]. Elle offre une possibilité d'emboîtement de la totalité de la surface de Fermi qui indique une forte instabilité du système envers une onde de densité de charge pour ces vecteurs d'emboîtement. Il est à noter qu'ici ces vecteurs sont commensurables avec le réseau puisqu'ils correspondent à une modulation de période $\sqrt{3}a \times \sqrt{3}a$. Motrunich *et al.* utilisent par ailleurs une telle onde de densité pour proposer la stabilisation d'une supraconductivité de type triplet onde- f [27].

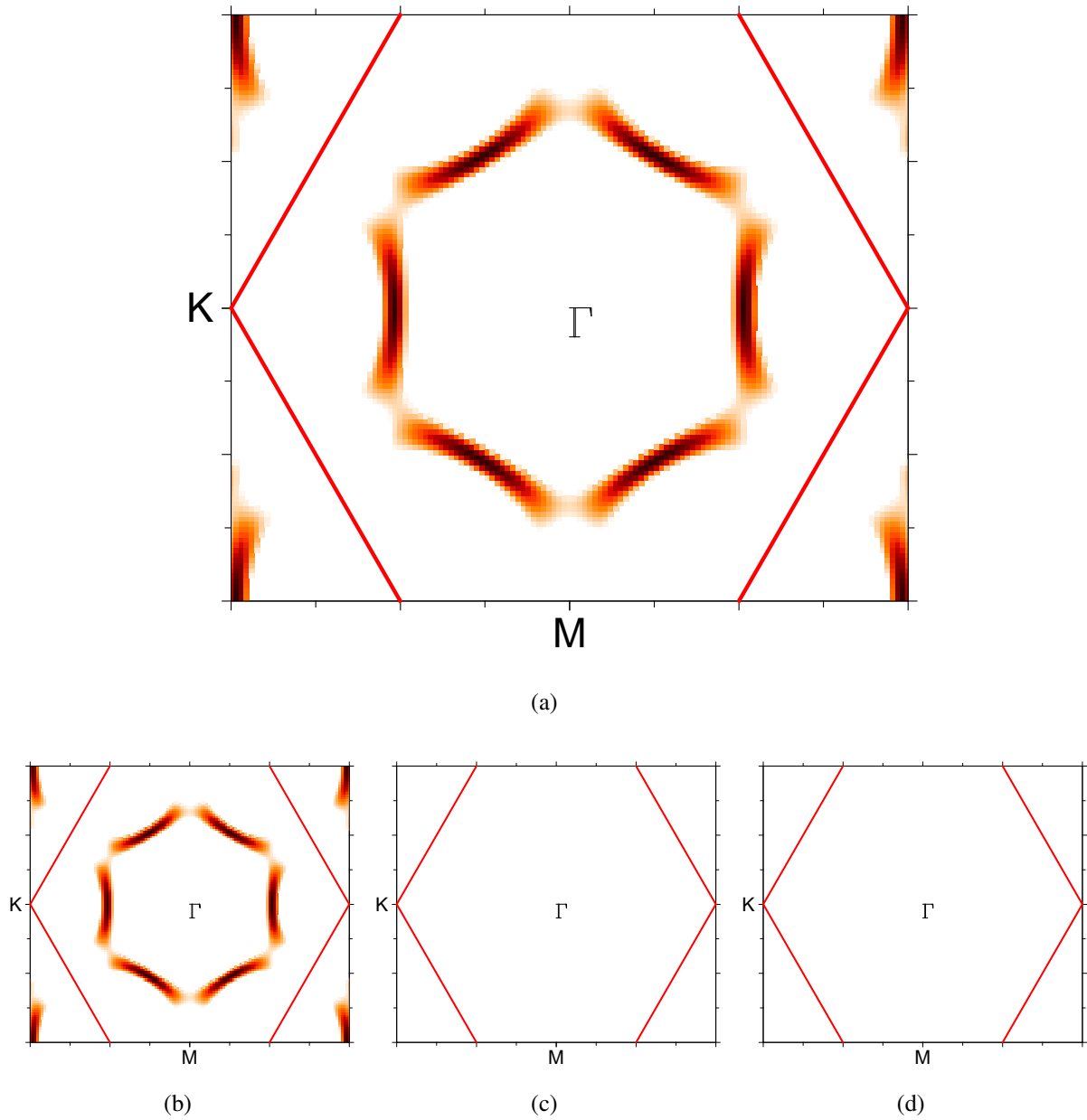


FIG. 4.14: (a) Surface de Fermi pour $x = 0.3$ à la température $\beta = 32$. (b)-(d) Projections sur les états a_{1g} , e'_{g1} et e'_{g2} : seul le caractère a_{1g} est présent au niveau du lobe central.

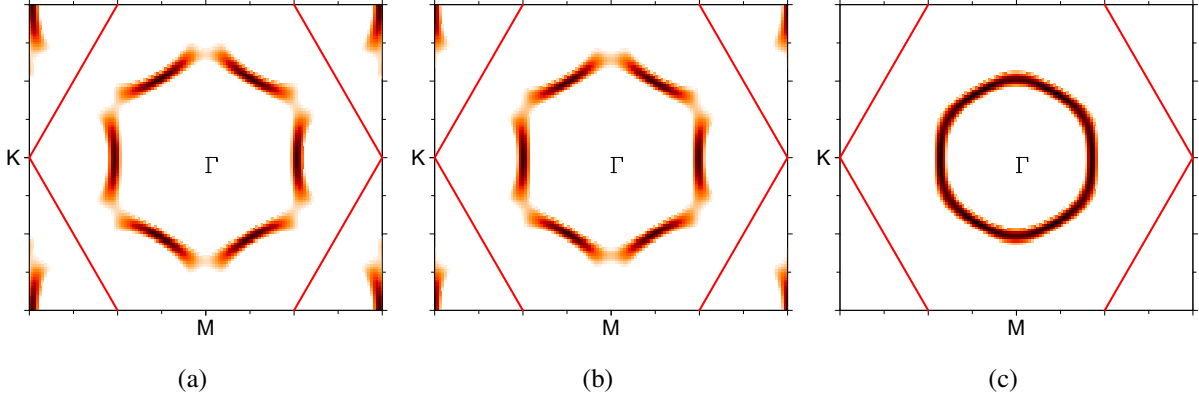


FIG. 4.15: Influence du dopage : évolution de la surface de Fermi pour $x = 0.3$ (a), $x = 0.5$ (b) et $x = 0.7$ (c), à la température $\beta = 32$.

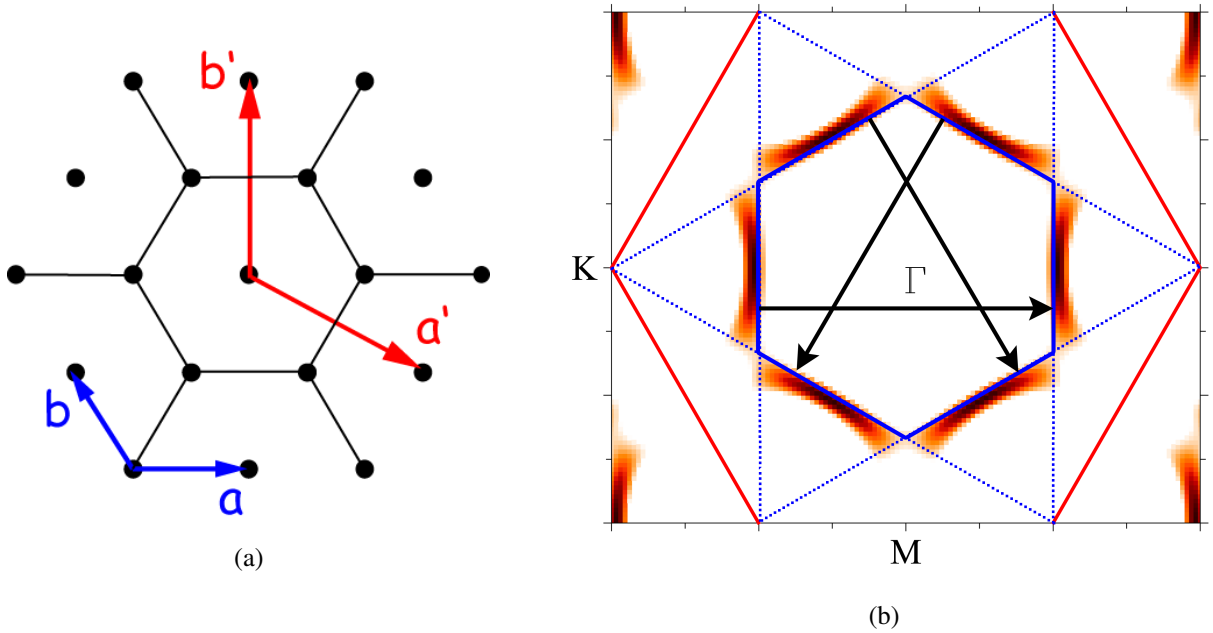


FIG. 4.16: (a) Vecteurs de base du réseau direct original (bleu) et de l'ordre $\sqrt{3}a \times \sqrt{3}a$ (rouge). (b) La surface de Fermi pour $x = 0.3$ à la température $\beta = 32$ se superpose parfaitement à la zone de Brillouin du réseau $\sqrt{3}a \times \sqrt{3}a$ (petit hexagone bleu, dont la construction est indiquée en pointillés). Les flèches noires indiquent les vecteurs possibles d'emboîtement de la surface de Fermi.

4.3.4 Sinking pockets et bandes de Hubbard

On s'intéresse maintenant à la présence des "sinking pockets", cette structure observée en ARPES quelques centaines de meV sous le niveau de Fermi entre les points Γ et K . Nous allons montrer que cette structure est toujours présente dans notre calcul DMFT, mais que son origine est différente selon le dopage.

A fort dopage, comme sur la Fig. 4.17, la structure de bandes est proche de celle calculée en boson esclave (Fig. 4.6b), qu'il s'agisse de la largeur des bandes, de leur position ou de leur caractère a_{1g}/e'_g . La bande e'_{g2} présente un maximum environ 250 meV sous le niveau de Fermi, qui pourrait être assimilé à la "sinking pocket" de Yang *et al.* [77]. L'origine de cette structure est donc similaire à celle trouvée dans le calcul boson esclave.

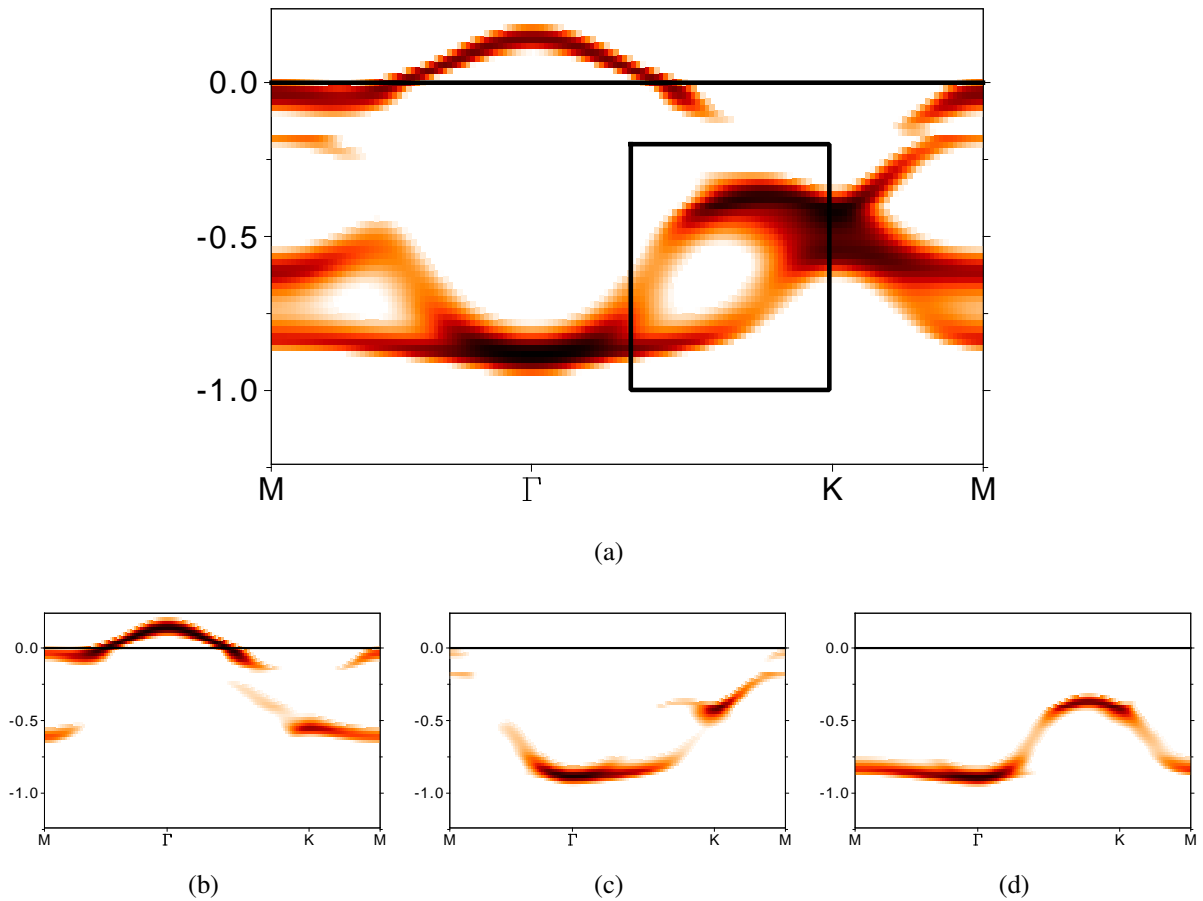


FIG. 4.17: (a) Structure de bandes pour $x = 0.7$ à la température $\beta = 32$. (b)-(d) Projections sur les états a_{1g} , e'_{g1} et e'_{g2} . On note la présence d'une forte densité d'états e'_{g2} environ 250 meV sous le niveau de Fermi, qui pourrait correspondre à la structure observée en ARPES.

A faible dopage en revanche, les bandes de quasiparticules e'_g sont situées plus profondément sous le niveau de Fermi comme indiqué Fig. 4.13. On note cependant la présence d'un certain poids spectral situé approximativement entre 200 et 400 meV sous le niveau de Fermi, qui pourrait donc correspondre là aussi à ce qui est observé en photoémission, et dont le détail (Fig. 4.18) montre qu'il reproduit la dispersion des bandes a_{1g} et e'_g .

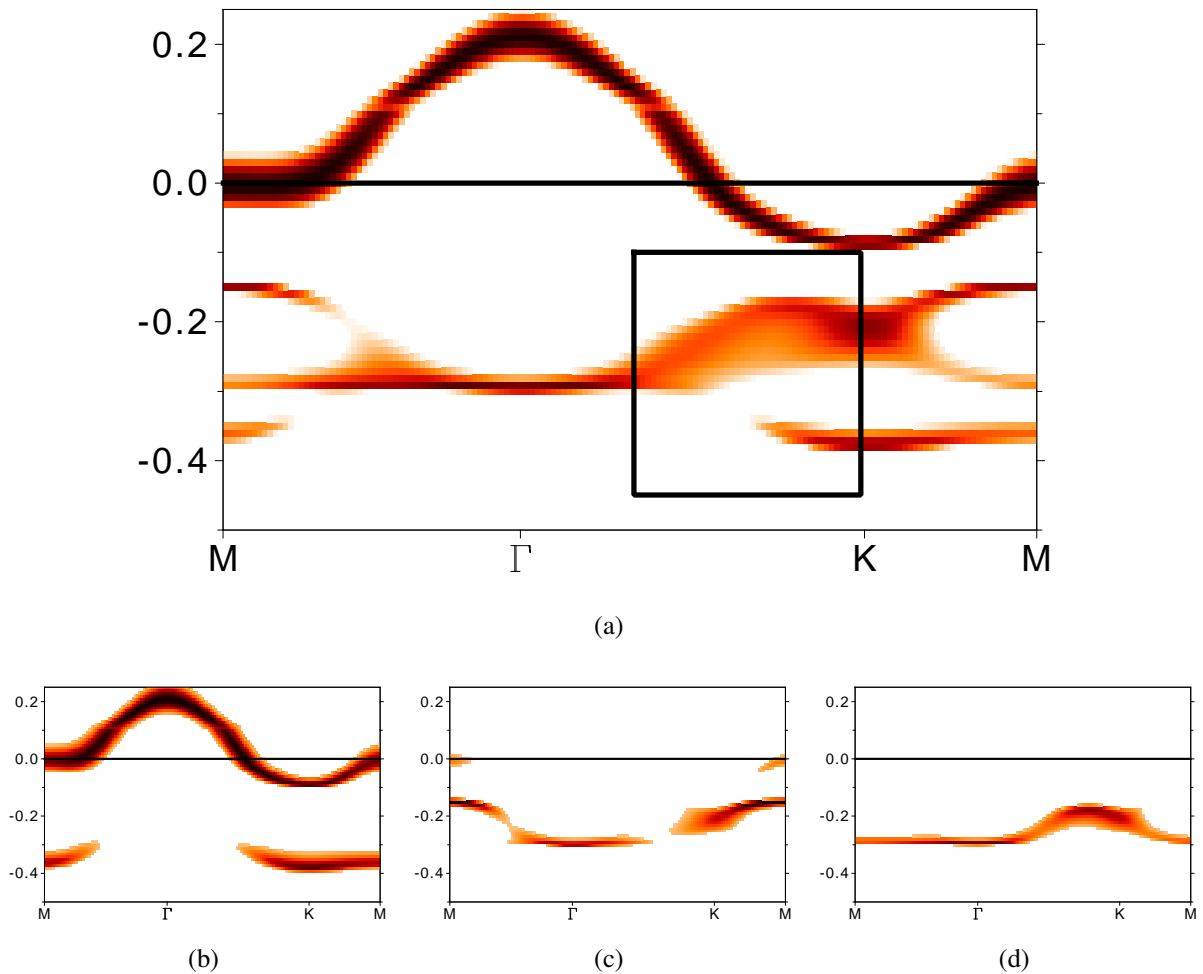


FIG. 4.18: (a) Détail de la structure de bandes sous le niveau de Fermi pour $x = 0.3$ et $\beta = 16$, et projection des caractères a_{1g} (b), e'_{g1} (c) et e'_{g2} (d). D'après la dispersion qu'elles reproduisent, on identifie ces structures comme étant une bande de Hubbard inférieure a_{1g} et deux bandes de Hubbard supérieures e'_g . Elles sont associées aux corrélations inter-orbitales, contrairement aux bandes de Hubbard inférieures plus profondes montrées sur la Fig. 4.12 et associées aux corrélations intra-orbitales.

On peut avancer l'interprétation suivante. Plus le dopage est faible et plus on est proche du potentiel isolant de Mott Na_0CoO_2 , où l'effet des corrélations serait le plus marqué. Ainsi,

4. Résultats

dans l'image d'un isolant de Mott dopé, on s'attend à ce que la zone de faible dopage soit plus fortement corrélée que celle à fort dopage. C'est ce que semblent en effet indiquer les structures de bandes, puisque les bandes de Hubbard (signatures de fortes corrélations) observées pour $x = 0.3$ sont moins intenses à $x = 0.6$ par exemple, comme indiqué sur la Fig. 4.19.

Les bandes de Hubbard correspondant aux interactions intra-orbitales sont situées environ

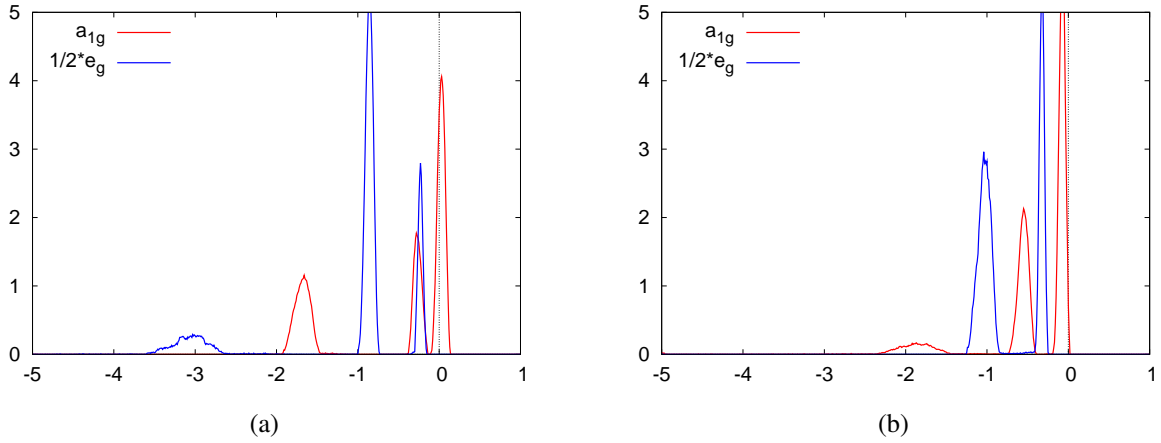


FIG. 4.19: (a) Densité d'états pour $x = 0.3$ et (b) pour $x = 0.6$: les bandes de Hubbard inférieures à environ -1.75 eV (a_{1g}) et -3 eV (e'_g) correspondent aux interactions intra-orbitales, comme discuté plus haut. Elles sont plus intenses à faible dopage (la plus profonde a même disparu à $x = 0.6$), ce qui semble indiquer un caractère plus corrélé qu'aux forts dopages (où un transfert de poids spectral s'effectue vers les bandes proches du niveau de Fermi).

$U_{\alpha\alpha} = 1.7$ eV sous leur bande dispersive respective, comme indiqué sur les Figs. 4.19 et 4.20. Elles sont donc trop profondes pour correspondre à la structure observée entre 200 et 400 meV sous le niveau de Fermi. Cette dernière est alors assimilée aux bandes de Hubbard associées aux interactions inter-orbitales. Plus spécifiquement, on y trouve une bande de Hubbard inférieure a_{1g} et deux bandes de Hubbard supérieures e'_g , comme montré sur la Fig. 4.18.

On peut ainsi conclure que la DMFT indique la présence d'une structure sous le niveau de Fermi entre les points Γ et K , en accord avec l'intensité observée dans le signal de photoémission. L'origine de cette structure diffère selon le dopage. A fort x , les bandes sont peu renormalisées et la "sinking pocket" correspond au haut des bandes e'_g . A faible dopage, les corrélations sont plus marquées et mènent à l'existence de bandes de Hubbard. Le haut des bandes de Hubbard e'_g correspondant aux interactions inter-orbitales, situé environ 250 meV sous le niveau de Fermi, peut être assimilé au signal observé en ARPES.

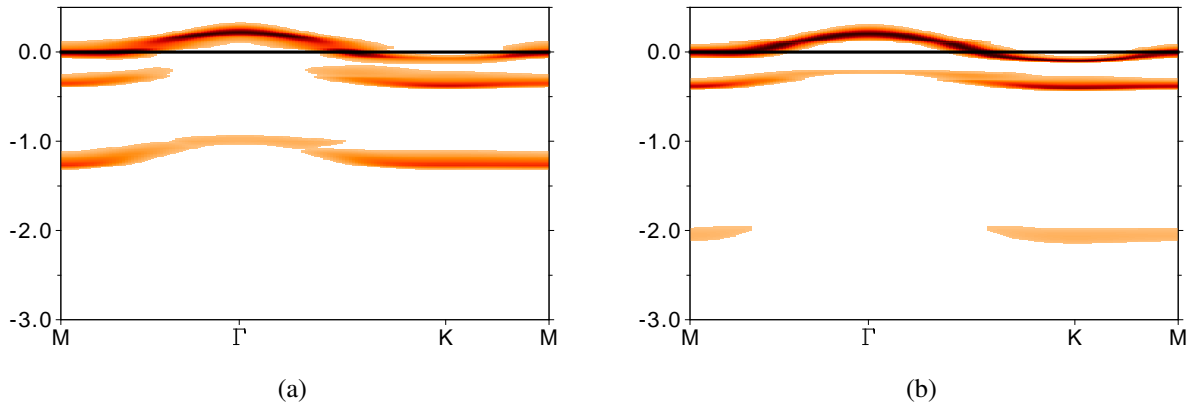


FIG. 4.20: L'amplitude de la répulsion coulombienne intra-orbitale $U_{\alpha\alpha}$ influence la position des bandes de Hubbard "profondes", situées $U_{\alpha\alpha}$ sous la bande dispersive correspondante : (a) $U_{\alpha\alpha} = 1$ eV et (b) $U_{\alpha\alpha} = 2$ eV ($x = 0.3$, pour plus de lisibilité on ne montre ici que la projection du caractère a_{1g}). La structure entre 200 et 400 meV sous le niveau de Fermi n'est pas modifiée, et est donc attribuée aux interactions inter-orbitales.

4.4 Corrélations magnétiques

4.4.1 Les susceptibilités magnétiques

Nous avons essayé de voir si notre modèle était en mesure de saisir la complexité du comportement magnétique des Cobaltates en fonction du dopage, du moins la transition entre une phase peu corrélée magnétiquement aux faibles dopages vers une phase de type Curie-Weiss aux dopages plus élevés.

Pour cela, nous avons calculé la susceptibilité macroscopique

$$\chi_{unif.} = \sum_{\mathbf{x}} \chi(\mathbf{x}, \omega = 0) = \chi(\mathbf{q} = 0, \omega = 0) = \left. \frac{\partial m}{\partial H} \right|_{H \rightarrow 0} \quad (4.9)$$

où $m = \frac{1}{2}(n_{\uparrow} - n_{\downarrow})$, qui correspond à la réponse magnétique du système (moyennée spatialement, comme l'indique la $\sum_{\mathbf{x}}$) soumis à un champ uniforme infinitésimal H ⁶.

Cette susceptibilité est estimée en levant la dégénérescence de spin $\mu \rightarrow \mu_{\sigma} = \mu - \sigma H$ et en calculant la polarisation $n_{\uparrow} - n_{\downarrow}$ quand $H \rightarrow 0$.

Nous nous sommes aussi intéressés à la susceptibilité locale

$$\begin{aligned} \chi_{loc.} &= \sum_{\mathbf{q}} \chi(\mathbf{q}, \omega = 0) = \chi(\mathbf{x} = 0, \omega = 0) \\ &= \int_0^{\beta} d\tau \chi_{zz}(\tau) e^{i \cdot 0 \cdot \tau} = \int_0^{\beta} d\tau \langle S_z(\tau) S_z(0) \rangle \end{aligned} \quad (4.10)$$

qui correspond à la transformée de Fourier à fréquence nulle de la fonction de corrélation $\langle S_z(\tau) S_z(0) \rangle$. A haute température ($\beta \rightarrow 0$), $\langle S_z(\tau) S_z(0) \rangle \approx \langle S_z(0) S_z(0) \rangle = m^2 = 1/4$ donc $\chi_{loc.} \propto 1/(4T)$.

En écrivant $S_z(\tau) S_z(0) = \sum_{\mathbf{v}, \mathbf{v}'} \sigma_{\mathbf{v}} \sigma_{\mathbf{v}'} n_{\mathbf{v}}(\tau) n_{\mathbf{v}'}(0)$ où l'indice \mathbf{v} parcourt à la fois les 3 orbitales et les 2 spins⁷, et en appliquant le théorème de Wick à $\langle n_{\mathbf{v}}(\tau) n_{\mathbf{v}'}(0) \rangle$, on obtient

$$\chi_{loc.}(\tau) = \sum_{\mathbf{v}, \mathbf{v}'} \sigma_{\mathbf{v}} \sigma_{\mathbf{v}'} \left[\left(1 - \mathcal{G}_{\mathbf{v}}(0^+)\right) \left(1 - \mathcal{G}_{\mathbf{v}'}(0^+)\right) + \delta_{\mathbf{v}\mathbf{v}'} \left(\delta(\tau) - \mathcal{G}_{\mathbf{v}}(\tau) \right) \mathcal{G}_{\mathbf{v}}(\tau) \right] \quad (4.11)$$

Pour ce qui suit, on renormalise les susceptibilités par le moment magnétique "maximal" accessible pour un dopage x , $m_{max.} = 1 - x$, qui correspondrait à une polarisation totale des $(1 - x)$ trous dans un seul spin : $\chi_{unif.} \leftarrow \chi_{unif.} / m_{max.}$ et $\chi_{loc.} \leftarrow \chi_{loc.} / m_{max.}$.

⁶Une susceptibilité macroscopique $\chi_{unif.} = 0$ ne signifie donc pas forcément l'absence de magnétisme : il peut exister un ordre anti-ferromagnétique, pour lequel l'échantillon serait globalement non magnétique.

⁷Cette écriture se comprend facilement en faisant le parallèle avec le cas d'une bande à 2 spins, où $S_z = \frac{1}{2}n_{\uparrow} + (-\frac{1}{2})n_{\downarrow} = \sum_{\mathbf{v}} \sigma_{\mathbf{v}} n_{\mathbf{v}}$ avec $\mathbf{v} = \uparrow, \downarrow$ et $\sigma_{\mathbf{v}} = \pm \frac{1}{2}$.

4.4.2 Résultats et interprétation

L'évolution de la susceptibilité macroscopique en fonction de la température et du dopage est présentée Fig. 4.21. Quel que soit le dopage, le comportement à haute température suit une loi de Curie-Weiss $\chi_{unif.} = C/(T - \theta)$ avec une température de transition $|\theta| \lesssim 200$ K et un moment effectif $m_{eff.} \approx m_{max.}$. A basse température, la susceptibilité des composés les plus dopés décroît ou sature.

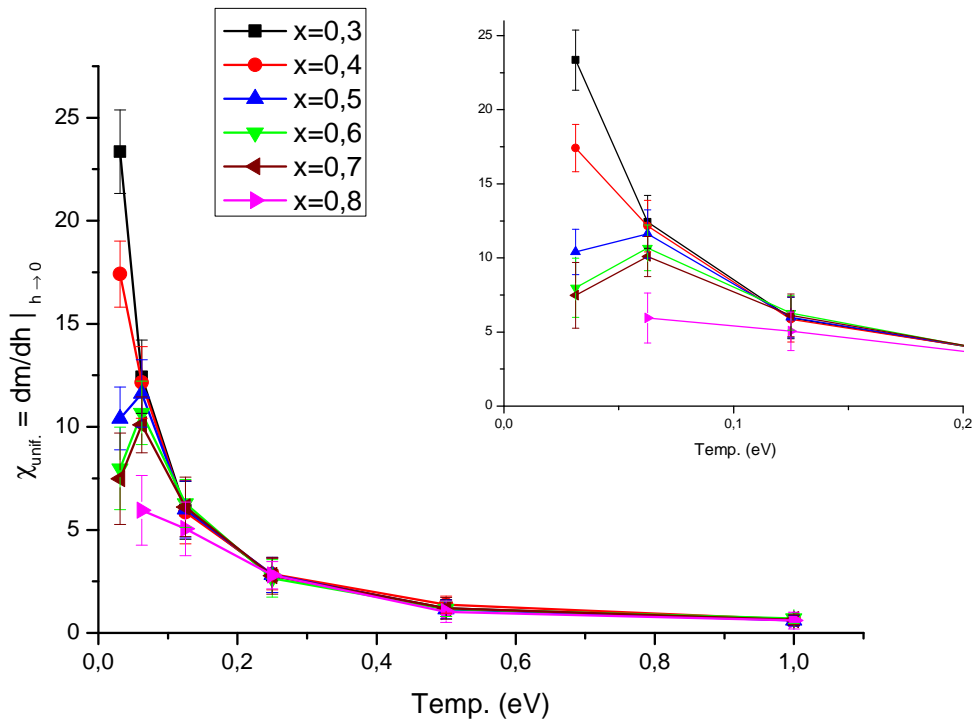


FIG. 4.21: $\chi_{unif.}(T)$ pour les dopages $x = 0.3 - 0.8$, ainsi que le détail du comportement à “basse” température. Pour T élevée le comportement suit une loi de Curie avec une décroissance en $1/T$. Pour les plus forts dopages, une saturation de la susceptibilité apparaît à basse température.

Cette évolution de la susceptibilité macroscopique est apparemment en contradiction avec les résultats expérimentaux présentés en 1.4, faisant état d'un comportement peu corrélé aux faibles dopages, et de type Curie-Weiss aux forts dopages.

Il faut toutefois remarquer que les températures accessibles ici ($T \gtrsim 360$ K) sont bien supérieures à celles atteintes expérimentalement, et que l'on n'a par ailleurs pas pu effectuer de calcul pour des températures inférieures aux températures de Curie déduites du comportement

à haut T . En principe, on ne peut donc pas exclure que les courbes de susceptibilités pour les faibles dopages rejoignent les comportements expérimentaux aux températures plus faibles. . .

On peut quoiqu'il en soit faire une interprétation de ces résultats à partir d'une image d'isolant de Mott dopé, un peu de la même manière qu'à la fin de la section précédente. Si l'on considère que Na_0CoO_2 est un isolant de Mott, sa structure de bandes est le parallèle multi-bandes du cas $U = 4$ sur la Fig. 4.11. Les électrons sont tous dans des états localisés (ceux de la bande de Hubbard inférieure) et leur contribution à la susceptibilité est donc de type Curie-Weiss. Au fur et à mesure que l'on dope, des états itinérants deviennent occupés et créent une bande de quasiparticule. La largeur W de cette bande est d'autant plus importante que le dopage est élevé et que l'on s'éloigne de la limite fortement corrélée $x = 0$, et ces états itinérants ont une contribution de type Pauli dans la susceptibilité macroscopique.

Ainsi, à faible dopage ou à haute température, le comportement magnétique est dominé par la bande de Hubbard inférieure et l'on a $\chi_{unif.} \propto 1/T$. Quand le dopage augmente, la bande de quasiparticules devient plus large. Si la température est par ailleurs assez faible pour être en mesure de sonder cette bande ($T \lesssim W$), son influence sur la susceptibilité prend le dessus sur celle de la bande de Hubbard inférieure. $\chi_{unif.}$ sature alors à $\sim 1/W$ puisqu'il s'agit de la seule échelle d'énergie pour le système.

Ce comportement reproduit bien les résultats présentés Fig. 4.21 : la saturation de la susceptibilité macroscopique se fait pour $T \lesssim 100$ meV et on peut s'attendre à une valeur de $\chi_{unif.} \approx 5 - 10 \text{ eV}^{-1}$ à $T \approx 0$, ce qui correspond bien à une largeur de la bande de quasiparticules de l'ordre de 100 à 200 meV selon le dopage d'après les structures de bandes présentées plus haut.

L'évolution de la susceptibilité locale présentée Fig. 4.22 va aussi dans le sens de cette analyse. À haute température, la queue de $\chi_{loc.}$ a le comportement en $1/4T$ qu'on attend pour des spins $1/2$, ce qui indique donc que le moment effectif local est $m = m_{max.}$ (on rappelle que les susceptibilités ont été renormalisées à ce moment maximal). À basse température et pour les dopages plus élevés, les moments localisés de la bande de Hubbard sont écrantés par les porteurs itinérants.

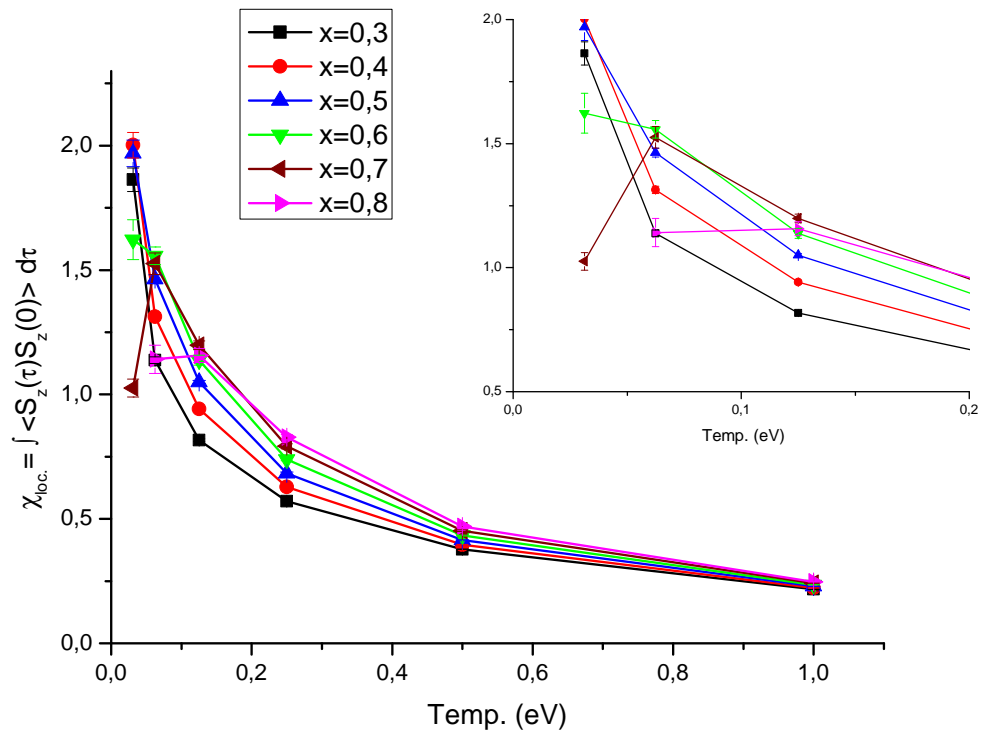


FIG. 4.22: $\chi_{loc}(T)$ pour $x = 0.3 - 0.8$, qui présente un écrantage des moments locaux pour les plus forts dopages aux faibles températures, pouvant là aussi s'expliquer par un modèle d'isolant de Mott dopé.

4.5 Bilan

Notre modèle effectif diffère dans sa construction des calculs premiers principes. Les poches périphériques dans la surface de Fermi selon les directions ΓK , prédites en LDA mais jamais observées en photoémission, sont absentes de notre modèle même si l'on ne tient pas compte des interactions. L'absence de ces poches ne semble donc pas être liée à un effet de fortes corrélations, mais plutôt à la construction d'un modèle effectif prenant en compte de manière correcte les principaux mécanismes de transferts et la forte covalence Co–O.

Les interactions sont traitées dans la limite des très fortes corrélations $U \rightarrow \infty$ par une méthode de bosons esclaves, puis de manière réaliste dans le cadre de l'approximation du champ-moyen dynamique. Leur effet est de renormaliser la structure de bandes de notre modèle, qui est alors compatible avec les principaux résultats d'ARPES :

- la surface de Fermi présente uniquement un lobe central légèrement hexagonal aux faibles dopages et plus circulaire aux forts dopages ;
- la largeur de la bande la plus proche du niveau de Fermi, majoritairement a_{1g} , est de l'ordre de 200 meV ;
- les vitesses de Fermi sont dans la fourchette $v_F \approx 0.4 \pm 0.1 \text{ eV.Å}$ (voir Fig. 4.23) ;
- il existe une structure environ 250 meV sous le niveau de Fermi entre les points Γ et K , qui pourrait être celle observée par Yang *et al.* [77]. Aux forts dopages, elle a pour origine les bandes de quasiparticules e'_g . Aux faibles dopages (dans le régime plus fortement corrélé), elle correspond aux bandes de Hubbard e'_g liées aux corrélations inter-orbitales.

Les propriétés magnétiques des Na_xCoO_2 ne semblent cependant pas capturées par notre modèle. Au delà de la limitation dans les températures accessibles pour notre calcul DMFT, ce désaccord peut être dû au fait que l'on s'est restreint à l'étude d'une phase uniforme : la DMFT simple site est une méthode de champ moyen et efface donc toute modulation spatiale. Le couplage inter-plans, plus important dans la zone de fort dopage (donc dans la zone magnétique), ou le rôle éventuel des Na et de leur mise en ordre, sont d'autres éléments qui n'ont pas été traités ici et qui pourraient avoir une influence sur les propriétés magnétiques des Cobaltates.

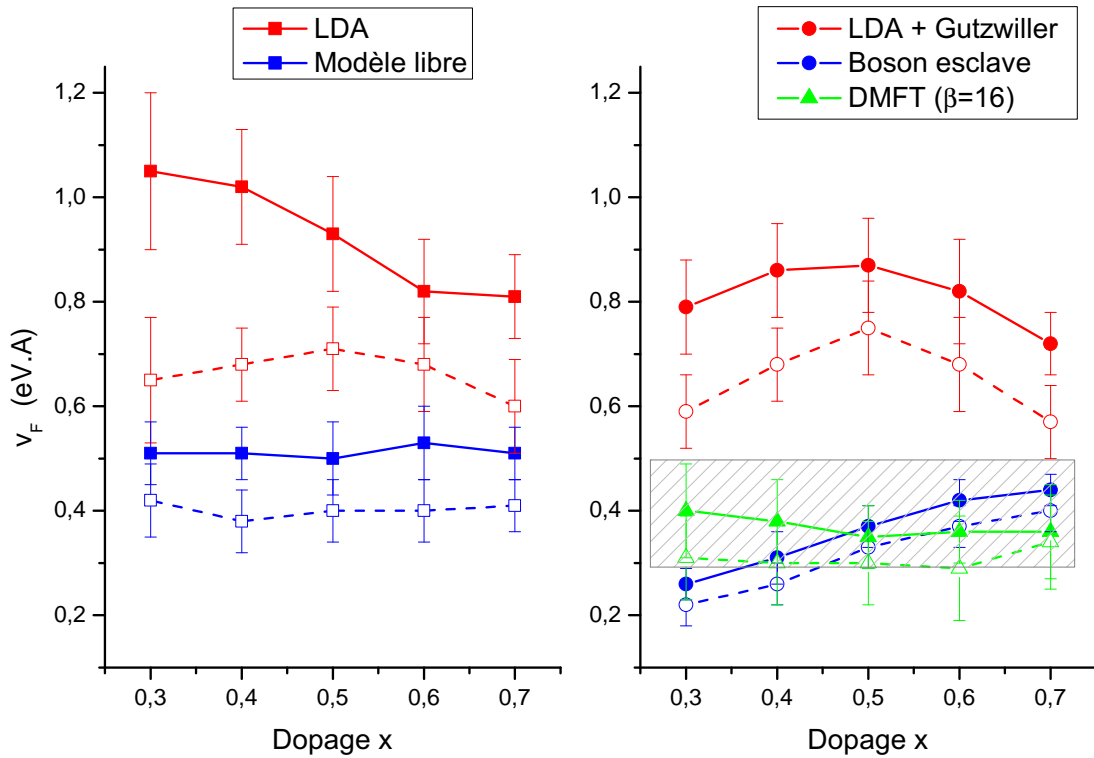


FIG. 4.23: A gauche, vitesses de Fermi pour les modèles libres : LDA et notre modèle effectif (les résultats LDA sont calculés à partir du Hamiltonien liaisons-fortes de Zhou *et al.* [89]). v_F est représentée selon les directions ΓK (traits pleins) et ΓM (pointillés). A droite, pour les modèles renormalisés : LDA en limite des très fortes corrélations (calcul Gutzwiller de Zhou *et al.* [89]), modèle effectif dans cette même limite (calcul bosons esclaves) et avec une interaction réaliste (en DMFT). Ces deux dernières séries sont compatibles avec les estimations ARPES $v_F \approx 0.4 \pm 0.1$ eV.Å indiquées en grisé [74, 79, 75, 8, 76, 78].

Conclusion

Dans ce travail, nous nous sommes intéressés à la physique des Cobaltates de Sodium Na_xCoO_2 , un oxyde de métal de transition au diagramme des phases riche et complexe. De nombreuses études ont été menées dans le but de décrire la structure électronique de ces composés et de mieux comprendre leurs propriétés. Ces études prennent cependant comme point de départ des calculs premiers principes, qui ne reproduisent pas la structure de bande observée en photoémission. Lorsque les interactions sont rajoutées à ces calculs LDA, les résultats sont assez contradictoires et ne semblent pas en accord avec les données expérimentales concernant la topologie de la surface de Fermi ou la vitesse des porteurs de charge.

Nous avons pour notre part choisi d'établir un modèle effectif multibandes à partir de raisonnements sur l'orientation des orbitales dans le cristal. Les paramètres du modèle sont extraits de calculs exacts sur des éléments CoO_6 rendant bien compte de la forte covalence Co–O, qu'il s'agisse de méthodes de chimie quantique *ab-initio* ou de modèles ajustés pour reproduire des données d'absorption de rayons X.

Nos résultats concernant les structures de bandes sont compatibles avec les données de photoémission. Le niveau de Fermi est traversé par une bande de caractère a_{1g} , fortement renormalisée par rapport aux calculs LDA, et qui mène à une surface de Fermi présentant un lobe central autour du point Γ de la zone de Brillouin. Conformément aux mesures d'ARPES et contrairement aux prédictions des calculs basés sur la LDA, la surface de Fermi ne comporte pas de poches périphériques. Les vitesses de Fermi sont elles aussi compatibles avec les estimations de photoémission, et nous sommes en mesure de reproduire la présence d'un certain poids spectral environ 200 meV sous le niveau de Fermi, attribué aux bandes e'_g sous-jacentes.

L'accord entre la structure électronique observée en photoémission et celle prédite par nos calculs indique la validité de notre démarche, dans laquelle la prise en compte des principaux mécanismes (transferts, hybridation...) mène à un modèle effectif dont les paramètres sont issus de calculs locaux exacts. Il semble cependant nécessaire de considérer des degrés de li-

4. Résultats

berté supplémentaires pour reproduire la complexité des propriétés magnétiques des Cobaltates. Compte tenu de la jeunesse de l'étude de ces composés et des grands progrès expérimentaux qui ont été effectués concernant leur synthèse, on peut s'attendre à une meilleure compréhension de leurs étonnantes propriétés dans les prochaines années.

Boson esclave

Sommaire

A.1 Cas simple d'une bande et de deux spins	93
A.1.1 La réécriture du Hamiltonien	93
A.1.2 Le boson esclave en champ moyen pour une phase paramagnétique . . .	95
A.1.3 Cas sans interaction $U = 0$	95
A.1.4 Expression des facteurs de renormalisation	96
A.2 Le boson esclave pour notre modèle à 3 bandes	97
A.2.1 Reformulation du Hamiltonien	97
A.2.2 Méthode des multiplicateurs de Lagrange	98
A.2.3 Hypothèses simplificatrices et renormalisations	99
A.3 Implémentation	100

A.1 Cas simple d'une bande et de deux spins

A.1.1 La réécriture du Hamiltonien

Avant de décrire le calcul de boson esclave effectué pour notre modèle effectif, nous allons considérer dans un premier temps le cas simple du modèle de Hubbard à une bande et 2 spins, décrit par le Hamiltonien

$$\mathcal{H} = \sum_{i,j} \sum_{\sigma} t_{ij} h_{i\sigma}^{\dagger} h_{j\sigma} + U \sum_i h_{i\uparrow}^{\dagger} h_{i\uparrow} h_{i\downarrow}^{\dagger} h_{i\downarrow} \quad (\text{A.1})$$

La méthode du boson esclave fait intervenir, en plus des opérateurs fermioniques $h_{i\sigma}^{(\dagger)}$ du problème d'origine, de nouveaux opérateurs bosoniques. On commence donc par élargir l'espace de Fock de chaque site i afin d'y ajouter 4 champs bosoniques $e_i^{(\dagger)}$, $s_{i\sigma}^{(\dagger)}$ et $d_i^{(\dagger)}$ associés aux contraintes

$$e_i^\dagger e_i + \sum_{\sigma} s_{i\sigma}^\dagger s_{i\sigma} + d_i^\dagger d_i = 1 \quad (\text{A.2})$$

$$h_{i\sigma}^\dagger h_{i\sigma} = s_{i\sigma}^\dagger s_{i\sigma} + d_i^\dagger d_i \quad (\text{A.3})$$

Ces champs bosoniques $e_i^{(\dagger)}$, $s_{i\sigma}^{(\dagger)}$ et $d_i^{(\dagger)}$ sont respectivement les opérateurs de projection sur l'état fermionique vide $|i, 0\rangle$, simplement occupé $|i, \sigma\rangle$ et doublement occupé $|i, \uparrow\downarrow\rangle$. Ainsi, $s_{i\sigma}^\dagger s_{i\sigma}$ correspond par exemple à "l'occupation de l'état $|i, \sigma\rangle$ ", c'est à dire au nombre de fermions dans cet état, qui peut valoir 0 ou 1 d'après le principe de Pauli. Les contraintes s'interprètent alors comme suit :

1. l'eq. (A.2) est une relation de complétude : la somme des projections est l'identité ;
2. l'eq. (A.3) traduit le fait qu'il existe 2 façon de compter le nombre de fermions sur le site i : par les opérateurs fermioniques ou par les nouveaux opérateurs bosoniques. Par exemple, $h_{i\uparrow}^\dagger h_{i\uparrow} = 1$ implique que l'on soit dans l'état $|i, \uparrow\rangle$ ou $|i, \uparrow\downarrow\rangle$, qui correspondent respectivement à $s_{i\sigma}^\dagger s_{i\sigma} = 1$ et $d_i^\dagger d_i = 1$.

$$h_{i\uparrow}^\dagger h_{i\uparrow} = 1 \quad \Leftrightarrow \quad \begin{cases} |i, \uparrow\rangle \Rightarrow s_{i\uparrow}^\dagger s_{i\uparrow} = 1 \\ |i, \uparrow\downarrow\rangle \Rightarrow d_i^\dagger d_i = 1 \end{cases} \quad \Leftrightarrow \quad s_{i\sigma}^\dagger s_{i\sigma} + d_i^\dagger d_i = 1$$

On doit alors récrire le Hamiltonien, en accompagnant les opérateurs fermioniques de leur contrepartie bosonique. En effet, dans l'espace de Fock original, la création d'un électron de spin σ sur le site i se faisait avec $h_{i\sigma}^\dagger$. Dans le nouvel espace de Fock, il faut ajouter que cette création s'accompagne d'un des changements d'état $|i, 0\rangle \rightarrow |i, \sigma\rangle$ ou $|i, \bar{\sigma}\rangle \rightarrow |i, \uparrow\downarrow\rangle$. Ainsi,

$$h_{i\sigma}^\dagger \mapsto h_{i\sigma}^\dagger (s_{i\sigma}^\dagger e_i + d_i^\dagger s_{i\bar{\sigma}}) \equiv h_{i\sigma}^\dagger z_{i\sigma}^\dagger \quad (\text{A.4})$$

de même que

$$h_{i\sigma} \mapsto h_{i\sigma} (e_i s_{i\sigma} + s_{i\bar{\sigma}}^\dagger d_i) \equiv h_{i\sigma} z_{i\sigma} \quad (\text{A.5})$$

et le Hamiltonien devient

$$\mathcal{H} = \sum_{i,j} \sum_{\sigma} t_{ij} h_{i\sigma}^\dagger h_{j\sigma} z_{i\sigma}^\dagger z_{j\sigma} + U \sum_i d_i^\dagger d_i \quad (\text{A.6})$$

L'intérêt est alors d'avoir découplé le terme d'interaction coulombienne, le prix à payer étant une renormalisation des transferts $t_{ij} \rightarrow t_{ij} z_{i\sigma}^\dagger z_{j\sigma}$.

A.1.2 Le boson esclave en champ moyen pour une phase paramagnétique

Dans l'approximation du champ moyen, on fait l'hypothèse d'une phase homogène et les opérateurs bosoniques ne dépendent plus de l'indice de site i . Pour une phase paramagnétique, il y a dégénérescence de spin et l'indice σ disparaît aussi : les opérateurs bosoniques deviennent alors de simples scalaires et

$$e_i^\dagger e_i = e^2, \quad s_{i\sigma}^\dagger s_{i\sigma} = s^2, \quad d_i^\dagger d_i = d^2, \quad z_{i\sigma}^\dagger z_{j\sigma} = z^2$$

Avec n la densité de porteurs de charge, on a de plus $\langle n_{i\sigma} \rangle = n/2$ et les contraintes (A.2), (A.3) deviennent

$$e^2 + 2s^2 + d^2 = 1 \quad (\text{A.7})$$

$$\frac{n}{2} = s^2 + d^2 \quad (\text{A.8})$$

A.1.3 Cas sans interaction $U = 0$

La réécriture du Hamiltonien (A.6) doit être cohérente avec la première expression (A.1) ; en particulier, ces 2 Hamiltoniens doivent donner le même résultat dans le cas libre $U = 0$.

En l'absence d'interaction, il y a équiprobabilité d'occupation des différents canaux : s'il existe n porteurs de charge et que M canaux sont disponibles, la probabilité d'occupation d'un canal est $p = n/M$, et $(1 - p)$ correspond à la probabilité de trouver ce canal vide. On a ainsi

$$e^2 = (1 - p)^M, \quad s^2 = p(1 - p)^{M-1}, \quad d^2 = p^2(1 - p)^{M-2} \dots$$

(dans le cas général de M bandes, il existe des opérateurs de triple occupation et plus). Pour le modèle de Hubbard à une bande de 2 spins ($M = 2$), $p = n/2$ et d'après (A.4)

$$z = se + ds = \sqrt{\frac{n}{2}} \sqrt{1 - \frac{n}{2}} \quad (\text{A.9})$$

Or dans le cas libre $U = 0$, il n'y a pas de renormalisation des bandes et on devrait donc trouver $z^2 = 1$, soit $z = 1 \dots$ ce qui n'est pas le cas ici dès que l'on introduit une densité non nulle de porteurs.

Cette apparente contradiction est résolue en se rendant compte qu'il existe plusieurs façons équivalentes de définir $z^{(\dagger)}$. En effet, si l'on prend $z_{i\sigma}^\dagger = s_{i\sigma}^\dagger e_i + d_i^\dagger s_{i\bar{\sigma}}$ comme dans (A.4), on voit qu'une fois que cet opérateur aura agi, on n'aura plus d'état $|i, 0\rangle$ (détruit par e_i) ni d'état $|i, \bar{\sigma}\rangle$ (détruit par $s_{i\bar{\sigma}}$). On peut donc faire agir après cet opérateur (c'est à dire, mettre à sa gauche) une combinaison linéaire de $e_i^\dagger e_i$ et de $s_{i\bar{\sigma}}^\dagger s_{i\bar{\sigma}}$ dont la contribution sera nulle. De même, on peut

mettre à droite de $z_{i\sigma}^\dagger$ (c'est à dire à gauche de $z_{i\sigma}$) une combinaison linéaire de $d_i^\dagger d_i$ et de $s_{i\sigma}^\dagger s_{i\sigma}$ qui n'aura aucun effet sur l'état physique.

On pose donc

$$\tilde{z}_{i\sigma}^\dagger = O_{i1\sigma} z_{i\sigma}^\dagger O_{i2\sigma}$$

avec

$$O_{i1\sigma} = f(e_i^\dagger e_i, s_{i\bar{\sigma}}^\dagger s_{i\bar{\sigma}})$$

$$O_{i2\sigma} = f(d_i^\dagger d_i, s_{i\sigma}^\dagger s_{i\sigma})$$

où f est une combinaison linéaire de ses arguments (la même est utilisée pour O_1 et O_2 afin de respecter la symétrie électron/trou), et pour retrouver le résultat correct dans le cas sans interaction il faut $\tilde{z}^2 = 1$ soit d'après (A.9)

$$O_1 O_2 = \frac{1}{\sqrt{\frac{n}{2}} \sqrt{1 - \frac{n}{2}}}$$

On prend

$$O_{i1\sigma} = \left(1 - e_i^\dagger e_i - s_{i\bar{\sigma}}^\dagger s_{i\bar{\sigma}}\right)^{-1/2} \quad (\text{A.10})$$

$$O_{i2\sigma} = \left(1 - d_i^\dagger d_i - s_{i\sigma}^\dagger s_{i\sigma}\right)^{-1/2} \quad (\text{A.11})$$

On a alors

$$O_{i1\sigma} = \left(s_{i\bar{\sigma}}^\dagger s_{i\bar{\sigma}} + d_i^\dagger d_i\right)^{-1/2} \quad \text{d'après (A.2)}$$

$$= (n_\sigma)^{-1/2} \quad \text{d'après (A.3)}$$

$$O_{i2\sigma} = (1 - n_\sigma)^{-1/2} \quad \text{d'après (A.3)}$$

et avec $n_\sigma = n/2$ on retrouve bien

$$O_1 O_2 = \left(\frac{n}{2} \left(1 - \frac{n}{2}\right)\right)^{-1/2}$$

Par la suite, on utilisera donc $\tilde{z}^{(\dagger)}$ en lieu et place de $z^{(\dagger)}$.

A.1.4 Expression des facteurs de renormalisation

Pour une phase homogène paramagnétique, on a

$$(\text{A.8}) \quad \Rightarrow \quad s^2 = \frac{n}{2} - d^2$$

$$(\text{A.7}) \quad \Rightarrow \quad e^2 = 1 + d^2 - n$$

Les transferts sont alors renormalisés par le facteur

$$q \equiv \tilde{z}^2 = \frac{\left(\frac{n}{2} - d^2\right)^2 \left(\sqrt{1 + d^2 - n} + d\right)^2}{\frac{n}{2} \left(1 - \frac{n}{2}\right)} \quad (\text{A.12})$$

A.1.4.1 Limite des très fortes interactions

Si la densité moyenne de porteurs est $n \leq 1$, la double occupation, défavorisée énergétiquement par l'interaction coulombienne, est négligée dans la limite des très fortes interactions $U \rightarrow \infty$. On prend donc $d^2 = 0$ et (A.12) se simplifie en

$$q = \frac{1 - n}{1 - \frac{n}{2}}$$

Ainsi, pour le modèle de Hubbard à une bande au demi-remplissage ($n = 1$) dans la limite des très fortes interactions, le transfert renormalisé est $tq = 0$: les fortes corrélations localisent les porteurs et inhibent les processus de transfert, on retrouve bien le comportement d'un isolant de Mott.

A.2 Le boson esclave pour notre modèle à 3 bandes

Pour le cas de notre modèle à 3 bandes, nous suivons les mêmes étapes que dans le raisonnement précédent : nous commençons par reformuler le Hamiltonien en y ajoutant des variables bosoniques et des contraintes, et nous faisons ensuite des hypothèses pour réduire le nombre de variables (phase uniforme, limite des très fortes interactions) que nous réinjectons dans le Hamiltonien.

A.2.1 Reformulation du Hamiltonien

La généralisation des eqs. (A.2) et (A.3) nous fait introduire les opérateurs bosoniques $e_i^{(\dagger)}$, $s_{i\alpha\sigma}^{(\dagger)}$ et $d_{i\alpha\sigma}^{(\dagger)}$, associés aux contraintes

$$e_i^\dagger e_i + \sum_{\alpha,\sigma} s_{i\sigma}^\dagger s_{i\sigma} + \sum_{\alpha,\sigma} \sum_{\substack{(\alpha',\sigma') \\ \neq (\alpha,\sigma)}} d_{i\alpha\sigma}^\dagger d_{i\alpha\sigma} = 1 \quad (\text{A.13})$$

$$h_{i\alpha\sigma}^\dagger h_{i\alpha\sigma} = s_{i\alpha\sigma}^\dagger s_{i\alpha\sigma} + \sum_{\substack{(\alpha',\sigma') \\ \neq (\alpha,\sigma)}} d_{i\alpha\sigma}^\dagger d_{i\alpha\sigma} \quad (\text{A.14})$$

qui ont la même interprétation que précédemment. L'indice α parcourt les orbitales ($|a_{1g}\rangle, |e'_{g1}\rangle, |e'_{g2}\rangle$), et la notation $\sum_{(\alpha',\sigma') \neq (\alpha,\sigma)}$ désigne une somme sur les indices α' et σ' d'où est exclu le terme où $\alpha' = \alpha$ et $\sigma' = \sigma$.

De même, (A.5) se généralise en

$$z_{i\alpha\sigma} = e_i^\dagger s_{i\alpha\sigma} + \sum_{\substack{(\alpha',\sigma') \\ \neq (\alpha,\sigma)}} s_{i\alpha'\sigma'}^\dagger d_{i\alpha\sigma}^{\alpha'\sigma'} \quad (\text{A.15})$$

et on utilisera

$$\tilde{z}_{i\alpha\sigma} = \frac{z_{i\alpha\sigma}}{\sqrt{1 - e_i^\dagger e_i - \sum_{\substack{(\alpha',\sigma') \\ \neq (\alpha,\sigma)}} (s_{i\alpha'\sigma'}^\dagger s_{i\alpha\sigma} + d_{i\alpha\sigma}^{\alpha'\sigma'} d_{i\alpha\sigma}^{\alpha'\sigma'})} \sqrt{1 - s_{i\alpha\sigma}^\dagger s_{i\alpha\sigma} - \sum_{\substack{(\alpha',\sigma') \\ \neq (\alpha,\sigma)}} d_{i\alpha\sigma}^{\alpha'\sigma'} d_{i\alpha\sigma}^{\alpha'\sigma'}} \quad (\text{A.16})$$

où le dénominateur est la généralisation directe des eqs. (A.10) et (A.11).

Le Hamiltonien de l'eq. (4.2) se réécrit alors (en ajoutant le terme d'interaction coulombienne)

$$\begin{aligned} \mathcal{H} = & \sum_{i,j} \sum_{\alpha,\alpha',\sigma} t_{\alpha\alpha'}^{ij} h_{i\alpha\sigma}^\dagger h_{j\alpha'\sigma} \tilde{z}_{i\alpha\sigma}^\dagger \tilde{z}_{j\alpha'\sigma} \\ & + \sum_{i,\alpha,\sigma} \mu_{i\alpha} h_{i\alpha\sigma}^\dagger h_{i\alpha\sigma} + U \sum_i \sum_{\substack{(\alpha',\sigma') \\ \neq (\alpha,\sigma)}} d_{i\alpha\sigma}^{\alpha'\sigma'} d_{i\alpha\sigma}^{\alpha'\sigma'} \end{aligned} \quad (\text{A.17})$$

A.2.2 Méthode des multiplicateurs de Lagrange

On rappelle brièvement la méthode des multiplicateurs de Lagrange, qui permet de trouver les points stationnaires d'une fonction $f(X)$ de N variables $X = \{x_1, x_2, \dots, x_N\} = \{x_n\}$ ($n = 1 \dots N$), dérivable et soumise à K contraintes $g_k(X) = 0$ ($k = 1 \dots K$). La méthode consiste à introduire une inconnue scalaire complémentaire par contrainte : le multiplicateur de Lagrange λ_k . Un point stationnaire est alors atteint pour X tel que

$$\begin{cases} \partial_{x_n} f(X) - \sum_{k=1}^K \lambda_k \partial_{x_n} g_k(X) = 0 & \forall n = 1 \dots N \\ g_k(X) = 0 & \forall k = 1 \dots K \end{cases}$$

Une formulation équivalente consiste à faire intervenir la fonction auxiliaire

$$f'(x_n, \lambda_k) = f(X) - \sum_{k=1}^K \lambda_k g_k(X)$$

et à résoudre les $N + K$ équations

$$\begin{cases} \partial_{x_n} f'(X) = 0 & \forall n = 1 \dots N \\ \partial_{\lambda_k} f'(X) = 0 & \forall k = 1 \dots K \end{cases} \quad (\text{A.18})$$

les N premières permettant de trouver le point stationnaire et les K dernières de s'assurer que les contraintes sont vérifiées.

Dans notre cas, on cherche l'état fondamental du Hamiltonien (A.17) en champ moyen et on veut satisfaire les contraintes (A.13) et (A.14). On introduit donc le "Hamiltonien auxiliaire" à minimiser

$$\begin{aligned} \mathcal{H}' = \mathcal{H} - \sum_i \lambda_i \left(e_i^\dagger e_i + \sum_{\alpha, \sigma} s_{i\sigma}^\dagger s_{i\sigma} + \sum_{\alpha, \sigma} \sum_{\substack{(\alpha', \sigma') \\ \neq (\alpha, \sigma)}} d_{i\alpha\sigma}^\dagger d_{i\alpha\sigma} - 1 \right) \\ - \sum_{i\alpha\sigma} \lambda_{i\alpha\sigma} \left(s_{i\alpha\sigma}^\dagger s_{i\alpha\sigma} + \sum_{\substack{(\alpha', \sigma') \\ \neq (\alpha, \sigma)}} d_{i\alpha\sigma}^\dagger d_{i\alpha\sigma} - h_{i\alpha\sigma}^\dagger h_{i\alpha\sigma} \right) \end{aligned} \quad (\text{A.19})$$

A.2.3 Hypothèses simplificatrices et renormalisations

Afin de réduire le nombre de variables, on fait l'hypothèse d'une phase homogène (disparition des indices de site i). On note $n_{\alpha\sigma} = \langle h_{\alpha\sigma}^\dagger h_{\alpha\sigma} \rangle$ la valeur "champ-moyen" d'occupation d'une orbitale. Avec l'hypothèse supplémentaire d'une phase paramagnétique, les indices de spin disparaissent et les champs bosoniques deviennent les scalaires e , s et d . On a alors $n_\alpha = \sum_\sigma n_{\alpha\sigma} = 2n_{\alpha\sigma}$ et on note $n = \sum_\alpha n_\alpha = 1 - x$ le nombre total de particules (ici, des trous) en champ-moyen. On se place par ailleurs dans la limite des très fortes corrélations $U \rightarrow \infty$ ce qui permet de prendre $d = 0$.

Les K dernières équations (A.18) nous donnent

$$\begin{aligned} \partial \lambda_i \langle \mathcal{H}' \rangle = 0 & \Leftrightarrow e_\sigma^2 + 2s_{a_{1g}\sigma}^2 + 4s_{e'_g\sigma}^2 = 1 \\ \partial \lambda_{i, a_{1g}, \sigma} \langle \mathcal{H}' \rangle = 0 & \Leftrightarrow s_{a_{1g}\sigma}^2 = n_{a_{1g}\sigma} \\ \partial \lambda_{i, e'_g, \sigma} \langle \mathcal{H}' \rangle = 0 & \Leftrightarrow s_{e'_g\sigma}^2 = n_{e'_g\sigma} \end{aligned}$$

soit

$$\begin{aligned} 2s_{a_{1g}}^2 + 4s_{e'_g}^2 = n_{a_{1g}} + 2n_{e'_g} = n = 1 - x \\ e^2 = x \end{aligned}$$

En prenant la transformée de Fourier spatiale des opérateurs, on obtient

$$\begin{aligned} \mathcal{H}' = \sum_k \sum_{\alpha\alpha'\sigma} t_{\alpha\alpha'}(\mathbf{k}) z_\alpha z_{\alpha'} h_{k\alpha\sigma}^\dagger h_{k\alpha'\sigma} \\ + \sum_k \sum_{\alpha, \sigma} \left((\mu_\alpha + \lambda_\alpha) h_{k\alpha\sigma}^\dagger h_{k\alpha\sigma} - \lambda_\alpha s_\alpha^2 \right) + 0 \end{aligned} \quad (\text{A.20})$$

Le premier terme est la partie cinétique renormalisée, le deuxième correspond à la partie sur site en tenant compte de la contrainte (A.14), et le zéro correspond à la contrainte (A.13) qui est déjà vérifiée à ce stade.

En utilisant les expressions ci-dessus, la renormalisation de la partie cinétique s'écrit

$$z_\alpha = \sqrt{\frac{x}{1-s_\alpha^2}} = \sqrt{\frac{x}{1-n_\alpha/2}}$$

et on définit le facteur de renormalisation

$$q_{\alpha\alpha'} \equiv z_\alpha z_{\alpha'} = \frac{x}{\sqrt{1-n_\alpha/2}\sqrt{1-n_{\alpha'}/2}} \quad (\text{A.21})$$

Il reste à minimiser $\langle \mathcal{H}' \rangle$ par rapport aux variables restantes n_α , qui figurent à la fois dans le terme sur site (via $\langle h_{\mathbf{k}\alpha}^\dagger h_{\mathbf{k}\alpha} \rangle$) et dans le terme cinétique (via l'expression de $q_{\alpha\alpha'}$). Après quelques manipulations, $\partial_{n_\alpha} \langle \mathcal{H}' \rangle = 0$ donne

$$\lambda_\alpha = \frac{1}{1-n_\alpha/2} \sum_k \sum_{\alpha'} t_{\alpha\alpha'}(\mathbf{k}) q_{\alpha\alpha'} \langle h_{\mathbf{k}\alpha}^\dagger h_{\mathbf{k}\alpha'} \rangle \quad (\text{A.22})$$

Le Hamiltonien s'écrit donc finalement

$$\begin{aligned} \mathcal{H}' = & \sum_k \sum_{\alpha\alpha'} t_{\alpha\alpha'}(\mathbf{k}) q_{\alpha\alpha'} h_{\mathbf{k}\alpha}^\dagger h_{\mathbf{k}\alpha'} \\ & + \sum_\alpha \left(2 \sum_{\mathbf{k}} (\mu_\alpha + \lambda_\alpha) h_{\mathbf{k}\alpha}^\dagger h_{\mathbf{k}\alpha} - \lambda_\alpha n_\alpha \right) \end{aligned} \quad (\text{A.23})$$

où les transferts $\tilde{t}_{\alpha\alpha'}$ sont renormalisés par le facteur $q_{\alpha\alpha'}$ et où l'écart des niveaux a_{1g} et e'_g (le champ cristallin) $3D = \mu_{e'_g} - \mu_{a_{1g}}$ est renormalisé en $3D + (\lambda_{e'_g} - \lambda_{a_{1g}})$. Ce sont ces expressions qui sont reportées aux eqs. (4.5)-(4.8).

A.3 Implémentation

Nous avons développé un code Fortran90 pour effectuer ce calcul champ-moyen, au centre duquel la boucle self-consistante peut être résumée comme suit :

1. Initialisation : $\mathcal{H}'^{[0]} = \mathcal{H}_0$ le Hamiltonien sans interaction (l'exposant “ $[n]$ ” indique l'itération en cours), il n'y a pas de renormalisation du terme cinétique ni du terme sur site : $q_{\alpha\alpha'}^{[0]} = 1, \lambda_\alpha^{[0]} = 0$.

Différentes situations initiales sont envisageables pour les trous : $\{n_{a_{1g}}^{[0]} = 1-x, n_{e'_g}^{[0]} = 0\}$ (tous dans l'orbitale a_{1g} , la plus stable), $\{n_{a_{1g}}^{[0]} = (1-x)/2, n_{e'_g}^{[0]} = (1-x)/4\}$ (autant de trous a_{1g} que e'_g)...

2. Calcul de la renormalisation du terme cinétique $q_{\alpha\alpha'}^{[1]}$ suivant l'expression (A.21).
3. Calcul du niveau de Fermi pour $\mathcal{H}'^{[0+]}$ ($\mathcal{H}'^{[0]}$ dont la partie cinétique est renormalisée par $q_{\alpha\alpha'}^{[1]}$), afin d'obtenir le bon nombre de particules $n^{[1]} = \sum_{\alpha} n_{\alpha}^{[1]} = 1 - x$.
4. A partir de $q_{\alpha\alpha'}^{[1]}$, $n_{\alpha}^{[1]}$ et d'une diagonalisation de $\mathcal{H}'^{[0+]}$, on est en mesure de calculer la renormalisation du terme sur site $\lambda_{\alpha}^{[1]}$ suivant l'expression (A.22)¹.
5. On dispose alors de populations $n_{\alpha}^{[1]}$ et d'un Hamiltonien $\mathcal{H}'^{[1]}$ ($\mathcal{H}'^{[0+]}$ avec la renormalisation sur site $\lambda_{\alpha}^{[1]}$). Pour terminer la première itération, le test de convergence est effectué sur les populations (condition de convergence : $|n_{\alpha}^{[1]} - n_{\alpha}^{[0]}| < \varepsilon$).
6. Début de l'itération 2...

¹La somme sur \mathbf{k} est calculée sur un ensemble de points dits de Cunningham. Cette technique permet d'atteindre la même précision qu'avec un maillage régulier en \mathbf{k} , mais ne nécessite qu'un nombre beaucoup plus restreint de points grâce à un choix judicieux de leur position [113].

DMFT

Sommaire

B.1 Reformulation du problème : méthode de la cavité	103
B.2 Limite de grande dimensionnalité et réseau de Bethe	107
B.3 Résolution du problème auto-cohérent	109
B.3.1 Les itérations DMFT	109
B.3.2 Parallèle avec le champ-moyen classique	110
B.4 Implémentation : Monte Carlo quantique	111
B.4.1 Transformation de Hubbard-Stratonovich	111
B.4.2 Estimation statistique des fonctions de Green	113
B.4.3 Aspect numérique	114

Dans cette annexe, je présente la théorie du champ-moyen dynamique (DMFT) pour le modèle de Hubbard dans ses grandes lignes (une dérivation plus détaillée peut se trouver par exemple dans les Refs. [110, 111]). Dans un premier temps, le modèle sur réseau est reformulé en problème d'impureté couplée à un bain ; la limite de grande dimensionnalité $d \rightarrow \infty$ est ensuite utilisée pour obtenir les équations du coeur de la DMFT.

B.1 Reformulation du problème : méthode de la cavité

Le Hamiltonien de Hubbard à une bande peut s'écrire

$$\mathcal{H} = -\frac{1}{2} \sum_{i,j,\sigma} t_{ij} (c_{i\sigma}^\dagger c_{j\sigma} + \text{h.c.}) - \mu \sum_i (n_{i\uparrow} + n_{i\downarrow}) + U \sum_i n_{i\uparrow} n_{i\downarrow} \quad (\text{B.1})$$

où le premier terme décrit les processus de transferts, le second est le potentiel chimique, et le dernier correspond à la répulsion coulombienne sur site. On peut récrire ce modèle sous la forme d'une somme d'un Hamiltonien "atomique" (sur site) et d'un terme de couplage (les transferts), avec

$$\mathcal{H}_{at}^{(i)} [c_i, c_i^\dagger] = -\mu(n_{i\uparrow} + n_{i\downarrow}) + U n_{i\uparrow} n_{i\downarrow} \quad (\text{B.2})$$

Comme en champ moyen statique, la méthode consiste à isoler un site et à intégrer les autres, qui joueront alors le rôle d'un bain effectif couplé au site isolé. Dans ce modèle effectif à un site ("modèle d'impureté"), le bain doit être déterminé de façon auto-cohérente afin qu'il reproduise sur le site isolé l'effet qu'aurait le réseau réel. Cette procédure permet de restaurer l'invariance par translation, qui avait été brisée par le choix d'un site à isoler.

Le Hamiltonien est alors composé d'un terme pour le site isolé (nous choisirons le site $i = 0$), d'un autre pour le système de "cavité" (le réseau auquel on a enlevé le site $i = 0$), et d'un dernier couplant le site à la cavité :

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_{at}^{(0)} [c_0, c_0^\dagger] + \mathcal{H}^{[0]} [c_i, c_i^\dagger]_{i \neq 0} + \mathcal{H}^{coupl} [c_i, c_i^\dagger] \quad (\text{B.3})$$

où

$$\mathcal{H}_{at}^{(0)} [c_0, c_0^\dagger] = -\mu(n_{0\uparrow} + n_{0\downarrow}) + U n_{0\uparrow} n_{0\downarrow} \quad (\text{B.4})$$

$$\mathcal{H}^{[0]} [c_i, c_i^\dagger]_{i \neq 0} = \sum_{i \neq 0} \mathcal{H}_{at}^{(i)} - \sum_{i, j \neq 0} t_{ij} (c_i^\dagger c_j) \quad (\text{B.5})$$

$$\mathcal{H}^{coupl} [c_i, c_i^\dagger] = - \sum_{i \neq 0} t_{0i} (c_0^\dagger c_i + \text{h.c.}) \quad (\text{B.6})$$

Comme on veut intégrer tous les sites $i \neq 0$, on définit la source $\eta_i \equiv t_{0i} c_0$ de façon à faire disparaître le "0" du terme de couplage

$$\mathcal{H}^{coupl} [c_i, c_i^\dagger]_{i \neq 0} = - \sum_{i \neq 0} (\eta_i^\dagger c_i + \text{h.c.}) \quad (\text{B.7})$$

De la même façon, on décompose l'action (en omettant la dépendance en temps des opérateurs $c^{(\dagger)}$ lorsqu'elle est triviale) sous la forme

$$\begin{aligned} \mathcal{S} &= \int_0^\beta d\tau \left(\sum_i c_i^\dagger \partial_\tau c_i - \sum_{i, j} t_{ij} c_i^\dagger c_j - \mu \sum_i c_i^\dagger c_i + U \sum_i n_{i\uparrow} n_{i\downarrow} \right) \\ &= \int_0^\beta d\tau \left(c_0^\dagger (\partial_\tau - \mu) c_0 + U n_{0\uparrow} n_{0\downarrow} \right) \\ &\quad + \int_0^\beta d\tau \left(\sum_{i \neq 0} c_i^\dagger (\partial_\tau - \mu) c_i + U \sum_{i \neq 0} n_{i\uparrow} n_{i\downarrow} - \sum_{i, j \neq 0} t_{ij} c_i^\dagger c_j \right) \\ &\quad - \int_0^\beta d\tau \left(\sum_{i \neq 0} (\eta_i^\dagger c_i + \text{h.c.}) \right) \\ &= \mathcal{S}^{(0)} + \mathcal{S}^{[0]} + \mathcal{S}^{coupl} \end{aligned} \quad (\text{B.8})$$

On veut que le modèle effectif soit équivalent à celui de départ. Dans le problème initial, le poids d'une configuration donnée est $\exp(-\mathcal{S}[c_i^\dagger, c_i])/\mathcal{Z}$ (où \mathcal{Z} est la fonction de partition), et la normalisation des probabilités s'écrit

$$\frac{1}{\mathcal{Z}} \int \prod_i D[c_i^\dagger, c_i] \exp(-\mathcal{S}[c_i^\dagger, c_i]) = 1 \quad (\text{B.9})$$

d'où il vient

$$\mathcal{Z} = \int \prod_i D[c_i^\dagger, c_i] \exp(-\mathcal{S}[c_i^\dagger, c_i]) \quad (\text{B.10})$$

On a utilisé la notation $\int \prod_i D[c_i^\dagger, c_i]$ pour les intégrales de chemin sur les variables de Grassman $c_i^{(\dagger)}$. Dans le modèle effectif, le poids d'une configuration devient $\exp(-\mathcal{S}_{eff}[c_0^\dagger, c_0])/\mathcal{Z}_{eff}$ et la normalisation

$$\frac{1}{\mathcal{Z}_{eff}} \int D[c_0^\dagger, c_0] \exp(-\mathcal{S}_{eff}[c_0^\dagger, c_0]) = 1 \quad (\text{B.11})$$

nous donne

$$\mathcal{Z}_{eff} = \int D[c_0^\dagger, c_0] \exp(-\mathcal{S}_{eff}[c_0^\dagger, c_0]) \quad (\text{B.12})$$

Nous avons donc

$$1 = \frac{1}{\mathcal{Z}} \int \prod_i D[c_i^\dagger, c_i] \exp(-\mathcal{S}[c_i^\dagger, c_i]) = \frac{1}{\mathcal{Z}_{eff}} \int D[c_0^\dagger, c_0] \exp(-\mathcal{S}_{eff}[c_0^\dagger, c_0]) \quad (\text{B.13})$$

$$\frac{1}{\mathcal{Z}} \int \prod_{i \neq 0} D[c_i^\dagger, c_i] \exp(-\mathcal{S}[c_i^\dagger, c_i]) = \frac{1}{\mathcal{Z}_{eff}} \exp(-\mathcal{S}_{eff}[c_0^\dagger, c_0]) \quad (\text{B.14})$$

Bien que l'on ne connaisse pas l'expression des fonctions de Green $\mathcal{G}^{[0]}$ du système avec la cavité, on peut les utiliser de façon formelle. Par exemple, $\mathcal{G}_{ij}^{[0]}(\tau)$ correspond à la création d'une particule sur le site i et à sa destruction sur le site j après qu'elle se soit propagée pendant un temps τ dans le réseau avec cavité. $\mathcal{G}_{ijkl}^{[0]}$ est la fonction de Green à deux corps pour le système

de cavité, etc. En utilisant l'expression de l'action (B.8) dans l'eq. (B.14), on a

$$\begin{aligned}
\exp(-\mathcal{S}_{eff}[c_0^\dagger, c_0]) &= \frac{\mathcal{Z}_{eff}}{\mathcal{Z}} \int \prod_{i \neq 0} D[c_i^\dagger, c_i] \exp(-\mathcal{S}[c_i^\dagger, c_i]) \\
&= \frac{\mathcal{Z}_{eff}}{\mathcal{Z}} \exp(-\mathcal{S}^{(0)}) \int \prod_{i \neq 0} D[c_i^\dagger, c_i] \exp\left(\right. \\
&\quad \left. - \int_0^\beta d\tau \left(\sum_{i \neq 0} c_i^\dagger \partial_\tau c_i + \mathcal{H}^{[0]}[c_i^\dagger, c_i]_{i \neq 0} \right) + \int_0^\beta d\tau (\eta_i^\dagger c_i + \text{h.c.}) \right) \\
&= \frac{\mathcal{Z}_{eff}}{\mathcal{Z}} \exp(-\mathcal{S}^{(0)}) \int \prod_{i \neq 0} D[c_i^\dagger, c_i] \exp\left(\right. \\
&\quad \left. - \iint_0^\beta d\tau d\tau' \sum_{i, j \neq 0} c_i^\dagger(\tau) (\mathcal{G}_{ij}^{[0]})^{-1}(\tau - \tau') c_j(\tau') + \int_0^\beta d\tau (\eta_i^\dagger c_i + \text{h.c.}) \right) \\
&= \frac{\mathcal{Z}_{eff}}{\mathcal{Z}} \exp(-\mathcal{S}^{(0)}) \det\left((\hat{\mathcal{G}}^{[0]})^{-1} \right) \exp\left(\iint_0^\beta d\tau d\tau' \sum_{i, j \neq 0} \eta_i^\dagger(\tau) \mathcal{G}_{ij}^{[0]}(\tau - \tau') \eta_j(\tau') \right)
\end{aligned} \tag{B.15}$$

où pour la dernière ligne on a utilisé $\int D[c^\dagger, c] \exp(-c^\dagger \hat{M} c) = \det(\hat{M})$. La justification de cette expression où n'intervient que la fonction de Green à un corps de la cavité $\mathcal{G}_{ij}^{[0]}$ sera faite en B.2 dans la limite de grande dimensionnalité $d \rightarrow \infty$.

Maintenant que l'intégration $\int \prod_{i \neq 0} D[c_i^\dagger, c_i]$ des sites $i \neq 0$ a été effectuée, nous avons d'après l'eq. (B.15) un modèle effectif où, à une constante près,

$$\begin{aligned}
\mathcal{S}_{eff}[c_0^\dagger, c_0] &= \int_0^\beta d\tau \left(c_0^\dagger \partial_\tau c_0 + \mathcal{H}_{at}^{(0)}[c_0^\dagger, c_0] \right) \\
&\quad - \iint_0^\beta d\tau d\tau' c_0^\dagger(\tau) \left(\sum_{i, j \neq 0} t_{0i} t_{j0} \mathcal{G}_{ij}^{[0]}(\tau - \tau') \right) c_0(\tau')
\end{aligned} \tag{B.16}$$

Ce résultat peut s'écrire de deux façons différentes :

- soit en faisant apparaître le site “0” couplé à un bain qui induit des fluctuations de la population de ce site, en y ajoutant un électron au temps τ puis en l'enlevant au temps τ' avec une amplitude $\Delta(\tau - \tau')$:

$$\mathcal{S}_{eff}[c_0^\dagger, c_0] = \int_0^\beta d\tau \left(c_0^\dagger \partial_\tau c_0 + \mathcal{H}_{at}[c_0^\dagger, c_0] \right) - \iint_0^\beta d\tau d\tau' \Delta(\tau - \tau') c_0^\dagger(\tau) c_0(\tau') \tag{B.17}$$

$$\Delta(\tau - \tau') = \sum_{i, j \neq 0} t_{0i} t_{0j} \mathcal{G}_{ij}^{[0]}(\tau - \tau') \tag{B.18}$$

- soit en séparant une partie libre d'une partie en interaction :

$$\mathcal{S}_{eff}[c_0^\dagger, c_0] = \iint_0^\beta d\tau d\tau' c_0^\dagger(\tau) \mathcal{G}_0^{-1}(\tau - \tau') c_0(\tau') + U \int_0^\beta d\tau n_{0\uparrow}(\tau) n_{0\downarrow}(\tau) \tag{B.19}$$

avec

$$\mathcal{G}_0^{-1}(\tau - \tau') = -(\partial_\tau - \mu) - \sum_{i,j \neq 0} t_{0i} t_{0j} \mathcal{G}_{ij}^{[0]}(\tau - \tau') \quad (\text{B.20})$$

qui peut aussi s'écrire, après transformée de Fourier du temps imaginaire vers les fréquences de Matsubara fermioniques $\omega_n = (2n + 1)\pi/\beta$

$$\mathcal{G}_0^{-1}(i\omega_n) = i\omega_n + \mu - \sum_{i,j \neq 0} t_{0i} t_{0j} \mathcal{G}_{ij}^{[0]}(i\omega_n) \quad (\text{B.21})$$

B.2 Limite de grande dimensionnalité et réseau de Bethe

L'expression de la fonction de Green de cavité $\mathcal{G}^{[0]}$ va être explicitée dans la limite de large dimensionnalité $d \rightarrow \infty$, ou de façon équivalente, la limite de large connectivité $z \rightarrow \infty$. Par souci de simplicité, on travaillera ici sur le réseau de Bethe (Fig. B.1) au lieu par exemple du réseau hypercubique ; les résultats généraux sont cependant valables quel que soit le réseau dans la limite $d \rightarrow \infty$.

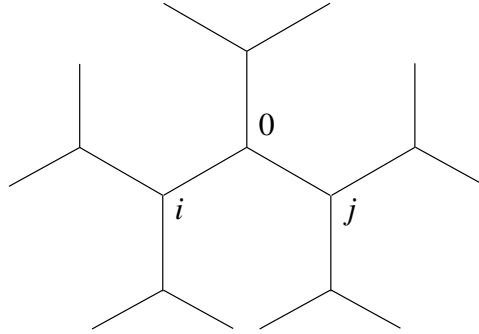


FIG. B.1: Dans le réseau de Bethe de connectivité z , chaque noeud possède z voisins (ici l'exemple est donné pour $z = 3$).

Pour le réseau de Bethe, on a

$$\mathcal{G}_{ij}^{[0]} = \mathcal{G}_{ij}^{[0]} \delta_{ij} = \mathcal{G}_{ii}^{[0]} = \mathcal{G}_{ii} \quad (\text{B.22})$$

La première égalité vient du fait que si l'on crée une cavité en enlevant le site "0" du réseau de Bethe, il devient impossible de relier deux sites i et j situés de part et d'autre de la cavité. La fonction de Green de cavité est ainsi une fonction de Green *locale* : les deux indices de site sont égaux.

La dernière égalité signifie que, dans la limite $z \rightarrow \infty$, cette fonction de Green locale se soucie peu de la présence ou non de la cavité. En d'autres termes, avoir z ou $z - 1$ voisins ne fait pas

beaucoup de différence pour une fonction locale du moment que $z \rightarrow \infty$.

Ainsi, dans la limite de grande connectivité, la fonction de Green du système avec cavité n'est autre que la fonction de Green locale du problème initial (sans cavité) ¹ :

$$\mathcal{G}^{[0]} = \mathcal{G}_{loc}. \quad (\text{B.23})$$

Afin que le système conserve un comportement physique dans la limite $z \rightarrow \infty$, il est nécessaire de renormaliser les transferts, sans quoi la somme $\sum_{i,j} t_{0i} t_{0j} \mathcal{G}_{ij}^{[0]} = \sum_i t_{0i}^2 \mathcal{G}_{loc} = z t^2 \mathcal{G}_{loc}$ diverge (on a ici fait l'hypothèse de transferts plus proches voisins seulement). On prend donc $t \mapsto t^*/\sqrt{z}$ avec $t^* \mathcal{O}(1)$ de façon à ce que, pour le réseau de Bethe dans la limite $z \rightarrow \infty$ et d'après l'expression (B.21)

$$\mathcal{G}_0^{-1}(i\omega_n) = i\omega_n + \mu - t^{*2} \mathcal{G}_{loc}(i\omega_n) \quad (\text{B.24})$$

Nous pouvons maintenant justifier le résultat (B.15) de la section précédente. Nous avons utilisé la fonction de Green à un corps du système de cavité afin d'écrire

$$\int_0^\beta d\tau \left(\sum_{i \neq 0} c_i^\dagger \partial_\tau c_i + \mathcal{H}^{[0]}[c_i^\dagger, c_i]_{i \neq 0} \right) = \iint_0^\beta d\tau d\tau' \left(\sum_{i,j \neq 0} c_i^\dagger(\tau) (\mathcal{G}_{ij}^{[0]})^{-1}(\tau - \tau') c_j(\tau') \right) \quad (\text{B.25})$$

Cette égalité serait exacte pour un Hamiltonien quadratique, mais $\mathcal{H}^{[0]}$ contient un terme quartique d'interaction $U n_{i\uparrow} n_{i\downarrow}$. Ce terme à 4 opérateurs ne peut pas être représenté à partir d'une fonction de Green à un corps, qui fait intervenir seulement 2 opérateurs... L'expression correcte serait

$$\begin{aligned} \exp(-\mathcal{L}_{eff}[c_0^\dagger, c_0]) &= \frac{\mathcal{Z}_{eff}}{\mathcal{Z}} \exp(-\mathcal{S}^{(0)}) \det((\hat{\mathcal{G}}^{[0]})^{-1}) \\ &\quad \cdot \exp\left(\iint_0^\beta d\tau d\tau' \sum_{i,j \neq 0} \eta_i^\dagger(\tau) \mathcal{G}_{ij}^{[0]}(\tau - \tau') \eta_j(\tau') \right) \\ &\quad \cdot \exp\left(\iiint_0^\beta d\tau_1 d\tau_2 d\tau_3 d\tau_4 \sum_{i,j,k,l} \eta_i^\dagger(\tau_1) \eta_j^\dagger(\tau_2) \mathcal{G}_{ijkl}^{[0]} \eta_k(\tau_3) \eta_l(\tau_4) \right) \cdot \exp(\dots) \end{aligned} \quad (\text{B.26})$$

Cependant, dans la limite de large dimensionnalité, on peut négliger les corrections à l'intégrale gaussienne. Par exemple, la première correction se comporte comme $\sum_i t_{0i}^4 \mathcal{G}_{loc} = z t^4 \mathcal{G}_{loc} = t^{*4}/z \xrightarrow{z \rightarrow \infty} 0$.

¹Dans le cas général d'un réseau quelconque dans la limite de grande dimensionnalité, on aboutit à une relation de la forme $\mathcal{G}_{ij}^{[0]} = \mathcal{G}_{ij} - \frac{\mathcal{G}_{i0} \mathcal{G}_{j0}}{\mathcal{G}_{00}}$, signifiant que la fonction de Green avec cavité correspond à la fonction de Green initiale à laquelle on soustrait les chemins passant par le site qui a été enlevé.

B.3 Résolution du problème auto-cohérent

B.3.1 Les itérations DMFT

Les équations (B.19) et (B.21) constituent le coeur du problème auto-cohérent en DMFT. Leur résolution se fait selon la procédure itérative suivante :

- On part d’une estimation du champ de Weiss, par exemple en utilisant la fonction de Green du problème sans interaction $\mathcal{G}_0(i\omega_n) = \sum_k 1/(i\omega_n + \mu - \varepsilon_k)$ où ε_k est la relation de dispersion du Hamiltonien libre (elle dépend donc de t et de la géométrie du réseau).
- Ce champ de Weiss définit une action effective *en interaction*

$$\mathcal{S}_{eff}[c_0^\dagger, c_0] = \iint_0^\beta d\tau d\tau' c_0^\dagger(\tau) \mathcal{G}_0^{-1}(\tau - \tau') c_0(\tau') + U \int_0^\beta d\tau n_{0\uparrow}(\tau) n_{0\downarrow}(\tau) \quad (\text{B.27})$$

- On peut alors calculer la fonction de Green correspondante

$$\mathcal{G}_{eff}(\tau - \tau') \equiv \langle T c(\tau) c^\dagger(\tau') \rangle_{\mathcal{S}_{eff}} \quad (\text{B.28})$$

(où T est le produit ordonné en temps) à l’aide d’un “Anderson Impurity Model Solver”.

- La relation de Dyson définit alors une self-énergie effective $\Sigma_{eff} = \mathcal{G}_0^{-1} - \mathcal{G}_{eff}^{-1}$. On fait alors l’approximation consistant à assimiler cette self-énergie effective *locale* (car indépendante de \mathbf{k}) à celle du problème initial² : $\Sigma_{eff} = \Sigma$.
- On calcule la fonction de Green du problème sur réseau initial

$$\mathcal{G}(\mathbf{k}, i\omega_n) = \frac{1}{i\omega_n + \mu - \varepsilon_k - \Sigma(i\omega_n)} \quad (\text{B.29})$$

et la fonction de Green locale correspondante $\mathcal{G}(i\omega_n) = \sum_{\mathbf{k}} \mathcal{G}(\mathbf{k}, i\omega_n)$ ³.

- La condition d’auto-cohérence $\mathcal{G}(i\omega_n) = \mathcal{G}_{eff}(i\omega_n)$ (le modèle effectif doit décrire l’action du réseau initial sur l’impureté) permet de définir un nouveau champ de Weiss d’après (B.21). Pour le réseau de Bethe, cette condition d’auto-cohérence est (B.24) : $\mathcal{G}_0^{-1}(i\omega_n) = i\omega_n + \mu - t^{*2} \mathcal{G}(i\omega_n)$.
- On commence une nouvelle itération à partir de ce champ de Weiss, et ainsi de suite...

Ces itérations sont poursuivies jusqu’à la convergence, où la fonction de Green locale \mathcal{G} et la self-énergie Σ correspondent effectivement au propagateur local du modèle initial sur réseau.

²Cette approximation est exacte dans la limite de grande dimensionnalité.

³On peut utiliser la densité d’états $\rho(\varepsilon) \equiv \sum_k \delta(\varepsilon - \varepsilon_k)$ afin de se ramener à une intégrale à une dimension $\mathcal{G}(i\omega_n) = \int d\varepsilon \frac{\rho(\varepsilon)}{i\omega_n + \mu - \varepsilon - \Sigma(i\omega_n)}$.

B.3.2 Parallèle avec le champ-moyen classique

A ce stade, il est bon de rappeler le fonctionnement du champ-moyen classique sur l'exemple du modèle d'Ising, afin de dégager les similarités avec la DMFT. Le Hamiltonien d'Ising décrit un réseau de spins $S_i = \pm 1$ en interaction magnétique et avec un champ extérieur h

$$\mathcal{H} = - \sum_{i,j} J_{ij} S_i S_j - h \sum_i S_i \quad (\text{B.30})$$

La décomposition suivant (B.3) mène à

$$\mathcal{H}_{at}^{(0)} = -hS_0 \quad (\text{B.31})$$

$$\mathcal{H}^{[0]} = - \sum_{i,j \neq 0} J_{ij} S_i S_j - h \sum_{i \neq 0} S_i \quad (\text{B.32})$$

$$\mathcal{H}^{coupl} = - \sum_{i \neq 0} \eta_i S_i \quad (\text{B.33})$$

où l'on a défini la source $\eta_i = J_{0i} S_0$.

Dans le modèle effectif ne faisant intervenir que le site "0" qu'on a isolé, ce site est couplé à un bain qui doit reproduire l'effet réel des spins $S_{i \neq 0}$. Le Hamiltonien correspondant s'écrit donc

$$\mathcal{H}_{eff} = -hS_0 - \sum_i h_{loc}(\{S_i\}) = -hS_0 - \sum_i \eta_i \langle S_i \rangle_{[0]} = -h_{eff} S_0 \quad (\text{B.34})$$

$$h_{eff} = hS_0 - \sum_i J_{0i} \langle S_i \rangle_{[0]} \quad (\text{B.35})$$

où (B.34) est l'équivalent en champ-moyen classique de l'action effective (B.19). De plus, dans la limite de grande connectivité $z \rightarrow \infty$, le spin au site i n'est pas affecté par la présence ou non d'une cavité au site "0" et on a donc

$$\langle S_i \rangle_{[0]} = \langle S_i \rangle = \langle S_0 \rangle \equiv m \quad (\text{B.36})$$

où pour la deuxième égalité on a restauré l'invariance par translation du problème initial. Ces équations sont l'équivalent pour le champ-moyen classique des égalités (B.22).

En se limitant à une interaction avec les plus proches voisins seulement, on obtient donc

$$\mathcal{H}_{eff} = -h_{eff} S_0 = -(h + zJm) S_0 \quad (\text{B.37})$$

Par ailleurs, on peut aboutir à une expression auto-cohérente pour m ; en effet d'après (B.34)

$$\begin{aligned} m = \langle S_0 \rangle &= (+1) \frac{\exp(\beta h_{eff})}{\exp(\beta h_{eff}) + \exp(-\beta h_{eff})} + (-1) \frac{\exp(-\beta h_{eff})}{\exp(\beta h_{eff}) + \exp(-\beta h_{eff})} \\ &= \tanh(\beta h_{eff}) \end{aligned} \quad (\text{B.38})$$

et on a donc

$$m = \tanh(\beta(h + zJm)) \quad (\text{B.39})$$

L'approximation de champ-moyen classique a consisté à négliger dans (B.34) les fluctuations du champ local autour de sa valeur moyenne :

$$h_{loc}(\{S_i\}) = \sum_i J_{0i} S_i = \sum_i J_{0i} m + \sum_i J_{0i} (S_i - m) \quad (\text{B.40})$$

où $m = \langle S_i \rangle$ et \sum_i est une somme sur les z plus proches voisins. Dans la limite de grande connectivité, $\sum_i Jm = zJm$ diverge et il est nécessaire de renormaliser $J \mapsto J^*/z$ avec $J^* \mathcal{O}(1)$. Ainsi, $\sum_i Jm = J^*m$ reste fini quand $z \rightarrow \infty$.

D'autre part, $\sum_i J(S_i - m)$ est une somme sur z variables aléatoires $S_i - m$, dont la valeur moyenne est zéro et la déviation est $J = J^*/z$. Quand $z \rightarrow \infty$, le théorème central-limite indique que ce terme se comporte comme $\sim J\sqrt{z} = J^*/\sqrt{z} \rightarrow 0$. Les fluctuations peuvent donc bien être négligées dans la limite de grande connectivité, où l'approximation de champ-moyen classique devient exacte.

Les équations (B.37) et (B.39), parallèle classique des équations DMFT (B.19) et (B.24) constituent le coeur auto-cohérent du problème de champ-moyen classique. La différence majeure vient du champ de Weiss : simple scalaire m dans la théorie classique, il s'agit d'une fonction du temps $\mathcal{G}_0(i\omega_n)$ dans le cas de la DMFT. On peut ainsi considérer que la DMFT gèle les fluctuations spatiales (c'est une théorie de champ-moyen), mais qu'elle prend en compte les fluctuations temporelles induites par le couplage avec le bain auto-cohérent. L'action effective *locale* reste donc en DMFT un problème quantique à N -corps.

B.4 Implémentation : Monte Carlo quantique

B.4.1 Transformation de Hubbard-Stratonovich

Comme indiqué en B.3.1, une itération DMFT fait intervenir le calcul de la fonction de Green du problème effectif de la dynamique d'une impureté couplée à un bain $\mathcal{G}_{eff}(\tau - \tau') \equiv \langle Tc(\tau)c^\dagger(\tau') \rangle_{\mathcal{S}_{eff}}$. L'action effective est celle de l'équation (B.19) et la fonction de partition s'écrit

$$\begin{aligned} \mathcal{Z}_{eff} &= \int \prod_i D[c_0^\dagger, c_0] \exp(-\mathcal{S}_{eff}[c_0^\dagger, c_0]) \\ &= \exp\left(-c_0^\dagger(\tau)\mathcal{G}_0^{-1}(\tau - \tau')c_0(\tau') - U \int_0^\beta d\tau n_{0\uparrow}(\tau)n_{0\downarrow}(\tau)\right) \end{aligned} \quad (\text{B.41})$$

où l'on a simplifié l'écriture en omettant l'intégrale de chemin ainsi que celles sur τ et τ' .

Dans notre cas, le calcul de la fonction de Green est effectué par un algorithme de Monte Carlo quantique (QMC) de type Hirsch-Fye. Cette méthode consiste tout d'abord à discrétiser le temps imaginaire $\tau \in [0; \beta]$ en L tranches d'épaisseur $\Delta\tau = \beta/L$. Une fonction de Green qui dépendait de 2 temps $\mathcal{G}(\tau, \tau')$ devient ainsi une matrice $\mathcal{G}_{\tau, \tau'}$ de dimension $L \times L$.

La transformation de Hubbard-Stratonovich permet ensuite de reformuler le terme quartique d'interaction en un terme quadratique faisant intervenir une nouvelle variable, le champ de pseudo-spin $S(\tau)$, dont les valeurs possibles à chaque temps sont $S_\tau = \pm 1$:

$$\exp\left(-Un_\uparrow n_\downarrow + \frac{U}{2}(n_\uparrow + n_\downarrow)\right) = \frac{1}{2} \sum_{S=\pm 1} \exp\left(\lambda(U)S(n_\uparrow - n_\downarrow)\right) \quad (\text{B.42})$$

Cette égalité peut se prouver comme une identité d'opérateurs dans l'espace de Hilbert de dimension 4 de l'impureté $\{|0\rangle, |\uparrow\rangle, |\downarrow\rangle, |\uparrow\downarrow\rangle\}$:

$$\begin{aligned} \exp\left(-Un_\uparrow n_\downarrow + \frac{U}{2}(n_\uparrow + n_\downarrow)\right)|0\rangle &= 1; & \frac{1}{2} \sum_{S=\pm 1} \exp(\lambda(U)S(n_\uparrow - n_\downarrow))|0\rangle &= 1 \\ \dots |\uparrow\rangle &= e^{U/2}; & \dots |\uparrow\rangle &= \frac{1}{2}(e^{\lambda(U)} + e^{-\lambda(U)}) = \cosh(\lambda(U)) \\ \dots |\downarrow\rangle &= e^{U/2}; & \dots |\downarrow\rangle &= \cosh(\lambda(U)) \\ \dots |\uparrow\downarrow\rangle &= 1; & \dots |\uparrow\downarrow\rangle &= 1 \end{aligned}$$

et donc $\lambda(U) = \text{arccosh}(e^{U/2})$.

En utilisant l'eq. (B.42), la fonction de partition (B.41) se met sous la forme quadratique

$$\begin{aligned} \mathcal{Z}_{eff} &= \sum_{\{S_\tau\}=\pm 1} \exp\left(\sum_{\sigma} -c_{0\sigma}^\dagger(\tau) \mathcal{G}_{\tau, \tau'}^{-1} c_{0\sigma}(\tau') \right. \\ &\quad \left. + \lambda(U)S_\tau(c_{0\uparrow}^\dagger(\tau)c_{0\uparrow}(\tau) - c_{0\downarrow}^\dagger(\tau)c_{0\downarrow}(\tau))\right) \end{aligned} \quad (\text{B.43})$$

où $\sum_{\{S_\tau\}=\pm 1}$ est une somme sur les 2^L configurations de pseudo-spin $\{S_0; S_{\Delta\tau} \dots S_{L\Delta\tau}\}$. En introduisant de nouvelles fonctions de Green

$$\mathcal{G}_{\sigma, \tau, \tau'}^{-1}(S) = \mathcal{G}_{\tau, \tau'}^{-1} + \sigma S \delta_{\tau\tau'} \quad (\text{B.44})$$

la fonction de partition s'écrit

$$\begin{aligned} \mathcal{Z}_{eff} &= \sum_{\{S_\tau\}=\pm 1} \exp\left(\sum_{\sigma} -c_{0\sigma}^\dagger(\tau) \mathcal{G}_{\sigma, \tau, \tau'}^{-1}(S) c_{0\sigma}(\tau')\right) \\ &= \sum_{\{S_\tau\}=\pm 1} \det(\mathcal{G}_\uparrow^{-1}(S)) \det(\mathcal{G}_\downarrow^{-1}(S)) \end{aligned} \quad (\text{B.45})$$

où l'on a de nouveau utilisé l'identité $\int D[c^\dagger, c] \exp(-c^\dagger \hat{M} c) = \det(\hat{M})$.

B.4.2 Estimation statistique des fonctions de Green

L'expression (B.45) permet le calcul statistique des fonctions de Green

$$\begin{aligned} \mathcal{G}_\sigma &= \frac{1}{\mathcal{Z}_{eff}} \sum_{\{S_\tau\}=\pm 1} \mathcal{G}_\sigma(S) \det(\mathcal{G}_\uparrow^{-1}(S)\mathcal{G}_\downarrow^{-1}(S)) \\ &= \frac{\sum_{\{S_\tau\}=\pm 1} \rho(S) \mathcal{G}_\sigma(S)}{\sum_{\{S_\tau\}=\pm 1} \rho(S)} \end{aligned} \quad (\text{B.46})$$

où $\rho(S) = \det(\mathcal{G}_\uparrow^{-1}(S)\mathcal{G}_\downarrow^{-1}(S))$ est le poids statistique d'une configuration donnée du champ S de pseudo-spin.

Il est cependant impossible d'effectuer exactement cette somme sur 2^L configurations. La méthode Monte Carlo consiste à parcourir l'espace des phases (des configurations de pseudo-spin) avec une chaîne de Markov, dont chaque pas proposé sera accepté ou non selon une statistique qui reflète l'évolution physique réelle du système.

Ainsi, si l'on essaie de passer de la configuration $\{S\}$ à la configuration $\{S'\}$ (ce qui peut par exemple correspondre au renversement du $l^{\text{ème}}$ pseudo-spin : $S'_l = -S_l$), la probabilité d'effectuer cette transition est

$$P(S \rightarrow S') = \min\left\{1, \left|\frac{\rho(S')}{\rho(S)}\right|\right\} \quad (\text{B.47})$$

La transition est donc automatiquement acceptée si la configuration $\{S'\}$ est plus favorable énergétiquement, sinon, elle est acceptée avec une probabilité d'autant plus faible que $\{S'\}$ est défavorable énergétiquement par rapport à $\{S\}$. Cet algorithme dit de Metropolis permet de parcourir l'espace des phases en sondant principalement les configurations de basse énergie, ce qui assure qu'une somme partielle sur un parcours de l'espace des phases impliquant $N_{\{S\}} < 2^L$ configurations de pseudo-spin reflétera bien la physique du système⁴.

La différence avec un algorithme de Monte Carlo classique vient du fait que les probabilités sont ici des déterminants : rien n'assure qu'ils soient inférieurs à 1, ni même qu'ils soient positifs... Etant donné que les configurations telles que $\rho(S) < 0$ ne sont pas sondées par la chaîne de Markov, l'estimation statistique de \mathcal{G}_σ échoue dès lors que ces configurations représentent une part non négligeable de l'espace des phases.

⁴L'algorithme de Métropolis accepte avec certitude les transitions permettant une stabilisation, aussi petite soit elle : on risque donc de parcourir l'espace des phases assez lentement. Une alternative avantageuse consiste à remplacer P par $P' = \frac{P}{1+P}$. Si $P \ll 1$, $P' \approx P$ et les petites probabilités d'acceptation ne sont donc pas changées ; en revanche, si $P \gtrsim 1$, $P' \approx 1/2$ est fortement réduit. Cet algorithme "Heatbath" favorise donc les transitions qui permettent une stabilisation appréciable : le parcours dans l'espace des phases va ainsi plus rapidement vers le fondamental.

B.4.3 Aspect numérique

B.4.3.1 Généralisation au cas multi-orbital

Dans le cas de notre modèle effectif, il faut généraliser ce calcul QMC au cas de 3 bandes $\{|a_{1g}\rangle, |e'_{g1}\rangle, |e'_{g2}\rangle\}$ portant chacune 2 spins \uparrow, \downarrow : il existe donc $n_c = 6$ canaux possibles pour un porteur. Le terme d'interaction $U_{\alpha\alpha'}n_{\alpha}n_{\alpha'}$ va ainsi faire intervenir $n_p = \frac{1}{2}n_c(n_c - 1) = 15$ paires $\{n_{\alpha}n_{\alpha'}\}$ différentes, et il faudra appliquer une transformation de Hubbard-Stratonovich à chacune d'entre elles. Le temps de calcul pour l'estimation statistique de \mathcal{G}_{σ} est donc multiplié par $n_p = 15 \dots$

B.4.3.2 Boucle DMFT pour notre modèle effectif

N'ayant pas dérivé la condition d'auto-cohérence dans le cas multi-orbital sur un réseau triangulaire (l'équivalent pour notre modèle de l'équation (B.24)), la dernière phase d'une itération DMFT qui permet de définir le nouveau champ de Weiss (voir B.3.1) se fait à partir de l'équation de Dyson

$$(\mathcal{G}_0^{[n+1]})^{-1} = \Sigma^{[n]} + (\mathcal{G}_{loc}^{[n]})^{-1}$$

où l'exposant “ $[n]$ ” correspond à l'itération DMFT en cours.

B.4.3.3 Limitation en température

La discrétisation du temps imaginaire en $\beta = L \cdot \Delta\tau$ fait utiliser des matrices de dimension $L \times L$. Lorsque l'on veut travailler à faible température et donc à grand β , et si l'on veut garder une précision $\Delta\tau$ constante (typiquement $\Delta\tau \lesssim 0.5$), les matrices deviennent difficiles à manipuler et les temps de calculs augmentent considérablement (comme $\propto L^2$). Compte tenu du caractère multi-orbital de notre modèle (qui augmente ces temps d'un facteur $n_p = 15$), nous nous sommes limités aux températures $\beta \leq 32$.

B.4.3.4 Parallélisation du calcul

Un gain de temps conséquent est obtenu en parallélisant ⁵ deux étapes majeures du calcul DMFT :

⁵La parallélisation s'est effectuée au moyen de la librairie MPI (*Message Passing Interface*) pour Fortran90.

- la partie QMC est immédiatement parallélisable : dans la somme statistique sur les configurations, il suffit de répartir les N_{sweep} pas de la chaîne de Markov parmi les processeurs disponibles ;
- lors du calcul de la fonction de Green locale $\mathcal{G}(i\omega_n) = \sum_{\mathbf{k}} 1/(i\omega_n + \mu - \varepsilon_{\mathbf{k}} - \Sigma(i\omega_n))$, le potentiel chimique μ doit être ajusté de façon à ce que cette fonction de Green donne le bon nombre total de particules. Cette étape nécessite donc plusieurs calculs de $\mathcal{G}(i\omega_n)$, ce qui est rendu plus rapide en répartissant la somme sur \mathbf{k} parmi les processeurs disponibles.

B.4.3.5 Retour à l'axe réel

Le retour sur l'axe réel $\mathcal{G}(i\omega_n) \rightarrow \mathcal{G}(\omega)$ est effectué par une méthode de maximisation de l'entropie (voir Ref. [114] pour une description simple, et [115, 116] pour plus de détails). L'idée consiste à construire de façon itérative une fonction spectrale $\mathcal{A}(\omega)$ qui reproduise l'information contenue dans la fonction de Green en temps imaginaire $\mathcal{G}(\tau - \tau')$. Cette fonction spectrale est reliée à la partie imaginaire de la fonction de Green sur l'axe réel

$$\mathcal{A}(\omega) = \frac{-1}{\pi} \text{Im}(\mathcal{G}(\omega)) \quad (\text{B.48})$$

et on calcule ensuite la partie réelle de la fonction de Green en utilisant la relation de Kramers-Kronig

$$\text{Re}(\mathcal{G}(\omega)) = \frac{1}{\pi} \oint d\omega' \frac{1}{\omega' - \omega} \text{Im}(\mathcal{G}(\omega')) \quad (\text{B.49})$$

Dans notre calcul, on utilise ‘‘MaxEnt’’ pour prolonger sur l'axe réel le champ de Weiss \mathcal{G}_0 et la fonction de Green \mathcal{G} , ce qui permet de déduire la self-énergie $\Sigma(\omega) = \mathcal{G}_0^{-1}(\omega) - \mathcal{G}^{-1}(\omega)$. On peut alors construire

$$\mathcal{G}(\mathbf{k}, \omega) = \left(\omega - (\mathcal{H}(\mathbf{k}) - \mu) - \Sigma(\omega) \right)^{-1}$$

dont la partie imaginaire est reliée à la densité d'états $\rho(\mathbf{k}, \omega) = (-1/\pi) \text{Im}(\mathcal{G}(\mathbf{k}, \omega))$ et permet de tracer les structures de bandes.

Bibliographie

- [1] C. Fouassier, G. Matjeka, J.-M. Reau, and P. Hagenmuller, *J. Solid State Chem.* **6**, 532 (1973). [5](#)
- [2] I. Terisaki, Y. Sasago, and K. Uchinokura, *Phys. Rev. B* **56**, R12685 (1997). [5](#), [17](#)
- [3] I. Terasaki, I. Tsukada, and Y. Iguchi, *Phys. Rev. B* **65**, 195106 (2002). [5](#), [17](#)
- [4] M. Mikami, M. Yoshimura, Y. Mori, T. Sasaki, R. Funahashi, and M. Shikano, *Jpn. J. Appl. Phys.* **42**, 7383 (2003). [5](#)
- [5] K. Takada, H. Sakurai, E. Takayama-Muromachi, F. Izumi, R. Dilanian, and T. Sasaki, *Nature* **422**, 53 (2003). [5](#), [13](#), [14](#)
- [6] Q. Huang, M. Foo, R. Pascal, J. Lynn, B. Toby, T. He, H. Zandbergen, and R. Cava, *Phys. Rev. B* **70**, 184110 (2004). [7](#), [10](#)
- [7] L. Viciu, J. Bos, H. Zandbergen, Q. Huang, M. Foo, S. Ishiwata, A. Ramirez, M. Lee, N. Ong, and R. Cava, *Phys. Rev. B* **73**, 174104 (2006). [7](#)
- [8] D. Qian, D. Hsieh, L. Wray, Y.-D. Chuang, A. Fedorov, D. Wu, J. Luo, N. Wang, L. Viciu, R. Cava, and M. Hasan, *Phys. Rev. Lett.* **96**, 216405 (2006). [7](#), [26](#), [27](#), [28](#), [29](#), [30](#), [89](#)
- [9] C. de Vaulx, M.-H. Julien, C. Berthier, M. Horvatić, P. Bordet, V. Simonet, D. Chen, and C. Lin, *Phys. Rev. Lett.* **95**, 186405 (2005). [8](#)
- [10] G. Lang, J. Bobroff, H. Alloul, P. Mendels, N. Blanchard, and G. Collin, *Phys. Rev. B* **72**, 094404 (2005). [8](#)
- [11] K. Aryanpour, W. Pickett, and R. Scalettar, *Phys. Rev. B* **74**, 085117 (2006). [8](#)
- [12] B. Kyung, *Phys. Rev. B* **75**, 033102 (2007). [8](#)
- [13] P. Anderson, *Mater. Res. Bull.* **8**, 153 (1973). [8](#)
- [14] G. Amatucci, J. Tarascon, and L. Klein, *J. Electrochem. Soc.* **143**, 1114 (1996). [8](#)

- [15] C. de Vaulx, M.-H. Julien, C. Berthier, S. Hébert, V. Pralong, and A. Maignan, *Phys. Rev. Lett.* **98**, 246402 (2007). [8](#)
- [16] J. Tarascon, G. Vaughan, Y. Chabre, L. Seguin, M. Anne, P. Strobel, and G. Amatucci, *J. Solid State Chem.* **147**, 410 (1999). [8](#)
- [17] N. Wang, D. Wu, G. Li, X. Chen, C. Wang, and X. Luo, *Phys. Rev. Lett.* **93**, 14 (2004). [9](#), [16](#)
- [18] M. Foo, Y. Wang, S. Watauchi, H. Zandbergen, T. He, R. Cava, and N. Ong, *Phys. Rev. Lett.* **92**, 247001 (2004). [9](#), [12](#), [13](#), [15](#)
- [19] I. Mukhamedshin, H. Alloul, G. Collin, and N. Blanchard, *Phys. Rev. Lett.* **94**, 247602 (2005). [9](#), [13](#)
- [20] J. Gavilano, D. Rau, B. Pedrini, J. Hinderer, H. Ott, S. Kazakov, and J. Karpinski, *Phys. Rev. B* **69**, 100404 (2004). [9](#)
- [21] H. Zandbergen, M. Foo, Q. Xu, V. Kummar, and R. Cava, *Phys. Rev. B* **70**, 024101 (2004). [10](#), [11](#), [15](#)
- [22] P. Zhang, R. Capaz, M. Cohen, and S. Louie, *Phys. Rev. B* **71**, PRB71153102 (2005). [10](#)
- [23] M. Roger, D. Morris, D. Tennant, M. Gutmann, J. Goff, J.-U. Hoffmann, R. Feyerherm, E. Dudzik, D. Prabhakaran, A. Boothroyd, N. Shannon, B. Lake, and P. Deen, *Nature* **445**, 631 (2007). [10](#)
- [24] Y. Meng, A. Van der Ven, M. Chan, and G. Ceder, *Phys. Rev. B* **72**, 172103 (2005). [10](#)
- [25] G. Lang, J. Bobroff, H. Alloul, G. Collin, and N. Blanchard, *Phys. Rev. B* **78**, 155116 (2008). [11](#), [18](#), [19](#)
- [26] K. Lee, J. Kunes, and W. Pickett, *Phys. Rev. B* **70**, 045104 (2004). [13](#), [24](#), [34](#)
- [27] O. Motrunich and P. Lee, *Phys. Rev. B* **70**, 024514 (2004). [13](#), [77](#)
- [28] H. Watanabe and M. Ogata, *J. Phys. Soc. Jpn.* **74**, 2901 (2005). [13](#)
- [29] K. Ishida, Y. Ihara, Y. Maeno, C. Michioka, M. Kato, K. Yoshimura, K. Takada, T. Sasaki, H. Sakurai, and E. Takayama-Muromachi, *J. Phys. Soc. Jpn.* **72**, 3041 (2003). [13](#)
- [30] T. Fujimoto, G.-Q. Zheng, Y. Kitaoka, R. Meng, J. Cmaidalka, and C. Chu, *Phys. Rev. Lett.* **92**, 047004 (2004). [13](#)
- [31] W. Higemoto, K. Ohishi, A. Koda, S. Ranjan Saha, R. Kadono, K. Ishida, K. Takada, H. Sakurai, E. Takayama-Muromachi, and T. Sasaki, *Phys. Rev. B* **70**, 134508 (2004). [13](#)
- [32] M. Johannes and D. Singh, *Phys. Rev. B* **70**, 014507 (2004). [13](#)
- [33] R. Arita, *Phys. Rev. B* **71**, 132503 (2005). [13](#)
-

-
- [34] B. Lorenz, J. Cmaidalka, R. Meng, and C. Chu, *Phys. Rev. B* **68**, 132504 (2003). [13](#)
- [35] Y. Kobayashi, H. Watanabe, M. Yokoi, T. Moyoshi, Y. Mori, and M. Sato, *J. Phys. Soc. Jpn.* **74**, 1800 (2005). [13](#)
- [36] G. Zheng, M. K., D. Chen, and C. Lin, *Phys. Rev. B* **73**, 180503 (2006). [13](#)
- [37] Y. Ihara, K. Ishida, H. Takeya, C. Michioka, M. Kato, I. Y., K. Yoshimura, K. Takada, T. Sasaki, H. Sakurai, and E. Takayama-Muromachi, *J. Phys. Soc. Jpn.* **75**, 013708 (2006). [13](#)
- [38] G. Baskaran, *Phys. Rev. Lett.* **91**, 097003 (2003). [13](#)
- [39] B. Kumar and B. Shastry, *Phys. Rev. B* **68**, 104508 (2003). [13](#)
- [40] C. Honerkamp, *Phys. Rev. B* **68**, 104510 (2003). [13](#)
- [41] H. Ikeda, Y. Nisikawa, and K. Yamada, *J. Phys. Soc. Jpn.* **73**, 17 (2004). [13](#)
- [42] Y. Tanaka, Y. Yanase, and M. Ogata, *J. Phys. Soc. Jpn.* **73**, 319 (2004). [13](#)
- [43] H. Yang, J.-Y. Lin, C. Sun, Y. Kang, C. Huang, K. Takada, T. Sasaki, H. Sakurai, and E. Takayama-Muromachi, *Phys. Rev. B* **71**, R020504 (2005). [13](#)
- [44] K. Takada, K. Fukuda, M. Osada, I. Nakai, F. Izumi, R. Dilanian, K. Kato, M. Takata, H. Sakurai, E. Takayama-Muromachi, and T. Sasaki, *J. Mater. Chem.* **14**, 1448 (2004). [14](#)
- [45] C. Milne, D. Argyriou, A. Chemseddine, N. Aliouane, J. Veira, S. Landsgessell, and D. Alber, *Phys. Rev. Lett.* **93**, 247007 (2004). [14](#)
- [46] P. Barnes, M. Avdeev, J. Jorgensen, D. Hinks, H. Claus, and S. Short, *Phys. Rev. B* **72**, 134515 (2005). [14](#)
- [47] H. Sakurai, N. Tsujii, O. Suzuki, H. Kitazawa, G. Kido, K. Takada, T. Sasaki, and E. Takayama-Muromachi, *Phys. Rev. B* **74**, 092502 (2006). [14](#)
- [48] V. Poltavets, M. Croft, and M. Greenblatt, *Phys. Rev. B* **74**, 125103 (2006). [14](#)
- [49] Y. Ihara, K. Ishida, C. Michioka, M. Kato, K. Yoshimura, K. Takada, T. Sasaki, H. Sakurai, and E. Takayama-Muromachi, *J. Phys. Soc. Jpn.* **74**, 867 (2005). [14](#)
- [50] H. Sakurai, K. Takada, T. Sasaki, and E. Takayama-Muromachi, *J. Phys. Soc. Jpn.* **74**, 2909 (2005). [14](#)
- [51] A. Williams, J. Attfield, M. Foo, L. Viciu, and R. Cava, *Phys. Rev. B* **73**, 134401 (2006), cond-mat/0601131. [15](#), [16](#)
- [52] Q. Huang, M. Foo, J. Lynn, H. Zandbergen, G. Lawes, Y. Wang, B. Toby, A. Ramirez, N. Ong, and R. Cava, *J. Phys. : Cond. Mat.* **16**, 5803 (2004). [15](#), [16](#)
- [53] G. Gasparovic, R. Ott, J. Cho, F. Chou, Y. Chu, J. Lynn, and Y. Lee, *Phys. Rev. Lett.* **96**, 046403 (2006). [15](#), [16](#)
-

- [54] P. Mendels, D. Bono, J. Bobroff, G. Collin, D. Colson, N. Blanchard, H. Alloul, I. Mukhamedshin, F. Bert, A. Amato, and A. Hillier, *Phys. Rev. Lett.* **94**, 136403 (2005). [15](#), [18](#)
- [55] R. Ray, A. Ghoshray, K. Ghoshray, and S. Nakamura, *Phys. Rev. B* **59**, 9454 (1999). [16](#), [17](#)
- [56] W. Koshibae, K. Tsutsui, and S. Maekawa, *Phys. Rev. B* **62**, 6869 (2000). [16](#)
- [57] J. Hwang, J. Yang, T. Timusk, and F. Chou, *Phys. Rev. B* **72**, 024549 (2005). [16](#)
- [58] J. Bobroff, G. Lang, H. Alloul, N. Blanchard, and G. Collin, *Phys. Rev. Lett.* **96**, 107201 (2005). [16](#), [17](#)
- [59] M. Yokoi, T. Moyoshi, Y. Kobayashi, M. Soda, Y. Yasui, M. Sato, and K. Kakurai, *J. Phys. Soc. Jpn.* **74**, 3046 (2005). [16](#)
- [60] Y. Wang, N. Rogado, R. Cava, and N. Ong, *Nature* **423**, 425 (2003). [17](#), [18](#)
- [61] F. Chou, J. Cho, and Y. Lee, *Phys. Rev. B* **70**, 144526 (2004). [17](#)
- [62] T. Motohashi, R. Ueda, E. Naujalis, T. Tojo, I. Terasaki, T. Atake, M. Karppinen, and H. Yamauchi, *Phys. Rev. B* **67**, 064406 (2003). [18](#)
- [63] J. Sugiyama, J. Brewer, E. Ansaldo, B. Hitti, M. Mikami, Y. Mori, and T. Sasaki, *Phys. Rev. B* **69**, 214423 (2004). [18](#)
- [64] J. Sugiyama, H. Itahara, J. Brewer, E. Ansaldo, T. Motohashi, M. Karppinen, and H. Yamauchi, *Phys. Rev. B* **67**, 214420 (2003). [18](#)
- [65] L. Helme, A. Boothroyd, R. Coldea, D. Prabhakaran, D. Tennant, A. Hiess, and J. Kulda, *Phys. Rev. Lett.* **94**, 157206 (2005). [18](#)
- [66] S. Bayrakci, I. Mirebeau, P. Bourges, Y. Sidis, M. Enderle, J. Mesot, D. Chen, C. Lin, and B. Keimer, *Phys. Rev. Lett.* **94**, 157205 (2005). [18](#)
- [67] G. Lang, Ph.D. thesis, Université Paris-Sud Orsay, 2007. [18](#)
- [68] D. Singh, *Phys. Rev. B* **61**, 13397 (2000). [22](#), [23](#), [26](#), [32](#)
- [69] M. Johannes, I. Mazin, D. Singh, and D. Papaconstantopoulos, *Phys. Rev. Lett.* **93**, 097005 (2004). [23](#), [24](#)
- [70] M. Mochizuki, Y. Yanase, and M. Ogata, *J. Phys. Soc. Jpn.* **74**, 1670 (2005). [23](#), [39](#), [52](#)
- [71] D. Singh, *Phys. Rev. B* **68**, R020503 (2003). [23](#), [24](#), [32](#)
- [72] P. Zhang, W. Luo, M. Cohen, and S. Louie, *Phys. Rev. Lett.* **93**, 236402 (2004). [23](#), [25](#), [34](#), [35](#)
- [73] T. Valla, P. Johnson, Z. Yusof, B. Wells, Q. Li, S. Loureiro, R. Cava, M. Mikami, Y. Mori, M. Yoshimura, and T. Sasaki, *Nature* **417**, 627 (2002). [26](#)
-

- [74] M. Hasan, Y. Chuang, D. Qian, Y. Li, Y. Kong, A. Kuprin, A. Fedorov, R. Kimmerling, E. Rotenberg, K. Rossnagel, Z. Hussain, H. Koh, N. Rogado, M. Foo, and R. Cava, *Phys. Rev. Lett.* **92**, 246402 (2004). [26](#), [89](#)
- [75] D. Qian, L. Wray, D. Hsieh, D. Wu, J. Luo, N. Wang, A. Kuprin, A. Fedorov, R. Cava, L. Viciu, and M. Hasan, *Phys. Rev. Lett.* **96**, 046407 (2006). [26](#), [30](#), [77](#), [89](#)
- [76] D. Qian, L. Wray, D. Hsieh, L. Viciu, R. Cava, J. Luo, D. Wu, N. Wang, and M. Hasan, *Phys. Rev. Lett.* **97**, 186405 (2006). [26](#), [29](#), [33](#), [89](#)
- [77] H. Yang, Z. Pan, A. Sekharan, T. Sato, S. Souma, T. Takahashi, R. Jin, B. Sales, D. Mandrus, A. Fedorov, Z. Wang, and H. Ding, *Phys. Rev. Lett.* **95**, 146401 (2005). [26](#), [27](#), [29](#), [30](#), [31](#), [45](#), [67](#), [69](#), [70](#), [77](#), [80](#), [88](#)
- [78] T. Shimojima, K. Ishizaka, S. Tsuda, T. Kiss, T. Yokoya, A. Chainani, S. Shin, P. Badica, K. Yamada, and K. Togano, *Phys. Rev. Lett.* **97**, 267003 (2006). [26](#), [28](#), [29](#), [31](#), [77](#), [89](#)
- [79] H. Yang, S. Wang, A. Sekharan, H. Matsui, S. Souma, T. Sato, T. Takahashi, T. Takeuchi, J. Campuzano, R. Jin, B. Sales, D. Mandrus, Z. Wang, and H. Ding, *Phys. Rev. Lett.* **92**, 246403 (2004). [26](#), [77](#), [89](#)
- [80] S. V. Geck, J. and Borisenko, H. Berger, H. Eschrig, J. Fink, M. Knupfer, K. Koepnik, A. Koitzsch, A. A. Kordyuk, V. B. Zabolotnyy, and B. Buchner, *Phys. Rev. Lett.* **99**, 046403 (2007). [26](#), [28](#), [29](#), [31](#)
- [81] A. Chainani, T. Yokoya, Y. Takata, K. Tamasaku, M. Taguchi, T. Shimojima, N. Kamakura, K. Horiba, S. Tsuda, S. Shin, D. Miwa, Y. Nishino, T. Ishikawa, M. Yabashi, K. Kobayashi, H. Namatame, M. Taniguchi, K. Takada, T. Sasaki, H. Sakurai, and E. Takayama-Muromachi, *Phys. Rev. B* **69**, R180508 (2004). [26](#), [34](#)
- [82] L. Balicas, J. Analytis, Y. Jo, K. Storr, H. Zandbergen, Y. Xin, N. Hussey, F. Chou, and P. Lee, *Phys. Rev. Lett.* **97**, 126401 (2006). [30](#)
- [83] J. Laverock, S. Dugdale, J. Duffy, J. Wooldridge, G. Balakrishnan, M. Lees, G. Zheng, D. Chen, C. Lin, A. Andrejczuk, M. Itou, and Y. Sakurai, *Phys. Rev. B* **76**, 052509 (2007). [30](#)
- [84] D. Singh and D. Kasinathan, *Phys. Rev. Lett.* **97**, 016404 (2006). [32](#)
- [85] P. Zhang, W. Luo, V. Crespi, M. Cohen, and S. Louie, *Phys. Rev. B* **70**, 085108 (2004). [33](#)
- [86] K. Lee and W. Pickett, *Phys. Rev. Lett.* **96**, 096403 (2005). [34](#)
- [87] K.-W. Lee and W. Pickett, *Phys. Rev. B* **72**, 115110 (2005). [34](#)
- [88] M. Johannes, I. Mazin, and D. Singh, *Phys. Rev. B* **71**, 205103 (2005). [34](#)
-

- [89] S. Zhou, M. Gao, H. Ding, P. Lee, and Z. Wang, Phys. Rev. Lett. **94**, 206401 (2005). [36](#), [37](#), [53](#), [57](#), [60](#), [64](#), [66](#), [89](#)
- [90] H. Ishida, M. Johannes, and A. Liebsch, Phys. Rev. Lett. **94**, 196401 (2005). [38](#), [53](#)
- [91] C. Perroni, H. Ishida, and A. Liebsch, Phys. Rev. B **75**, 045125 (2007). [38](#)
- [92] C. Marianetti, K. Haule, and O. Parcollet, Phys. Rev. Lett. **99**, 246404 (2007). [39](#), [52](#)
- [93] W. Wu, D. Huang, J. Okamoto, A. Tanaka, H. Lin, F. Chou, A. Fujimori, and C. Chen, Phys. Rev. Lett. **94**, 146402 (2005). [45](#)
- [94] C. Marianetti, G. Kotliar, and G. Ceder, Phys. Rev. Lett. **92**, 196405 (2004). [45](#)
- [95] T. Kroll, M. Knupfer, J. Geck, C. Hess, T. Schwieger, G. Krabbes, C. Sekar, D. Batchelor, H. Berger, and B. Büchner, Phys. Rev. B **74**, 115123 (2006). [45](#)
- [96] T. Kroll, A. Aligia, and G. Sawatzky, Phys. Rev. B **74**, 115124 (2006). [45](#), [54](#), [57](#)
- [97] S. Landron and M. Lepetit, Phys. Rev. B **74**, 184507 (2006). [45](#), [46](#), [54](#)
- [98] T. Kroll, Ph.D. thesis, Fakultät Mathematik und Naturwissenschaften der Technischen Universität Dresden, 2006. [52](#), [55](#)
- [99] W. Koshibae and S. Maekawa, Phys. Rev. Lett. **91**, 257003 (2003). [53](#), [57](#)
- [100] S. Landron and M.-B. Lepetit, Phys. Rev. B **77**, 125106 (2008). [54](#)
- [101] M.-B. Lepetit, communication privée. [54](#)
- [102] M. S. Hybertsen, E. B. Stechel, M. Schluter, and D. R. Jennison, Phys. Rev. B **41**, 11068 (1990). [56](#)
- [103] J. B. Grant and A. K. McMahan, Phys. Rev. Lett. **66**, 488 (1991). [56](#)
- [104] L. F. Feiner, J. H. Jefferson, and R. Raimondi, Phys. Rev. B **53**, 8751 (1996). [56](#)
- [105] M. E. Simón, A. A. Aligia, and E. R. Gagliano, Phys. Rev. B **56**, 5637 (1997). [56](#)
- [106] M. Indergand, Y. Yamashita, H. Kusunose, and M. Sigrist, Phys. Rev. B **71**, 214414 (2005). [58](#)
- [107] A. Bourgeois, A. Aligia, T. Kroll, and M.-D. Núñez Regueiro, Phys. C **460**, 497 (2007). [64](#)
- [108] A. Bourgeois, A. Aligia, T. Kroll, and M.-D. Núñez Regueiro, Phys. Rev. B **75**, 174518 (2007). [64](#)
- [109] G. Kotliar and A. Ruckenstein, Phys. Rev. Lett. **57**, 1362 (1986). [64](#)
- [110] A. Georges, G. Kotliar, W. Krauth, and M. Rozenberg, Rev. Mod. Phys. **68**, 000013 (1996). [71](#), [74](#), [103](#)

- [111] G. Kotliar, S. Savrasov, K. Haule, V. Oudovenko, O. Parcollet, and C. Marianetti, *Rev. Mod. Phys.* **78**, 000865 (2006). [71](#), [103](#)
- [112] A. Bourgeois, A. A. Aligia, and M. J. Rozenberg, submitted to *Phys. Rev. Lett.* (unpublished). [72](#)
- [113] S. Cunningham, *Phys. Rev. B* **10**, 4988 (1974). [101](#)
- [114] A. W. Sandvik, *Phys. Rev. B* **57**, 10287 (1998). [115](#)
- [115] J. Gubernatis, M. Jarrell, R. Silver, and D. Sivia, *Phys. Rev. B* **44**, 6011 (1991). [115](#)
- [116] M. Jarrell and J. Gubernatis, *Phys. Reports* **269**, 133 (1996). [115](#)