HAL
open science

Spectroscopies à l'aide du rayonnement synchrotron appliquées aux systèmes fortement corrélés : Transition métal-isolant dans les oxydes de vanadium

Fanny Rodolakis

To cite this version:

Fanny Rodolakis. Spectroscopies à l'aide du rayonnement synchrotron appliquées aux systèmes fortement corrélés : Transition métal-isolant dans les oxydes de vanadium. Matière Condensée [cond-mat]. Université Paris Sud - Paris XI, 2009. Français. NNT : . tel-00456986

HAL Id: tel-00456986

https://theses.hal.science/tel-00456986

Submitted on 16 Feb 2010

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.

Thèse de doctorat
de l'UNIVERSITE PARIS-SUD XI
Spécialité : Physique

Présentée par :

Fanny Rodolakis

Pour obtenir le grade de :

DOCTEUR DE L'UNIVERSITE PARIS-SUD XI

Spectroscopie à l'aide du rayonnement synchrotron appliquée aux systèmes fortement corrélés : Transition métal-isolant dans les oxydes de vanadium

Soutenue le 4 décembre 2009 devant le jury composé de :

Michel HERITIER	Professeur	Président du jury
Marco GRIONI	Professeur	Rapporteur
Jean-Louis HAZEMANN	Directeur de recherche	Rapporteur
Silke BIERMANN	Professeur	Examinatrice
Matteo CALANDRA	Chargé de Recherche	Examinateur
Marino MARSI	Professeur	Directeur de thèse
Jean-Pascal RUEFF	Chargé de Recherche	Directeur de thèse

Thèse préparée au sein du Laboratoire de Physique des Solides
et du Synchrotron SOLEIL

Remerciements

Je souhaite tout d'abord adresser mes plus profonds remerciements aux membres de mon jury, et en particulier à mes rapporteurs Marco Grioni et Jean-Louis Hazemann qui m'ont fait l'honneur d'accepter de juger mon travail, et dont les commentaires m'ont été précieux. J'adresse également toute ma reconnaissance à Silke Biermann et Matteo Calandra pour l'intérêt qu'ils ont porté à mes travaux d'expérimentatrice, et pour la pertinence de leurs remarques. Enfin, ce fut un réel honneur que de voir mon jury présidé par M. Michel Héritier. Je le remercie très chaleureusement d'avoir accepté cette tâche, pour laquelle je n'aurais pu imaginer personne d'autre.

Mes remerciements s'adressent également à M. Jean-Paul Pouget, directeur du Laboratoire de Physique des Solides, ainsi que Messieurs Denis Raoux et Michel Van der Rest, directeurs successifs du Synchrotron SOLEIL, qui ont accepté de m'accueillir au sein de leurs laboratoires.

Je tiens à exprimer toute ma gratitude à mes directeurs de thèse, Jean-Pascal Rueff et Marino Marsi, pour la confiance qu'ils m'ont témoignée tout au long de cette thèse. Je les remercie d'avoir su m'encadrer comme ils l'ont fait, chacun à leur manière, en respectant mon indépendance, mes goûts, mes choix et mon caractère (pas toujours facile !). En plus de tout ce qu'ils m'ont appris du monde des systèmes fortement corrélés et de la spectroscopie, j'ai eu la chance incroyable d'effectuer mes expériences aux quatre coins de la planète et de collaborer avec un très grand nombre de chercheurs, tout cela grâce à leur détermination. Je ne pourrai jamais les remercier suffisamment pour tout ce qu'ils m'ont apporté au cours de ces quelques années.

Travailler en synchrotron, cela signifie le plus souvent des weekend et des jours fériés sans voir la lumière du jour, des nuits blanches à prendre "les" mesures de ma thèse, qui s'avéreront finalement fausses le lendemain... Pourtant ce sont de loin mes meilleurs souvenirs, et je pense n'avoir jamais autant appris que sur une ligne de lumière. J'y ai également fait des rencontres formidables, aussi bien sur le plan scientifique qu'humain. Je souhaite ainsi remercier, pour leur aide, leur patience, et leur grande disponibilité, l'ensemble des scientifiques de centre de rayonnement synchrotron sans qui ces expériences auraient été impossibles à réaliser : Marcin Sikora et Peter Glatzel (ID26, ESRF), Sergey Gorovikov, Paolo Vilmercati, Luca Petaccia et Andrea Goldoni (BaDElPh, Elettra), Ignace Jarrige et Yong Cai (BL12XU,

SPring-8), Alberta Congeduti et Francois Baudelet (ODE, SOLEIL), Mary Upton et Yuri Shvydko (30-ID, APS), et enfin Isabelle Alliot, Olivier Proux et Jean-Louis Hazemann (FAME, ESRF). Je tiens à remercier tout particulièrement Erik Elkaïm et Sylvain Ravy, ainsi que Nicolas Bergeard, Mathieu Silly et Fausto Sirotti, des lignes CRISTAL et TEMPO à SOLEIL, qui m'ont permis de réaliser des expériences sur leurs propres temps de faisceau. Merci aussi à tous ceux qui ont partagé avec moi quelques nuits blanches : Pawel Wzietek, Jean-Paul Itié, Barbara Mansart et Evangelos Papalazarou. J'en profite pour remercier Pawel pour son aide précieuse à la préparation et à la caractérisation des échantillons. Merci également à Jean-Paul pour l'intérêt et l'implication qu'il a toujours montrés à l'égard de mon travail.

Ce travail de thèse a tiré partie de très nombreuses collaborations avec la communauté des théoriciens. Je tiens ainsi à remercier tous ceux qui m'ont permis d'y voir un peu plus clair, que ce soit dans mes pré-seuils d'absorption, mes spectres de perte d'énergie ou mes pics de quasiparticules : Yves Joly (Institut Néel, Grenoble), Jan Tomczak, Silke Biermann, Alexander Poteryaev et Antoine Georges (CPHT, Polytechnique), Giovanni Borghi, Michele Fabrizio et Erio Tosatti (SISSA, Trieste), Phillip Hansmann, Alessandro Toschi, Giorgio Sangiovanni et Karsten Held (ISSP, Vienna), Maurits Haverkort (MPIF, Stuttgart), Amélie Juhin (DINS, Utrecht), Federico Iori, Matteo Gatti et Lucia Reining (LSI, Polytechnique).

Dans la catégorie haute pression, je tiens à remercier chaleureusement Jean-Paul Itié (encore une fois !) de m'avoir initiée à l'art des cellules à enclume de diamant. Merci également à Jean-Claude Chervin d'avoir complété ma formation (et de m'avoir remonté le moral après mon premier diamant cassé) : ce fut un honneur et un véritable plaisir d'être l'une des dernières élèves de "l'école Chervin" (qui a des airs de centre aéré !). Merci aussi à Pierrick Zerbino et à Gilles Le Marchand pour leurs précieux coups de main.

Enfin, merci à l'ensemble des membres du LPS et de SOLEIL, scientifiques, techniciens et personnel administratif, que j'ai mis à contribution au cours de ces quelques années et qui ont répondu présent. Merci au groupe Rayons X du LPS, et en particulier à Pierre-Antoine Albouy, Stephane Rouzière et David Le Bolloc'h, pour leurs conseils en diffraction et leur grande disponibilité. Merci aussi à Jean-Paul Pouget, qui a toujours montré un grand intérêt à l'égard de mes travaux, malgré ses obligations. Merci à mes collègues de la ligne GALAXIES, Dominique et James, pour leur bonne humeur au déjeuner. Je reviendrai vous embêter un jour en tant qu'utilisatrice !

Je ne saurais terminer sans exprimer une nouvelle fois toute ma gratitude au Professeur Michel Héritier, sans qui je ne me serais pas engagée dans la recherche. Je le remercie très sincèrement pour l'engagement dont il fait preuve à l'égard de ses étudiants.

Cette période de ma vie n'aurait certainement pas été aussi réjouissante sans toutes les rencontres qui ont ponctué ces trois années, au hasard des couloirs, des lignes de lumière ou des conférences. Je pense notamment à David et Alvaro, mais aussi à Jean-Yves, Nicolas, Fabien, Lisa, Florian, Alessandro, les deux Amélie (celle du chrome et celle du vanadium), Evangelos, Isabelle et tant d'autres thésards, post-docs et scientifiques de Soleil, du LPS et d'ailleurs. Merci à tous pour ces bons mo-

ments. Un grand merci à Ignace, mon *sempai*, grâce à qui j'ai énormément appris, aussi bien au sujet des lignes de diffusion inélastique que sur l'art de manier les hiragana, katakana et autres kanji, en passant par "comment survivre à sa première conférence internationale", sans oublier bien sûr "comment survivre au Japon lorsque l'on n'aime pas le poisson" ! Merci à Carole, qui non seulement m'a accueillie dans son bureau en dernière année, mais a également su me "maîtriser" à l'approche de la soutenance (j'espère t'avoir rendu la pareille, mais je doute avoir fait aussi bien !). Merci enfin à Vincent, mon copain de thèse depuis le premier jour, qui a toujours su prononcer la phrase magique au bon moment : *"Ca te dis de prendre un café ?"*

Un grand merci à ceux qui ne liront dans cette thèse que cette page : Kef et Clem, Claire, Marjo, Dédé, TiGui et Emy, Veshna et Ti-Z, qui ont su me changer les idées quand j'en avais le plus besoin (et me tirer les oreilles quand je ne voulais pas travailler, n'est ce pas Claire !). Merci à Pich et à Mini pour les soirées parisiennes au Backstage. Et surtout Pich, merci d'avoir réussi a être à l'heure une fois dans ta vie : le 4 décembre 2009 ! Merci mon Manu, pour le soutient indéfectible dont tu fais preuve depuis tant d'années, malgré la distance. Je n'aurais jamais imaginé que quelqu'un puisse faire 1200 km pour assister à ma soutenance ! Une petite pensée aussi pour tous ceux que j'ai abandonnés à Tours... Une caresse à ma Crevette, qui a passé les trois quarts de ma rédaction à ronronner sur mes genoux. Dans la séries des remerciements stupides, merci à Neversoft d'avoir inventé Guitar Hero : le meilleur exutoire qui soit. Je dois aussi un "nanananananèreuh" à tous ceux qui m'affirmaient que rédiger était synonyme de "se remettre à fumer". Sans oublier bien sûr : Legend forever !

Je remercie toute ma famille : les petits, les grands et les pièces rapportées. Merci à mes grandes soeurs, Cécile, Emmanuelle et Magali, qui n'ont jamais douté de ma réussite et qui m'ont toujours soutenue, même quand le stress me mettait de (très) mauvaise humeur. Merci aussi à ma grand-mère, qui s'est toujours beaucoup souciée de mon avenir, malgré sa multitude de petits-enfants et arrières-petits-enfants. Je tiens également à remercier mes beaux-parents, qui m'ont offert (entre autres) le luxe de rédiger au calme. Merci Carlos d'avoir réussi à te retenir de m'embêter lorsque je travaillais, merci Brigitte pour les (très) très nombreuses corrections d'orthographe, et pour tout le reste.

Je ne pourrait jamais remercier suffisamment ma mère, qui m'a transmis le gène de la recherche. Qui sait, je n'aurais peut-être pas suivi cette voie si tu ne nous avais pas emmenées compter les bébés souris le dimanche après-midi, quand on était petites. Ce qui est sûr, c'est que je n'en serais certainement pas là aujourd'hui si je ne t'avais pas toujours su derrière moi. Rien ne me fait plus plaisir que de t'entendre encore m'appeler "ton petit rayon de soleil".

Enfin, le plus grand des mercis à Aurélien, mon chéri n'à moi, qui a su me donner le courage d'accomplir ce qui me semblait tellement insurmontable. Je n'aurais jamais pu faire tout cela sans toi. J'ai déjà dû te le dire un million de fois : tu es le meilleur chéri du monde. Désormais c'est officiel. Merci toi.

Mes dernières pensées vont à mon père, à qui je souhaite dédier ce travail.

Table des matières

Introduction Générale **11**

1 Transition métal-isolant dans les oxydes de métaux de transition **15**
1.1 Présentation générale 16
1.1.1 Transitions métal-isolant et transition de Mott-Hubbard 16
i) Les transitions métal-isolant dans les solides 16
ii) La transition de Mott-Hubbard 17
iii) Le modèle de Hubbard 17
1.1.2 La transition de Mott dans l'approximation de la DMFT 19
i) La Théorie du Champ Moyen Dynamique 19
ii) Bandes de Hubbard et quasiparticules 20
iii) L'application aux matériaux réels 24
1.1.3 Les oxydes de métaux de transition 25
i) Des matériaux fortement corrélés 25
ii) L'influence du champ cristallin 26
iii) Le rôle des ligands 26
iv) Les interactions de configurations 27
v) Les oxydes de vanadium 29
1.2 Un système modèle pour la transition de Mott-Hubbard : V_2O_3 30
1.2.1 Propriétés électroniques et structurales 30
i) Le diagramme de phase 30
ii) Transition PM-PI et transition de Mott-Hubbard 31
iii) Structure cristallographique 32
iv) Structure de bande 34
1.2.2 Modèles théoriques et expériences 34
i) Le modèle de Hubbard à une bande 34
ii) Au-delà du modèle de Hubbard à une bande 36
iii) La structure de bande LDA 37
iv) Le succès de la LDA+DMFT 38
v) L'apport des spectroscopies PES et XAS 39
1.3 Un système sujet à controverse : VO_2 42
1.3.1 Propriétés électroniques et structurales 42
i) La transition métal-isolant 42
ii) Structure cristallographique 43
iii) Structure de bande 45

1.3.2 Transition de Peierls ou transition de Mott-Hubbard ? 46
i) Des arguments contradictoires 46
ii) Le diagramme de phase $V_{1-x}M_xO_2$ 46
iii) Un challenge théorique 48
1.3.3 Une transition de Peierls "assistée" par les corrélations 48
i) Cluster Dynamical Mean Field Theory 48
ii) Un isolant de Peierls renormalisé par les corrélations . . . 49
iii) La confirmation expérimentale 50

2 Méthodes expérimentales et instrumentation 53
2.1 Spectroscopie et rayonnement synchrotron 54
2.1.1 Spectroscopies de rayons X 54
i) Introduction 54
ii) Description théorique 55
iii) Mise en oeuvre expérimentale 57
2.1.2 Le Rayonnement Synchrotron 57
i) Principe de production 57
ii) Les aimants de courbure ou BM (*Bending Magnets*) 59
iii) Les éléments d'insertion ou ID (*Insertion Devices*) 60
iv) Les lignes de lumière 60
2.2 Spectroscopie de photoémission 62
2.2.1 Principes généraux 62
2.2.2 Spectrosopie de photoémission résolue en angle 62
2.2.3 Sensibilité a la surface 66
2.2.4 Instrumentation 67
i) Les lignes de photoémission 67
ii) Analyseur hémisphérique 69
iii) Environnement ultravide 70
iv) Préparation des échantillons 70
2.3 Spectroscopie d'absorption X 72
2.3.1 Spectroscopie d'absorption standard 72
i) Principes généraux 72
ii) Section efficace d'absorption et règles de sélection 73
iii) Absorption au seuil K dans les oxydes de vanadium 74
2.3.2 Spectroscopie d'absorption haute résolution 75
2.3.3 Cartographie RIXS 78
2.3.4 Instrumentation 78
i) Les lignes d'absorption X 78
ii) Spectromètre IXS 81
iii) Préparation des échantillons 82
iv) Cellule à enclume de diamant 83
2.4 Diffusion inélastique non résonnante 86

3 Quasiparticules dans les métaux corrélés : dispersion et atténuation en surface dans V_2O_3 89
3.1 Motivation de l'étude 90
3.2 Mesures basses énergies et pic de quasiparticule 90
3.3 Dépendance en **k** et comparaison avec la théorie 93
3.4 Atténuation du pic de quasiparticule en surface 99
3.4.1 Effet de surface dans les systèmes fortement corrélés 99
3.4.2 Dépendance angulaire 99
3.4.3 Dépendance en température 103
3.4.4 Nature des différentes bandes observées 105
3.5 Conclusion 108

4 Transition métal-isolant dans $(V_{1-x}Cr_x)_2O_3$ 109
4.1 Caractères des états occupés 110
4.1.1 Motivation de l'étude 110
4.1.2 Observation de la transition de Mott-Hubbard 110
4.2 Excitations de basses énergies 114
4.2.1 Motivation de l'étude 114
4.2.2 Mesure du spectre d'excitation dans $(V_{1-x}Cr_x)_2O_3$ 115
4.2.3 Observation de la transition de Mott-Hubbard 116
4.3 Caractères des états inoccupés 119
4.3.1 Motivation de l'étude 119
4.3.2 Observation de la transition de Mott-Hubbard 119
i) Mesure XAS au seuil K du vanadium dans $(V_{1-x}Cr_x)_2O_3$. 119
ii) Interprétation théorique 122
iii) Dichroisme linéaire 126
iv) Cartographies RIXS 129
4.3.3 Exploration du diagramme de phase de $(V_{1-x}Cr_x)_2O_3$ 130
i) Inéquivalence de la transition métal-isolant induite en pression 130
ii) Influence des paramètres thermodynamiques 135
4.4 Conclusion 138

5 Transition métal-isolant dans VO_2 139
5.1 Caractères des états occupés 140
5.1.1 Motivation de l'étude 140
5.1.2 Observation de la transition métal-isolant 140
5.1.3 Atténuation du pic de quasiparticule en surface 142
5.2 Caractères des états inoccupés 145
5.2.1 Motivation de l'étude 145
5.2.2 Observation de la transition métal-isolant 145
5.2.3 Dichroisme linéaire 147
5.3 Conclusion 150

Conclusion générale et perspectives 151

Glossaire des sigles 155

Références bibliographiques 157

Introduction Générale

Les oxydes de métaux de transition présentent des propriétés physiques remarquables telles que la supraconductivité à haute température critique [1], la magnétorésistance géante [2, 3] ou les transitions métal-isolant [4]. Ces phénomènes, qui présentent un grand intérêt tant d'un point de vue fondamental que sur le plan de leurs applications potentielles, sont une manifestation des corrélations électroniques. Dans de tels matériaux, dits fortement corrélés, les excitations électroniques collectives présentent des propriétés non conventionnelles intrinsèquement différentes de celles des électrons individuels qui en sont à l'origine : de petites différences dans la structure électronique de basses énergies, induites par une variation des paramètres extérieurs, produisent des effets macroscopiques spectaculaires. Malgré des décennies de recherches théoriques et expérimentales intensives, la compréhension de ces effets reste largement lacunaire.

Comprendre et décrire les transitions de phases électroniques induites par les corrélations demeure dès lors l'une des questions fondamentales de la physique de la matière condensée. A ce titre, la transition métal-isolant de Mott-Hubbard [5, 6, 7], signature fondamentale de l'interaction électronique, a fait l'objet de très nombreuses études scientifiques. Ce phénomène se comprend assez intuitivement : dans un solide, le transport des électrons est dû à l'énergie cinétique et se trouve favorisé par l'interaction électron-ion car un électron subit l'attraction de l'ensemble des noyaux atomiques du réseau. Ce comportement s'oppose à la répulsion Coulombienne, plus importante pour les électrons itinérants car les chances de collision sont accrues durant le transport. Lorsque l'énergie cinétique domine, le système est métallique ; dans le cas contraire, les électrons se localisent et le système est isolant. Malgré la simplicité conceptuelle de ce mécanisme, les propriétés de la transition de Mott n'en demeurent pas moins particulièrement complexes à expliciter.

Cette thématique a connu récemment un renouveau d'intérêt avec l'émergence de méthodes de calcul telles que la théorie du champ moyen dynamique (DMFT) [8]. Appliquée au modèle de Hubbard [9], cette méthode à N corps révèle que sous l'effet des corrélations électroniques, le système initialement métal "simple" évolue vers un métal fortement corrélé caractérisé par la coexistence de bandes de Hubbard localisées et d'un pic de quasiparticule délocalisé au niveau de Fermi. Ce pic disparaît ensuite à la transition lorsque la valeur de l'interaction électron-électron atteint sa valeur critique. Cette description permettant de reproduire les principales caractéristiques observées expérimentalement, la théorie du champ moyen

dynamique a stimulé un effort considérable pour caractériser les états métallique et isolant fortement corrélés dans les matériaux réels. Une grande quantité de ces travaux a été effectuée sur les oxydes de vanadium, notamment V_2O_3 et VO_2.

Expérimentalement, l'un des principaux défis pour l'étude de ces systèmes est le développement de techniques donnant accès à la structure électronique de basses énergies tout en faisant varier différents paramètres thermodynamiques, tels que la température, la pression ou le dopage. A cet égard, les progrès récents réalisés dans le domaine des spectroscopies utilisant le rayonnement synchrotron - sources extrêmement intenses, focalisées, accordables en énergie et donc bien adaptées aux mesures spectroscopiques - font de ces techniques expérimentales un outil de choix. Il est aujourd'hui possible d'observer des changements très subtils intervenant dans la structure électronique sous l'effet des corrélations. Les résultats issus de ces mesures peuvent être directement confrontés aux prédictions théoriques.

Dans ce contexte scientifique, l'objectif des travaux présentés dans cette thèse est d'étudier les propriétés électroniques de basses énergies dans deux matériaux fortement corrélés présentant une transition métal-isolant : le sesquioxyde de vanadium dopé en chrome $(V_{1-x}Cr_x)_2O_3$ et le dioxyde de vanadium VO_2. Si le premier est historiquement considéré comme un archétype pour la transition de Mott-Hubbard, le second demeure l'objet d'un intense débat quant à la nature même de la transition métal-isolant qu'il subit.

Dans le *premier chapitre* de ce manuscrit, je me propose tout d'abord de rappeler les concepts de base théoriques et expérimentaux qui me semblent nécessaires pour aborder l'étude de la transition métal-isolant dans les oxydes de vanadium. Dans un deuxième temps, je procéderai à une revue bibliographique des deux composés qui font l'objet de cette étude. Un accent particulier sera mis sur les propriétés électroniques de basses énergies qui sont au coeur de nos travaux, ainsi que sur les modèles théoriques proposés pour les décrire. Nous verrons alors que pour chacun de ces composés, il n'existe pas de réels consensus pour expliciter précisément le mécanisme à l'origine de la transition métal-isolant. Discriminer ces différents modèles théoriques requiert de nouveaux résultats expérimentaux permettant de fournir une description détaillée de la structure électronique de part et d'autre de la transition.

Pour cela, nous avons combiné plusieurs techniques spectroscopiques complémentaires utilisant le rayonnement synchrotron : la photoémission, l'absorption de rayons X haute résolution et la diffusion inélastique de rayons X. La description détaillée de chacune de ces méthodes expérimentales et leur mise en oeuvre instrumentale font l'objet d'un *second chapitre*.

Les deux chapitres suivants sont consacrés aux résultats que nous avons obtenus dans le sesquioxyde de vanadium dopé $(V_{1-x}Cr_x)_2O_3$.

Le *troisième chapitre* est axé sur les propriétés de la phase métallique à travers l'analyse des mesures de photoémission résolue en angle à très basse énergie de photon : la dispersion du pic de quasiparticule au voisinage du niveau de Fermi est discutée et comparée aux modèles théoriques récents, de même que sa dépendance angulaire et son comportement en température. Cette étude mène à un résultat

très général sur le comportement des états cohérents à proximité de la surface de l'échantillon dans les matériaux fortement corrélés [10, 11, 12].

Dans le *quatrième chapitre*, nous explorerons la transition métal-isolant de Mott-Hubbard induite en température à l'aide des trois méthodes spectroscopiques décrites plus avant. Nous verrons que chacune de ces techniques présente une signature très claire de la transition, donnant ainsi accès à la description détaillée des modifications qui interviennent dans la structure électronique de basses énergies de part et d'autre du niveau de Fermi. Nous procéderons ensuite à l'exploration de l'ensemble du diagramme de phase en température, en dopage et en pression à l'aide de la spectroscopie d'absorption de rayons X haute résolution. Combinée à une analyse théorique associant LDA+DMFT et calcul d'interactions de configurations, cette étude met en évidence l'existence de différents mécanismes de transition en fonction des paramètres thermodynamiques [13, 14].

Le *dernier chapitre* est dédié à l'étude de la transition métal-isolant dans le dioxyde de vanadium. J'y présenterai les expériences récentes réalisées au passage de la transition sur le modèle des travaux effectués dans le sesquioxyde de vanadium. L'analyse préliminaire de ces résultats et la confrontation aux prédictions théoriques ouvrent des perspectives intéressantes pour élucider l'origine de cette transition.

Chapitre 1

Transition métal-isolant dans les oxydes de métaux de transition

Prédite par Sir Nevill Mott dès 1949 [5, 6, 7], la transition métal-isolant induite par les corrélations électroniques n'en demeure pas moins encore largement incomprise, et ce malgré plus d'un demi-siècle d'investigations aussi bien sur le plan théorique qu'expérimental.

Dans ce chapitre j'exposerai tout d'abord les concepts de base théoriques et expérimentaux [4, 15, 8, 16] nécessaires pour appréhender la problématique que présentent les transitions métal-isolant dans les oxydes de vanadium. Dans les sections suivantes, je rappellerai les propriétés électroniques ainsi que le contexte théorique et expérimental des systèmes qui font l'objet de cette thèse : le sesquioxyde de vanadium dopé en chrome $(V_{1-x}Cr_x)_2O_3$ et le dioxyde de vanadium VO_2.

1.1 Présentation générale

1.1.1 Transitions métal-isolant et transition de Mott-Hubbard

i) Les transitions métal-isolant dans les solides

Dans un solide cristallin, les orbitales atomiques forment des bandes dues au potentiel périodique des ions qui sont organisés en réseau ordonné. Lorsque la largeur de bande électronique W est suffisamment importante, les électrons sont délocalisés. On a alors un état métallique, i.e. un système d'électrons itinérants, dont les propriétés sont celles d'un conducteur, coexistant avec un réseau d'ions localisés [16]. Pour comprendre les transitions entre un état métallique et un état isolant (MIT pour *Metal-Insulator Transition*), c'est-à-dire le mécanisme de localisation des électrons dans un solide, il faut en premier lieu comprendre les propriétés de transport. Le transport des électrons est influencé par trois effets principaux : le potentiel des ions, l'interaction électron-électron et la présence de champs extérieurs (par exemple électrique ou magnétique). En l'absence de champs extérieurs, ce qui sera toujours le cas dans le cadre de cette thèse, on peut donc identifier deux catégories d'isolant suivant qu'il résulte de l'interaction électron-ion ou de l'interaction électron-électron.

La première catégorie regroupe les isolants qui peuvent être traités dans le cadre des théories à un électron dans lesquelles les électrons, considérés comme indépendants, interagissent avec le champ moyen électrostatique créé par les ions du réseau et par les autres électrons. Elle comprend :

1. Les isolants de *Bloch-Wilson* ou isolants de bandes : dus à l'interaction des électrons avec le potentiel périodique des ions du réseau cristallin, lorsque la bande de valence est complètement remplie.
2. Les isolants de *Peierls* : dus à l'interaction des électrons avec une distorsion statique du réseau.
3. Les isolants de *Anderson* : dus à la présence de désordre (i.e. interaction des électrons avec des impuretés et autres imperfections du réseau).

Les isolants de Mott constituent la seconde catégorie. Dans ce cas l'état isolant résulte des interactions électron-électron. Les approches à un électron telles que les modèles de bandes, dans lesquelles les corrélations électroniques sont négligées, ne suffisent pas à décrire la physique de tel système : dans ce cadre les isolants de Mott sont le plus souvent prédits métalliques. La localisation de Mott relève d'un phénomène coopératif à N électrons, où N est le nombre d'Avogadro : seule une approche à N *corps* tenant compte des interactions électroniques est à même de décrire ce type de comportement. On distingue deux types d'isolants de Mott :

1. Les isolants de *Mott-Hubbard* : l'état isolant n'induit aucune brisure de symétrie.
2. Les isolants de *Mott-Heisenberg* : l'état isolant est lié à un ordre de charge ou de spin à grande distance.

La localisation de Mott n'apparaît donc que dans les systèmes dits *fortement corrélés* où l'interaction entre les électrons, autrement dit la répulsion Coulombienne,

est du même ordre de grandeur que la largeur de bande W et donc suffisamment importante pour influencer le comportement des électrons. C'est notamment le cas de nombreux oxydes de métaux de transition, comme nous le verrons dans la Section 1.1.3.

Dans les matériaux réels, l'ensemble des interactions sont bien évidement simultanément présentes. Il n'est donc pas toujours aisé de déterminer la nature de l'interaction à l'origine d'une transition métal-isolant, comme l'illustre parfaitement le cas du dioxyde de vanadium VO_2 (cf. Sect.1.3).

ii) La transition de Mott-Hubbard

Bien que compliquée sur le plan théorique, la compréhension de la transition métal-isolant de Mott-Hubbard est assez intuitive. Il s'agit d'une transition du premier ordre qui résulte de la compétition entre l'énergie cinétique (ou largeur de bande[1] W) et l'interaction électron-électron (ou répulsion Coulombienne U). La première tend à délocaliser les électrons et donc à assurer un comportement métallique. La seconde favorise au contraire leur localisation et donc un comportement isolant. A proximité d'une instabilité de Mott, c'est-à-dire lorsque ces deux interactions sont du même ordre de grandeur ($U/W \sim 1$), une variation même infime des paramètres extérieurs tels que la température ou la pression entraîne une variation du rapport U/W qui peut faire basculer le système d'un état électronique à l'autre, comme c'est le cas dans $(V_{1-x}Cr_x)_2O_3$ (cf. Sect.1.2). Soulignons une fois encore que cette transition n'étant induite que par les corrélations électroniques, elle se produit sans brisure spontanée de symétrie (pas de distorsion du réseau cristallin ou changement de l'ordre magnétique à grande distance) ; les électrons se localisent sur les sites du réseau ionique préexistant.

Modéliser cette transition est compliqué. Il s'agit de décrire des électrons qui ne sont ni tout à fait itinérants, ni tout à fait localisés. Il faut pour cela traiter individuellement et de manière non-perturbative les interactions électroniques, ce qui revient à résoudre un problème à N corps. Traditionnellement, ce type de système est décrit en utilisant une approche hamiltonienne. Dans le cas présent, l'idée est de simplifier l'Hamiltonien à N corps au maximum pour ne conserver que les degrés de liberté pertinents.

iii) Le modèle de Hubbard

L'Hamiltonien de Hubbard. L'un des modèles les plus simples pour décrire les systèmes d'électrons corrélés est l'Hamiltonien de Hubbard introduit en 1963 [9, 17, 18], qui permet de décrire la transition de Mott avec un nombre de paramètres restreint. Il s'agit d'un modèle très simplifié d'électrons sur réseau dans lequel on considère une bande sans dégénérescence orbitale. Les électrons n'interagissent que lorsqu'ils occupent le même site i. Seule est prise en compte la compétition entre l'énergie cinétique (t) et l'interaction électron-électron sur site (U) :

1. Dans la littérature on trouve indifféremment la largeur de bande W ou l'énergie cinétique t comme paramètre cinétique caractéristique. Ces deux grandeurs sont liées par la relation $W = zt$, où z est le nombre de sites premiers voisins. Pour des raisons de clarté, je me référerai généralement à la largeur de bande W.

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_t + \mathcal{H}_U \tag{1.1}$$

$$\mathcal{H}_t = \sum_{<ij>\sigma} t_{ij} \left(c^{\dagger}_{i\sigma} c_{j\sigma} + h.c \right) \tag{1.2}$$

$$\mathcal{H}_U = U \sum_i n_{i\uparrow} n_{i\downarrow} \tag{1.3}$$

Le terme d'énergie cinétique $\mathcal{H}_t$ traduit le coût en énergie cinétique lié à la localisation des électrons. Il correspond à la probabilité de saut (ou *"hopping"* en anglais) des électrons entre sites atomiques premiers voisins : l'opérateur $c^{\dagger}_{i\sigma}(c_{i\sigma})$ correspond à la création (annihilation) d'un électron de spin σ sur le site i ; t_{ij} vaut $-t$ si i et j sont des atomes premiers voisins (0 sinon), où t est l'intégrale de transfert électronique proportionnelle au recouvrement orbital entre sites premiers voisins. Appliqué aux oxydes de métaux de transition, ce modèle suppose donc que les électrons ne se déplacent que sur les sites du métal, les atomes d'oxygène n'étant pas pris en compte dans le processus.

Le terme de corrélation électronique $\mathcal{H}_U$ décrit la répulsion Coulombienne sur site. Il traduit le coût énergétique résultant de la double occupation d'un site par deux électrons de spin opposé, $n_{i\sigma} = c^{\dagger}_{i\sigma} c_{i\sigma}$ étant l'opérateur nombre d'occupation du site i. Dans ce terme la répulsion intersite est négligée, ce qui revient à considérer que le rayon d'écrantage de la force Coulombienne est inférieur à la distance interatomique.

Ces deux termes sont en compétition puisque l'opérateur cinétique favorise la délocalisation des électrons alors que l'énergie d'interaction est minimisée lorsque les électrons sont localisés sur des sites atomiques différents. Le paramètre qui détermine les propriétés décrites par l'Hamiltonien de Hubbard est donc le rapport de la répulsion Coulombienne U et de la largeur de bande W (W est déterminée par t_{ij}).

Les limites exactes. Ce modèle, bien que simplifié, possède néanmoins des limites exactes :

1. La solution métallique (limite des électrons libres) pour $U/W \to 0$: en l'absence d'interaction électronique on retrouve le cas des électrons libres dans lequel l'approximation des bandes est valable (cf. Figure 1.2 (a)).
2. La solution isolante (limite atomique) pour $W/U \to 0$: chaque atome possède seulement deux niveaux d'énergie, l'état d'énergie nulle correspondant à la simple occupation du site et l'état d'énergie U correspondant à la double occupation du site. On a donc un état fondamental isolant où chaque électron est localisé sur un site atomique, le gap de charge est déterminé par la valeur de l'interaction électronique U (cf. Figure 1.2 (d)).

Ainsi, malgré ces simplifications, le modèle de Hubbard peut reproduire la phase isolant de Mott mais également la transition métal-isolant de Mott. La phase isolante apparaît au demi-remplissage lorsque le nombre d'électrons moyen par spin $\langle n_{i\sigma} \rangle$ vaut 1/2, ce qui correspond exactement au cas énoncé précédemment d'un

électron par atome. Celle-ci est clairement et uniquement induite par les corrélations électroniques via le terme $\mathcal{H}_U$ de l'Hamiltonien de Hubbard.

Matériaux réels et approximations. Pour décrire de manière satisfaisante la transition de Mott-Hubbard dans les matériaux *réels*, beaucoup d'aspects ne peuvent être discutés qu'en introduisant des facteurs plus complexes et réalistes tels que la structure de bande, la dégénérescence des orbitales, l'aspect longue portée de la répulsion Coulombienne, d'éventuelles distorsions du réseau ou diffusions d'impuretés, etc... Ainsi, appliqué aux systèmes d'électrons d, ce modèle à une bande suppose implicitement que la dégénérescence orbitale soit levée par le champ cristallin, ce qui n'est pas le cas des oxydes de vanadium qui font l'objet de cette thèse pour lesquels un modèle de Hubbard dégénéré est requis.

Or même sous sa forme la plus simplifiée le modèle de Hubbard n'en demeure pas moins un problème théorique à N corps particulièrement complexe, notamment de part sa nature non-pertubative dans le régime intermédiaire $U \sim W$. Il ne possède de solution analytique qu'à une dimension [19]. De nombreuses approximations plus ou moins satisfaisantes ont donc été proposées pour résoudre ce modèle au delà du cas unidimensionnel, mais le plus souvent celles-ci ne permettent de décrire correctement que l'une des deux phases et se révèlent inefficaces pour décrire le régime intermédiaire. De plus, il devient parfois délicat de déterminer si les prédictions théoriques sont issues de propriétés réelles de l'Hamiltonien ou bien d'un artefact de l'approximation utilisée. Cette difficulté pour résoudre à un degré d'approximation raisonnable l'Hamiltonien de Hubbard, pourtant conceptuellement simple à première vue, a considérablement ralenti la progression théorique dans ce domaine.

1.1.2 La transition de Mott dans l'approximation de la DMFT

i) La Théorie du Champ Moyen Dynamique

Au cours des dernières années, l'émergence de la Théorie du Champ Moyen Dynamique (DMFT pour *Dynamical Mean Field Theory*) [20, 8, 21] a permis une avancée considérable dans la compréhension de la transition de Mott-Hubbard. Il s'agit d'une approche nouvelle du problème des fortes corrélations : l'idée est d'éliminer les degrés de liberté non-pertinents, tels que les fluctuations spatiales, pour ne retenir que les degrés de liberté essentiels, tels que les fluctuations quantiques. Le principe de la DMFT, illustré dans la Figure 1.1, consiste essentiellement à remplacer le problème de N électrons sur réseau par un problème d'une impureté quantique localisée sur un seul site atomique [2] immergée dans un milieu effectif déterminé de manière auto-cohérente. Le reste du cristal est ainsi décrit comme un réservoir d'électrons sans interaction qui peuvent être émis ou absorbés par l'atome. Cet environnement permet ainsi à l'atome considéré de transiter entre différentes configurations, l'amplitude des fluctuations entre les différentes configurations accessibles étant donnée par la fonction d'hybridation V. On obtient ainsi une image simplifiée de la compétition entre les caractères localisé et itinérant.

2. à l'image du modèle d'impureté de Anderson pour les électron f.

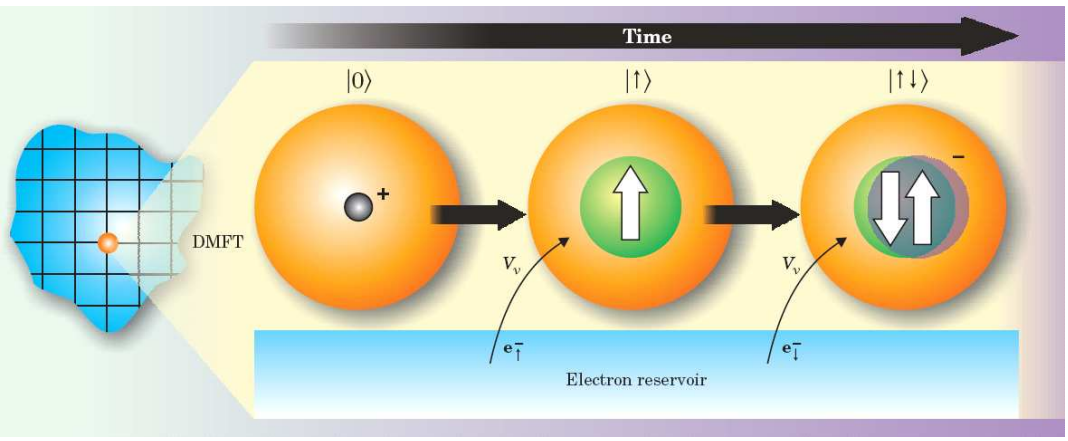


FIGURE 1.1 – *En DMFT, on considère un site atomique isolé plongé dans un réservoir d'électrons. Cette approximation permet de décrire la dynamique des électrons sur l'atome central qui fluctue entre différentes configurations électroniques. Dans le cas le plus simple où celui-ci comporte une seule orbitale s, l'atome peut fluctuer entre les états suivants :* $|0\rangle$ *(état inoccupé),* $|\uparrow\rangle$ *ou* $|\downarrow\rangle$ *(état simplement occupé) ;* $|\uparrow\downarrow\rangle$ *(état doublement occupé). La figure illustre une séquence possible entre l'état vide et l'état doublement occupé. La fonction d'hybridation V détermine l'amplitude du processus d'absorption par l'atome d'un électron du réservoir. D'après [21].*

Cette approximation, qui devient exacte à dimension infinie (i.e. dans la limite d'un nombre de coordination infini) [22], permet d'explorer de manière non-perturbative la dynamique d'un réseau d'électrons corrélés quelle que soit la force de l'interaction électronique. Ce dernier point est primordial pour traiter un problème tel que la transition de Mott qui apparaît justement lorsque l'interaction de Coulomb est du même ordre de grandeur que l'énergie cinétique. La DMFT permet de calculer le spectre électronique de basses énergies, typiquement dans une fenêtre d'énergie de quelques électron-Volts de part et d'autre du niveau de Fermi (± 10 eV), ce qui correspond précisément à la gamme d'énergies dans laquelle la présence des fortes corrélations électroniques à l'origine de la transition métal-isolant de Mott-Hubbard rend les approches monoélectroniques inadéquates. Sans entrer plus loin dans le détail de cette théorie particulièrement complexe, je n'exposerai ici que les principaux résultats qui font de cette technique l'une des clés pour la compréhension de la transition de Mott-Hubbard dans les matériaux réels.

ii) La transition de Mott : bandes de Hubbard et quasiparticules

Appliquée au modèle de Hubbard, la théorie du champ moyen dynamique permet de décrire comment évolue la densité d'états (DOS pour *Density Of States*) lorsque le rapport U/W augmente à partir de l'état métallique sans interaction, autrement dit lorsque l'on "branche" l'interaction. La Figure 1.2 illustre la solution obtenue dans ce cadre à température nulle dans le cas d'une bande demi-remplie (i.e. le nombre d'électrons est égal au nombre de sites atomiques). On y retrouve les deux limites extrêmes connues : la solution métallique (limite des électrons libres, Figure 1.2 (a)) et la solution isolante (limite atomique, Figure 1.2 (d)) décrites dans

la section précédente (Sect.1.1.1, §iii)). La nouveauté réside dans la description des états intermédiaires correspondant à un métal de plus en plus corrélé (Figure 1.2 (c-d)). Pour appréhender la physique qui apparaît lorsque U et W sont du même ordre de grandeur ($U/W \sim 1$), il est nécessaire de définir deux notions essentielles : les notions de bandes de Hubbard (HB pour *Hubbard Band*) et de pic de quasiparticule (QP pour *Quasiparticle Peak*).

Les bandes de Hubbard. La notion de *bandes de Hubbard* fut introduite initialement par N. Mott pour décrire les isolants de Mott. Elles ont pour origine les excitations atomiques locales : ajouter ou arracher un électron à un atome laisse celui-ci dans un état excité ; cette même excitation est diffusée de manière incohérente à travers le solide par les degrés de liberté de l'atome (orbitale et spin) conduisant à la formation de deux larges bandes appelées bande de Hubbard inférieure (LHB pour *Lower Hubbard Band*) et supérieure (UHB pour *Upper Hubbard Band*). Dans le cas d'un isolant de Mott, ces bandes sont centrées à l'énergie d'ionisation (LHB) et à l'énergie d'affinité électronique (UHB), comme c'est le cas dans la Fig. 1.2(d).

Les Quasiparticules. La notion de *quasiparticule* est issue de la théorie de Landau des liquides de Fermi. De manière imagée, il s'agit d'un électron libre "habillé" par les interactions. C'est un concept qui découle naturellement de la définition de la fonction de Green $G(\mathbf{k},t)$. Si on considère un système à N particules dans son état fondamental $|\Psi_0\rangle$, la fonction de Green mesure le recouvrement à l'instant t entre la fonction d'onde $|\Psi(t)\rangle$ du système auquel on aurait injecté un électron (de moment $\mathbf{k}$) à l'instant $t = 0$ et la fonction d'onde $|\Psi_e\rangle$ qui décrit l'injection d'un électron isolé (de moment $\mathbf{k}$) à l'instant t. Dans la représentation de Heisenberg, un tel recouvrement s'écrit :

$$iG(\mathbf{k},t) \equiv \langle\Psi_e|\Psi(t)\rangle = \left\langle\Psi_0|e^{iH't}c_k|e^{-iH't}c_k^\dagger|\Psi_0\right\rangle,\ (t>0) \tag{1.4}$$

$$|\Psi(t)\rangle = |e^{-iH't}c_k^\dagger|\Psi_0\rangle \quad \text{et} \quad |\Psi_e\rangle = |c_k^\dagger e^{-iH't}|\Psi_0\rangle \tag{1.5}$$

Autrement dit il s'agit d'estimer si l'électron injecté dans le système à $t = 0$ ressemble encore à un électron isolé qui aurait évolué indépendamment sans interagir avec le système pendant une durée t.

Dans un système sans interaction, ce recouvrement est un simple terme de phase : la fonction d'onde $|\Psi(t)\rangle$ évolue de manière cohérente sans se mélanger aux autres états excités. Dans un système corrélé au contraire la fonction de Green décroît au cours du temps, traduisant la perte de cohérence de la fonction d'onde correspondant à l'injection d'un électron dans le système : au cours du temps, $|\Psi(t)\rangle$ se décompose sur tous les états excités du système, qui évoluent différemment, de sorte qu'elle perd toute ressemblance avec une particule réelle. La fonction de Green est généralement associée à la fonction ou densité spectrale $A(\mathbf{k},\omega)$ qui mesure le poids des états excités intervenant dans cette décomposition ; son intégration sur $\mathbf{k}$ donne directement la densité d'états du système.

Dans un métal corrélé, le comportement de la fonction de Green conduit à distinguer deux régions spectrales, correspondant à des échelles de temps ou "temps

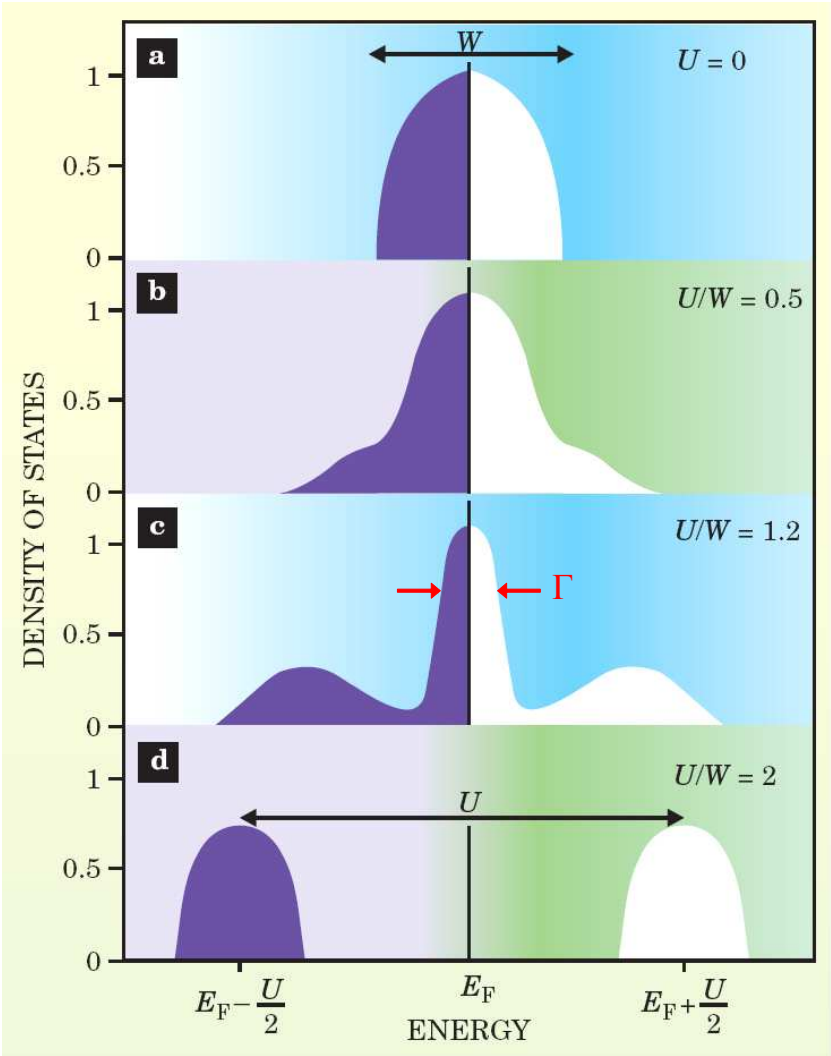


FIGURE 1.2 – *Variation de la densité spectrale (DOS) à température nulle calculée pour différentes valeurs de l'interaction électronique U par rapport à la largeur de bande W : **(a)** En l'absence d'interaction, on retrouve le cas d'électrons indépendants délocalisés ; la DOS est celle d'un métal de bande. **(b)** Dans le régime des faibles corrélations, les électrons peuvent être décrits comme des quasiparticules dont la DOS est encore très proche de celle des électrons libres. **(c)** Dans le régime fortement corrélé, on trouve une structure caractéristique à trois pics : les bandes de Hubbard inférieure et supérieure de part et d'autre du niveau de Fermi, et le pic de quasiparticule à E_F. **(d)** Dans la limite atomique d'électrons très fortement corrélés, les électrons sont localisés ; le pic de quasiparticule a disparu, la DOS est répartie dans les deux bandes de Hubbard. D'après [21].*

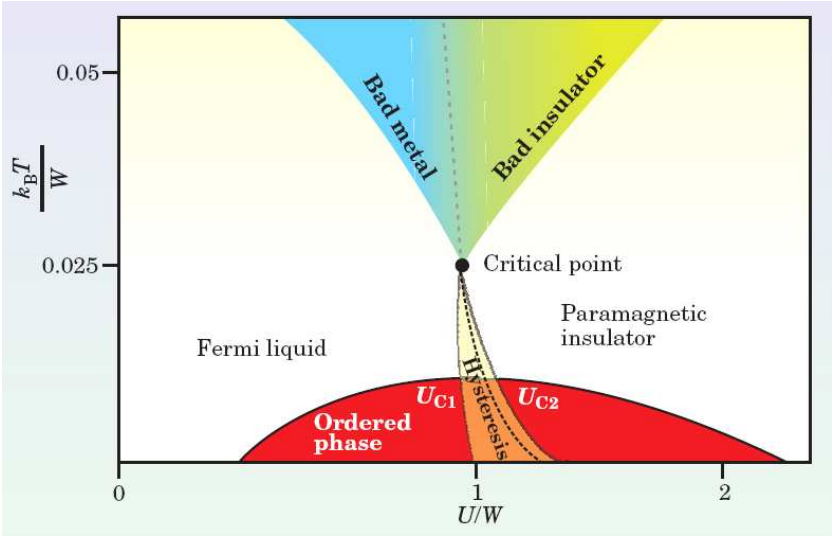


FIGURE 1.3 – *Diagramme de phase schématique en fonction du paramètre U/W et de la température pour le modèle de Hubbard à une bande demi-remplie dans le cadre de la théorie du champ moyen dynamique. D'après [21]*

de vie" différents. A haute énergie, la perte de cohérence est très rapide, la durée de vie des électrons est très courte ; ces excitations sont dites *incohérentes*. Au voisinage du niveau de Fermi, la perte de cohérence est beaucoup plus lente, le temps de vie associé τ_k diverge. Une fraction du poids spectral $Z_k < 1$ contribue à cette décroissance lente de la fonction de Green. On peut y associer une entité cohérente se propageant à la manière d'une particule dont la masse effective m^* est renormalisée par les corrélations ($m^* = m_e/Z_k$, m_e masse d'un électron), que l'on nomme *quasiparticule*. La fonction spectrale correspondante présente une forme lorentzienne de largeur $\Gamma_k = 1/\tau_k$. La signature de la quasiparticule au niveau de Fermi est donc un pic étroit de largeur Γ_k et de poids spectral Z_k ; le poids spectral restant $(1 - Z_k)$ constitue le spectre incohérent.

La présence de forte corrélation peut ainsi se manifester de diverses façons : un résidu de quasiparticule faible ($Z_k \ll 1$), une masse effective élevée ($m^*/m_e \gg 1$), un transfert de poids spectral important entre les structures cohérentes et incohérentes en fonction des paramètres extérieurs, sont autant de signatures des fortes corrélations dans un système. Ces caractéristiques sont accessibles expérimentalement via les mesures de conductivité optique et de résistivité ou mieux encore de photoémission qui permettent d'avoir accès directement à la densité spectrale.

La transition de Mott. Appliquée au modèle de Hubbard à une bande, la théorie du champ moyen dynamique prédit la transition d'un état métallique à un état isolant se manifestant par la divergence de la masse effective et par la disparition des états cohérents au niveau de Fermi. Dans ce cadre, la transition de Mott est donc le résultat d'un transfert de poids spectral du pic de quasiparticule vers les bandes de Hubbard : la Figure 1.2 illustre comment le pic de quasiparticule se dis-

tingue progressivement des bandes de Hubbard à mesure que les corrélations augmentent ; dans le même temps sa largeur Γ diminue, traduisant la décroissance de son poids spectral Z et donc l'augmentation de sa masse effective m^*. La Figure 1.3 schématise le diagramme de phase obtenu dans ce cadre. A basse température le système présente un ordre à grande distance (par exemple magnétique ou orbitale) qui disparaît à plus haute température. La fermeture du gap de charge et la disparition du pic de quasiparticule sont deux phénomènes distincts qui s'effectuent à des valeurs différentes de l'interaction Coulombienne, respectivement U_{c1} et U_{c2} ($U_{c1} < U_{c2}$) ; le caractère premier ordre de la transition est ainsi correctement reproduit. Lorsque la température augmente, ces deux lignes de transition du premier ordre se rejoignent en un point critique du second ordre à la température T_c. Au-delà, la théorie prévoit un régime de "cross-over" dans lequel la distinction claire entre isolant et métal disparaît progressivement.

iii) L'application aux matériaux réels

Les prédictions théoriques présentées ci-dessus sont vérifiées expérimentalement dans une grande variété de matériaux, dont le sesquioxyde de vanadium $(V_{1-x}Cr_x)_2O_3$ [23] qui fait l'objet de cette thèse mais également dans les conducteurs organiques ou encore les sulfures de nickel dopé au sélénium ($NiS_{2-x}Se_x$). Ceci explique le succès rencontré par cette technique pour la description des propriétés de basses énergies dans les systèmes fortement corrélés.

Il s'agit cependant de résultats très généraux qui ne permettent pas de rendre compte dans le détail de la totalité des propriétés électroniques très subtiles observées au voisinage de la transition, ni même de la diversité qui apparaît dans la physique de ces systèmes. Son application à des matériaux réels requiert la prise en compte de la structure électronique du système considéré. Dans cette optique, une théorie plus réaliste consiste à prendre comme point de départ aux calculs de DMFT la structure de bande obtenue par une approche monoélectronique *ab initio* telle que la Théorie de la Densité Fonctionnelle (DFT pour *Density-Functional Theory*) dans le cadre de l'approximation de la densité locale (LDA pour *Local-Density Approximation*). Cette approche permet de calculer la structure de bande d'un matériau simplement à partir de la position et de la charge de ses atomes en minimisant l'énergie totale du système (les résultats obtenus avec cette technique sont en général très satisfaisants dans les matériaux faiblement corrélés). Cette extension qui consiste à inclure la structure de bande LDA dans les calculs de DMFT est appelée LDA+DMFT [24, 25].

Contrairement à l'approche de configurations d'interactions qui sera abordée plus loin, la DMFT est fondamentalement un modèle d'impureté limitée à un site atomique. Pour prendre en compte les degrés de liberté structuraux, il est nécessaire de l'étendre à un agrégat d'atomes ("*cluster*" en anglais), autrement dit d'inclure plusieurs sites atomiques dans le calcul. Cette méthode, utilisée par exemple pour décrire le dioxyde de vanadium, est appelée CDMFT (pour *Cluster Dynamical Mean Field Therory*) [26].

1.1.3 Les oxydes de métaux de transition

De nombreux oxydes de métaux de transition (TMO pour *Transition Metal Oxide*) présentent des propriétés électroniques non conventionnelles caractéristiques des systèmes fortement corrélés. Les plus célèbres sont certainement les cuprates supraconducteurs à haute température critique et les isolants de Mott tel que NiO. Nombre d'entre eux présente également des transitions métal-isolant sous l'effet de la température, de la pression ou de la composition comme les oxydes de vanadium V_2O_3 et VO_2. Bien que largement étudiées, les propriétés électroniques de ces systèmes demeurent encore incomprises, notamment de part la difficulté théorique à traiter les corrélations électroniques. Dans cette section sont détaillées succinctement les caractéristiques générales des TMO essentielles à la compréhension de la physique des oxydes de vanadium qui font l'objet de cette thèse. Le discours sera donc essentiellement axé sur les oxydes binaires (i.e. contenant seulement un élément métallique et de l'oxygène) de métaux de transition de type $3d$, et s'achèvera par une description très succincte des propriétés générales des oxydes de vanadium.

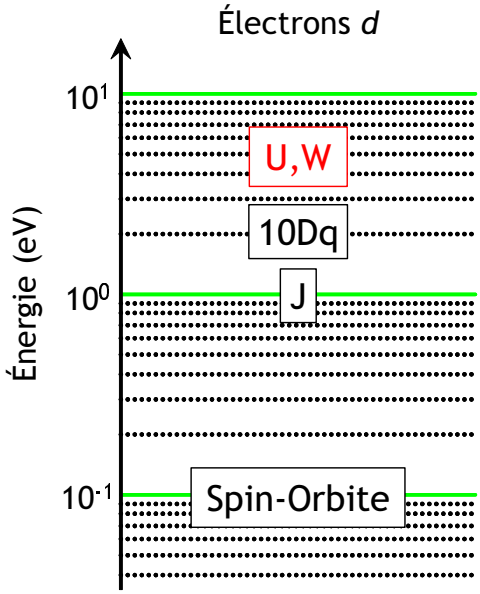


FIGURE 1.4 – *Echelle d'énergie schématique dans les systèmes d'électrons 3d : W est la largeur de bande, U la répulsion Coulombienne, 10Dq le champ cristallin et J l'interaction d'échange. D'après [27].*

i) Des matériaux fortement corrélés

Les métaux de transition sont définis comme les éléments possédant une sous-couche électronique d partiellement remplie. Les propriétés électroniques des TMO sont ainsi largement dominées par les électrons d. L'une des caractéristiques fondamentales qui déterminent la physique de ces matériaux est la largeur de bande W qui est particulièrement étroite. Les électrons y sont spatialement confinés, ce qui explique que les effets des corrélations électroniques y soient particulièrement importants. En effet, la répulsion Coulombienne U entre deux électrons sur un même site est déterminée par l'extension spatiale de l'orbitale. L'énergie de Coulomb ainsi calculée est relativement large pour une orbitale d comparée à sa faible largeur de

bande W : l'interaction entre les électrons est du même ordre de grandeur que leur énergie cinétique. De tels matériaux entrent donc dans la catégorie des systèmes fortement corrélés. Les énergies caractéristiques impliquées dans les TMO sont représentées sur la Figure 1.4.

Plusieurs raisons sont à l'origine de la faible valeur de W dans le cas des bandes d. Tout d'abord celle-ci est essentiellement déterminée par le recouvrement de deux orbitales d sur deux métaux de transition adjacents. En raison du faible rayon de la fonction d'onde comparé aux constantes du réseau, les systèmes d'électrons d ont en général un recouvrement faible, ce qui implique une largeur de bande faible. Dans les TMO, le recouvrement peut-être également déterminé par l'hybridation entre les orbitales d via les orbitales p du ligand. Cette hybridation a pour conséquence de diminuer encore W. Une autre origine de l'étroitesse des bandes $3d$ est la position des bandes $4s$ et $4p$ qui se situent à des énergies très supérieures, d'où un faible écrantage.

ii) L'influence du champ cristallin

La structure de bande des TMO est fortement influencée par le champ électrostatique créé par les ligands, appelé *champ cristallin*. Dans le cas d'un ion métallique isolé (i.e. en symétrie sphérique), les orbitales d sont cinq fois dégénérées (dix fois en tenant compte du spin). Lorsque l'on considère un ion dans une structure cristalline, cette dégénérescence est levée par le champ cristallin anisotrope lié à la présence des atomes adjacents. La Figure 1.5 schématise l'effet du champ cristallin dans un environnement de symétrie octaédrique (très répandue dans les oxydes de métaux de transition). Les états $3d$ se séparent en deux bandes :

1. La bande triplement dégénérée t_{2g}, correspondant aux orbitales dont les lobes pointent entre les ligands, stabilisées en énergie.
2. La bande doublement dégénérée e_g, correspondant aux orbitales dont les lobes pointent vers les ligands, déstabilisées en énergie.

Une distorsion du site par rapport à la symétrie octaédrique entraîne de nouveau la levée de la dégénérescence des bandes t_{2g} et e_g, comme c'est le cas dans V_2O_3 et VO_2. Les orbitales électroniques pertinentes pour les excitations de basses énergies dépendent donc de la symétrie du site métallique mais également du nombre d'électrons de l'ion, i.e. du numéro atomique Z de l'élément considéré et de son état d'oxydation. En effet, si l'on considère un environnement octaédrique, dans le cas des métaux de transition dits légers (Ti, V, Cr...) c'est la bande t_{2g} qui croise le niveau de Fermi. Au contraire, lorsque celle ci est complètement remplie, comme c'est le cas par exemple du cuivre ou du nickel, c'est la bande e_g qui détermine les propriétés électroniques de basses énergies.

iii) Le rôle des ligands

Lorsque l'on se déplace dans la classification, une autre différence importante pour la compréhension de la physique des TMO est le niveau en énergie des orbitales p du ligand. Lorsque Z augmente, le potentiel chimique des électrons d diminue et se rapproche de celui des orbitales $O2p$. Par conséquent dans le cas des

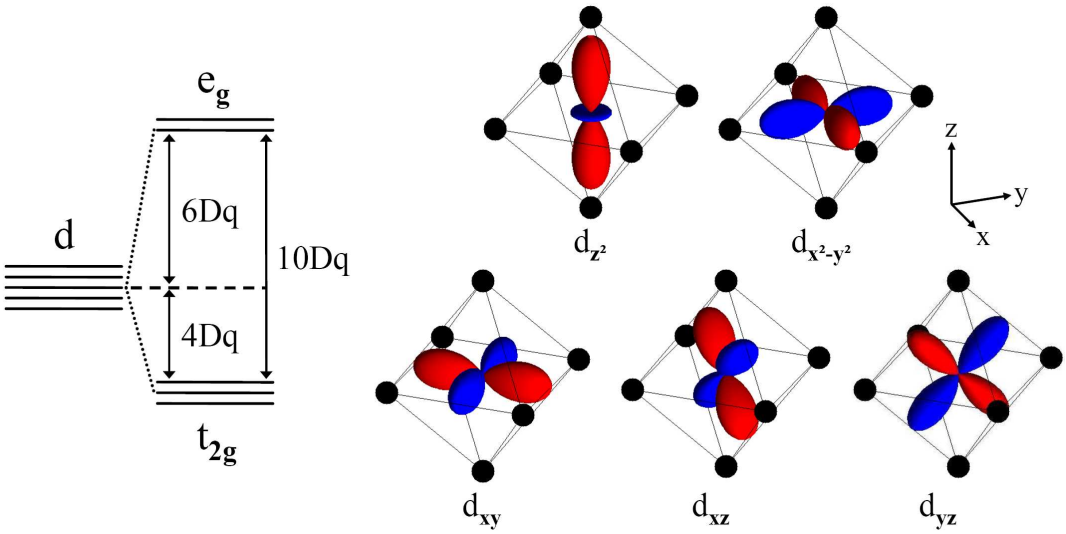


FIGURE 1.5 – *Effet du champ cristallin sur les orbitales d en symétrie octaédrique : les orbitales dont les lobes sont orientés vers les ligands sont déstabilisées à $+6Dq$, formant la bande e_g ; les orbitales dont les lobes sont orientés entre les ligands sont stabilisées à $-4Dq$, formant la bande t_{2g}. Les orbitales correspondantes pour un octaèdre orienté selon les axes (x, y, z) sont représentées à gauche de la figure.*

éléments lourds il est nécessaire de tenir compte de la forte hybridation entre les électrons $3d$ du métal et $2p$ du ligand. Dans le cas des éléments légers, les états p de l'oxygène sont loin des états $3d$, la contribution des bandes $2p$ au niveau de Fermi peut être le plus souvent ignorée. Ces considérations peuvent être toutefois nuancées par des raisons d'ordre géométrique : le recouvrement avec les orbitales p du ligand dépend également de la géométrie de l'orbitale $3d$ considérée (favorisé dans le cas des orbitales $3d_{x^2-y^2}$ et $3d_{z^2}$).

Le niveau d'énergie des orbitales $2p$ du ligand peut également jouer un rôle important dans la nature des excitations de basses énergies d'un isolant de Mott. En effet, dans le cas d'un *isolant de Mott-Hubbard*, la différence en énergie entre la bande de valence et les états du ligand $\Delta = |\epsilon_d - \epsilon_p|$ est supérieure à la valeur de l'interaction Coulombienne U, le gap de charge est alors principalement déterminé par U. Au contraire, si $\Delta = |\epsilon_d - \epsilon_p| < U$, les excitations de charges s'effectueront entre la bande $2p$ des oxygènes et les états $3d$ inoccupés de l'ion métallique. De tels composés sont appelés *isolants de transfert de charge*. La différence entre les deux situations est illustrée sur la Figure 1.6.

iv) Les interactions de configurations

Une méthode largement utilisée pour décrire la structure électronique locale des métaux de transition fortement corrélés est le traitement d'un modèle d'agrégat métal-ligand (ou *"metal-ligand cluster"* en anglais) par interactions de configurations (CI pour *Configuration Interaction*). Dans ce modèle qui provient de la théorie plus générale dite du champ de ligand, l'ion métallique considéré est au centre d'un

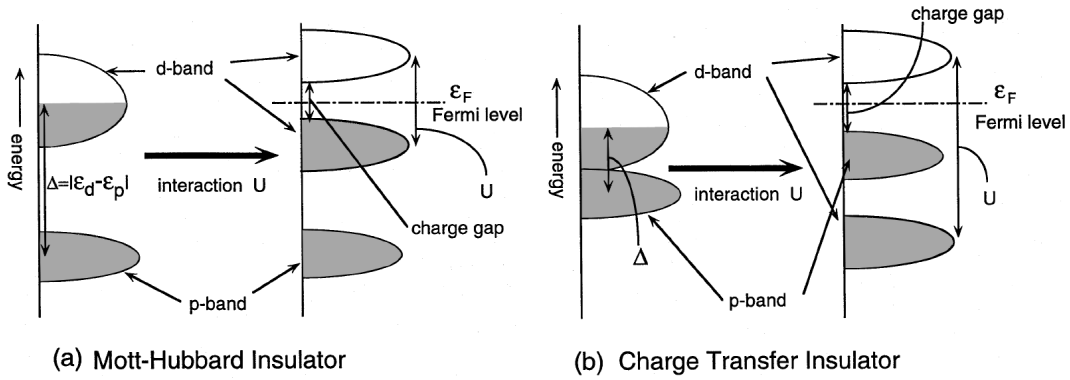


FIGURE 1.6 – *Représentation schématique des niveaux d'énergies dans* ***(a)*** *un isolant de Mott-Hubbard (U<Δ) et* ***(b)*** *un isolant de transfert de charges (U>Δ). D'après [4].*

octaèdre de ligand, dans le cas des TMO des atomes d'oxygène. La fonction d'onde de l'état fondamental à N électrons est une combinaison linéaire des différentes configurations possibles :

$$\Psi_0(N) = \alpha_1|d^n\rangle + \alpha_2|d^{n+1}\underline{L}\rangle + \alpha_3|d^{n+2}\underline{L}^2\rangle + \cdots \tag{1.6}$$

où $\underline{L}$ dénote un trou dans la bande $O2p$ du ligand. L'énergie totale dans chacune de ces configurations est ensuite calculée en tenant compte de la répulsion Coulombienne intra-atomique U, de la largeur de la bande de valence des ligands, de l'énergie de transfert de charge métal-ligand Δ et de l'hybridation métal-ligand à l'intérieur de l'agrégat. Il est ainsi possible de déterminer la configuration de plus basse énergie $E_0(N)$. En répétant cette opération pour un système à $(N-1)$ électrons (premier état ionisé) ainsi que pour le système à $(N+1)$ électrons, le gap de conductivité est alors donné par :

$$E_{gap} = E_0(N+1) + E_0(N-1) - 2E_0(N) \tag{1.7}$$

où $E_0(N+1)$ et $E_0(N-1)$ sont l'énergie de l'état fondamental du système à $(N+1)$ et $(N-1)$ électrons, respectivement. Cette approche permet ainsi de caractériser les fluctuations de charge dans les métaux de transition, conduisant à la distinction entre les isolants de type Mott-Hubbard et les isolants de transfert de charge. En effet, lorsque $\Delta < U$, la configuration $d^n\underline{L}$ est située à plus basse énergie que la configuration d^{n-1}. La fluctuation de charge de plus basse énergie est alors $(d^n)_i + (d^n)_j \rightarrow (d^n\underline{L})_i + (d^{n+1})_j$, où i et j dénotent des sites métalliques premiers voisins. L'amplitude du gap est $\sim \Delta$ et le composé est de type transfert de charge. Au contraire, dans le cas d'un isolant de Mott ($\Delta > U$), c'est la configuration d^{n-1} qui possède l'énergie la plus basse. La fluctuation de charge de plus basse énergie est alors $(d^n)_i + (d^n)_j \rightarrow (d^{n-1})_i + (d^{n+1})_j$. Le gap, d'amplitude $\sim U$, est situé à l'intérieur de la bande d.

C'est avec cette approche que Zaanen, Sawatzky et Allen [28] ont pu décrire de façon satisfaisante l'influence de U et Δ sur le gap de conductivité (modèle ZSA), et ainsi établir un diagramme de phase théorique pour une large gamme de métaux de

transition $3d$ en fonction de ces deux paramètres. Cette technique est un bon point de départ pour l'interprétation des résultats issus de méthodes spectroscopiques, ce qui permet de déterminer empiriquement les paramètres de base caractérisant la structure électronique. Les calculs de CI ont été largement utilisés pour analyser les spectres de photoémission et d'absorption.

v) Les oxydes de vanadium

Le vanadium est le troisième élément de la première période du bloc d, de configuration électronique atomique $[\mathrm{Ar}]4s^2 3d^3$. Il s'agit donc d'un métal de transition dit léger dans lequel le niveau de Fermi croise la bande t_{2g} trois fois dégénérée. Comme nous l'avons vu les orbitales pertinentes dépendent de l'état d'oxydation de l'atome de vanadium ainsi que du champ cristallin, c'est-à-dire de la structure cristallographique de l'oxyde considéré. Dans le cas de V_2O_3 et VO_2 qui font l'objet de cette thèse, la distorsion du site métallique par rapport à la symétrie octaédrique entraîne la levée de la dégénérescence de la bande t_{2g} en deux types d'orbitales : les orbitales doublement dégénérées e_g^π et l'orbitale non dégénérée a_{1g} (cf. Figures 1.10 et 1.17). Ces trois bandes étant très proches en énergie, nous verrons qu'un modèle de Hubbard à trois bandes est requis pour décrire l'entière complexité de la physique qui émerge dans chacun de ces systèmes.

Les états $3d$ du vanadium ne sont que faiblement hybridés avec les états $2p$ de l'oxygène. Dans V_2O_3, la bande $2p$ de l'oxygène se situe bien en dessous du niveau de Fermi, entre -9 et -4 eV, soit $\Delta \sim 6.5$ eV [29] ; dans VO_2, elle se situe entre -8 et -2 eV, soit $\Delta \sim 5$ eV [30]. Dans les deux composés la largeur de la bande t_{2g} est de l'ordre de 2 eV, alors que la répulsion Coulombienne est de l'ordre de 4 eV. On se trouve dans le cas d'une structure électronique de type Mott-Hubbard pour lesquels $U > W$ et $U < \Delta$, illustrée sur la Figure 1.6 (a).

Les oxydes de vanadium présentent différents états électroniques : certains sont métalliques (V_7O_{13}), d'autres isolants (V_2O_5), et un grand nombre d'entre eux présente des transitions métal-isolant (VO, VO_2, V_2O_3, V_3O_5, V_4O_7...), illustrant ainsi la diversité des propriétés électroniques dans les oxydes de métaux de transition. Ces transitions peuvent s'effectuer sous différentes conditions (en température, en pression ou par substitution chimique), et s'accompagner ou non d'une transition structurale ou magnétique. Parmi cette multitude de composés nous avons choisi d'étudier le sesquioxyde de vanadium dopé en chrome $(V_{1-x}Cr_x)_2O_3$ et le dioxyde de vanadium VO_2, deux composés qui présentent un intérêt scientifique majeur pour l'étude des transitions métal-isolant dans les systèmes fortement corrélés. L'un comme l'autre ont été le sujet de très nombreuses études, le premier en temps qu'archétype de la transition de Mott-Hubbard, le second du fait de l'intense débat concernant la nature de la transition elle-même.

1.2 Un système modèle pour la transition de Mott-Hubbard : V_2O_3

Depuis la découverte en 1970 par McWhan et Remeika [31] d'une transition métal-isolant dans $(V_{1-x}Cr_x)_2O_3$ sans brisure spontanée de symétrie, i.e. telle que prédite théoriquement par Mott en 1949 [5, 6], le sesquioxyde de vanadium est considéré comme un prototype pour la transition de Mott-Hubbard. Ce système a dès lors fait l'objet d'un nombre impressionnant d'investigations théoriques et expérimentales. Pourtant, la description de ses propriétés électroniques demeure lacunaire, notamment de part la difficulté expérimentale à explorer l'ensemble de son diagramme de phase.

L'objectif de cette section est avant tout de présenter les propriétés majeures de ce système mais également de donner un aperçu de l'état de l'art dans ce domaine. La littérature à ce sujet étant particulièrement vaste, j'insisterai essentiellement sur les études théoriques et expérimentales des propriétés électroniques de basses énergies sur lesquelles se basent nos travaux. Pour un exposé plus détaillé le lecteur pourra se référer à des ouvrages ou articles de revue tels que [7] et [4].

1.2.1 Propriétés électroniques et structurales

i) Le diagramme de phase

Le diagramme de phase du sesquioxyde de vanadium dopé $(V_{1-x}M_x)_2O_3$ (M=Cr ou Ti) en fonction de la température et de la pression a été établi à partir des mesures de la conductivité en 1973 par D. B. McWhan *et al* [32] ; celui-ci est reproduit dans la Figure 1.7. A température et pression ambiante, le composé non dopé V_2O_3 est un métal paramagnétique (PM) avec une structure corindon illustrée sur la Figure 1.8(b). Lorsque la température est abaissée en dessous de la température de Néel ($T_N \approx 150$ K), le système présente une transition vers un état isolant antiferromagnétique (AFI pour *AntiFerromagnetic Insulator*). Il s'agit d'une transition du premier ordre accompagnée d'une distorsion structurale monoclinique.

Le diagramme de phase de $(V_{1-x}M_x)_2O_3$ présente une autre ligne de transition du premier ordre entre l'état métallique paramagnétique et un état isolant paramagnétique (PI). La transition est iso-structurale et aucun ordre magnétique à longue distance n'apparaît. A température ambiante, la transition s'effectue pour un dopage en chrome d'environ 0.9%. En abaissant la température en dessous de $T \approx 180$ K dans la phase PI, le système présente également une transition vers la phase AFI.

C'est la transition métal-isolant paramagnétique qui fait l'objet de cette thèse. Il est important de souligner que contrairement au cas de la transition PM-AFI qui s'accompagne d'un changement de symétrie, la transition PM-PI correspond à une transition de Mott-Hubbard dans son sens le plus strict. De plus, celle-ci peut être induite en température *et* en pression/dopage avec le même échantillon : pour un dopage en chrome compris entre 0.9 et 1.5%, l'échantillon est stabilisé dans la PI à température ambiante et il est possible d'atteindre la phase PM soit en refroidissant l'échantillon, soit en y appliquant une pression de quelques kilobars. Remarquons ici qu'il est communément admis que la substitution chimique est équivalente à

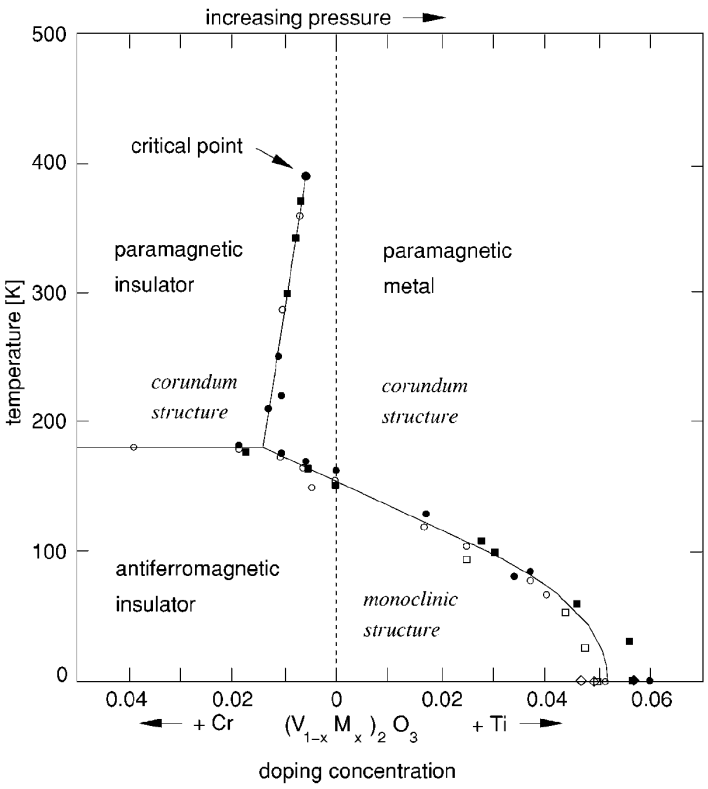


FIGURE 1.7 – *Diagramme de phase de $(V_{1-x}M_x)_2O_3$ en fonction de la température, du dopage (M=Cr ou Ti) et de la pression (4 kbar par division, le zéro en pression dépend du dopage considéré), d'après [32].*

la pression extérieure [4] : doper le système en remplaçant un atome de vanadium V^{3+} par un atome plus gros (Ti^{3+}) revient à appliquer une pression positive ; au contraire, doper le système avec un atome plus petit (Cr^{3+}) permet d'obtenir une pression négative. L'équivalence entre pression et dopage a été établie empiriquement à ±4 kbar par pourcentage d'atome substitué [32].

ii) Transition PM-PI et transition de Mott-Hubbard

Expérimentalement, la transition métal-isolant paramagnétique est caractérisée par une chute discontinue de la résistivité de sept ordres de grandeur [33, 34]. La Figure 1.8 (a) montre la conductivité en fonction de la température et de la pression dans le composé dopé à 1.1% en chrome. Ces mesures présentent une forte hystérésis mettant en évidence le caractère premier ordre de la transition. En accord avec les prédictions théoriques issues de la DMFT pour un système modèle (cf. Figure 1.3), les deux lignes de transition du premier ordre se rejoignent en un point critique du second ordre (pour $P_c \cong 3738$ bar et $T_c \cong 457.5$ K) au delà duquel on entre dans le régime de cross-over : la discontinuité dans la variation de la conductivité disparaît.

Comme je l'ai souligné, la transition PM-PI est iso-structurale. Elle présente

néanmoins une discontinuité anisotrope des constantes du réseau qui se traduit par une diminution du rapport c/a et une augmentation du volume de la maille. Une telle expansion discontinue du volume au passage de la transition métal-isolant est caractéristique de la transition de Mott-Hubbard, puisque les charges localisées ne participent plus aux liaisons. Par ailleurs, les mesures de susceptibilité et d'entropie [33, 32] montrent la présence de moments magnétiques locaux dans la phase isolante de $(V_{1-x}Cr_x)_2O_3$. La transition métal-isolant paramagnétique présente donc toutes les caractéristiques qualitatives attendues dans le cas d'une transition de Mott-Hubbard.

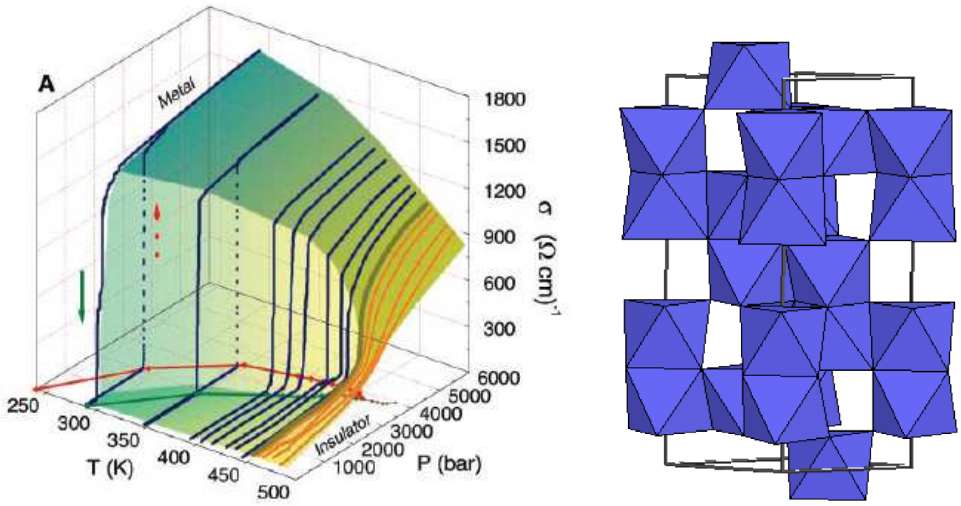
La phase paramagnétique métallique présente de nombreuses signatures expérimentales associées aux fortes corrélations électroniques, notamment dans la dépendance en température de la résistivité et de la conductivité optique. Finalement, l'observation par des mesures de photoémission d'un pic de quasiparticule se développant dans la phase métallique entre les bandes de Hubbard inférieure et supérieure confirme définitivement la présence de fortes corrélations électroniques, et donc l'idée d'une transition purement induite par les corrélations. Ces résultats font l'objet de la Section 1.2.2, §v).

iii) Structure cristallographique

A température ambiante, V_2O_3 cristallise dans la structure corindon qui correspond à un réseau rhomboédrique (maille primitive) ou hexagonal dans le groupe d'espace $R\bar{3}c$. On peut décrire cette structure, représentée dans la Figure 1.8 (b), par un empilement hexagonal compact d'atomes d'oxygène, dans lequel 2/3 des sites octaédriques sont occupés par des atomes de vanadium. Les octaèdres contenant des atomes de vanadium présentent une distorsion trigonale. Ils forment des paires (*face-sharing*) le long de l'axe c hexagonal et un réseau en nids d'abeilles dans le plan ab.

La Figure 1.9 montre l'évolution des paramètres cristallins de $(V_{1-x}Cr_x)_2O_3$ dans les deux phases paramagnétiques PM et PI en fonction du dopage, de la température et de la pression. Les données présentées pour différentes valeurs de x sont tirées de la Référence [31]. Les mesures en température et en pression ont été réalisées dans nos échantillons par diffraction de poudre sur la ligne CRISTAL à SOLEIL. Les valeurs des paramètres de maille de part et d'autre de la transition en dopage, en température et en pression sont reportées dans le Tableau 1.1. La discontinuité anisotrope des paramètres de maille au passage de la transition en température se traduit par une expansion du volume de la maille hexagonale d'environ 1.5% pour $x = 1.1\%$. On observe également un changement du rapport c/a de -1.6% puisque le paramètre c diminue (-0.5%) alors que a augmente ($+1.0\%$). La distorsion des octaèdres à l'origine de cette discontinuité est de type "parapluie" ("*umbrella-like distortion*" en anglais) [36]. Ainsi malgré la contraction du paramètre c, la distance $(V-V)_c$ entre deux atomes de vanadium appartenant à une même paire le long de l'axe hexagonal c augmente de façon plus importante que la distance $(V-V)_{ab}$ dans le plan.

Les résultats que nous avons obtenus de part et d'autre de la transition en température (à T=300 K (PI) et T=200 K (PM)) dans le composé dopé à 1.1% en chrome



(a) (b)

FIGURE 1.8 – ***(a)*** *Variation de la conductivité pour un échantillon de $(V_{1-x}Cr_x)_2O_3$ (x=1.1%) en fonction de la pression pour différentes températures, d'après [35]. Deux exemples d'hystérésis sont montrés pour T=290 K et T=348 K, les flèches indiquent le sens de variation de la pression. La ligne jaune foncé correspond à la température critique T_c. Au-delà on entre dans le régime de cross-over (lignes jaunes).* ***(b)*** *Structure cristallographique dans la phase paramagnétique corindon de V_2O_3. Chaque octaèdre est constitué d'atomes d'oxygène et contient un atome de vanadium en son centre.*

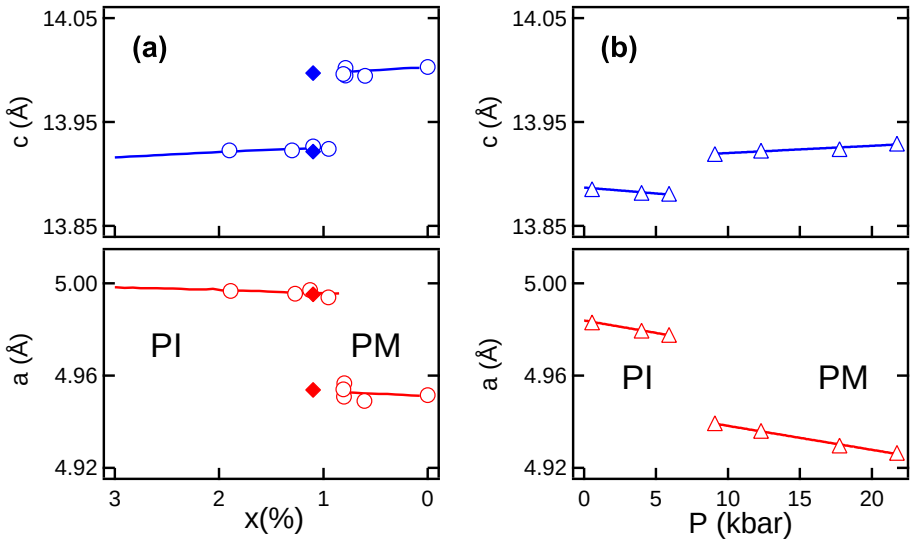


FIGURE 1.9 – *Variation des paramètres de maille hexagonaux c (en bleu) et a (en rouge) dans $(V_{1-x}Cr_x)_2O_3$ de part et d'autre de la transition PM-PI :* ***(a)*** *en fonction du dopage à température ambiante (cercles), d'après [31] ;* ***(b)*** *en fonction de la pression pour x = 2.8% (triangles). A titre de comparaison, les valeurs des paramètres de maille mesurées dans les deux phases en température (T=300 K (PI) et T=200 K (PM)) dans nos échantillons dopés à x = 1.1% sont indiquées sur la figure* ***(a)*** *par des losanges.*

sont remarquablement identiques à ceux de la Référence [31] dans laquelle la transition est induite en dopage. L'évolution en pression montre une tendance similaire avec toutefois une amplitude moindre comme le montre clairement le Tableau 1.1. La variation du rapport c/a est ainsi de 1.6% en température contre seulement 1% en pression. Ce dernier résultat contraste avec les données de la Référence [31] dans laquelle l'évolution des paramètres de maille en fonction de la pression ne présente pas de discontinuité au passage de la transition. Cette différence s'explique certainement par la difficulté expérimentale de ces mesures.

iv) Structure de bande

Avec un état d'oxydation V^{3+}, la configuration électronique nominale des atomes de vanadium dans $(V_{1-x}M_x)_2O_3$ est $3d^2$. Nous sommes donc dans la situation d'une bande e_g (appelée ici e_g^σ) complètement vide et d'une bande t_{2g} partiellement remplie avec deux électrons par atome de vanadium. La distorsion trigonale des sites métalliques par rapport à la symétrie octaédrique entraîne une levée de dégénérescence de la bande t_{2g} qui se sépare en deux bandes : les états e_g^π (doublement dégénérés) et a_{1g} (non dégénérés). Comme indiqué sur la Figure 1.10, les orbitales a_{1g} correspondent aux orbitales orientées le long de l'axe c, alors que les orbitales e_g^π pointent vers les atomes de vanadium dans le plan hexagonal.

1.2.2 Modèles théoriques et expériences

i) Le modèle de Hubbard à une bande

La transition métal-isolant entre les deux phases paramagnétiques (PM-PI) dans $(V_{1-x}Cr_x)_2O_3$ est considérée comme l'archétype de la transition de Mott-Hubbard. Ceci explique que les premiers travaux théoriques se soient essentiellement reposés sur le modèle de Hubbard pour expliquer les propriétés électroniques de ce système. Dans une série d'articles datant de 1978 [37, 38, 39], Castellani et al. proposent une description dans laquelle la présence de paires de vanadium le long de l'axe c entraîne la formation d'une liaison covalente V-V, séparant la bande a_{1g} en orbitale liante et antiliante, respectivement stabilisée/déstabilisée en dessous/au-dessus de la bande e_g^π (Figure 1.11). Autrement dit, les chaînes verticales de vanadium se dimérisent : chaque atome de vanadium met en commun un électron, remplissant complètement l'orbitale moléculaire a_{1g} pour former un état singulet magnétique ; la bande e_g^π doublement dégénérée est alors partiellement peuplée par l'électron restant sur chaque atome de vanadium. Le système se comporte donc comme un système de spin $S = 1/2$ effectif.

Dans le cadre de cette description, les propriétés électroniques sont alors considérées comme étant essentiellement déterminées par les électrons e_g^π. Elles peuvent ainsi être décrites de manière satisfaisante par un Hamiltonien de Hubbard à une bande pour un système de spin $S = 1/2$.

T=300 K, P=0 kbar	a(Å)	c(Å)	V(Å^2)	c/a
x=0.0% (PM) [31]	4.951	14.003	297.26	2.828
x=1.1% (PI) [31]	4.997	13.926	301.15	2.787
Δ(PI-PM)	+0.9%	-0.5%	+1.3%	-1.5%
x=1.1%, P=0 kbar	a(Å)	c(Å)	V(Å^2)	c/a
T=200 K (PM)	4.944	13.997	296.29	2.831
T=300 K (PI)	4.995	13.922	300.82	2.787
Δ(PI-PM)	+1.0%	-0.5%	+1.5%	-1.6%
x=2.8%, T=300 K	a(Å)	c(Å)	V(Å^2)	c/a
P=9kb (PM)	4.939	13.919	294.05	2.818
P=6kb (PI)	4.978	13.881	297.89	2.789
Δ(PI-PM)	+0.8%	-0.3%	+1.3%	-1.0%

Table 1.1 – *Variation des paramètres de mailles mesurés au passage de la transition PM-PI en dopage [31], en température (x = 1.1%) et en pression (x = 2.8%) correspondant à la Figure 1.9*

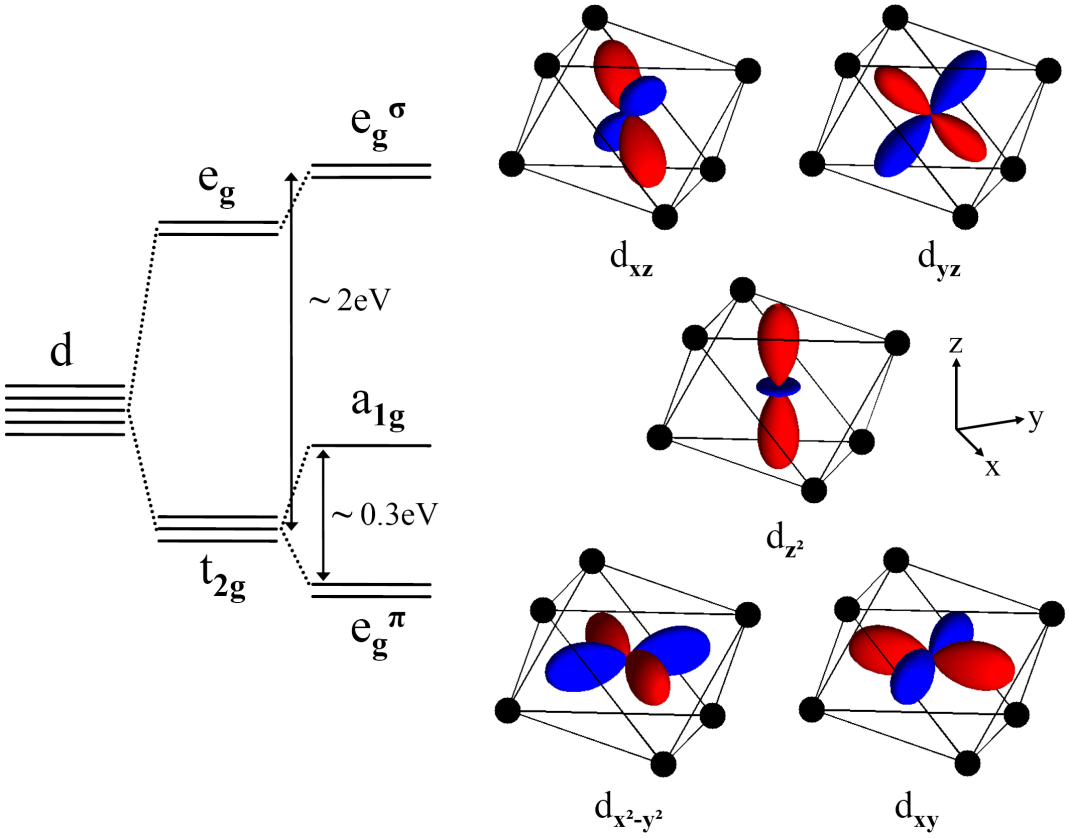


Figure 1.10 – *Représentation des orbitales d dans la structure corindon. Sous l'effet du champ cristallin trigonal, la bande d cinq fois dégénérée se sépare en trois bandes : e_g^σ (d_{xz},d_{yz}), a_{1g} (d_{z^2}) et e_g^π ($d_{x^2-y^2}$ et d_{xy}).*

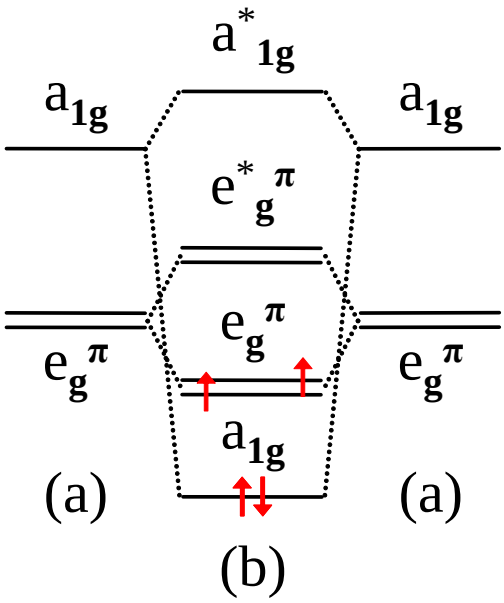


FIGURE 1.11 – *Diagramme énergétique des états t_{2g} du vanadium dans la structure corindon d'après [38] :* ***(a)*** *champ cristallin trigonal ;* ***(b)*** *formation d'orbitales moléculaires le long de l'axe hexagonal.*

ii) Au-delà du modèle de Hubbard à une bande

Pendant plus de vingt ans, la description de Castellani *et al.* a été considérée comme la référence théorique permettant d'expliquer la transition métal-isolant dans $(V_{1-x}Cr_x)_2O_3$. Cependant, au cours des deux décennies qui suivirent, un nombre croissant d'études expérimentales et théoriques ont montré qu'il est impossible de décrire l'ensemble des propriétés physiques de ce système par un simple modèle de Hubbard à une bande, mettant de plus en plus en doute cette description.

C'est finalement en 2000 que la combinaison d'expériences d'absorption X polarisés aux seuils $L_{2,3}$ du vanadium et de calculs multiplets apportèrent la preuve que l'état de spin des atomes de vanadium est en réalité égal à 1 dans toutes les phases [40]. Pour obtenir les occupations exactes des orbitales dans chacune des phases, la méthode employée utilise la sélectivité orbitalaire du processus d'absorption X. L'idée est de reproduire les spectres dichroïques linéaires par une combinaison linéaire de spectres calculés par multiplets pour les deux états fondamentaux de spin $S = 1$ possibles, i.e. pour les configurations (e_g^π, e_g^π) ou (e_g^π, a_{1g}). Les résultats obtenus révèlent une large redistribution de l'occupation des orbitales entre ces deux configurations :

$$\begin{array}{lcccr} \text{PM :} & (e_g^\pi, e_g^\pi : e_g^\pi, a_{1g}) & \approx & 1:1 \\ \text{PI :} & (e_g^\pi, e_g^\pi : e_g^\pi, a_{1g}) & \approx & 1.5:1 \\ \text{AFI :} & (e_g^\pi, e_g^\pi : e_g^\pi, a_{1g}) & \approx & 2:1 \end{array}$$

Ainsi l'état fondamental des atomes de vanadium comprend un mélange d'états (e_g^π, e_g^π) et (e_g^π, a_{1g}) dont la proportion dépend significativement de la phase considé-

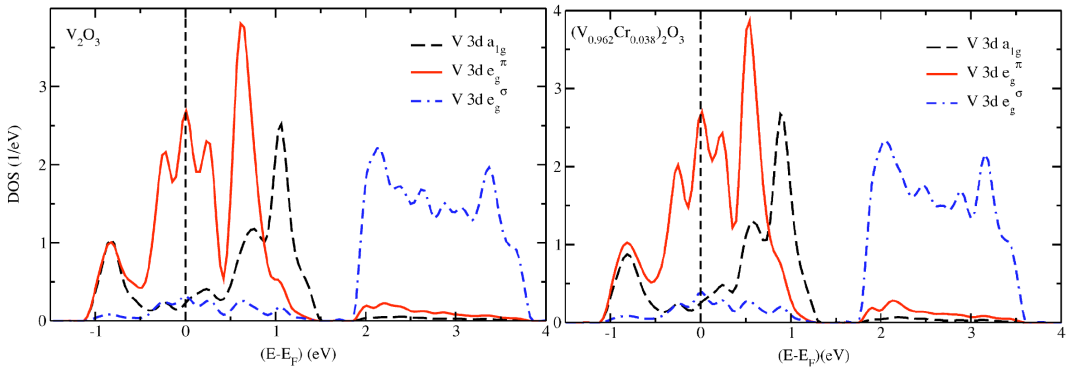


FIGURE 1.12 – *Densités d'états partielles des bandes 3d du métal paramagnétique V_2O_3 (à gauche) et de l'isolant $(V_{1-x}Cr_x)_2O_3$ (x=3.8%, a droite) calculées en LDA [43, 29].*

rée, la transition métal-isolant étant caractérisée par une (forte) dépopulation des orbitales a_{1g} (en contradiction avec l'idée d'une dimérisation des chaînes de vanadium).

Ce résultat, confirmant l'idée introduite l'année précédente par des études théoriques [41] et expérimentales [42], mit définitivement en échec la description de Castellani *et al.* d'un système de spin $S = 1/2$ pouvant être décrit par un simple modèle de Hubbard à une bande. Avec la notion de réarrangement dans l'occupation des orbitales à la transition, cette analyse met en lumière la nature multi-orbitale de la transition métal-isolant dans $(V_{1-x}Cr_x)_2O_3$, suggérant la nécessité d'utiliser un modèle de Hubbard dégénéré prenant en considération les degrés de liberté orbitaux du système.

iii) La structure de bande LDA

Les densités d'états partielles obtenues par LDA dans les deux phases paramagnétiques sont présentées dans la Figure 1.12 [43, 29]. Les calculs ont été réalisés à partir de la structure cristallographique déterminée expérimentalement [36] pour le composé pur (PM) et dopé ($x = 3.8\%$, PI).

Dans la phase métallique, la largeur de la bande t_{2g} est d'environ ≈ 2 eV et les centres de masse des bandes e_g^π et a_{1g} sont séparés d'environ ≈ 0.3 eV. La valeur $10Dq$ du champ cristallin est estimée à environ 2 eV. La structure de bande calculée pour la phase isolante ne révèle que des changements mineurs dus à la variation des paramètres de maille aux passages de la transition. On observe dans le composé dopé un léger rétrécissement des bandes t_{2g} et e_g^σ de ≈ 0.2 et ≈ 0.1 eV respectivement, ainsi qu'un faible déplacement du centre de masse de la bande e_g^π vers les basses énergies. Par contre, tout comme la LDA ne permet pas de décrire la signature des fortes corrélations dans la phase métallique, aucun gap n'est observé au niveau de Fermi dans la phase isolante : la LDA prédit une solution métallique quel que soit le jeu de paramètres de maille considéré. En effet, comme je l'ai introduit précédemment, il est impossible de reproduire le comportement isolant dans $(V_{1-x}Cr_x)_2O_3$ sans prendre en compte des corrélations électroniques.

iv) Le succès de la LDA+DMFT

L'émergence de la DMFT a permis des progrès considérables dans la description théorique de la transition métal-isolant dans $(V_{1-x}Cr_x)_2O_3$ par la prise en compte des degrés de liberté électroniques et orbitaux. Comme je l'ai introduit précédemment (cf. Sect.1.1.2), au regard de cette théorie la transition de Mott-Hubbard est caractérisée par un pic de quasiparticule cohérent se développant entre les bandes de Hubbard incohérentes au passage de la transition isolant-métal. Appliquée à un modèle de Hubbard à trois bandes, elle permet également de capturer la nature multi-orbitale de la transition dans $(V_{1-x}Cr_x)_2O_3$ et notamment le réarrangement dans l'occupation des orbitales à la transition, soulignant le rôle clé des degrés de liberté orbitaux en accord avec les résultats de Park *et al.* [40]. Dans cette section je détaillerai les principaux modèles obtenus dans ce cadre qui constituent la base théorique à notre étude.

Les premiers calculs de LDA+DMFT dans $(V_{1-x}Cr_x)_2O_3$, menés par Held *et al.* en 2001 [43], sont en accord avec les principales observations expérimentales, notamment l'ouverture du gap dans la phase isolante et la présence du pic de quasiparticule dans la phase métallique. Partant de la structure de bandes obtenue en LDA dans les deux phases paramagnétiques (cf. Figure 1.12), la valeur de l'interaction Coulombienne U est ajustée de manière à obtenir un comportement métallique dans le composé pur et un comportement isolant dans le composé dopé à 3.8%. La transition est observée pour une valeur de $U = 5$ eV. L'état fondamental issu de ces calculs présente un caractère $S = 1$ de part et d'autre de la transition, avec un mélange d'états (e_g^π, e_g^π) et (e_g^π, a_{1g}) dans un rapport $\approx 1.7 : 1 (\approx 2.6 : 1)$ pour la phase PM(PI). Ces résultats montrent donc un accord qualitatif avec Park *et al.* [40], la tendance dans la redistribution de l'occupation des orbitales à la transition étant correctement reproduite. Ces travaux se poursuivent en 2005 [44] en intégrant aux calculs les orbitales $O2p$ et e_g^σ, habituellement négligées. Ces dernières s'avéreront jouer un rôle important, notamment pour interpréter les changements observés dans les bandes de Hubbard inférieure et supérieure, comme le montrent les résultats que je présenterai par la suite (cf. Chapitre 4).

Soulignant l'importance de l'interaction de Coulomb multi-orbitale, le modèle proposé par Laad *et al.* en 2006 [45] décrit la transition sous pression comme orbitalairement sélective, introduisant la notion de "*two fluid character*" : dans le cadre de cette description, le comportement métallique provient uniquement des orbitales a_{1g} alors que les orbitales e_g^π demeurent isolantes. La méthode utilisée est différente de celle présentée précédemment : la transition est obtenue en considérant la variation du champ cristallin induite par la pression (sans changement dans la structure de bandes LDA), aspect totalement négligé dans les Références [43, 29, 44]. L'accord avec l'expérience semble moins satisfaisant que dans les travaux précédents, notamment dans l'occupation des orbitales $((e_g^\pi, e_g^\pi : e_g^\pi, a_{1g}) \approx 0.4 : 1 (\approx 0.6 : 1)$ pour la phase PM(PI)).

Plus récemment, le modèle proposé par Poteryaev *et al.* [46, 47, 48] identifie une augmentation du champ cristallin effectif induite par les corrélations comme responsable du comportement isolant sous l'effet du dopage, les conséquences étant le dépeuplement de la bande a_{1g} ainsi que la réduction de la largeur de bande et de

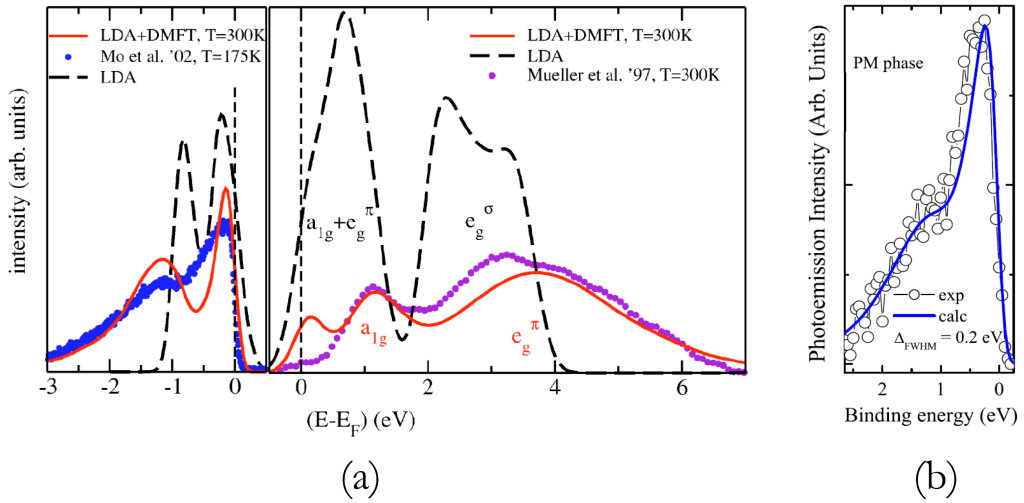


FIGURE 1.13 – *Comparaison entre la densité d'états théorique et l'expérience dans la phase métallique : La figure* ***(a)*** *montre les résultats obtenus par LDA et LDA+DMFT ($U = 5$ eV) [29] comparés aux mesures de photoémission à une énergie de photon $h\nu = 700$ eV [49] (après soustraction du fond continu expérimental, à gauche) et d'absorption au seuil K de l'oxygène [50] (à droite), d'après [29]. La figure* ***(b)*** *montre les résultats de LDA+DMFT ($U = 4.2$ eV) (obtenus par Poteryaev et al.) comparés aux mesures d'HAXPES à une énergie de photon $h\nu = 5.95$ keV (après soustraction du fond continu expérimental), d'après [51]. Dans les deux figures les résultats théoriques sont multipliés par une fonction de Fermi et convolués par une gaussienne de manière à reproduire la résolution expérimentale*

l'hybridation des orbitales e_g^π et a_{1g} à basse énergie. Dans le cadre de ce modèle est également introduite la notion de cohérence orbitalairement sélective : les calculs effectués à une température de 390K montrent qu'à cette température les orbitales a_{1g} ont atteint un régime de cohérence alors que les orbitales e_g^π demeurent incohérentes. Dans la section suivante est commenté l'accord entre la densité spectrale issue de ce modèle et l'expérience qui s'avère excellent, comme l'illustre la Figure 1.13 (b). Soulignons cependant que l'occupation des orbitales se rapproche également des valeurs déterminées par Park *et al.* [40] : (e_g^π,e_g^π : e_g^π,a_{1g}) $\approx 1.4 : 1 (\approx 1.85 : 1)$ pour la phase PM(PI).

v) L'apport des spectroscopies de photoémission et d'absorption

La spectroscopie de photoémission. D'un point de vue expérimental, la confirmation de la validité de l'approche LDA+DMFT pour décrire la transition PM-PI a été obtenue avec l'observation du pic de quasiparticule dans la densité d'états de la phase métallique mesurée par photoémission (PES pour *PhotoEmission Spectroscopy*) [49, 52, 51]. En effet comme je l'exposerai dans le chapitre suivant, cette technique permet d'avoir directement accès à la densité spectrale en dessous du niveau de Fermi, soit la densité des états occupés, faisant de la photoémission un outil extrêmement puissant pour observer en détail les changements dans la structure électronique à la transition.

Les premières tentatives d'expériences de PES dans $(V_{1-x}Cr_x)_2O_3$ [53, 54, 55, 56, 57, 58] faisaient état de l'ouverture du gap au passage de la transition, mais seulement une très faible quantité de poids spectral était observée dans la phase métallique au niveau de Fermi. En réalité, cette situation est liée à la sensibilité à la surface intrinsèque à la technique de PES : la coordination des atomes à la surface étant plus faible, les effets des corrélations électroniques deviennent plus importants ; par conséquent la surface peut présenter un comportement isolant alors que le volume de l'échantillon est métallique [52]. Ceci explique que ce n'est qu'avec l'émergence de techniques de PES sensibles au volume que l'observation de structures cohérentes proéminentes est devenue possible. En utilisant des photons de plus hautes énergies, dans le domaine des rayons X "mous" où le libre parcours moyen des électrons est suffisamment important pour permettre l'observation des états électroniques du volume, il devient alors possible d'observer le pic de quasiparticule prédit par la DMFT dans la phase métallique [49, 52].

La comparaison entre l'expérience et les densités d'états théoriques calculées par LDA et par LDA+DMFT est résumée dans la Figure 1.13 tirée des Références [29] et [51]. On voit immédiatement que la LDA+DMFT améliore la comparaison avec l'expérience par rapport à la LDA. La densité d'états LDA+DMFT de la Référence [29] reproduit qualitativement le spectre de photoémission mesuré à 700 eV dans la phase PM [49] (Figure 1.13 (a)) : on observe un pic de quasiparticule à environ -0.2 eV qui se distingue clairement d'une large structure à environ -1.25 eV que l'on peut identifier à la bande de Hubbard inférieure. Cependant, le pic de quasiparticule observé expérimentalement au niveau de Fermi est plus large et son poids spectral relativement à la bande incohérente est plus important. L'accord qualitatif est toutefois particulièrement remarquable compte tenu du fait que, en dehors de l'ajustement de la valeur de U, la densité d'états est calculée sans aucun paramètre de fit supplémentaire.

C'est finalement en 2006 que des expériences de PES à très hautes énergies (HAXPES pour *HArd X-ray PhotoEmission Spectroscopy*), dans le domaine des X "durs" où la sensibilité au volume est considérablement accrue, ont permis d'améliorer de manière remarquable l'accord entre les prédictions théoriques de Poteryaev *et al.* et l'expérience (cf. Figure 1.13 (b)) et ainsi de fixer empiriquement la valeur de l'interaction Coulombienne U à 4.2 eV [51]. Nous verrons cependant au Chapitre 3 qu'en utilisant des photons de très basses énergies il est possible d'obtenir énormément d'informations jusque là inaccessibles sur la structure électronique des états occupés.

La spectroscopie d'absorption X. D'un autre côté, la spectroscopie d'absorption des rayons X (XAS pour *X-ray Absorption Spectroscopy*) est une méthode qui permet de sonder les états électroniques inoccupés. Cette technique a joué un rôle crucial pour la compréhension de la transition métal-isolant dans $(V_{1-x}Cr_x)_2O_3$ [40].

Néanmoins, de par la complexité liée à l'interprétation des seuils d'absorption dans les systèmes fortement corrélés, les tentatives de correspondances directes avec la densité des états inoccupés théoriques ont été jusqu'à présent peu satisfaisantes [43, 29, 45], comme le montre la Figure 1.13 (a). Nous verrons au Chapitre 4 que cette discordance peut être en partie expliquée par les effets excitoniques in-

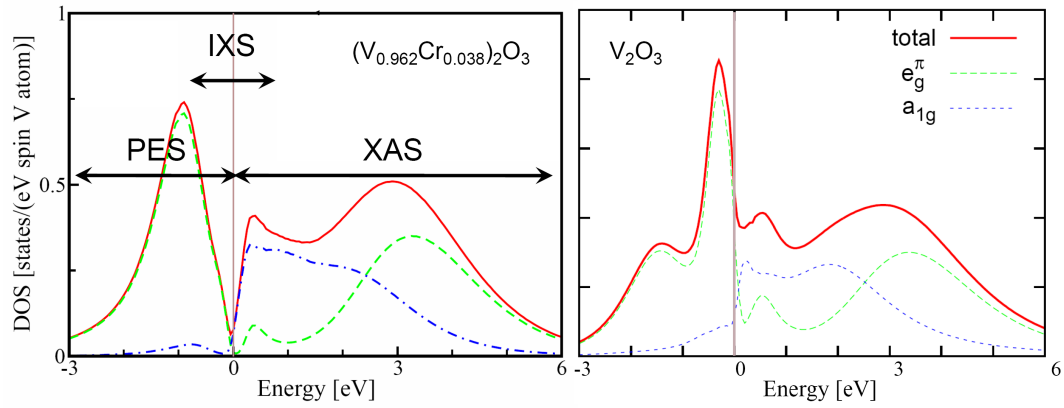


FIGURE 1.14 – *Fonction spectrale totale et partielle calculée par LDA+DMFT dans $(V_{1-x}Cr_x)_2O_3$ (x=3.8%) (à gauche) et V_2O_3 (à droite) pour $U = 4.2$ eV, d'après [47]. Les flèches schématisent les régions spectrales sondées par les différentes techniques expérimentales utilisées dans cette thèse.*

trinsèques à la technique qui détruisent les états cohérents, si bien que seuls les états incohérents peuvent être observés par cette technique. Je montrerai également qu'en combinant les calculs de LDA+DMFT à des calculs de multiplets, il est possible de prendre en compte dans le même temps l'entière complexité du système et du processus d'absorption, permettant ainsi de simuler de façon satisfaisante les seuils d'absorption. Il est alors possible d'accéder à des informations concernant la structure électronique de la bande de Hubbard supérieure.

Les spectroscopies de photoémission et d'absorption des rayons X s'avèrent ainsi très complémentaires pour l'interprétation des propriétés électroniques de basses énergies dans un système fortement corrélé tel que le sesquioxyde de vanadium qui, de par le rôle clé des degrés de liberté orbitaux, présente un spectre hautement asymétrique au-dessus et en dessous du niveau de Fermi, comme l'illustre la Figure 1.14. En donnant accès aux excitations de basses énergies, la spectroscopie de diffusion inélastique (IXS pour *Inelastic X-ray Scattering*) achève la description détaillée des changements intervenant dans la structure électronique à la transition.

1.3 Un système sujet à controverse : VO_2

A l'instar du sesquioxyde de vanadium, la transition métal-isolant dans le dioxyde de vanadium VO_2 a été largement étudiée, aussi bien sur le plan théorique qu'expérimental, depuis sa découverte en 1959 [59]. Si ce système peut sembler plus simple au premier abord, la nature même de cette transition demeure encore mal comprise et fait encore aujourd'hui l'objet d'un intense débat qui anime la communauté depuis cinq décennies.

Dans cette section je me propose d'exposer brièvement les propriétés électroniques de ce système ainsi que le contexte théorique et expérimental, en insistant principalement sur les points communs et les différences qu'il présente avec la transition métal-isolant paramagnétique dans le sesquioxyde de vanadium. Pour un exposé plus détaillé, le lecteur pourra se référer aux articles de revue [4] et [30].

1.3.1 Propriétés électroniques et structurales

i) La transition métal-isolant

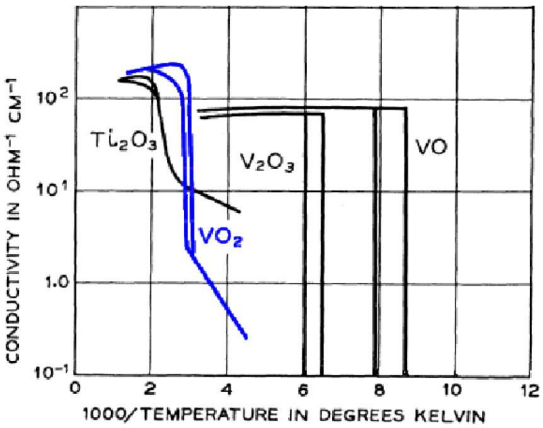


FIGURE 1.15 – *Mesure de la conductivité en fonction de l'inverse de la température pour différents oxydes de métaux de transition. La courbe bleue correspond au dioxyde de vanadium VO_2 ; la présence d'un cycle d'hystérésis reflète le caractère premier ordre de la transition. D'après [59].*

C'est en 1959 que des mesures de transport réalisées par F. J. Morin [59] dans une série d'oxydes de métaux de transition ont révélé l'existence d'une transition métal-isolant du premier ordre dans le dioxyde de vanadium VO_2. Ces mesures sont reportées dans la Figure 1.15 ; on y observe une décroissance de la conductivité de deux ordres de grandeur pour une température de 340 K.

Comme dans $(V_{1-x}Cr_x)_2O_3$, la phase métallique présente de nombreuses caractéristiques expérimentales liées à la présence de fortes corrélations électroniques (e.g. le comportement de la conductivité ou encore l'augmentation de la masse effective). Cependant, contrairement à la transition PM-PI dans $(V_{1-x}Cr_x)_2O_3$, cette transition métal-isolant s'accompagne d'une importante distorsion structurale entre

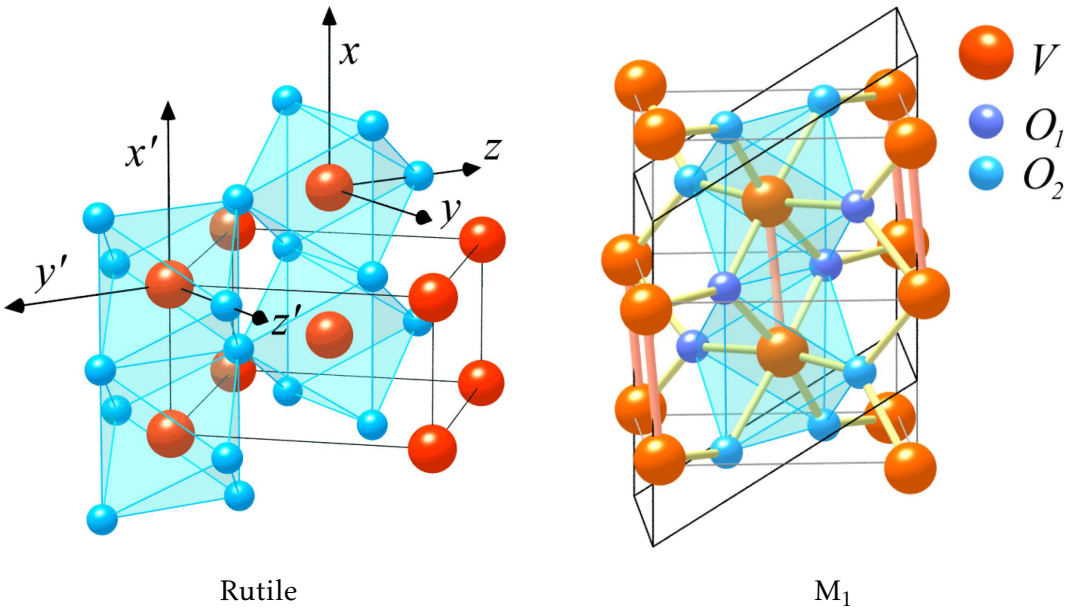


FIGURE 1.16 – *Structure cristallographique du dioxyde de vanadium VO_2 **(a)** dans la phase métallique de type rutile (R) et **(b)** dans la phase isolante monoclinique (M_1). L'axe c_R de la structure rutile est parallèle aux axes x et x' indiqués dans la figure **(a)**. D'après [30].*

la phase haute température métallique de type rutile (R) et la phase basse température isolante monoclinique (M_1). Comprendre l'importance du rôle des degrés de liberté du réseau pour la stabilisation des différentes phases par rapport à celui des corrélations électroniques constitue l'enjeu essentiel de ce système. En effet, la question de la nature de la transition reste ouverte : est-t-elle d'origine structurale ou bien induite par les corrélations électroniques ?

ii) Structure cristallographique

La phase haute température métallique présente une structure de type rutile (R) correspondant à un réseau tétragonal avec le groupe d'espace $P4_2/mnm$ [60]. On peut visualiser cette structure, représentée dans la Figure 1.16 (a), comme un réseau tétragonal centré d'atomes de vanadium, chacun de ces atomes étant entouré d'un octaèdre d'atomes d'oxygène, formant ainsi des chaînes parallèles (*edge-sharing*) le long de l'axe c_R.

Lorsque la température est abaissée en dessous de 340 K, la structure rutile se déforme en un réseau monoclinique ($P2_1/c$) [61]. Cette distorsion structurale est la conséquence de deux mécanismes simultanés : (i) les chaînes de vanadium se dimérisent le long de l'axe c_R, (ii) les atomes de vanadium se déplacent latéralement pour former des chaînes anisotropes en "zig-zag". Il en résulte donc un doublement de la maille, comme l'illustre la Figure 1.16 (b). Ceci explique que les premiers travaux théoriques se soient essentiellement appuyés sur un mécanisme de type Peierls pour expliquer les propriétés électroniques de ce système.

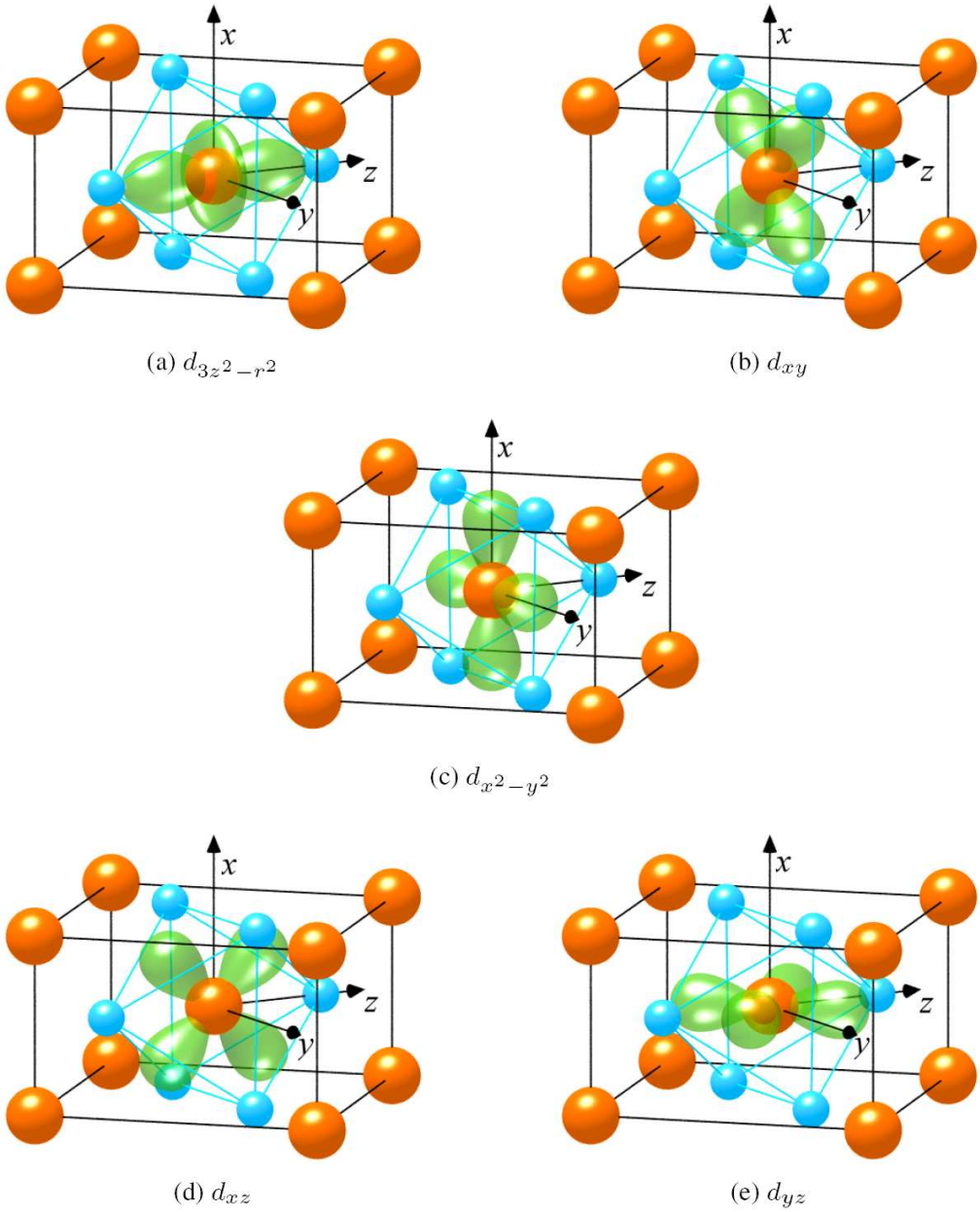


FIGURE 1.17 – *Représentation des orbitales d dans la structure rutile du dioxyde de vanadium VO_2. Sous l'effet du champ cristallin trigonal, le bande d cinq fois dégénérée se sépare en trois bandes : (a,b) e_g, (c) a_{1g} ($d_{//}$), (d,e) e_g^{π} (π^*). L'orientation des octaèdres par rapport aux axes de hautes symétries du réseau étant différentes, les orbitales correspondant à chacune des trois bandes d'énergie ne sont pas les mêmes que dans le cas du sesquioxyde de vanadium (cf. Fig. 1.10). D'après [30].*

iii) Structure de bande

Dans VO_2, les atomes de vanadium sont dans un état d'oxydation V^{4+} ; la configuration électronique nominale des atomes de vanadium est $3d^1$. Nous sommes donc dans la situation d'une bande e_g complètement vide et d'une bande t_{2g} partiellement remplie avec un seul électron par atome de vanadium. Comme dans $(V_{1-x}Cr_x)_2O_3$, la distorsion trigonale des sites métalliques par rapport à la symétrie octaédrique entraîne une levée de dégénérescence de la bande t_{2g}. Celle-ci se sépare en deux bandes : la bande e_g^π doublement dégénérée (que l'on nomme π^*) et a_{1g} non dégénérée (appelée $d_{//}$), les orbitales correspondantes sont indiquées sur la Figure 1.17. Les orbitales $d_{//}$ sont orientées vers les bords du plan basal des octaèdres, alors que les orbitales π^* pointent au milieu des faces.

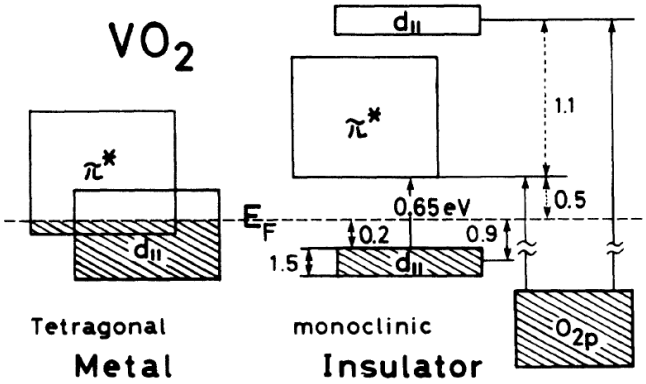


FIGURE 1.18 – *Diagramme de bande schématique des électrons t_{2g} dans les phases métallique (a gauche) et isolante (à droite) du dioxyde de vanadium VO_2. Les valeurs indiquées sont estimées selon diverses méthodes expérimentales. D'après [62].*

Les principaux aspects qualitatifs de la structure électronique de VO_2 (schématisée dans la Figure 1.18) furent expliqués dès 1971 par Goodenough [63], et par la suite largement confirmés expérimentalement et théoriquement. De par son caractère antiliant, la bande π^* est située à plus haute énergie que la bande $d_{//}$. Dans la phase métallique (R), ces deux bandes se recouvrent. Dans la phase monoclinique, la structure électronique est modifiée par le changement de structure. La distorsion du réseau a deux conséquences importantes. Tout d'abord la dimérisation des chaînes de vanadium parallèles à l'axe c_R entraîne la séparation de la bande $d_{//}$ en orbitale liante et antiliante ($\approx$ 2.5 eV [62]). Au contraire, le déplacement latéral des atomes de vanadium par rapport au centre des octaèdres a pour effet d'augmenter l'hybridation entre les orbitales π^* et les orbitales $2p$ des oxygènes [3]. Ceci a pour conséquence d'élever encore le niveau d'énergie de la bande π^* ($\approx$ +0.5 eV [62]) par rapport à celui de l'orbitale $d_{//}$ liante dont la population augmente. Le gap optique dans la phase isolante est estimé expérimentalement à 0.6 eV.

3. Lors de la distorsion structurale, les atomes d'oxygène restent quasiment dans leur position d'origine. Ainsi, le déplacement latéral des atomes de vanadium entraîne une variation relative de la distance métal-ligand qui affecte le recouvrement des orbitales et donc l'hybridation $p-d$.

1.3.2 Transition de Peierls ou transition de Mott-Hubbard ?

i) Des arguments contradictoires

La forte dimérisation des chaînes de vanadium au passage de la transition, associée au caractère non magnétique de la phase M_1 (S=0), suggérerait un cas typique d'isolant de Peierls. Le scénario proposé par Goodenough [63] décrit précédemment va dans ce sens : on comprend aisément que la conjugaison des mécanismes liés au changement de structure cristallographique favorise l'ouverture d'un gap au niveau de Fermi entre la bande $d_{//}$ liante et la bande π^*, comme l'illustre la Figure 1.18. Selon l'auteur, la distorsion structurale suffit à expliquer le comportement isolant dans la phase monoclinique. Ce point de vue a été soutenu au cours des dernières décennies par un certain nombre d'investigations théoriques et expérimentales [63, 64].

Cependant, une telle description ne tient aucunement compte du caractère fortement corrélé du système. Or il existe des arguments qui tendent à démontrer que les corrélations jouent un rôle prépondérant dans la physique de VO_2 et que le changement de structure cristallographique à la transition ne suffit pas à expliquer le comportement isolant de la phase basse température. Par exemple, les calculs de structure de bande LDA obtenus à partir des structures cristallographiques dans les deux phases tendent à confirmer la description électronique proposée par Goodenough, mais comme dans $(V_{1-x}Cr_x)_2O_3$ cette méthode prédit une solution métallique quelle que soit la structure considérée : dans le cadre de cette approche monoélectronique, la seule prise en compte de la structure monoclinique ne parvient pas à reproduire l'ouverture du gap dans la phase isolante [30, 65]. Pour une description des résultats de LDA, voir la légende de la Figure 1.20.

Ainsi pour une partie de la communauté, ce sont les interactions électroniques et non la distorsion du réseau qui sont à l'origine de la transition métal-isolant. Dans leurs travaux datant de 1975, Zylbersztejn et Mott mettent en avant le rôle des corrélations électroniques [66]. Selon eux, la transition s'explique par la présence des fortes interactions électron-électron, en particulier dans la bande $d_{//}$. Dans la phase métallique, ces corrélations seraient écrantées par la bande π^*. Dans la phase isolante, le déplacement de la bande π^* vers les hautes énergies a pour effet de diminuer l'écrantage. Ainsi les électrons occupant la composante liante de la bande $d_{//}$, particulièrement étroite, subissent une très forte interaction Coulombienne qui entraînerait une localisation de Mott.

ii) Le diagramme de phase $V_{1-x}M_xO_2$

L'un des arguments clé en faveur d'une transition métal-isolant induite par les corrélations est l'existence de deux autres phases isolantes pouvant être atteintes par substitution chimique [67, 68]. Le diagramme de phase du dioxyde de vanadium en fonction de la température et du dopage, établi par Pouget *et al.* en 1976 [68], est représenté sur la Figure 1.19. Au-dessus de la température de transition R-M_1 le dopage en chrome ne déstabilise pas la phase métallique (R). Par contre, lorsque l'on abaisse la température dans le composé dopé, deux nouvelles phases isolantes apparaissent : la phase monoclinique M_2 et triclinique T. Chacune de ces

phases présente une structure cristallographique distincte, en particulier dans l'arrangement des atomes de vanadium le long des chaînes (cf. Figure 1.19). Alors que dans la phase M_1 la dimérisation des chaînes s'effectue conjointement au déplacement latéral en zig-zag, dans la phase M_2 on observe deux types de chaîne : l'une dimérisée, l'autre en zig-zag. La phase T apparaît comme intermédiaire : partant de la structure M_2, les chaînes dimérisées dévient progressivement, tandis que les chaînes en zig-zag se dimérisent, pour former finalement la structure M_1.

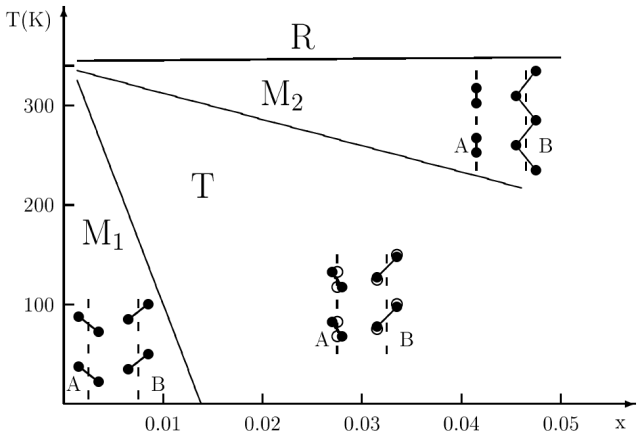


FIGURE 1.19 – *Diagramme de phase du dioxyde de vanadium dopé en chrome $V_{1-x}Cr_xO_2$, d'après Pouget et al. [69, 68]. La structure des chaînes de vanadium est indiquée pour chacune des phases isolantes (les cercles ouverts dans la phase T font référence aux positions dans la phase M_2). D'après [30].*

Des mesures de résonance magnétique nucléaire dans la phase M_2 montrent que les chaînes en zig-zag sont des chaînes d'Heisenberg de spin 1/2, alors que les chaînes dimérisées sont non magnétiques, comme c'est le cas dans la phase M_1. Les chaînes d'Heisenberg peuvent être soit magnétiques, soit des isolants de Mott-Hubbard. Or la phase M_2 peut également être atteinte à partir de la phase M_1 dans le composé non dopé en appliquant une très légère pression uniaxiale le long de l'axe rutile [110], si petite que les énergies libres des deux phases monocliniques sont nécessairement extrêmement proches [70]. Ces deux phases étant reliées via la phase intermédiaire T, Pouget *et al.* en concluent que toutes ces phases isolantes sont du même type, soit nécessairement des isolants de Mott-Hubbard.

Concernant la phase métallique (R), le composé dopé en niobium $V_{1-x}Nb_xO_2$ présente à haute température une transition métal-isolant pour $x \approx 14\%$. Or cette transition s'effectue sans changement de symétrie : elle est donc interprétée comme une transition de Mott-Hubbard. Ceci montre que la phase rutile (R) se trouve également à proximité d'une instabilité de Mott-Hubbard, ce qui tend à confirmer le scénario d'une localisation de Mott dans la phase isolante M_1.

iii) Un challenge théorique

Finalement, depuis la découverte de la transition métal-isolant dans le dioxyde de vanadium, les deux points de vue s'affrontent sans jamais trouver de réel consensus, notamment de par l'absence de modèle théorique reproduisant de façon satisfaisante l'ensemble des observations expérimentales. Clairement, chacun de ces deux aspects semble essentiel pour expliquer le comportement isolant dans la phase monoclinique M_1, et donc la transition métal-isolant elle-même.

Réconcilier ces deux scénarios à première vue contradictoires représente un challenge théorique. En effet, comme dans $(V_{1-x}Cr_x)_2O_3$, dans le cadre d'approches à un électron de type LDA, la prise en compte de la structure cristallographique seule ne suffit pas à prédire l'ouverture du gap dans la phase monoclinique. D'un autre côté, si la LDA+DMFT appliquée à un modèle de Hubbard à trois bandes prédit correctement la phase métallique, elle se révèle inefficace pour reproduire l'ouverture du gap dans la phase monoclinique (pour des valeurs physiques de l'interaction Coulombienne U) [71, 72]. Au contraire de V_2O_3, l'échec de cette approche à N corps dans VO_2 est attribué à la non prise en compte des degrés de liberté du réseau, le principe même de la DMFT étant justement de réduire le problème d'électrons sur réseau à un seul site atomique.

Ainsi, seul un traitement théorique dans lequel sont pris en compte à la fois les aspects structuraux mais également les corrélations électroniques à l'intérieur des chaînes de vanadium est à même de pouvoir fournir une description correcte de la physique de ce système.

1.3.3 Une transition de Peierls "assistée" par les corrélations

i) Cluster Dynamical Mean Field Theory

Cet objectif fut finalement atteint par Biermann *et al.* en 2005 [65, 73, 48] grâce à une extension de la théorie du champ moyen dynamique à un agrégat à deux sites. L'idée est que la physique de la phase isolante résultant de la dimérisation des chaînes de vanadium ne peut être décrite que si cette distorsion structurale est intégrée au calcul de DMFT : les dimères de vanadium sont ainsi choisis comme unité de base au calcul de DMFT. Appliquée à un modèle de Hubbard à trois bandes, la LDA+CDMFT a permis une meilleure compréhension du dioxyde de vanadium : pour une valeur réaliste de l'interaction Coulombienne ($U = 4$ eV), ce modèle reproduit correctement la transition métal-isolant. Ces résultats sont résumés dans la Figure 1.20.

Il est intéressant de noter que dans la phase métallique R, les approches de DMFT à un site ou bien étendue à un agrégat fournissent des résultats identiques. Un pic de quasiparticule proéminent apparaît au niveau de Fermi, et des bandes de Hubbard se distinguent à plus hautes énergies : la LHB à environ -1.5 eV et la UHB à environ $2.5 - 3$ eV. L'occupation des orbitales n'est que légèrement modifiée par les corrélations : on obtient une phase métallique isotrope avec des résultats très proches de ceux que fournissent les calculs de LDA, soit environ 40% des électrons dans la bande $d_{//}$ et 30% pour chacune des deux orbitales π^*.

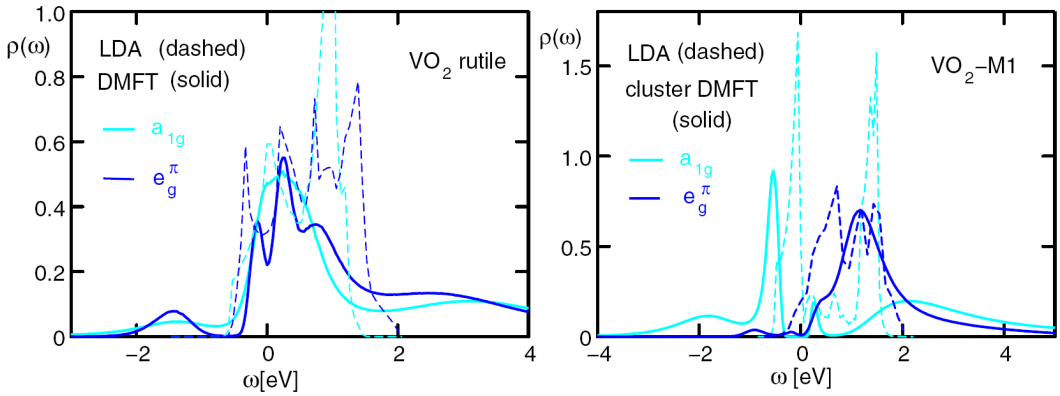


FIGURE 1.20 – *Comparaison entre les densités d'états partielles calculées par l'approximation de la LDA+(C)DMFT (traits pleins) et LDA (pointillés) dans la phase haute température R (à gauche) et basse température M_1 (à droite) : en bleu ciel la densité d'états a_{1g} (i.e. $d_{//}$) ; en bleu foncé, la densité d'états e_g^π (i.e. π^*). La DOS calculée en LDA reflète la structure électronique proposée par Goodenough [63] : dans la phase métallique R, les bandes $d_{//}$ et π^* se recouvrent ; dans la phase monoclinique M_1, la bande π^* se déplace vers les hautes énergies alors que la bande $d_{//}$ se sépare de part et d'autre du niveau de Fermi. Ces effets n'ont cependant pas une amplitude suffisante pour provoquer l'ouverture d'un gap : les bandes se recouvrent légèrement, la solution monoclinique est donc métallique. Les calculs de LDA+CDMFT, au contraire, reproduisent correctement le comportement isolant de la phase monoclinique basse température, avec un gap de l'ordre de 0.6 eV (voir le texte pour une description détaillée). D'après [65].*

Dans la phase monoclinique basse température M_1, le point essentiel est l'ouverture d'un gap d'environ 0.6 eV au niveau de Fermi. L'inclusion des fluctuations non locales à l'intérieur de l'agrégat d'atomes de vanadium permet donc de reproduire correctement le comportement isolant de la phase monoclinique, et donc la transition métal-isolant dans le dioxyde de vanadium. L'accord avec l'expérience est excellent : rappelons en effet que le gap optique est précisément estimé à 0.6 eV. Au niveau des densités d'états partielles (Figure 1.20), on observe un déplacement de la bande π^* au-dessus du niveau de Fermi ; le gap s'ouvre dans la bande $d_{//}$. Comme dans le cas du sesquioxyde de vanadium, ces transferts de poids spectraux s'accompagnent d'une large redistribution dans l'occupation des orbitales, soulignant l'importance des degrés de liberté orbitaux : dans la phase isolante la bande $d_{//}$ contient 80% des électrons, contre seulement 20% dans la bande doublement dégénérée π^* qui apparaît faiblement corrélée. Une telle redistribution a d'importantes conséquences sur la renormalisation des paramètres effectifs U et W. De plus, au regard de sa structure électronique, VO_2 passe d'un système à trois dimensions (R) à un système quasi unidimensionnel (M_1) prédisposé à subir une transition de Peierls.

ii) Un isolant de Peierls renormalisé par les corrélations

Selon les résultats obtenus dans le cadre de la CDMFT pour la phase M_1, l'unique électron occupe ainsi presque entièrement la bande $d_{//}$, et l'interaction Coulombienne ($U = 4$ eV) est supérieure à l'amplitude de "saut" à l'intérieur du dimère ($t = 0.68$ eV). L'ajout d'un électron dans l'orbitale $d_{//}$ coûte une énergie U, ce qui se

traduit dans la densité d'états par la présence d'une bande de Hubbard supérieure et inférieure à 2.4 eV et −1.8 eV respectivement.

Par contre, la nature des excitations de basses énergies est singulièrement différente de ce qui apparaît dans un isolant de Mott standard. Le comportement en fréquence de la self-énergie [4] permet d'avoir accès à des informations quant à la nature des excitations de basses énergies. Sans rentrer dans les détails, une transition métal-isolant de type Mott-Hubbard se traduit par la divergence de la self-énergie au niveau de Fermi (qui reflète la divergence de la masse effective). Or ce n'est pas le cas ici. Ainsi, le pic étroit observé à −0.8 eV dans la densité d'états isolante ne peut pas être interprété comme une structure incohérente de type LHB : il s'agit d'une structure cohérente résultant de l'ouverture du gap dans le pic de quasiparticule, soit la composante liante de la bande $d_{//}$. On observe d'ailleurs réciproquement une faible structure étroite immédiatement au-dessus du niveau de Fermi que l'on peut interpréter comme la composante antiliante.

La physique qui apparaît à basse énergie est donc celle d'un *isolant de Peierls renormalisé par les corrélations*. Ainsi le comportement isolant dans la phase basse température est une conséquence des fortes corrélations électroniques, mais pas dans le sens conventionnel d'une localisation de Mott-Hubbard. La transition est une version modifiée de transition de Peierls, que Biermann *et al.* nomment *transition de Peierls "assistée" par les corrélations* [65]. Ce modèle a été récemment confirmé par une étude théorique s'appuyant sur des calculs GW *ab initio* [74].

iii) La confirmation expérimentale

Le modèle proposé par Biermann *et al.* [65] trouve sa validité au travers d'expériences récentes d'absorption de rayons X polarisés [75, 76] et de photoémission sensible au volume [76]. Comme nous avons pu le voir dans le cas du sesquioxyde de vanadium, ces techniques expérimentales permettent d'explorer la structure électronique à basse énergie. Un très grand nombre d'études spectroscopiques ont été menées sur ce système, aussi bien en photoémission [53, 62, 77, 78, 79, 80, 76, 81, 82] qu'en absorption X [53, 83, 84, 85, 79, 75, 76, 81].

La spectroscopie d'absorption X. La phase monoclinique étant fortement anisotrope, des effets dichroïques importants sont attendus dans les spectres d'absorption suivant l'orientation de l'axe c_R par rapport à la polarisation de la lumière (cf. Figure 1.21). Sur le modèle des investigations menées par Park *et al.* dans $(V_{1-x}Cr_x)_2O_3$, une étude détaillée des spectres d'absorption aux seuils $L_{2,3}$ du vanadium en fonction de la polarisation de la lumière a permis de confirmer avec une grande précision l'importante redistribution dans l'occupation des orbitales au passage de la transition [75]. La méthode employée est identique à celle de Park *et al.* qui est décrite dans la Section 1.2.2 §ii) ; les configurations possibles pour l'occupation des orbitales sont ici $d_{//}$, $\pi^*{}_1$ et $\pi^*{}_2$. Les résultats obtenus sont les suivants : $(d_{//}, \pi^*{}_1, \pi^*{}_2) \approx (0.33, 0.16, 0.51)$ dans la phase rutile R, $(0.81, 0.10, 0.09)$ dans la phase monoclinique M_1. Si l'accord avec les prédictions théoriques de CDMFT [65]

4. La self-énergie est une grandeur caractéristique dans le formalisme des fonctions de Green qui représente le terme d'interaction électron-électron. Voir la Référence [8] pour plus de détails.

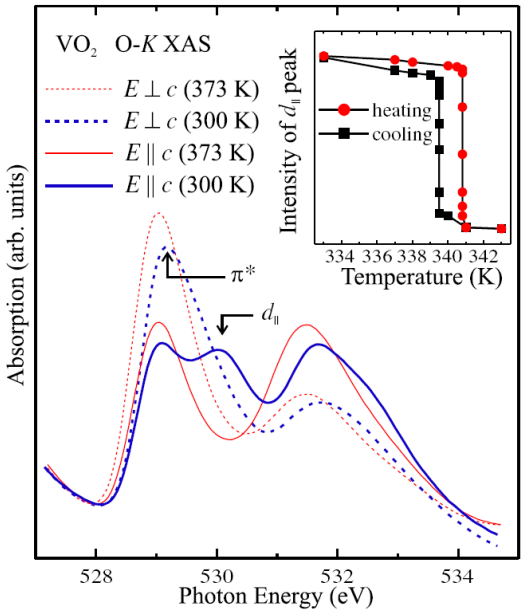


FIGURE 1.21 – *Mesure de l'absorption X au seuil K de l'oxygène dans VO_2 pour différentes orientations de l'axe c_R par rapport au vecteur de polarisation de la lumière ($E \perp c$ en pointillé, $E \| c$ en trait plein). Les courbes rouges correspondent à la phase métallique (R), les bleues à la phase isolante (M_1). L'insert montre la dépendance en température de l'intensité du pic "$d_{//}$" au passage de la transition. D'après [76].*

est raisonnable pour la phase métallique, il est remarquablement bon pour la phase isolante.

L'analyse des changements dans la forme des spectres ne peut être directement corrélée au changement dans la densité des états inoccupés, en particulier parce que les seuils $L_{2,3}$ sont dominés par l'interaction $V\ 2p - 3d$ dans l'état final. Ces effets multiplets liés à la présence d'un trou de cœur dans l'état final sont moins importants au seuil K de l'oxygène, où l'on sonde la densité des états $V\ 3d$ inoccupés via l'hybridation avec les états $O\ 2p$. Les résultats obtenus au seuil K de l'oxygène pour différentes orientations de l'axe c_R par rapport à la polarisation de la lumière sont représentés dans la Figure 1.21 [76]. Les spectres montrent une forte dépendance en température et en polarisation. Le point essentiel réside dans l'apparition d'une structure supplémentaire dans la phase isolante pour une orientation particulière, correspondant précisément à celle qui permet de sonder les orbitales $d_{//}$. Cette structure peut être interprétée comme la bande de Hubbard supérieure dans la densité d'états partielle de la bande $d_{//}$, conformément aux prédictions théoriques de Biermann *et al.* [65].

La spectroscopie de photoémission. Comme ce fut le cas dans le sesquioxyde de vanadium, la confirmation de la validité de l'approche LDA+(C)DMFT pour décrire la transition métal-isolant dans VO_2 a été obtenue grâce à des mesures de photoémission sensibles au volume menées par Koethe *et al.* conjointement aux mesures

d'absorption au seuil K de l'oxygène présentées ci-dessus [76]. Les spectres obtenus dans les deux phases R et M_1 pour une énergie de photon $h\nu = 700$ eV sont comparés aux prédictions théoriques de Biermann *et al.* [65] dans la Figure 1.22.

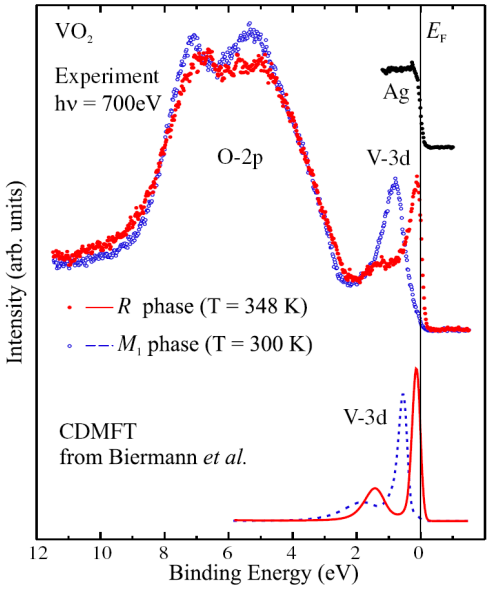


FIGURE 1.22 – *Comparaison entre la densité d'états théorique et l'expérience dans VO_2 : la figure du haut montre les spectres de photoémission obtenus à une énergie de photon de 700 eV au-dessus (R en rouge) et en dessous (M_1 en bleu) de la température de transition. En bas sont reproduites les densités d'états théoriques (cf. Figure 1.20) dans les deux phases, multipliées par une fonction de Fermi et convoluées par une gaussienne correspondant à la résolution expérimentale. D'après [76].*

On observe immédiatement un transfert de poids spectral important à la transition, plus encore que dans le sesquioxyde de vanadium. Dans la phase métallique, le spectre présente un pic de quasiparticule extrêmement intense au niveau de Fermi, accompagné d'un satellite à environ −1.3 eV que l'on peut identifier comme la bande de Hubbard inférieure. Dans la phase isolante, on observe une structure intense à une énergie intermédiaire (≈ -0.9 eV). Ce point est essentiel puisque cela implique que cette structure ne peut pas être interprétée en terme de bande de Hubbard inférieure (cf. Figure 1.2). Cette singularité trouve son explication dans le modèle proposé dans la Référence [65], comme le confirme l'excellent accord entre les spectres théoriques et expérimentaux.

Malgré tout, cette description ne semble toujours pas faire l'unanimité. La littérature récente fait encore état d'études théoriques et expérimentales [86, 82] qui continuent d'avancer l'un des deux scénarios, Mott ou Peierls, comme origine de la transition métal-isolant dans VO_2, rejetant l'idée pourtant vraisemblable d'un phénomène conjuguant les deux mécanismes. Une réponse claire à la question de la nature de la transition métal-isolant dans le dioxyde de vanadium semble donc requérir de nouvelles preuves expérimentales.

Chapitre 2

Méthodes expérimentales et instrumentation

De précieuses informations concernant la structure électronique d'un matériau peuvent être obtenues en le faisant interagir avec un rayonnement dont la longueur d'onde est de l'ordre de l'énergie de liaison des électrons dans un solide, soit dans une gamme d'énergie allant de quelques électron-Volts (eV) pour les électrons de valence à quelque dizaines de keV pour les électrons de cœur. Les travaux expérimentaux effectués dans le cadre de cette thèse utilisent des techniques spectroscopiques reposant sur l'interaction de la matière avec un faisceau de rayons X ou ultraviolet (UV), rayonnements qui couvrent précisément cette gamme du spectre électromagnétique de la lumière.

Ce chapitre propose d'exposer les principes généraux des méthodes expérimentales utilisées qui me semblent essentielles pour la compréhension des résultats. La première section rappelle succinctement les bases de la spectroscopie de rayons X et de la production du rayonnement synchrotron. Les sections suivantes sont dédiées à la description plus détaillée et à la mise en oeuvre des techniques expérimentales qui sont au cœur de mes travaux de recherche : la photoémission, l'absorption haute résolution et la diffusion inélastique de rayons X.

2.1 Spectroscopie et rayonnement synchrotron

2.1.1 Spectroscopies de rayons X

i) Introduction

Le principe des spectroscopies de rayons X consiste à analyser la distribution en énergie des électrons ou photons résultant de l'interaction entre la matière et le rayonnement. En physique de la matière condensée, lorsqu'un échantillon est placé sous un faisceau de rayons X, on considère deux phénomènes d'interactions de base : *l'effet photoélectrique* au cours duquel un photon est absorbé ou émis et *le processus de diffusion*, élastique ou inélastique, mettant en jeu deux photons. Ces processus donnent lieu à un ensemble très riche de techniques expérimentales permettant de sonder les propriétés chimiques, électroniques ou structurales du matériau sondé. Mes travaux expérimentaux s'appuient sur plusieurs techniques spectroscopiques complémentaires :

La spectroscopie d'absorption s'intéresse au processus d'absorption d'un photon résultant de la transition d'un électron de cœur vers un état inoccupé au-dessus du niveau de Fermi, comme illustré sur la Figure 2.1 (a). En faisant varier l'énergie $E_1 = \hbar\omega_1$ du faisceau de photons incidents autour d'un seuil d'absorption, i.e. d'une transition particulière, on sonde les états électroniques inoccupés (cf. Section 2.3).

La spectroscopie de photoémission s'intéresse quant à elle aux photoélectrons qui sont éjectés du solide lors du processus d'excitation par absorption d'un photon, comme illustré sur la Figure 2.1 (b). L'énergie cinétique du photoélectron est directement liée à son énergie de liaison dans le solide via la relation de conservation de l'énergie. La spectroscopie de photoémission permet ainsi de remonter à la densité des états occupés en mesurant la distribution énergétique des photoélectrons (cf. Section 2.2).

La diffusion inélastique résonnante ou RIXS (pour *Resonant Inelastic X-ray Scattering*) s'intéresse à la distribution en énergie des photons réémis par désexcitation radiative après photoexcitation d'un niveau de cœur donné (i.e. à énergie incidente fixée). Dans une vision simplifiée, on peut décrire ce processus par deux étapes illustrées sur la Figure 2.1 (c) :

1. Un électron de cœur est promu dans un état de valence inoccupé par absorption d'un photon d'énergie $E_1 = \hbar\omega_1$ et de vecteur d'onde $\mathbf{q}_1$.
2. Un électron d'une couche interne vient combler le trou de cœur en émettant un photon secondaire d'énergie $E_2 = \hbar\omega_2$ et de vecteur d'onde $\mathbf{q}_2$.

En réalité, absorption et émission interfèrent et le processus doit être traité comme un événement unique du second ordre. Celui-ci est dit *résonnant* car l'énergie du photon incident est choisi proche d'une transition particulière i.e. d'un seuil d'absorption. Le spectre de perte d'énergie ($\Delta E = E_1 - E_2$) donne accès aux excitations du système.

Comme je l'expliquerai par la suite, en combinant diffusion inélastique résonnante et spectroscopie d'absorption, il est possible d'obtenir des spectres d'absorp-

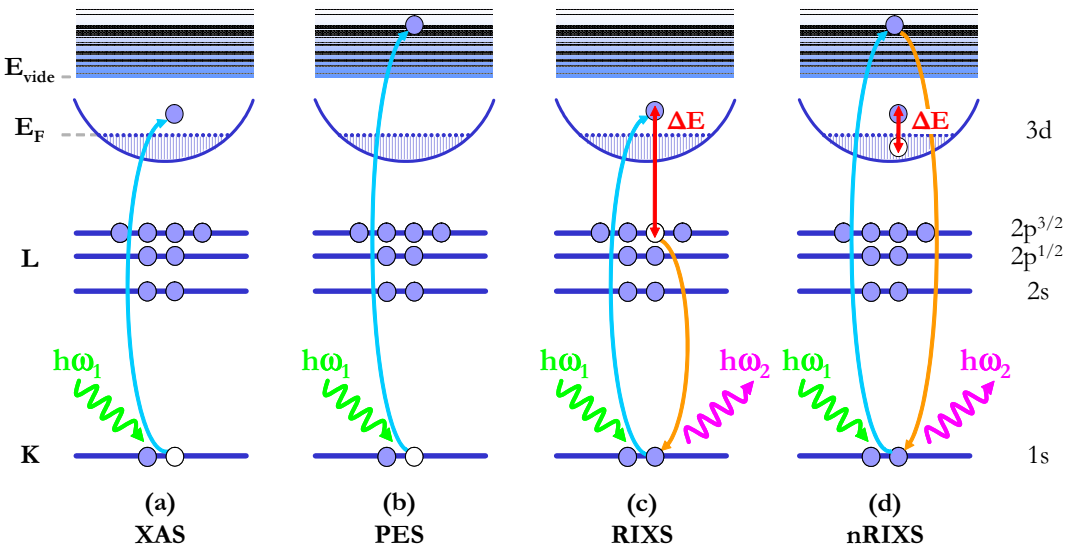


FIGURE 2.1 – *Représentation schématique des processus **(a)** d'absorption, **(b)** de photoémission, **(c)** de diffusion inélastique résonnante et **(d)** non résonnante.*

tion avec une résolution intrinsèque inférieure à l'élargissement spectral lié au temps de vie du trou de cœur (cf. Section 2.3.2). Sur la base de cette technique on peut également "cartographier" les seuils d'absorption en balayant l'énergie incidente autour de la résonance tout en analysant l'énergie des photons émis (cf. Section 2.3.3).

La diffusion inélastique non résonnante ou nRIXS (pour *non Resonant Inelastic X-ray Scattering*) est une autre technique permettant d'avoir accès aux excitations du système. Elle consiste à sonder le facteur de structure dynamique en étudiant le spectre inélastique *hors résonance*, comme illustré sur la Figure 2.1 (d). Nous avons utilisé cette spectroscopie pour sonder les excitations intrabandes. Ces mesures ne représentant qu'une infime partie des travaux que j'exposerai par la suite, les détails de cette technique particulièrement complexe ne seront discutés que très succinctement dans la Section 2.4.

ii) Description théorique

Je me propose ici de rappeler brièvement les bases théoriques de l'interaction matière-rayonnement, et en particulier le raisonnement qui mène aux expressions des sections efficaces des processus sur lesquels reposent les méthodes spectroscopiques utilisées par la suite.

Considérons un processus de diffusion inélastique [1] dans lequel un faisceau incident d'énergie $E_1 = \hbar\omega_1$, de vecteur d'onde $\mathbf{q}_1$ et de vecteur de polarisation $\boldsymbol{\epsilon}_1$ est diffusé par l'échantillon en un faisceau d'énergie $E_2 = \hbar\omega_2$, de vecteur d'onde $\mathbf{q}_2$

1. Ce principe, très général, est applicable quelle que soit la nature du faisceau incident (rayons X, neutrons, électrons...)

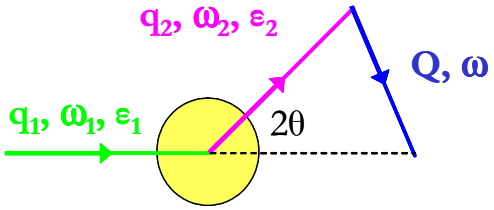


FIGURE 2.2 – *Représentation schématique du processus de diffusion inélastique.*

et de vecteur de polarisation ϵ_2 (cf. Figure 2.2). Au cours du processus une quantité d'énergie $\hbar\omega = \hbar\omega_1 - \hbar\omega_2$ et de mouvement $\hbar\mathbf{Q} = \hbar\mathbf{q}_1 - \hbar\mathbf{q}_2$ est transférée au système, conformément aux relations de conservation de l'énergie et de la quantité de mouvement. Lors d'une expérience de diffusion, seuls sont détectés les photons diffusés dans un angle solide $d\Omega$, avec éventuellement une résolution en énergie $d\hbar\omega_2$ lorsque les photons réémis sont analysés en énergie.

Les photons interagissent avec les électrons par la force électromagnétique. Pour décrire l'interaction entre un photon et le cortège électronique d'un atome, il faut donc décrire comment l'onde électromagnétique perturbe le système électronique. Dans la jauge de Coulomb, l'Hamiltonien d'interaction décrivant un système électronique $(\mathbf{r}_j, \mathbf{p}_j)$ plongé dans un champ électromagnétique $(\mathbf{A}, V)$ s'écrit :

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_0 + \mathcal{H}_{int} \tag{2.1}$$

où $\mathcal{H}_0$ est le terme non-perturbatif (ordre zéro en perturbation) :

$$\mathcal{H}_0 = \frac{1}{2m}\sum_j \mathbf{p}_j^2 + \sum_{jj'} V(\mathbf{r}_{jj'}) \tag{2.2}$$

alors que $\mathcal{H}_{int}$ décrit l'interaction entre les électrons j et le rayonnement électromagnétique :

$$\mathcal{H}_{int} = -\frac{e}{mc}\sum_j \mathbf{A}(\mathbf{r}_j)\cdot\mathbf{p}_j + \frac{e^2}{2mc^2}\sum_j \mathbf{A}^2(\mathbf{r}_j) \tag{2.3}$$

Si on considère que l'état initial du système échantillon plus photon avant diffusion, d'énergie E_i, est décrit par la fonction d'onde $|i\rangle$ et l'état final après diffusion, d'énergie E_f, par la fonction d'onde $|f\rangle$, alors la probabilité par unité de temps pour que le système passe de l'état $|i\rangle$ à l'état $|f\rangle$ s'obtient à partir de l'Hamiltonien d'interaction en utilisant la théorie des perturbations dépendantes du temps dans laquelle $\mathcal{H}_{int}$ est traité comme une perturbation. L'expression de la probabilité de transition est alors donnée par la *règle d'or de Fermi* :

$$w_{if} = \frac{2\pi}{\hbar}\left|\langle f|\mathcal{H}_{int}|i\rangle + \sum_m \frac{\langle f|\mathcal{H}_{int}|m\rangle\langle m|\mathcal{H}_{int}|i\rangle}{E_i - E_m}\right|^2 \delta(E_f - E_i \mp \hbar\omega) \tag{2.4}$$

Le développement en perturbation est poussé à l'ordre deux. La somme dans le deuxième terme porte sur tous les états intermédiaires $|m\rangle$. La fonction delta garantit la conservation de l'énergie entre l'état final et initial, le signe plus ou moins

décrivant l'émission ou l'absorption d'un photon, respectivement. Cette probabilité permet de calculer la section efficace de diffusion qui est la grandeur physique décrivant le nombre d'électrons détectés dans un angle solide $d\Omega$, avec une résolution en énergie $d\hbar\omega_2$.

En seconde quantification, l'opérateur $\mathbf{A}$ a pour effet de changer le nombre de photons de l'état sur lequel il agit : les termes linéaires en $\mathbf{A}$ impliquent la création ou la destruction d'un photon (l'opérateur $\mathbf{A}$ n'agit qu'une fois) ; les termes quadratiques décrivent la diffusion (*"photon in - photon out"*).

Ainsi au premier ordre en perturbation (premier terme dans l'Eq. 2.4), le terme en $(\mathbf{A}\cdot\mathbf{p})$ de $\mathcal{H}_{int}$ (Eq. 2.3) donne la contribution à la section efficace correspondant aux processus photoélectriques, i.e. d'interaction électron-photon à *un photon* telle que l'absorption, la photoémission ou l'émission. Les processus de diffusion, i.e. à *deux photons*, sont décrits par le second terme de l'Hamiltonien d'interaction en $\mathbf{A}^2$ au premier ordre en perturbation, mais également par le terme $(\mathbf{A}\cdot\mathbf{p})$ au deuxième ordre. Or ce dernier domine lorsque l'énergie des photons incidents $\hbar\omega_1$ approche d'un seuil d'absorption : ce terme décrit donc les processus RIXS. Loin de la résonance, c'est au contraire le terme en $\mathbf{A}^2$ décrivant les processus nRIXS qui domine dans l'Hamiltonien d'interaction.

iii) Mise en oeuvre expérimentale

Les techniques spectroscopiques reposant sur l'interaction matière-rayonnement requièrent l'utilisation d'une source de rayonnement d'énergie variable et d'un spectromètre permettant d'analyser en énergie les photons ou électrons émis lors du processus. Les processus d'interactions que l'on considère ici ont une très faible amplitude : la probabilité pour que l'évènement se produise est faible. Leur détection avec des taux de comptage raisonnables nécessite dès lors un flux de photons gigantesque.

Le développement récent des sources de rayonnement synchrotron de troisième génération telles que SOLEIL (Figure 2.3), parallèlement à celui de spectromètres de plus en plus performants, a énormément contribué au développement de ces techniques spectroscopiques. En plus de son extrême brillance, le rayonnement synchrotron a l'avantage de couvrir une large gamme d'énergie, de l'infrarouge aux rayons X durs, en passant par le visible et l'ultraviolet. La possibilité de faire varier aisément l'énergie des photons fait de cet instrument un outil de choix pour chacune des méthodes spectroscopiques présentées dans ce chapitre.

2.1.2 Le Rayonnement Synchrotron

i) Principe de production

Des particules chargées accélérées émettent un rayonnement électromagnétique polychromatique. Lorsqu'elles atteignent des vitesses relativistes, le rayonnement est émis tangentiellement à leur trajectoire dans un cône très étroit d'ouverture $1/\gamma = mc^2/E$, où E est l'énergie des particules et m leur masse au repos. Ce rayonnement couvre une très large gamme de fréquence du spectre électromagnétique : de l'infrarouge aux rayons X durs.

FIGURE 2.3 – *Vue aérienne du synchrotron SOLEIL sur le plateau de Saclay.*

Le terme de rayonnement synchrotron désigne précisément les radiations électromagnétiques émises par des particules chargées se déplaçant à des vitesses relativistes dans un champ magnétique intense courbant leur trajectoire. Les sources de rayonnement synchrotron sont des *grands instruments* conçus sur ce principe : le rayonnement synchrotron est produit dans des anneaux de stockage de taille variable (de quelques dizaines à plusieurs centaines de mètres) autour desquels sont installées tangentiellement des stations expérimentales appelées *lignes de lumière*. Les anneaux de stockage sont composés de sections courbes et droites constituées de combinaisons complexes de champs magnétiques et électriques, les premiers servant à produire le rayonnement en déviant le faisceau d'électrons de sa trajectoire (aimants de courbure et éléments d'insertion), les seconds à réaccélérer les particules ayant perdu leur énergie en rayonnant (cavités radiofréquences). Les caractéristiques du rayonnement synchrotron sont les suivantes :

- une brillance exceptionnelle ;
- un spectre blanc dans un large domaine de fréquence, de l'infrarouge aux rayons X durs ;
- une polarisation linéaire dans le plan de l'orbite des électrons ;
- une émittance très faible (micro/nano faisceau) ;
- une structure temporelle (rayonnement pulsé) ;

Les travaux présentés dans cette thèse ont été réalisés dans divers synchrotrons de troisième génération : SOLEIL sur le plateau de Saclay (cf. Figure 2.3), Elettra en Italie, l'ESRF (*European Synchrotron Radiation Facility*) à Grenoble, l'APS (*Advanced Photon Sources*) aux Etats-Unis, et SPring-8 au Japon. Les trois derniers constituent

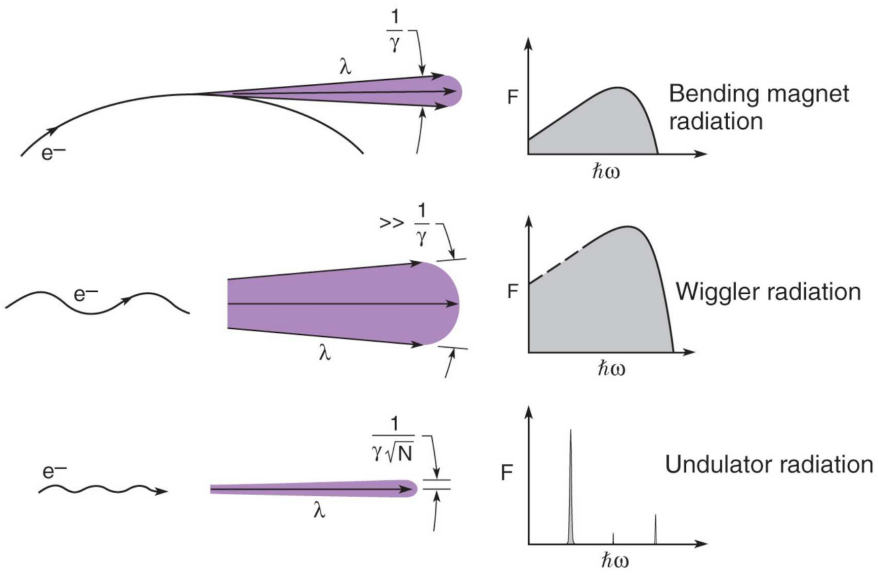


FIGURE 2.4 – *Profil (à gauche) et spectre d'émission (à droite) des diverses structures magnétiques d'une source de rayonnement synchrotron de troisième génération : aimant de courbure (en haut), wiggler (au milieu) et onduleur (en bas). D'après [87].*

des sources optimisées dans les X durs fonctionnant à très haute énergie, entre 6 et 8 GeV, contre 2.75 et 2 GeV pour SOLEIL et Elettra, respectivement. L'expression *troisième génération* désigne les sources dans lesquelles le rayonnement est produit non seulement par les aimants de courbure qui ferment l'orbite des électrons dans l'anneau de stockage, mais également par des éléments d'insertion placés sur les sections droites : les wigglers et les onduleurs. Les caractéristiques du faisceau émis dépendent de l'énergie de l'anneau de stockage, mais aussi de l'élément à l'origine de la radiation, comme l'illustre 2.4.

ii) Les aimants de courbure ou BM (*Bending Magnets*)

Ce sont des aimants dipolaires qui dévient le faisceau d'électrons dans le plan de l'orbite (accélération centripète) grâce à un champ magnétique de l'ordre du Tesla. Il en résulte un large spectre blanc continu, depuis l'infrarouge jusqu'a une longueur d'onde maximum qui dépend de l'intensité du champ magnétique B et de l'énergie de stockage E. Le spectre d'émission typique d'un aimant de courbure est schématisé sur la Figure 2.4 : le flux de photons exhibe un large maximum à environ $0.665 \times BE^2/3$ soit 2.8 keV pour un aimant de courbure de 1.71 T dans un anneau de 2.75 GeV comme SOLEIL. La divergence verticale du faisceau est égale à $1/\gamma = mc^2/E$, soit environ 100 μrad. Le faisceau est donc fortement collimaté, ce qui explique qualitativement l'extrême brillance [2] du rayonnement synchrotron, 10^{10} fois supérieure à un tube de rayons X de laboratoire.

2. La brillance est une grandeur qui s'exprime en nombre de photons par seconde par mm^2 de taille de source, par milliradian carré de divergence et par 0.1% de largeur de bande $\Delta\lambda/\lambda$ (BW pour *BandWidth*). Le flux de photons s'exprime en photon/s/0.1%BW.

iii) Les éléments d'insertion ou ID (*Insertion Devices*)

Entre les aimants de courbure sont insérés des éléments d'insertion appelés onduleur ou wiggler qui fournissent un rayonnement d'une intensité supérieure de plusieurs ordres de grandeur à celle d'un aimant de courbure. Ces éléments sont constitués de séries de N périodes de dipôles magnétiques dont la polarité est alternée de manière à forcer le faisceau d'électrons à suivre une trajectoire sinusoïdale, comme illustré sur la Figure 2.4. Les éléments d'insertion offrent énormément d'avantages par rapport à un aimant de courbure, principalement un flux, une brillance et des énergies de photon beaucoup plus importants. La différence entre wiggler et onduleur réside principalement dans l'amplitude des oscillations qui dépend de leur période et de la force du champ magnétique.

Dans un wiggler, l'amplitude des oscillations est supérieure à l'ouverture naturelle du profil d'émission $1/\gamma$. Le rayonnement qui en est issu est la somme incohérente des contributions de chaque dipôle magnétique individuel qui est semblable à un aimant de courbure. Ainsi le spectre d'émission typique d'un wiggler possède les caractéristiques principales du spectre d'émission d'un aimant de courbure, mais plus intense et décalé vers les hautes énergies. La divergence angulaire est supérieure à $1/\gamma$ et le gain en flux et en brillance est de l'ordre de N.

Dans un onduleur, l'amplitude des oscillations est inférieure à $1/\gamma$ et la période des oscillations est optimisée de manière à ce que les contributions issues de chaque oscillation interfèrent constructivement. Pour cela, la longueur d'onde des oscillations doit être ajustée de manière à ce que la longueur d'onde des photons émis par les électrons et les électrons eux-mêmes soient en phase. Il en résulte un spectre d'émission très directionnel et très intense composé d'harmoniques, i.e. de pics très étroits situés à des longueurs d'onde privilégiées. La position en énergie des harmoniques dépend de la force du champ magnétique et donc de la distance (gap) entre les mâchoires de l'onduleur, qu'il suffit de faire varier pour atteindre l'énergie de photon désirée. Le design de certains onduleurs offre également la possibilité de faire varier la polarisation du faisceau, normalement polarisé linéairement dans le plan de l'orbite (e.g. par une rotation de 90° du plan des oscillations). La divergence angulaire est réduite d'un facteur $1/\sqrt{N}$. Le gain en brillance sur la première harmonique (la plus intense) est de l'ordre de N^2, pour un flux équivalent à celui d'un wiggler. Ainsi, un flux important est concentré dans une gamme d'énergie d'environ 100 eV et dans un faisceau très directionnel, de telle sorte que la brillance du rayonnement issu des onduleurs les plus performants de SOLEIL peut atteindre 10^{15} fois celle d'un tube.

iv) Les lignes de lumière

A la sortie de l'aimant de courbure ou de l'élément d'insertion, le faisceau doit être conditionné de manière à répondre au besoin de l'expérience. Ce rôle est joué par les lignes de lumière (ou *beamline*). L'expression ligne de lumière est employée pour désigner les stations expérimentales installées tangentiellement à l'anneau de stockage et constituées d'une succession complexe d'éléments optiques de très hautes précision qui focalisent, sélectionnent en énergie et dirigent le faisceau sur

FIGURE 2.5 – *La ligne de lumière ODE à SOLEIL.*

l'échantillon placé à plusieurs dizaines de mètres de l'anneau (parfois même beaucoup plus). Ces éléments (fentes, miroirs, réseau, monochromateur...) sont placés sous environnement ultravide de manière à limiter l'absorption de l'air et la contamination des surfaces qui altèrent fortement l'efficacité des instruments. Chaque ligne de lumière possède une installation optique spécifique, propre aux besoins de l'expérience à laquelle elle est dédiée.

Au cours de ma thèse, j'ai eu la chance d'avoir accès à un grand nombre de lignes de lumière dans cinq synchrotrons parmi les plus performants de la planète. Les expériences d'absorption X (et éventuellement de diffusion inélastique résonnante) ont été réalisées sur les lignes ID26 et BM30-b à l'ESRF, BL12XU à SPring-8 et ODE à SOLEIL (cf. Figure 2.5). Les expériences de diffusion inélastique non résonnante ont été effectuées sur la ligne 30ID-b à l'APS. Enfin, les expériences de photoémission ont été réalisées sur la ligne BaD ElPh à Elettra et TEMPO à SOLEIL. J'ai également eu la possibilité de caractériser mes échantillons par diffraction de rayons X sur la ligne CRISTAL à SOLEIL.

2.2 Spectroscopie de photoémission

2.2.1 Principes généraux

Lorsqu'un échantillon est placé dans un faisceau incident d'énergie $h\nu$, un électron lié peut être excité au dessus du niveau de Fermi par effet photoélectrique. L'énergie du photon absorbé est alors transférée au photoélectron. Celui-ci pourra être éjecté du solide si cette énergie est supérieure à $E_b + \phi$, où E_b est l'énergie de liaison de l'électron dans le solide et ϕ l'énergie de la fonction de travail de sortie du matériau ; ϕ mesure le potentiel barrière à la surface de l'échantillon, autrement dit la différence entre le niveau de Fermi et le niveau du vide, typiquement de l'ordre de 4 à 5 eV. En supposant que le photoélectron est éjecté du solide sans interagir avec le système (approximation *soudaine*), son énergie cinétique E_{kin} est directement reliée à son énergie de liaison E_b dans le solide par la relation de conservation de l'énergie :

$$h\nu = E_{kin} + E_b + \phi \tag{2.5}$$

Une expérience de photoémission consiste à mesurer à l'aide d'un analyseur la distribution en énergie cinétique des photoélectrons détectés lorsque l'échantillon est placé dans un faisceau de photons d'énergie bien définie $h\nu$. Compte tenu de l'équation 2.5, le spectre de photoémission reflète la distribution en énergie de l'électron dans le solide, autrement dit la densité d'états, comme l'illustre la Figure 2.6 (a). Suivant l'énergie du faisceau incident, on distingue généralement la spectroscopie de photoélectron de rayons X (XPS pour *X-ray Photoelectron Spectroscopy*) de la spectroscopie de photoélectron de rayons UV (UPS pour *Ultraviolet Photoelectron Spectroscopy*). Chacune de ces gammes d'énergie possède ses avantages et ses inconvénients, comme nous allons le voir par la suite.

2.2.2 Spectrosopie de photoémission résolue en angle

Lors d'une expérience de photoémission, les électrons éjectés de l'échantillon sont émis dans toutes les directions. L'analyseur collecte les photoélectrons émis dans une direction donnée et dans un angle solide fini, déterminé par son acceptance angulaire. L'énergie cinétique des photoélectrons peut ainsi être mesurée pour un angle d'émission donné comme représenté sur la Figure 2.6 (b). On parle alors de photoémission résolue en angle ou ARPES (pour *Angle Resolved PhotoEmission Spectroscopy*). De cette manière, le moment **K** du photoélectron est complètement déterminé : son module est donné par l'énergie cinétique E_{kin}, ses composantes parallèle et perpendiculaire à la surface de l'échantillon sont données par les angles d'émission (θ, φ). Si l'on se place dans l'approximation soudaine, l'énergie E_b et le moment **k** de l'électron dans son état initial *dans le solide* sont donnés par les relations de conservation de l'énergie et de la quantité de mouvement [3] :

$$E_b = h\nu - \phi - E_{kin} \tag{2.6}$$

$$k_{//} = K_{//} = \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2} E_{kin}} \times \sin\theta \tag{2.7}$$

3. Nous verrons par la suite que le moment du photon peut-être négligé.

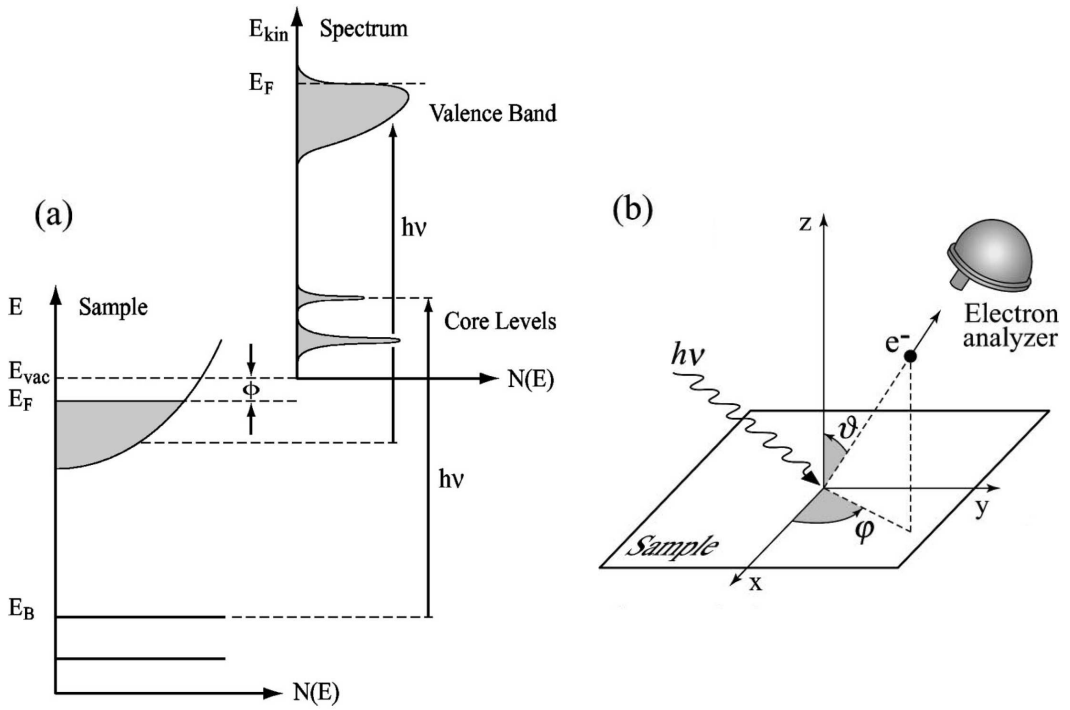


FIGURE 2.6 – ***(a)*** *Représentation schématique du processus de photoémission : un photon d'énergie $h\nu$ éjecte un photoélectron avec une énergie cinétique $E_{kin} = h\nu - \phi - E_b$. La figure illustre la correspondance entre densité d'états dans le solide (à gauche) et distribution énergétique des photoélectrons (à droite). En photoémission les énergies sont mesurées par rapport à E_F ; en général le spectre de photoémission (à droite) est plutôt représenté en fonction de l'énergie de liaison dans le solide E_b. D'après [88].* ***(b)*** *Illustration schématique de la géométrie d'une expérience d'ARPES. D'après [89].*

où $k_{//}$ est la composante parallèle à la surface de l'échantillon du moment de l'électron dans le solide. Cette composante est conservée au passage de la surface contrairement à la composante perpendiculaire. En effet, à cause de la discontinuité du potentiel le long de la normale à la surface de l'échantillon, le photoélectron est réfracté. Pour déterminer complètement le moment initial **k** des électrons à l'intérieur du solide, il devient nécessaire de faire certaines hypothèses et approximations. La première est une approximation qui consiste à décomposer le processus de photoémission en trois étapes indépendantes consécutives (*"three-step model"*) :

(i) Photoexcitation de l'électron dans le solide.
(ii) Propagation du photoélectron vers la surface.
(iii) Ejection du photoélectron dans le vide.

La seconde est une hypothèse sur la dispersion $E_f(k)$ de l'état final du photoélectron *dans le solide*, i.e. à l'issue de l'étape (i). La plus simple, qui reste néanmoins raisonnable pour un métal, consiste à supposer que cet état final est décrit par le

modèle des électrons presque libres :

$$E_f(k) = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} - V_0 \qquad (V_0 > 0) \tag{2.8}$$

où V_0 est le potentiel interne du cristal qui définit le zéro de la bande de l'état final dans l'approximation des électrons libres par rapport au niveau du vide. On ne considère que les photoélectrons qui sont propagés élastiquement dans le solide jusqu'à la surface, on a donc :

$$\frac{\hbar^2 K^2}{2m} = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} - V_0 \tag{2.9}$$

Sachant comme on l'a vu que $k_{//} = K_{//}$, la composante perpendiculaire $k_\perp$ du moment de l'électron dans le solide est alors aisément dérivée des équations cinétiques :

$$k_\perp = \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2}\left(E_{kin}\cos^2\theta + V_0\right)} \tag{2.10}$$

L'énergie et le moment de l'électron dans le solide (E_b, k) sont donc complètement déterminés par la mesure de l'énergie cinétique et de la direction du photoélectron (E_{kin}, θ). Dans le cas particulier où les électrons sont détectés le long de la normale à la surface de l'échantillon ($\theta = 0$), la composante $K_{//}$ s'annule et $K = K_\perp$ d'où :

$$k_{//} = 0$$

$$k = k_\perp = \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2}\left(E_{kin} + V_0\right)} \tag{2.11}$$

A chaque valeur de K^2 (et donc de E_{kin} et $h\nu$), on associe une valeur de k sondée, autrement dit un point précis de l'espace réciproque appartenant à la direction normale à la surface de l'échantillon. En mesurant la façon dont l'énergie cinétique d'une structure donnée du spectre de photoémission varie en fonction de l'énergie des photons incidents, on sonde différentes valeurs de k : on peut ainsi cartographier la dispersion le long de la direction de l'espace des **k** normale à la surface de l'échantillon. Pour connaître la position dans l'espace des **k**, il est toutefois nécessaire de connaître la valeur du potentiel interne V_0. Celle-ci est généralement déterminée *a posteriori* par comparaison avec les calculs de structure de bande disponibles.

Pour établir la relation de conservation de la quantité de mouvement (Eq. 2.7), le moment des photons a été négligé. Cette approximation est raisonnable dans la gamme d'énergie typiquement utilisée pour les expériences d'ARPES qui se situe dans le domaine de l'ultraviolet ($h\nu < 100$ eV). En effet, compte tenu de l'acceptance angulaire finie de l'analyseur $\Delta\theta$, la résolution angulaire requiert une énergie de photon relativement basse, ce qui se comprend aisément en dérivant l'équation 2.7 :

$$\Delta k_{//} \cong \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2} E_{kin}} \times \cos\theta\, \Delta\theta \tag{2.12}$$

Au delà, la région de l'espace des **k** sondée devient de l'ordre de grandeur de la zone de Brillouin (environ 1.3 $Å^{-1}$ dans V_2O_3) : le spectre est intégré sur l'ensemble de la zone, l'information sur le moment des électrons dans le solide est perdue.

La description formelle du processus de photoémission [4] est développée à partir de l'expression de la règle d'or de Fermi (Eq. 2.4) au premier ordre en perturbation, sachant comme on l'a vu que seul le terme en $\mathbf{A} \cdot \mathbf{p}$ de l'Hamiltonien d'interaction contribue à la section efficace photoélectrique (cf Sect.2.1.1 §ii)). Il ressort essentiellement de cette description que, dans une approche à N corps, le processus de photoémission peut être interprété comme une excitation d'un système à N particules dans son état initial d'énergie E_0^N vers un état excité à $(N-1)$ particules d'énergie E^{N-1}. D'après le théorème de Koopmans, l'énergie de liaison est alors identifiée comme la différence d'énergie entre l'état final excité et l'état fondamental : $E_b = E^{N-1} - E_0^N$. Cette description n'est pas sans rappeler le formalisme des fonctions de Green introduit dans le Chapitre 1 (Sect.1.1.2 §ii)). Le spectre d'ARPES, donné par le nombre d'électrons en fonction de l'énergie de liaison E_b pour une direction d'émission donnée, peut ainsi être interprété comme une mesure directe de la fonction spectrale $A(\mathbf{k}, \omega)$ qui décrit la probabilité d'ajouter ou d'arracher un électron de moment **k** et d'énergie ω à un système à N corps, autrement dit le spectre d'excitation du système. Il est ainsi possible de confronter directement les spectres d'ARPES aux prédictions théoriques de la densité spectrale issues des calculs de DMFT.

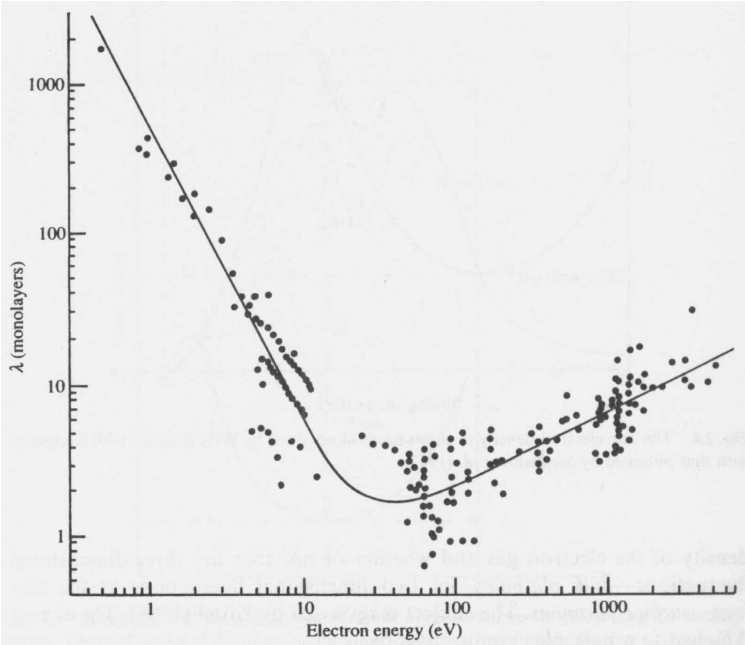


FIGURE 2.7 – *Courbe universelle de libre parcours moyen élastique des électrons en fonction de leur énergie cinétique. D'après [90]*

4. Pour un calcul détaillé, le lecteur pourra se référer par exemple à l'article de revue [89] et aux références qu'il contient.

2.2.3 Sensibilité a la surface

Au cours du processus de photoémission, seuls les photoélectrons qui se propagent élastiquement dans le solide conservent la mémoire de leur état initial dans le cristal. En effet, le photoélectron excité peut perdre une certaine quantité de son énergie cinétique en subissant des collisions inélastiques, par exemple avec les autres électrons, les phonons ou des impuretés. Dans ce cas, l'information concernant son état initial est perdue : la contribution des électrons diffusés au spectre de photoémission participe au fond continu qui augmente lorsque l'on s'éloigne du niveau de Fermi (i.e. lorsque l'énergie cinétique diminue).

La probabilité qu'un électron soit diffusé inélastiquement avant d'atteindre la surface de l'échantillon augmente avec la distance à parcourir et dépend fortement de son énergie cinétique. La Figure 2.7 représente la courbe du libre parcours moyen élastique dans un solide (λ) en fonction de l'énergie cinétique des électrons établie par Seah et Dench [90]. Elle est caractérisée par un minimum autour de 20 – 100 eV, donc précisément aux énergies typiquement utilisées dans les expériences d'ARPES. Dans cette gamme d'énergies, le libre parcours moyen élastique des électrons est d'environ 5 Å, soit du même ordre de grandeur que les constantes du réseau dans $(V_{1-x}Cr_x)_2O_3$ et VO_2. Le rendement de photoémission $I(z)$ diminue exponentiellement avec la profondeur z dans l'échantillon selon la relation :

$$I(z) \propto I_0\, e^{-z/\lambda \cos\theta} \tag{2.13}$$

Pour un λ faible, une fraction considérable de l'intensité totale du signal n'est représentative que des premières couches atomiques, comme l'illustre la Figure 2.8. La sensibilité à la surface constitue donc l'un des inconvénients majeurs de cette technique pour l'étude des systèmes tridimensionnels. En conséquence, un soin tout particulier doit être apporté à la préparation des échantillons : la qualité de la surface déterminant la qualité des spectres, il est nécessaire de disposer de surface extrêmement propre et sans défaut à l'échelle atomique. Les expériences d'ARPES sont donc réalisées sur des surfaces reconstruites ou fraîchement clivées *in situ* sous ultravide.

Pour l'étude des systèmes fortement corrélés, dans lesquelles les propriétés électroniques sont considérablement bouleversées au voisinage de la surface de l'échantillon, la sensibilité à la surface est un problème crucial qu'il est primordial de prendre en compte pour l'analyse des résultats. Il est parfois très difficile d'extraire convenablement le signal provenant du volume de l'échantillon. Les conditions de l'expérience doivent donc être soigneusement choisies de manière à optimiser la sensibilité au volume, e.g. en détectant les électrons en émission normale (pour $\theta = 0°$). Concernant le choix de l'énergie des photons incidents, compte tenu de l'évolution du libre parcours moyen élastique (Figure 2.7), il existe a priori deux façons de s'affranchir de ce problème : soit en utilisant des photons de très haute énergie (de l'ordre du keV), soit en utilisant des photons de très basse énergie (<10 eV).

Dans le domaine des X mous, la sensibilité est de l'ordre de 15-20 Å, ce qui permet déjà de sonder raisonnablement les propriétés du volume dans $(V_{1-x}Cr_x)_2O_3$ [49, 52, 91] comme on l'a vu dans le chapitre précédent (cf. Sect.1.2.2 §v)). A très haute énergie (HAXPES) elle peut atteindre des profondeurs de près de 150 Å [51].

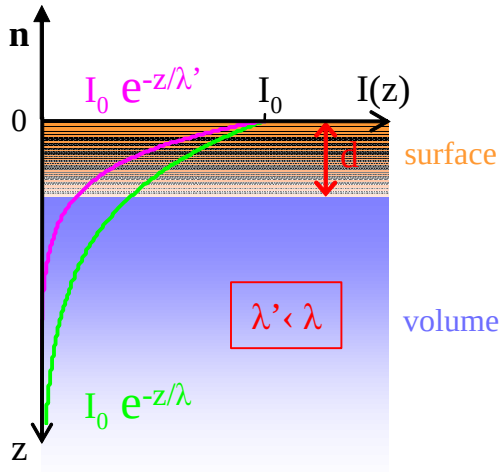


FIGURE 2.8 – *Représentation schématique de la variation de la contribution du volume de l'échantillon en fonction de la valeur du libre parcours moyen élastique λ ; d est l'épaisseur de la couche de surface telle qu'elle est définie en physique des surfaces, c'est-à-dire la région sur laquelle l'arrangement des atomes est différent, de telle sorte que la structure de bande électronique est modifiée par rapport au volume de l'échantillon.*

Ce type d'expérience présente cependant un certain nombre d'inconvénients : en dehors des difficultés d'ordre instrumental (résolution énergétique moins bonne qu'à basse énergie, très haut voltage requis pour le fonctionnement de l'analyseur), la section efficace du processus de photoémission décroît fortement à haute énergie, ce qui se traduit par des taux de comptage extrêmement faibles. De plus, travailler à haute énergie implique bien évidement la perte de la résolution en **k**.

En travaillant à très basse énergie, on préserve la résolution angulaire. Par contre, l'information est limitée à une gamme d'énergie très étroite en dessous du niveau de Fermi (les électrons sont éjectés avec une énergie cinétique égale au maximum à $h\nu - \phi$). De plus, contrairement à ce qu'indique la courbe de libre parcours moyen présentée dans la Figure 2.7, il est communément admis que la sensibilité au volume est plus faible qu'à très haute énergie. Cette technique n'en demeure pas moins extrêmement puissante en tant qu'*unique moyen* d'allier résolution angulaire et sensibilité relative au volume. Ainsi, pour la première fois, nous avons pu observer la dispersion de bande de part et d'autre de la transition métal-isolant dans le sesquioxyde de vanadium dans des conditions de sensibilité à la surface moindre comparées aux mesures d'ARPES standard.

2.2.4 Instrumentation

i) Les lignes de photoémission

Toutes les expériences d'ARPES menées sur le sesquioxyde de vanadium que je présenterai dans les chapitres suivants ont été réalisées sur la ligne BaD ElPh (*Band Dispersion and Electron-Phonon coupling*) [92] au synchrotron italien Elettra, au cours de quatre semaines de temps de faisceau réparties pendant mes deux premières années de thèse (en février et juillet 2007 ainsi qu'en juin et septembre 2008).

Cette ligne de lumière est dédiée à la spectroscopie de photoémission résolue en angle à très basse énergie de photon (4.6 - 40 eV à 2 GeV, 6.7 eV minimum à 2.4 GeV). Le rayonnement est issu d'un onduleur de type "Figure-8" qui présente la particularité de produire un faisceau dont la polarisation dépend de l'ordre des harmoniques (dans le plan horizontal pour les harmoniques entières, vertical pour

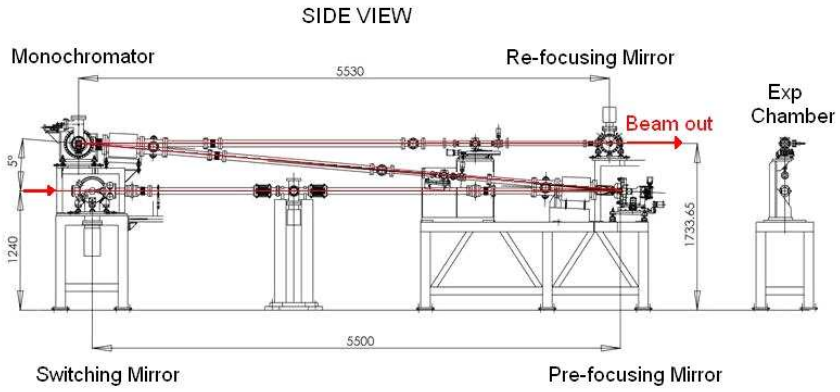


FIGURE 2.9 – *Représentation schématique des optiques de la ligne de lumière BaD ElPh à Elettra.*

les harmoniques demi entières). Le schéma de la ligne à la sortie de l'onduleur est représenté sur la Figure 2.9. Les éléments optiques qui la composent permettent de sélectionner l'énergie des photons et de focaliser le faisceau sur l'échantillon placé dans une chambre expérimentale maintenue sous ultravide. Le monochromateur comprend trois réseaux sphériques interchangeables selon la gamme d'énergie désirée (Al/MgF_2, SiC, Pt). Dans la gamme d'énergie qui nous intéresse, soit autour de 10 eV (réseau Al/MgF_2), le flux de photons maximum est de 5×10^{12} photons/s/0.1%BW à 9 eV, avec une résolution totale théorique $\Delta E/E = 3.5 \times 10^{-4}$, soit largement inférieure à l'élargissement thermique aux températures considérées dans nos expériences ($\sim 4k_BT$ soit environ 100 meV à 300 K). La taille du faisceau sur l'échantillon est de l'ordre de $50 \times 100\ \mu m^2$. La station expérimentale comprend plusieurs chambres permettant de préparer l'échantillon sous ultravide (cliveur, canon à ions, évaporateur...), indépendamment de la chambre d'expérience. Un système de canne de transfert permet de transporter l'échantillon d'une chambre à l'autre. La chambre expérimentale est équipée d'un cryostat et d'un analyseur hémisphérique Phoibos 150 [5] dont le principe général est décrit ci-après.

A la fin de ma thèse (janvier 2009), j'ai également eu la possibilité d'utiliser pendant quelques jours la ligne de lumière TEMPO à SOLEIL de manière à réaliser des expériences préliminaires sur des couches minces de dioxyde de vanadium. Ces mesures, préambule à de futures expériences d'ARPES sur VO_2, ne représentent qu'une infime partie des résultats de ma thèse. Je ne présenterai donc ici que les caractéristiques techniques de la ligne, son principe étant très proche de celui de BaD ElPh. Il s'agit cette fois d'une ligne optimisée pour une gamme d'énergie de 50 à 1500 eV, avec une résolution totale théorique $\Delta E/E$ inférieure à 10^{-4}. Le flux de photons sur l'échantillon est d'environ 4×10^{13} photons/s/0.1%BW à 100 eV pour un faisceau d'environ $10 \times 40 \mu m^2$. La chambre d'expérience est équipée d'un analyseur hémisphérique Scienta 2002.

5. Les expériences menées avant 2008 (échantillons $(V_{1-x}Cr_x)_2O_3$ dopés) ont été réalisées avec l'ancien analyseur de la ligne, un Scienta SES 50.

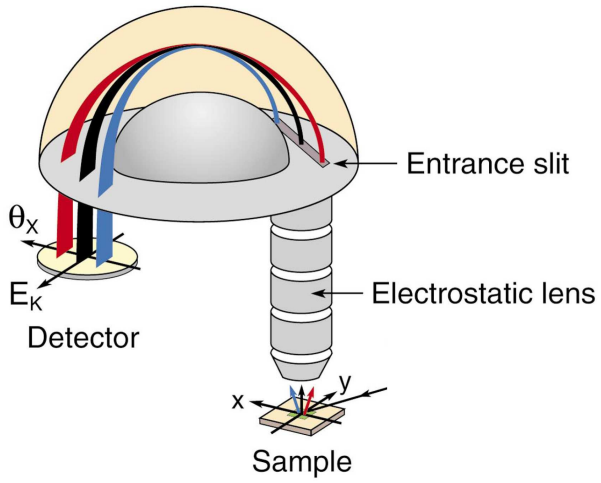


FIGURE 2.10 – *Spectromètre électronique hémisphérique. D'après [89].*

ii) Analyseur hémisphérique

Le schéma d'un analyseur hémisphérique tels que ceux utilisés sur les lignes BaD ElPh et TEMPO est représenté sur la Figure 2.10. Il permet de discriminer en énergie les électrons collectés à l'aide d'un déflecteur constitué de deux hémisphères concentriques de rayon R_1 et R_2 entre lesquels une différence de potentiel ΔVest appliquée. De cette manière, seuls les électrons qui y pénètrent avec une énergie cinétique proche de l'énergie de passage E_P peuvent atteindre la sortie du condensateur et donc le détecteur. L'énergie de passage est donnée par la relation suivante :

$$E_P = e\,\Delta V \times \frac{R_1^2 - R_2^2}{R_1 R_2} \tag{2.14}$$

Une lentille électrostatique à l'entrée de l'analyseur permet de décélérer le faisceau d'électron à l'énergie de passage sélectionnée par l'utilisateur et de le focaliser dans la fente qui précède le déflecteur. En scannant le potentiel de décélération de la lentille, on obtient la distribution des photoélectrons en fonction de leur énergie cinétique. Il convient de souligner que le spectre obtenu n'a de sens que pour des énergies cinétiques supérieures à l'énergie de passage de l'analyseur, ce qui se révèle important lorsque l'on travaille à très basse énergie de photon puisque cela réduit de façon significative la fenêtre d'énergie sondée.

Le détecteur est équipé d'une caméra CDD qui permet de détecter spatialement, et donc simultanément, tous les électrons dispersés par le condensateur hémisphérique selon l'axe Y en fonction de leur énergie cinétique mais également, en mode angulaire, en fonction de leur angle d'incidence le long de l'axe X (cf. Figure 2.10). C'est là l'une des innovations de ce type de système qui le rend particulièrement performant pour les expérience d'ARPES [6] : il est possible de mesurer simultané-

6. Dans un système classique, l'intensité est intégrée sur tous les photoélectrons détectés à l'intérieur de l'acceptance angulaire de l'analyseur $\Delta\theta$, soit typiquement de l'ordre 1°

ment plusieurs distributions énergétiques E_{kin} sur différents canaux θ_x, chaque canal correspondant à un angle d'émission. On obtient une cartographie à deux dimensions de la dispersion de bande $(E_b, \mathbf{k})$ du système étudié avec une résolution énergétique et angulaire excellente, typiquement de l'ordre de quelques meV et de 0.5° respectivement.

Sur BaD ElPh, l'acceptance angulaire totale $\Delta\theta$ de l'analyseur hémisphérique Phoibos 150 (Scienta SES 50) est de 7° (6°), soit 0.14 $Å^{-1}$ (0.12 $Å^{-1}$) dans l'espace réciproque pour une énergie cinétique de 5 eV. En mode angulaire, il est possible de diviser $\Delta\theta$ en 21 canaux (7 canaux) ; cependant, étant donné le faible taux de comptage à très basse énergie de photon ($h\nu \leq 9$ eV), les spectres présentés dans les Chapitres 3 et 4 sont intégrés en angle sur toute l'acceptance angulaire de l'analyseur (soit moins de 10% de la zone de Brillouin dans V_2O_3). Compte tenu de la résolution des analyseurs et de la ligne, la résolution lors de nos mesures peut être estimée à moins de 50 meV. L'analyseur Scienta 2002 de la ligne TEMPO possède une acceptance angulaire de 15° ; la résolution énergétique totale est de l'ordre de 200 meV à $h\nu = 700\ eV$.

iii) Environnement ultravide

Compte tenu de leur sensibilité à la surface, les expériences de photoémission nécessitent que l'échantillon soit placé dans un environnement ultravide. Cette appellation désigne des pressions de l'ordre de 10^{-10} mbar. Les moyens techniques mis en oeuvre pour obtenir de telles pressions sont variés : pompage primaire, turbomoléculaire, ionique et sublimateur de titane.

L'utilisation de l'ultravide s'impose d'une part pour des raisons instrumentales (faible libre parcours moyen des électrons émis par l'échantillon) et d'autre part pour des raisons de propreté des échantillons évoquées précédemment, indispensable du fait de la sensibilité à la surface intrinsèque à la mesure. En effet, les surfaces de monocristaux métalliques peuvent s'oxyder ou adsorber des contaminants si elles ne sont pas placées dans un environnement protecteur. La photoémission ne sondant que les premières couches atomiques de l'échantillon, la qualité des spectres est rapidement dégradée par la contamination de sa surface. Par ailleurs, malgré l'environnement ultravide, ces surfaces cristallines ont une réactivité telle qu'elles ne résistent qu'un temps limité à la pollution engendrée par les molécules encore contenues dans l'atmosphère protégée : de quelques heures à quelques jours suivant la qualité de la surface et la température appliquée. Il existe néanmoins des techniques permettant de décontaminer les échantillons (bombardement d'ions, grattage...) dont le succès dépend fortement du matériau étudié.

iv) Préparation des échantillons

Pour chacune des expériences menées sur BaD ElPh, les échantillons de sesquioxyde de vanadium [7] sont clivés *in situ* sous ultravide dans la chambre de préparation de la ligne avant d'être transférés dans la chambre d'expérience. Les échan-

7. Elaborés par Patricia Metcalf, Department of Chemistry, Purdue University, West Lafayette, Indiana 47907, USA.

tillons sont préalablement orientés au Laboratoire de Physique des Solides (LPS) par diffraction de Laue et découpés le long de directions bien déterminées en barreau d'environ $4 \times 4 \times 10mm^3$ au moyen d'une scie à fil diamanté ; des encoches sont ensuite aménagées de manière à pouvoir cliver facilement l'échantillon. Les expériences présentées dans les chapitres suivants ont été réalisées sur différentes surfaces : la surface (102) ($(10\bar{1}2)$ en notation hexagonale étendue) et la surface (001). La qualité des surfaces obtenues en clivant l'échantillon selon l'axe hexagonal c est comparable aux surfaces obtenues en clivant l'échantillon selon la direction perpendiculaire à la surface (102) (qui constitue l'axe de clivage privilégié de la structure corindon), avec néanmoins un pourcentage de réussite plus faible. Malgré tout, pouvoir travailler le long de l'axe c présente un grand intérêt puisqu'il s'agit de l'axe de plus haute symétrie du système.

Les expériences ont été menées sur des échantillons de différents dopages. L'étude détaillée de la phase métallique à été réalisée au cours de l'année 2008 sur des échantillons de V_2O_3 non dopé. Pour étudier la transition PM-PI, nous avons utilisé des échantillons dopés à 1.1% en chrome (expériences de 2007). Pour cette valeur du dopage, le système est stabilisé dans la phase isolante (PI) à température ambiante ; la transition peut être induite aisément en refroidissant l'échantillon d'une centaine de degrés seulement. La ligne de transition PM-PI étant extrêmement raide (cf. Figure 1.7), la température de transition des échantillons dopés à 1.1% en chrome a été caractérisée au préalable par RMN (Résonance Magnétique Nucléaire) avec l'aide de Pawel Wzietek du groupe de Hautes Pressions au LPS : à température décroissante la transition s'effectue entre 226 et 242 K ; à température croissante elle se situe entre 270 et 290 K.

Les expériences menées sur TEMPO ont été réalisées sur des couches minces de dioxyde de vanadium [8] d'environ 200 nm d'épaisseur orientées selon l'axe [100] et déposées sur un substrat de saphir Al_2O_3 ($\bar{1}012$). Dans la chambre de préparation de la ligne, la surface de l'échantillon est d'abord décontaminée par dégazage à haute température pendant un à deux jours puis reconstruite à raison d'une heure à 643 K sous une atmosphère de 1 Pa d'oxygène [80]. La qualité de la surface est ensuite contrôlée par analyse chimique des niveaux de cœur par spectroscopies XPS (cf. Chap.5, Sect.5.1.2).

8. Elaborés par L. Malavasi de l'Université de Pavie.

2.3 Spectroscopie d'absorption X

2.3.1 Spectroscopie d'absorption standard

i) Principes généraux

Lorsqu'un faisceau de photons d'énergie $h\nu$ traverse un matériau, plusieurs mécanismes contribuent à la diminution de son intensité. Dans le domaine d'énergie des rayons X, le mécanisme principal est l'effet photoélectrique (tous les éléments absorbent beaucoup plus qu'ils ne diffusent). La variation de l'intensité du faisceau de rayons X à travers un échantillon d'épaisseur x peut ainsi être directement reliée au coefficient d'absorption par la loi de Beer-Lambert :

$$\frac{I}{I_0} = e^{-\mu x} \tag{2.15}$$

où I_0 est l'intensité du faisceau incident, I l'intensité du faisceau transmis par l'échantillon et μ le coefficient d'absorption proportionnel à la section efficace d'absorption par effet photoélectrique.

Lorsque l'énergie incidente correspond à l'énergie de liaison d'un électron, autrement dit lorsque le photon est suffisamment énergétique pour faire transiter un électron dans un état vide au dessus du niveau de Fermi, on observe une brusque augmentation du coefficient d'absorption, appelée *seuil d'absorption*, comme illustré sur la Figure 2.11. Etant donné le caractère atomique des niveaux de cœur, l'énergie des seuils d'absorption est spécifique à la nature de l'élément observé : le processus est *chimiquement sélectif* [9]. Au voisinage d'un seuil d'absorption, le coefficient d'absorption présente des variations en fonction de l'énergie. Ces variations sont dues au fait que le processus d'absorption fait passer l'atome absorbeur dans un état excité : l'électron éjecté va sonder les premiers états vides au-dessus du niveau de Fermi. Les modulations du coefficient d'absorption au niveau du seuil sont donc directement liées à la structure électronique locale de l'atome absorbeur.

La spectroscopie d'absorption de rayons X consiste précisément à mesurer la variation du coefficient d'absorption en fonction de l'énergie $h\nu$ du rayonnement incident. La mesure peut être effectuée selon différents modes de détection :

1. Soit directement en *transmission* en comparant l'intensité du faisceau transmis à l'intensité incidente avec l'équation 2.15.
2. Soit indirectement en mesurant le rendement en fluorescence totale (TFY pour *Total Fluorescence Yield*) induit par le processus d'absorption. Celui-ci est directement proportionnel à la section efficace d'absorption : $\mu \propto I_{TFY}/I_0$, où I_{TFY} est l'intensité de fluorescence totale.
3. De la même manière, il est possible de détecter le rendement en électron total (TEY pour *Total Electron Yield*) induit par le processus d'absorption. Cette méthode est employée dans le domaine des X mous.

9. La position du seuil d'absorption est également sensible au degré d'oxydation de l'atome absorbeur. C'est ce qui explique que la position du seuil dans la Figure 2.11 soit décalée vers les hautes énergies par rapport à la valeur du seuil K du vanadium donnée dans les tables, soit $E_K = 5465eV$.

Le mode TFY permet d'étudier les échantillons dont l'épaisseur est supérieure à la profondeur d'atténuation des rayons X qui est de l'ordre de quelques dizaines de μm au seuil K des métaux de transitions. Elle est également privilégiée dans le cas d'échantillon très dilué.

ii) Section efficace d'absorption et règles de sélection

La probabilité d'occurrence du processus d'absorption est reliée à la densité d'états inoccupés ou tout du moins à sa projection sur l'atome absorbeur. Pour comprendre comment varie le coefficient d'absorption en fonction de l'énergie des photons incidents, il faut revenir au calcul de la section efficace d'absorption introduite précédemment (cf. Sect.2.1.1 §ii)). La contribution de l'effet photoélectrique provient du terme en $\mathbf{A}\cdot\mathbf{p}$ de l'Hamiltonien d'interaction (Eq. 2.3). On peut décrire le photon incident d'énergie $\hbar\omega$, de vecteur d'onde $\mathbf{q}$ et de vecteur de polarisation $\boldsymbol{\epsilon}$ comme une onde plane. Dans la jauge de Coulomb, $\mathbf{A}(\mathbf{r},t)$ s'écrit alors :

$$\mathbf{A}(\mathbf{r},t) = A_0\boldsymbol{\epsilon}e^{+i(\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}-\omega t)} + A_0\boldsymbol{\epsilon}^* e^{-i(\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}-\omega t)} \tag{2.16}$$

La longueur d'onde des rayons X étant très supérieure à l'extension spatiale de l'orbite de l'électron excité, la modulation spatiale du potentiel vecteur est relativement faible ($\mathbf{q}\cdot\mathbf{r} \ll 1$). La dépendance spatiale contenue dans l'exponentielle peut être développée comme suit :

$$e^{i(\mathbf{q}\cdot\mathbf{r})} = 1 + i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r} \tag{2.17}$$

Le développement est ici poussé à l'ordre deux, c'est-à-dire que l'on se place dans l'approximation quadripolaire. En injectant cette expression dans la règle d'or de Fermi (Eq. 2.4) au premier ordre, on obtient la section efficace d'absorption :

$$\sigma(\boldsymbol{\epsilon},k) \propto \hbar\omega \sum_f \left(|\langle f|\boldsymbol{\epsilon}\cdot\mathbf{r}|i\rangle|^2 + \left|\left\langle f\left|\frac{1}{2}(\boldsymbol{\epsilon}\cdot\mathbf{r})(\mathbf{q}\cdot\mathbf{r})\right|i\right\rangle\right|^2 \right) \delta(E_f - E_i - \hbar\omega) \tag{2.18}$$

Cette expression détermine les *règles de sélection* du processus d'absorption, autrement dit les transitions pour lesquelles les éléments de matrices contenus dans l'équation 2.18 sont non nuls :

$$M_D = |\langle f|\boldsymbol{\epsilon}\cdot\mathbf{r}|i\rangle|^2 \neq 0 \quad \text{pour} \quad \Delta l = \pm 1 \tag{2.19}$$

$$M_Q = \left|\left\langle f\left|\frac{1}{2}(\boldsymbol{\epsilon}\cdot\mathbf{r})(\mathbf{q}\cdot\mathbf{r})\right|i\right\rangle\right|^2 \neq 0 \quad \text{pour} \quad \Delta l = \pm 2 \tag{2.20}$$

L'élément de matrice M_D décrit donc les transitions dipolaires, pour lesquelles le moment orbital de l'état final diffère d'une unité (i.e. $s \to p$, $p \to s$ ou $d\ldots$). Il s'agit d'un terme du premier ordre donc largement favorisé : c'est ce terme qui donne lieu au seuil d'absorption. L'élément de matrice M_Q décrit quant à lui les transitions quadripolaires qui sont du second ordre et donc défavorisées : leur intensité est beaucoup plus faible que celle du seuil, et de ce fait pas toujours observable expérimentalement. Les produits scalaires intervenant dans les éléments de matrice M_D et M_Q traduisent la *sélectivité orbitalaire* du processus : la probabilité de transition est sensible à l'orientation des orbitales par rapport à la polarisation de la lumière $\boldsymbol{\epsilon}$, ainsi qu'au vecteur d'onde $\mathbf{q}$ dans le cas des transitions quadripolaires.

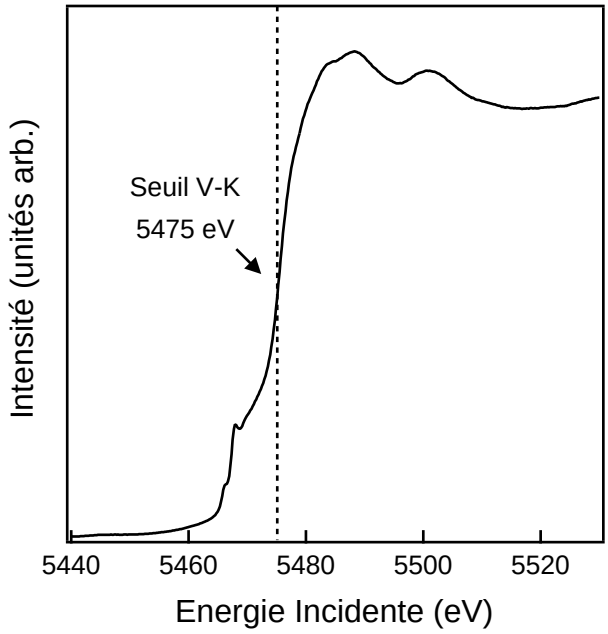


FIGURE 2.11 – *Spectre d'absorption mesuré au seuil K du vanadium en mode de fluorescence totale (TFY) sur une poudre de $(V_{1-x}Cr_x)_2O_3$ (x=1.1%) à température ambiante.*

iii) Absorption au seuil K dans les oxydes de vanadium

Les expériences d'absorption menées sur $(V_{1-x}Cr_x)_2O_3$ et VO_2 que je présenterai dans les chapitres suivants ont été réalisées au seuil K du vanadium. Un exemple de spectre obtenu dans un échantillon de sesquioxyde de vanadium est donné dans la Figure 2.11. Le seuil, défini par le point d'inflexion du saut d'absorption, se situe à $h\nu \approx 5475$ eV. Lorsque l'on scanne l'énergie incidente de part et d'autre de cette énergie, on distingue deux régions spectrales : la première, située immédiatement avant le seuil d'absorption est appelée *pré-seuil* ($h\nu < 5475$ eV) ; la seconde constitue le seuil lui même ($h\nu \geq 5475$ eV). Les structures du pré-seuil, peu intenses, correspondent majoritairement aux transitions vers les premiers états vides immédiatement au dessus du niveau de Fermi, autrement dit les transitions quadripolaires de type $1s \rightarrow 3d$: ce sont précisément ces structures qui sont au cœur de nos travaux, puisque c'est là que se situe l'information concernant la structure électronique de la bande de valence. Dans les systèmes non-centrosymétriques, comme c'est le cas dans la structure corindon de V_2O_3, les transitions dipolaires vers les états $4p$ hybridés avec des états $3d$ peuvent également contribuer aux structures du pré-seuil. Le seuil d'absorption correspond aux transitions vers les états $4p$ dont l'énergie d'excitation est plus élevé.

Dans l'approximation dipolaire, le spectre d'absorption au seuil K reflète la densité partielle des états vides projetée sur l'atome absorbeur et convoluée par une Lorentzienne (en raison de la durée de vie du trou $1s$). Une description plus précise peut être obtenue en tenant compte de la présence du trou de cœur qui perturbe

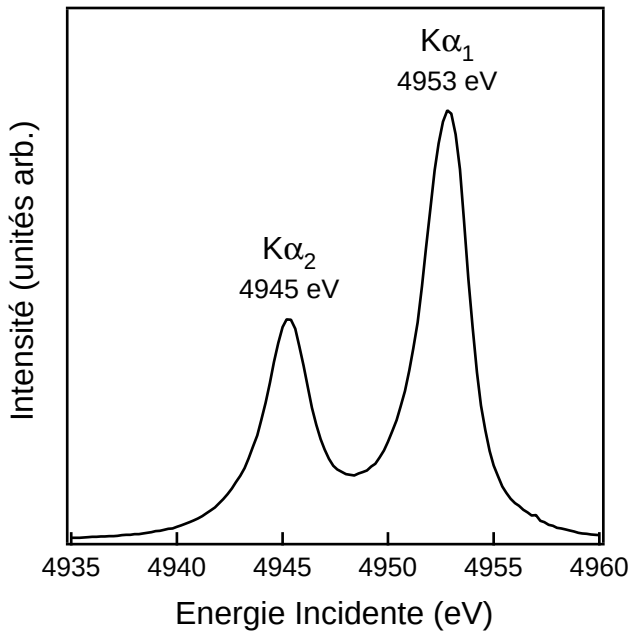


FIGURE 2.12 – *Raies d'émission $K\alpha_1$ ($2p_{3/2} \rightarrow 1s$) et $K\alpha_2$ ($2p_{1/2} \rightarrow 1s$) mesurée à énergie incidente $h\nu = 5.6$ keV sur une poudre de $(V_{1-x}Cr_x)_2O_3$ (x=1.1%) à température ambiante.*

la structure électronique locale de l'atome considéré. Cette approximation permet d'obtenir d'assez bonnes simulations des seuils d'absorption lorsque l'interaction entre les électrons dans l'état final est relativement faible, ce qui est souvent le cas pour les transitions $1s \rightarrow 4p$ dans les métaux de transition. Par contre, ceci n'est plus valable pour les structures du pré-seuil, dont l'exploitation est beaucoup plus délicate, puisque qu'elles correspondent aux transitions vers les états $3d$ localisés dans lesquels les corrélations électroniques sont trop fortes pour être négligées.

2.3.2 Spectroscopie d'absorption haute résolution

La résolution intrinsèque de la mesure, lors d'une expérience d'absorption standard, est déterminée par le temps de vie fini du trou de cœur dans l'état final qui implique une incertitude sur son énergie, conformément au principe d'Heisenberg. Cet effet peut être correctement décrit en convoluant la section efficace d'absorption par une Lorentzienne de largeur à mi-hauteur $\Gamma = \hbar/\tau$, où τ est le temps de vie du trou de cœur. Cela se traduit donc par un élargissement des structures mais également par une importante "queue dipolaire", nettement visible à basse énergie sur la Figure 2.11, qui se superpose aux structures du pré-seuil (forme caractéristique en arctangente résultant de la convolution d'une densité d'états de type marche d'escalier par une Lorentzienne).

Par temps de vie on désigne la durée moyenne au bout de laquelle le trou de cœur est comblé par désexcitation radiative (fluorescence) ou non radiative (émission Auger). Celle-ci est donc d'autant plus courte que le trou est profond : au seuil

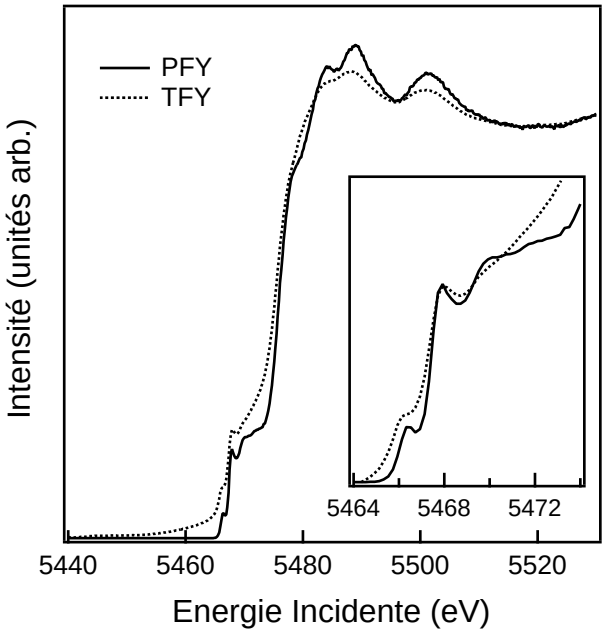


FIGURE 2.13 – *Comparaison de deux spectres d'absorption mesurés simultanément au seuil K du vanadium en mode TFY (ligne pointillée) et PFY (trait plein), sur une poudre de $(V_{1-x}Cr_x)_2O_3$ (x=1.1%) à température ambiante. Le spectre PFY est obtenu en mesurant la dépendance en énergie incidente de l'intensité de la raie d'émission $K\alpha_1$ intégrée sur une fenêtre énergétique de 1 eV autour de 4953 eV. En insert : région du pré-seuil, normalisée à 5468 eV.*

K du vanadium, elle est de l'ordre de 10^{-16} seconde, soit un élargissement spectral Γ_K=1 eV [93], ce qui est loin d'être négligeable quand on considère la résolution expérimentale des spectromètres et des synchrotrons de troisième génération toujours plus performante (typiquement $\Delta E/E$ inférieure à 10^{-4}, soit 0.5 eV au seuil K du vanadium). Notre investigation étant concentrée sur la région du pré-seuil, il est primordial de résoudre aux mieux ces structures pour avoir la possibilité d'y observer des changements relatifs aux transitions métal-isolant que subissent les systèmes étudiés.

Une manière de s'affranchir partiellement de cet effet consiste à enregistrer la variation d'intensité de la raie d'émission $K\alpha_1$, résultant de la désexcitation radiative $2p_{3/2} \rightarrow 1s$, tout en variant l'énergie incidente de part et d'autre du seuil d'absorption. Cette technique qui combine spectroscopie d'absorption et d'émission est appelée PFY-XAS (pour *Partial Fluorescence Yield X-ray Absorption Spectroscopy*) ; elle repose sur le mécanisme RIXS illustré sur la Figure 2.1 (c). En mesurant l'intensité intégrée sur le sommet de la raie d'émission (typiquement sur une fenêtre énergétique de 1 eV) tout en balayant l'énergie incidente, on obtient un spectre équivalent à celui obtenu en rendement de fluorescence totale. La différence essentielle, c'est qu'en sélectionnant une raie d'émission particulière, on sélectionne un état final : dans le cas de la raie d'émission $K\alpha_1$ (dont le spectre est donné Figure 2.12), l'état final présente un trou de cœur dans la couche $2p_{3/2}$. Cette couche étant beaucoup

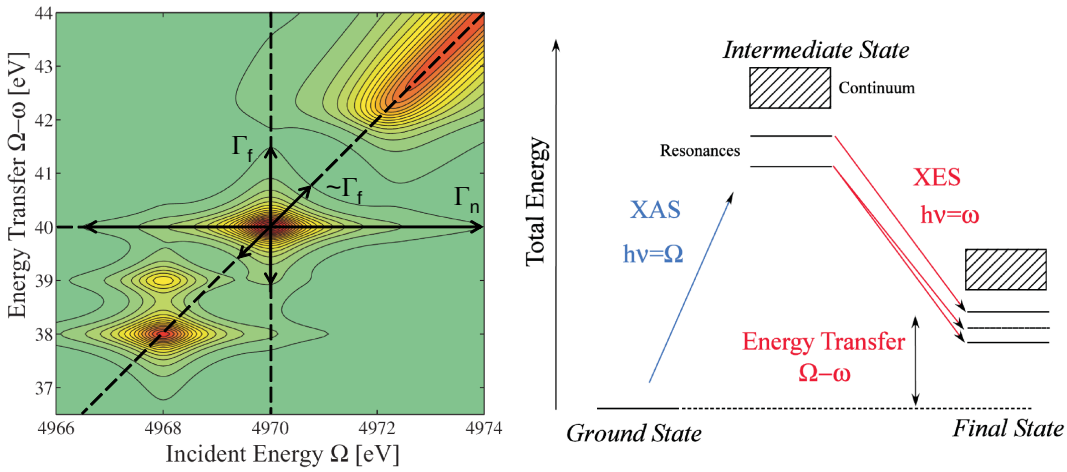


FIGURE 2.14 – *Plan RIXS (à gauche) pour un système modèle schématisé à droite : l'intensité du signal est cartographiée en fonction de l'énergie incidente et de l'énergie transférée. L'élargissement du trou de cœur pour l'état intermédiaire et l'état final sont indiqués par* Γ_n *et* Γ_f *respectivement. Dans le cas d'une cartographie RIXS* $1s2p$, $\Gamma_n = \Gamma_K$ *et* $\Gamma_f = \Gamma_L$. *D'après [94].*

moins profonde que la couche $1s$, le temps de vie τ_L du trou de cœur dans l'état final est très grand devant τ_K, son élargissement spectral Γ_L est donc considérablement plus faible (Γ_L=0.25 eV) [93]. Il en résulte un élargissement spectral total donné par :

$$\frac{1}{\Gamma_{PFY}} = \sqrt{\frac{1}{\Gamma_K^2} + \frac{1}{\Gamma_L^2}} \approx \frac{1}{\Gamma_L} \quad \text{pour} \quad \Gamma_L \ll \Gamma_K \tag{2.21}$$

On s'affranchit ainsi de l'effet du temps de vie du trou de cœur dans l'état intermédiaire (correspondant précisément à l'état final dans une mesure d'absorption standard) : l'élargissement spectral total est dominé par le temps de vie dans l'état final. De cette manière, le spectre d'absorption est obtenu avec une résolution en deçà de l'élargissement du trou de cœur, intrinsèque à toute mesure d'absorption standard. Il faut néanmoins souligner que contrairement à la fluorescence totale, la fluorescence partielle n'est pas strictement proportionnelle au coefficient d'absorption, puisque le résultat dépend du choix de l'énergie d'émission. Il convient donc de vérifier soigneusement l'équivalence entre les deux modes de détection avant d'aller plus loin dans l'analyse des résultats.

Les spectres qui seront présentés par la suite ont été collectés en mode de détection PFY (dans la mesure du possible). Un exemple est donné sur la Figure 2.13. En le comparant au même spectre pris simultanément en mode TFY présenté précédemment (Figure 2.11), on observe immédiatement le gain en résolution, particulièrement visible dans les structures du pré-seuil (en insert), ainsi que la forte réduction de la "queue" dipolaire à basses énergies.

2.3.3 Cartographie RIXS

En diffusion RIXS, il est possible de jouer à la fois sur l'énergie incidente mais également sur l'énergie des photons émis par désexcitation radiative : en balayant l'énergie incidente autour de la résonance tout en analysant l'énergie des photons émis, on obtient une "cartographie" complète du seuil d'absorption pour le processus d'émission résonnante $1s2p$. Un exemple est donné sur la Figure 2.14 qui représente l'intensité des photons émis par fluorescence en fonction de l'énergie incidente E_1 et de l'énergie transmise $\Delta E = E_1 - E_2$ pour un système modèle.

Les structures du pré-seuil illustrent parfaitement l'effet du temps de vie dans l'état final : leur résolution dépend fortement de la direction considérée. Lorsque l'on fait varier l'énergie transférée à énergie incidente fixée, autrement dit si on fait une coupe verticale dans la Figure 2.14, on obtient un spectre d'émission résonnante avec une résolution intrinsèque Γ_L. Au contraire, selon E_1 à énergie de transfert fixée (coupe horizontale), le spectre est dominé par le temps de vie dans l'état intermédiaire Γ_K. Un spectre en mode de fluorescence partielle correspond à la diagonale à 45° selon laquelle l'énergie incidente E_1 est variée à énergie d'émission E_2 fixée avec une résolution $\sim \Gamma_L$.

Sur cette figure, on visualise la difficulté évoquée précédemment concernant la distorsion éventuelle des spectres PFY par rapport aux spectres d'absorption standard : la structure se trouvant hors de la diagonale (pour $E_1 = 4968$ eV et $\Delta E = 39$ eV) illustre un effet multiplet dans l'état final, représenté également dans le schéma de configuration à droite. Ce type de structure multiplet n'apparaît pas dans les spectres absorption standard.

Cette technique peut fournir des informations très intéressantes sur la nature des transitions observées. En effet, l'orientation des structures dans le plan (E_1,ΔE) traduit une dépendance en énergie privilégiée : soit en fonction de l'énergie d'émission (structure le long de la diagonale), soit en énergie transférée (le long d'une horizontale). Ces dernières sont le plus souvent attribuées à des excitations vers des états localisés.

2.3.4 Instrumentation

i) Les lignes d'absorption X

Les expériences d'absorption X présentées dans cette thèse ont été réalisées au cours de quatre semaines de temps de faisceau sur quatre lignes différentes : les lignes ID26 [95] (novembre 2006) et BM30-b [96] (novembre 2008) à l'ESRF, la ligne BL12XU [97] (mai 2007) à SPring-8 et la ligne ODE (mai 2008) à SOLEIL.

Les lignes ID26 et BL12XU sont des lignes à onduleurs optimisées dans les X durs (de 2.4 à 27 keV pour la première, 4.5 à 35 keV pour la seconde). ID26 est dédiée aux spectroscopies d'absorption et RIXS, BL12XU à la diffusion inélastique. Elles sont toutes deux équipées de spectromètre et donc adaptées aux mesures de diffusion inélastique et d'absorption haute résolution en mode PFY. La ligne BM30-b ou FAME (*French Absorption spectroscopy beamline in Material and Environmental science*) est une ligne à aimant de courbure optimisée pour les mesures d'absorption standard, également dans le domaine des X durs (de 4 à 20 keV). Il est toutefois pos-

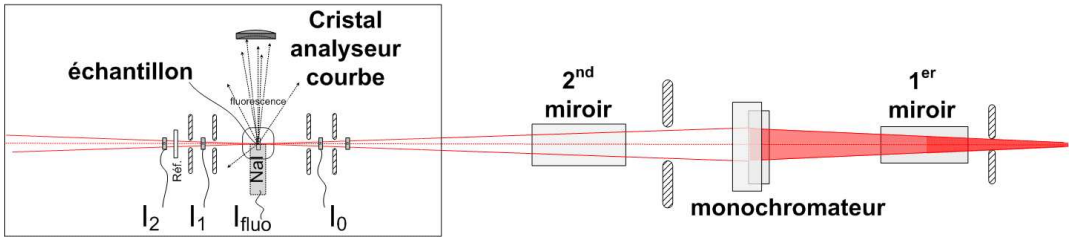


FIGURE 2.15 – *Représentation schématique des optiques à la sortie de l'aimant de courbure de la ligne de lumière FAME (BM30-b) à l'ESRF. Le faisceau est collimaté, sélectionné en énergie puis focalisé sur l'échantillon placé au centre d'un spectromètre pour les mesures en mode de fluorescence partielle (PFY). Un ensemble de détecteurs permet également de mesurer le faisceau incident I_0 (avant l'échantillon), le rendement en fluorescence totale I_{fluo} (TFY) ainsi que le faisceau transmis I_1 pour les mesures d'absorption standard.*

sible d'effectuer des mesures en mode de fluorescence partielle grâce à l'ajout d'un spectromètre IXS en bout de ligne, même si le flux et la résolution sont moindre que sur ID26 et BL12XU. Le schéma de la ligne FAME à la sortie de l'aimant de courbure est représenté sur la Figure 2.15. Les éléments optiques qui composent chacune de ces lignes permettent d'une part de collimater et focaliser le faisceau sur l'échantillon par une série de miroirs et de fentes, et d'autre part de sélectionner très précisément l'énergie des photons incidents. Pour obtenir la meilleure résolution énergétique possible, nous avons utilisé les monochromateurs les plus performants dans la gamme d'énergie souhaitée parmi ceux à disposition sur chacune des lignes :

1. Sur la ligne ID26 (FAME) : un double cristal monochromateur Si(311) (Si(220)) refroidi cryogéniquement fournissant une largeur de bande de 160 meV (280 meV) au seuil K du vanadium pour un flux de photons de l'ordre de 2×10^{12} (2×10^{10}) photons par seconde sur l'échantillon dans environ $40 \times 80\ \mu m^2$ ($200 \times 300\ \mu m^2$)
2. Sur la ligne BL12XU : un double cristal pré-monochromateur Si(111) suivi de deux "channel-cut" Si(400) (c'est-à-dire deux jeux de doubles cristaux monochromateurs solidaires) fournissant une largeur de bande de 150 meV au seuil K du vanadium pour un flux de photons de l'ordre de 10^{10} photons par seconde sur l'échantillon dans environ $80 \times 120\ \mu m^2$.

Le faisceau est ensuite dirigé sur l'échantillon placé au centre du spectromètre (éventuellement dans un cryostat pour les mesures en température). L'échantillon est monté sur une tête goniométrique de manière à pouvoir l'aligner correctement dans la géométrie souhaitée. Le faisceau diffusé est ensuite analysé par le spectromètre selon le principe général décrit ci-après. Un sac rempli d'hélium (atmosphère inerte) est placé sur le chemin du faisceau, entre l'échantillon et le spectromètre, dans le but de limiter l'absorption du faisceau diffusé par l'air. En parallèle de chaque mesure PFY-XAS, un spectre d'absorption standard en mode TFY est accumulé à l'aide d'une diode PIN de manière à pouvoir vérifier l'équivalence des spectres PFY.

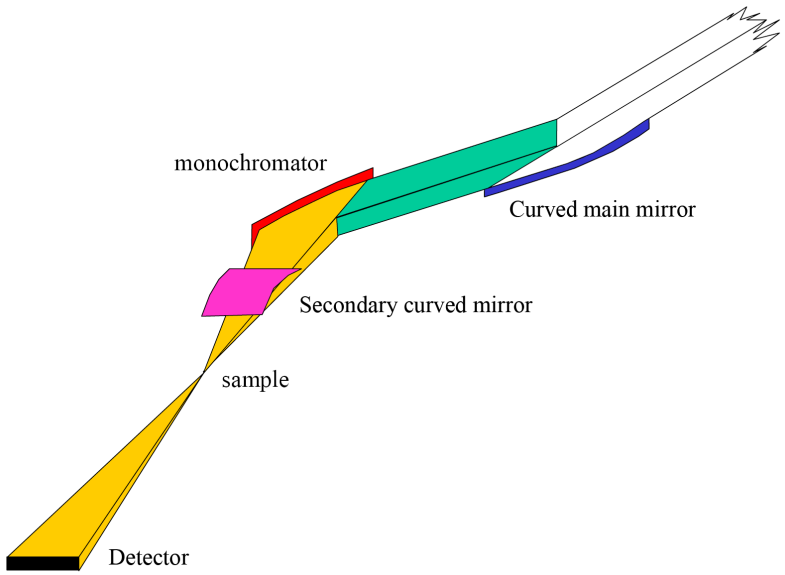


FIGURE 2.16 – *Représentation schématique des optiques de la ligne de lumière ODE à SOLEIL.*

La ligne ODE (*Optique Dispersive EXAFS*) est un peu particulière puisqu'il s'agit d'une ligne dispersive. Ce type de dispositif, dédié aux mesures d'absorption standard, ne permet pas les mesures en mode PFY. Le principe général consiste à disperser le faisceau polychromatique de rayons X issus d'un aimant de courbure (3.5 à 25 keV) à l'aide d'un cristal courbé. Le schéma des optiques de la ligne à la sortie de l'aimant de courbure est représenté sur la Figure 2.16. Le "monochromateur" à lame courbée Si(111) focalise et disperse un faisceau polychromatique sur l'échantillon avec un flux de l'ordre de 10^{11} à 3×10^{12} photons par seconde dans $40\times40\mu m^2$. Ceci revient en fait à sélectionner toutes les énergies du spectre d'absorption en même temps, puisque chaque longueur d'onde est dispersée selon un angle de Bragg différent. Le faisceau traverse l'échantillon, placé exactement au point focal, puis diverge avant de venir frapper une camera CCD sur laquelle chaque position (pixel) est associée à une énergie. L'intensité du faisceau en chaque point du détecteur correspond donc à l'intensité transmise pour chaque énergie de photon incidente : l'enregistrement du spectre d'absorption est quasi instantané. Ce dispositif optique très focalisant et très stable (absence de mouvement mécanique) est particulièrement adapté à l'utilisation de cellule à enclume de diamant pour les études sous pression [10]. Nous avons fait partie des premiers utilisateurs ayant eu la possibilité d'expérimenter cette ligne dès mai 2008 pour étudier la transition métal-isolant sous pression. La résolution expérimentale n'était à l'époque pas suffisante pour résoudre les structures du pré-seuil et donc pour observer les changements dans la structure électronique au passage de transition. Malgré tout, ces mesures ont permis de confirmer les premières mesures sous pression effectuées sur ID26.

10. L'acquisition simultanée de l'ensemble du spectre permet également de retirer rapidement les éventuelles réflexions de Bragg des diamants.

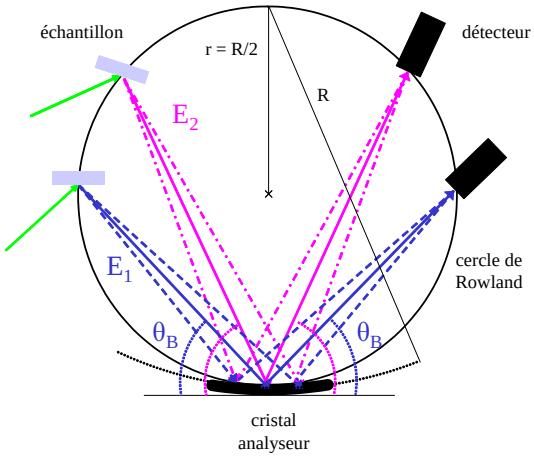


FIGURE 2.17 – *Représentation schématique d'un spectromètre IXS. Le faisceau diffusé est analysé en énergie à l'aide d'un cristal analyseur courbé de rayon R : à chaque angle de Bragg θ_B correspond une longueur d'onde. L'échantillon, le cristal et le détecteur se situent sur le cercle de Rowland de rayon $r = R/2$. Dans la pratique, contrairement à ce qui est représenté ici, l'échantillon est fixé : le cristal et le détecteur se déplacent en fonction de l'énergie d'analyse de façon à conserver la géométrie de Rowland.*

ii) Spectromètre IXS

Le schéma d'un spectromètre IXS tel que ceux utilisés sur les lignes ID26, BL12-XU et FAME est représenté sur la Figure 2.17. Il permet de discriminer en énergie les photons diffusés dans un certain angle solide à l'aide d'un cristal analyseur courbé sphériquement. Le principe consiste à placer le cristal en condition de Bragg de manière à sélectionner une énergie de photon selon la loi de Bragg $2d \sin\theta_B = \lambda$. Seuls les photons diffusés par l'échantillon avec la bonne énergie seront diffractés dans la direction du détecteur solide, généralement une photodiode à avalanche (APD). Pour cela, on adopte une géométrie particulière appelée géométrie de Johann : l'échantillon, le cristal analyseur et le détecteur sont situés sur un cercle de focalisation, appelé cercle de Rowland, de rayon $r = R/2$, où R est le rayon de courbure du cristal analyseur. Dans cette géométrie, le détecteur se trouve au point de focalisation de l'analyseur : seuls les photons diffractés avec un angle de Bragg θ_B sont focalisés sur le détecteur, comme illustré sur la Figure 2.17. A chaque énergie d'analyse correspond un angle de Bragg et donc une position de l'échantillon et du détecteur sur le cercle de Rowland. Le cristal analyseur et le détecteur sont montés sur des bras motorisés permettant de conserver cette géométrie quel que soit l'angle de Bragg considéré. La résolution intrinsèque du spectromètre étant fortement liée à la qualité cristalline de l'analyseur, ceux-ci sont généralement réalisés en silicium ou germanium. Le plan réticulaire utilisé pour la diffraction est choisi en fonction de la gamme d'énergie de travail, la contribution géométrique à la résolution étant minimisée aux grands angles (proches de la rétrodiffusion). Toutes nos expériences de PFY-XAS ont été effectuées avec le même cristal Ge(331) ($\theta_B = 74.6°$ à 4953 eV) de rayon de courbure R=0.86 m (provenant de la ligne ID26), celui-ci étant parfaitement adapté à la gamme d'énergie considérée.

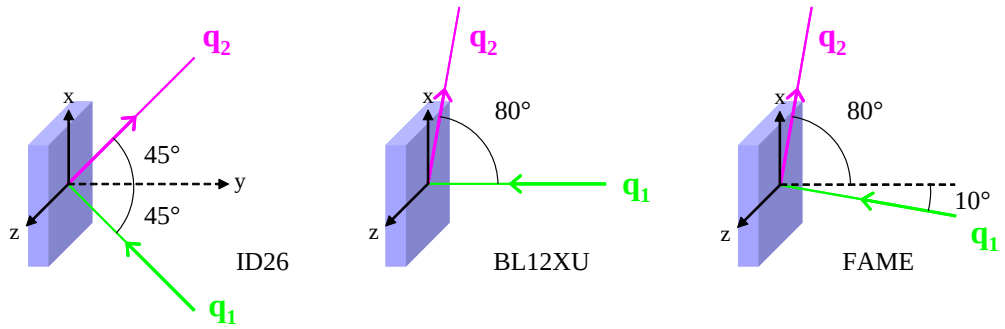


FIGURE 2.18 – *Schéma des différentes géométries employées au cours de chacune des expériences de PFY-XAS (vue du dessus). Les angles d'incidence et de diffusion sont indiqués par rapport à la normale à la surface de l'échantillon* $\boldsymbol{n}$ *(monocristal ou pastille). Le plan de diffusion est horizontal dans le référentiel du laboratoire (plan (x,y) sur la figure, où* $\boldsymbol{y} = \boldsymbol{n}$*).*

iii) Préparation des échantillons

Pour pouvoir explorer en détail l'ensemble du diagramme de phase du sesquioxyde de vanadium $(V_{1-x}Cr_x)_2O_3$, nous avons utilisé des échantillons [11] de différents dopages stabilisés à température ambiante dans la phase métallique PM ($x = 0\%$) et isolante PI ($x = 1.1, 2.8, 5.6\%$). L'un des grands avantages à travailler au seuil K du vanadium, c'est la possibilité d'effectuer des mesures sous pression à l'aide des cellules à enclume de diamant, dispositif compatible avec les rayons X durs (décrit en détail ci-après). La transition PI-PM peut être induite dans ces échantillons dopés en appliquant une pression de quelques kilobars, mais également en changeant la température dans l'échantillon dopé à 1.1%. Les spectres de PFY-XAS ont été réalisés en réflexion sur des poudres et des monocristaux. La géométrie employée pour chacune des expériences est indiquée sur la Figure 2.18. Sur ID26, les mesures ont été effectuées en géométrie $\theta - 2\theta$, avec $\theta \approx 45°$. Par la suite, nous avons adopté sur BL12XU une géométrie en incidence normale et émission rasante permettant de limiter au maximum l'auto absorption [98]. Du fait des contraintes instrumentales (spectromètre fixé à 90° du faisceau incident), l'angle d'incidence s'écarte légèrement de la normale sur FAME. Chaque monocristal utilisé pour les mesures d'absorption a été préalablement orienté au LPS par diffraction de Laue puis découpé le long de directions bien déterminées au moyen d'une scie à fil diamanté. De cette manière, il était possible d'aligner précisément les axes cristallographiques selon l'orientation souhaitée par rapport à la polarisation et au vecteur d'onde de la lumière pendant la manipulation. Pour les mesures isotropes, les échantillons ont été broyés en poudre très fine, dilués dans du nitrure de bore (BN) puis compressés en pastille à l'air ambiant.

Les expériences de PFY-XAS menées sur le dioxyde de vanadium ont été effectuées sur des monocristaux et des poudres élaborés par P. Merenda au Laboratoire Central de Recherches (Thomson-CSF, Orsay) [70]. La géométrie de l'expérience, réalisée sur la ligne FAME, est indiquée sur la Figure 2.18 (droite). Les pastilles de

11. Les échantillons sont issus du même lot que ceux utilisés pour les expériences de photoémission (cf. Sect.2.2.4 §iv)).

poudre ont été préparées dans les mêmes conditions que celles de $(V_{1-x}Cr_x)_2O_3$. Les monocristaux utilisés pour les mesures en fonction de la polarisation sont en réalité des fragments issus d'un monocristal ayant déjà transité. Or, du fait de la distorsion structurale qui accompagne la transition métal-isolant, celle-ci est destructrice : l'échantillon fragilisé s'est brisé en petits morceaux au moment de la manipulation. La phase isolante étant fortement unidirectionnelle, chaque fragment avait la forme d'un bâtonnet (de quelques centaines de microns) orienté le long de la direction privilégiée, à savoir l'axe rutile c_R . Il était donc aisé d'orienter correctement cet axe par rapport à la polarisation et au vecteur d'onde de la lumière.

iv) Cellule à enclume de diamant

Les mesures d'absorption sous pression dans le sesquioxyde de vanadium ont pu être réalisées sur les lignes ID26 et ODE à l'aide de cellules à enclume de diamant conçues par le groupe Hautes Pressions de l'Institut de Minéralogie et de Physique des Milieux Condensés à Paris. Outre ses caractéristiques de résistance à la compression exceptionnelles, la transparence du diamant sur une large gamme du spectre électromagnétique permet de mesurer *in situ* les propriétés des matériaux à haute pression et température variable. Ce montage est particulièrement adapté pour des expériences *"tout photon"* telles que l'absorption, même si les contraintes liées a l'utilisation d'un tel système ne sont pas sans compliquer grandement la manipulation. En particulier, étant donné le faible signal de fluorescence, les mesures en mode de fluorescence partielle (PFY-XAS) s'avèrent difficiles à mettre en oeuvre dans la cellule du fait de l'absorption des diamants. Toutes les expériences d'absorption sous pression ont donc été réalisées en transmission.

Le principe d'une cellule à enclume de diamant est extrêmement simple : pour atteindre des pressions élevées, il faut appliquer une force importante sur une surface la plus réduite possible. La cellule à enclume de diamant joue principalement sur ce second aspect en réduisant la surface à des dimensions de l'ordre de quelques centaines de micromètres. La Figure 2.19 illustre le principe de fonctionnement : l'échantillon est placé à l'intérieur d'un trou percé dans un joint métallique [12] pour assurer l'étanchéité du milieu et deux diamants font office d'enclumes en pressant l'échantillon, l'un étant fixe et l'autre monté sur un piston ; ils sont taillés de manière à présenter une surface plane (la culasse). La force exercée sur le piston peut-être mécanique (vis de serrage) ou pneumatique (membrane). Nous avons eu recours à ce dernier système, plus sophistiqué (donc plus coûteux), mais présentant de nombreux avantages : la membrane est gonflée à l'hélium au moyen d'un gonfleur (manuel ou automatisé) permettant d'appliquer une force contrôlée, idéale pour effectuer avec précision un fin balayage en pression.

Les dimensions, le design et les caractéristiques de la cellule dépendent des besoins de l'expérience mais également de la pression désirée. Dans notre cas, les pressions à atteindre pour explorer le diagramme de phase du sesquioxyde de vanadium sont relativement faibles (inférieure à quelques GPa), du moins par rapport

12. Divers matériaux peuvent être utilisés (CuBe, inconel, acier...) ; la pression à atteindre détermine généralement le choix du joint en fonction de sa dureté.

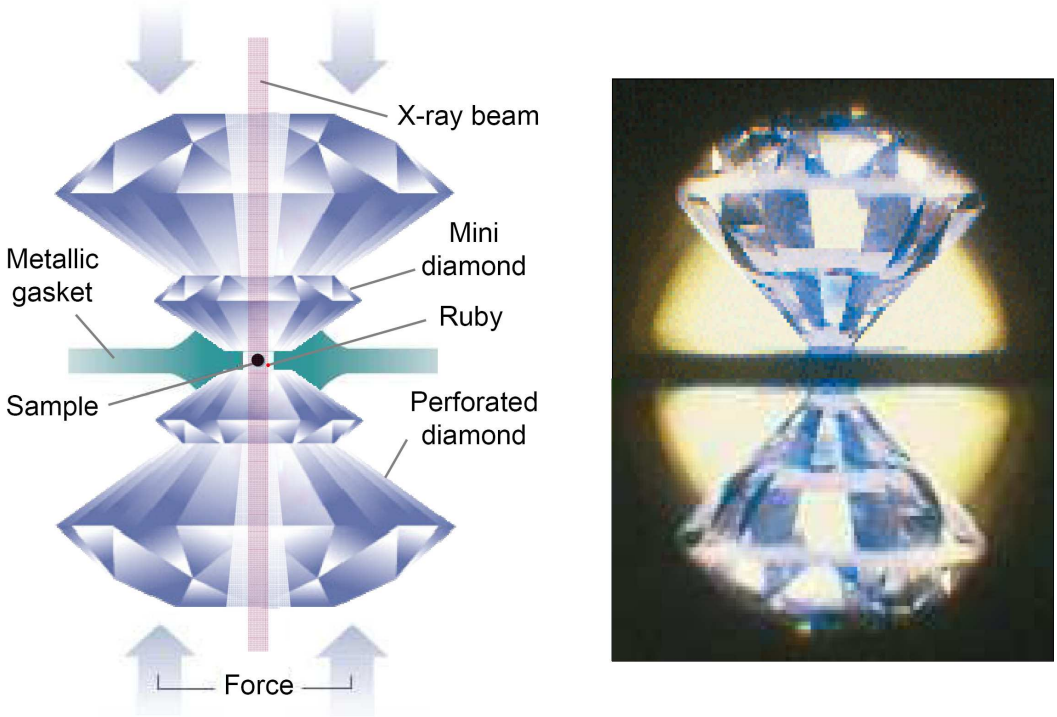


FIGURE 2.19 – *Représentation schématique d'une cellule à enclume de diamant (à gauche) : l'échantillon à étudier sous pression est placé dans un milieu transmetteur avec une bille de rubis, à l'intérieur d'un trou percé au milieu d'un joint métallique que l'on serre entre deux diamants ; dans notre cas, il s'agit de diamants percés surmontés de mini diamants afin de réduire autant que possible l'épaisseur traversée par le faisceau de rayons X. La photo (à droite) montre un montage classique à l'intérieur d'une cellule.*

aux expériences dites de "hautes pressions" (de l'ordre de la centaine de GPa). Les dimensions typiques lors de nos expériences sous pression sont les suivantes :

- hauteur des diamants : 1.2 à 2 mm
- diamètre des culasses : $\sim$ 500 μm
- épaisseur du joint (CuBe) : 30 à 40 μm
- diamètre du trou dans le joint : 125 à 200 μm

L'une des particularités de nos mesures est l'utilisation de diamants percés surmontés d'un mini diamant de 500 μm d'épaisseur, comme représentés sur la Figure 2.19. Ce type de montage permet de maximiser le flux de photons en limitant l'épaisseur de diamant traversé par le faisceau de rayons X et donc l'absorption par les diamants qui demeure relativement importante au seuil K du vanadium.

L'échantillon réduit en poudre très fine est chargé uniformément à l'intérieur de la cellule avec un milieu transmetteur, de l'huile de silicone, de manière à garantir des conditions de pression hydrostatique. La cellule est ensuite montée dans un support permettant d'aligner facilement le trou contenant l'échantillon dans le faisceau. La mesure de la pression exercée sur l'échantillon est effectuée *in-situ* en suivant l'évolution d'une raie de fluorescence d'un étalon, ici une bille de rubis, placée

avec l'échantillon. Cette méthode est relativement légère à mettre en oeuvre : elle nécessite simplement l'emploi d'un laser excitateur et d'un spectromètre permettant d'analyser la lumière émise par fluorescence. Avec un dispositif expérimental adapté, ceci peut être effectué sans avoir nécessairement à retirer la cellule de son support, autrement dit sans perdre l'alignement de l'expérience.

2.4 Diffusion inélastique non résonnante

Comme je l'ai introduit précédemment (cf. Sect.2.1.1), la diffusion inélastique permet de sonder les excitations de très basses énergies. Loin de la résonance, c'est le terme en $\mathbf{A}^2$ de l'Hamiltonien d'interaction qui domine au premier ordre en perturbation (cf. Eq 2.3). La section efficace de ce processus est directement proportionnelle au facteur de structure dynamique $S(\mathbf{Q},\omega)$:

$$S(\mathbf{Q},\omega) = \sum_f |\langle f| \sum_j e^{i\mathbf{Q}\cdot\mathbf{r}_j} |i\rangle|^2 \, \delta(E_i - E_f + \hbar\omega) \tag{2.22}$$

Le facteur de structure dynamique relie le processus de diffusion inélastique aux excitations du système entre l'état fondamental $|i\rangle$ et tous les états finaux excités $|f\rangle$ qui sont permis par les relations de conservation de l'énergie et de la quantité de mouvement. En faisant varier l'énergie des photons incidents autour du pic élastique, on sonde ainsi le spectre des excitations de basses énergies du système, comme illustré sur la Figure 2.20. Les mesures de diffusion inélastique non résonnante sont particulièrement difficiles dans les oxydes de métaux de transition : le taux de comptage est extrêmement faible et les pertes d'énergie dues aux excitations *dd* qui nous intéressent sont très sensibles à l'orientation du moment de transfert **Q**.

Les expériences de diffusion inélastique non résonnante menées de part et d'autre de la transition métal-isolant induite en température dans $(V_{1-x}Cr_x)_2O_3$ (x=1.1%) ont été effectuées sur la ligne 30ID-b à l'APS (Argonne, Illinois). Il s'agit d'une

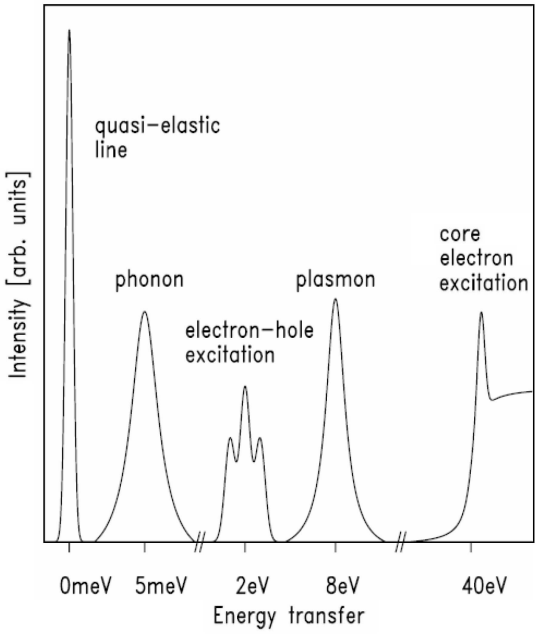


FIGURE 2.20 – *Représentation schématique du spectre d'excitation sondé par diffusion inélastique en fonction de l'énergie de transfert.*

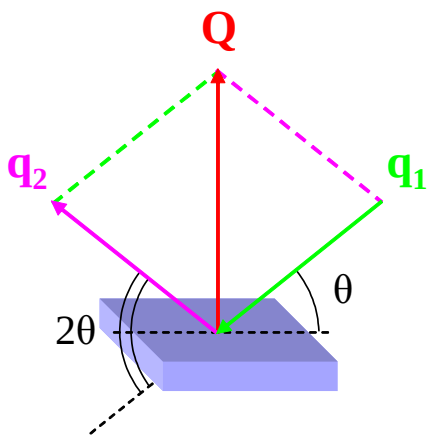


FIGURE 2.21 – *Géométrie $\theta - 2\theta$ adoptée lors des expériences de diffusion inélastique non résonnante. Le vecteur de diffusion* **Q** *est orienté le long d'un axe cristallographique.*

ligne de diffusion inélastique très semblable à celles décrites précédemment (cf. Sect.2.3.4 §i)). Les mesures ont été effectuées à l'énergie du seuil K du cuivre ($h\nu$ = 8.99 keV) qui constitue l'énergie optimale de la ligne. Le monochromateur haute résolution Si(004) est efficace dans les X tendres (5 à 14 keV) avec une résolution théorique $\Delta E/E = 10^{-5}$, pour un flux 2×10^{12} photons par seconde à 8.99 keV dans $45 \times 6\mu m^2$.

Le spectromètre de la ligne possède une rotation autour de l'axe du faisceau de manière à offrir un plan d'analyse horizontal ou vertical. Le cristal analyseur Ge(337) ($\theta_B = 89.9°$ à 8.99 keV) présente la particularité d'être constitué de petits cubes de cristaux parfaits (typiquement de l'ordre du mm^3) collés sur une surface sphérique. Ce type d'analyseur en mosaïque permet d'éliminer les contraintes liées à la courbure du cristal. La résolution énergétique théorique du spectromètre est de 60 à 120 meV. Le porte échantillon est monté sur un cryostat de manière à pouvoir refroidir l'échantillon.

Les échantillons de $(V_{1-x}Cr_x)_2O_3$ (x=1.1%) étaient, comme pour les expériences de XAS et de PES, préalablement orientés par diffraction de Laue au LPS et découpés selon des directions déterminées à l'aide d'une scie à fil diamanté de manière à pouvoir aligner facilement le moment de transfert **Q** *in situ* par diffraction. Les mesures ont été effectuées en géométrie $\theta - 2\theta$, représentée sur la Figure 2.21. De cette manière, il est possible de faire varier la norme de **Q** sans changer sa direction. La direction du vecteur de diffusion est précisément orientée le long d'un axe cristallographique. Sa norme est donnée par la norme du vecteur d'onde de la lumière et l'angle θ que forme le faisceau incident avec la surface de l'échantillon. La variation du vecteur d'onde au cours du processus de diffusion étant négligeable ($q_1 \approx q_2$), on peut approximer la relation de conservation de la quantité de mouvement par :

$$Q = 2q_1 sin\theta \tag{2.23}$$

On peut donc faire varier l'angle de diffusion indépendamment de l'énergie incidente, et ainsi sonder différentes zones de Brillouin dans l'espace réciproque à énergie incidente fixée.

Chapitre 3

Quasiparticules dans les métaux corrélés : dispersion et atténuation en surface dans V_2O_3

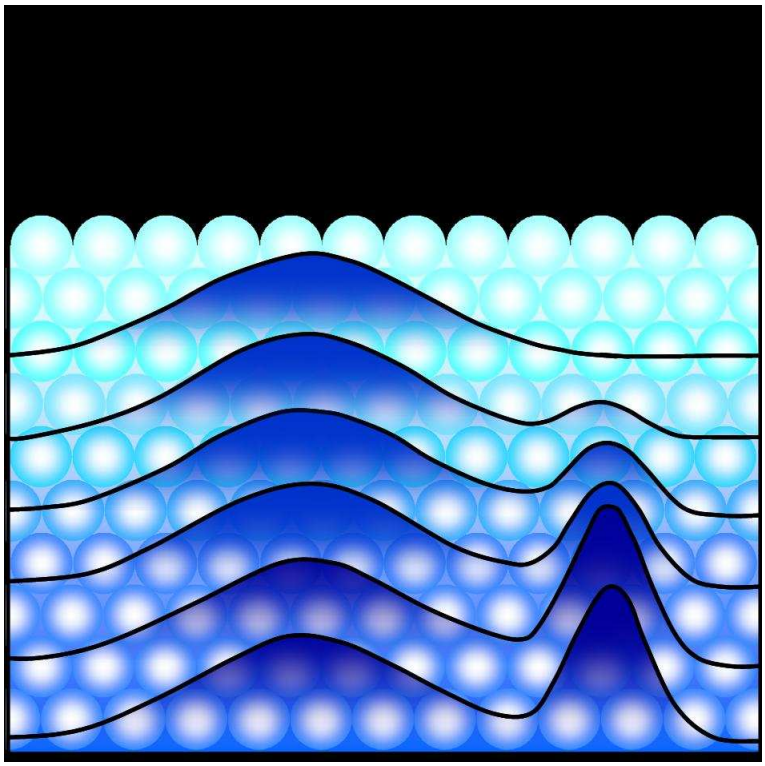


FIGURE 3.1 – *"Insulating behavior is only skin deep". D'après [11].*

3.1 Motivation de l'étude

Comme je l'ai introduit précédemment, les données XAS aux seuils $L_{2,3}$ du vanadium [40] ainsi que les études théoriques récentes s'appuyant sur la théorie du champ moyen dynamique [29, 45, 47] font état de la nature multi-orbitale de la transition de Mott dans $(V_{1-x}Cr_x)_2O_3$: les orbitales a_{1g} et e_g^π contribuent de manière différente à la partie cohérente de la densité des états corrélés. Afin de vérifier ces prédictions, une connaissance détaillée de la structure électronique est nécessaire.

La photoémission résolue en angle permet d'étudier la structure de la bande de valence en fonction du moment **k** des électrons, et ainsi d'observer en détail la dispersion de bande dans la zone de Brillouin. Les effets de surface étant très importants dans les matériaux fortement corrélés, la principale limitation de cette technique pour l'étude de ces systèmes est la sensibilité à la surface, caractéristique intrinsèque à la mesure (cf. Sect.2.2.3). C'est ce qui explique qu'aucune expérience d'ARPES n'ait pu jusque là rendre compte d'une dispersion éventuelle du pic de quasiparticule dans V_2O_3, celui-ci étant faible dans la gamme d'énergie de photon typiquement employée [54]. Bien qu'il soit communément admis aujourd'hui que l'étude des propriétés électroniques dans les matériaux fortement corrélés requiert l'utilisation d'une sonde sensible au volume [99, 49, 52, 51, 91], l'ARPES reste le moyen le plus efficace de sonder la dispersion des excitations. Il est donc important de comprendre la spécificité des excitations électroniques collectives au voisinage de la surface.

L'idée de nos travaux est de contourner le problème que représente la sensibilité à la surface dans les mesures d'ARPES en travaillant à très basse énergie de photon $h\nu \leq 10$ eV (cf. Sect.2.2.3). Cette technique permet de conserver la résolution angulaire tout en se plaçant dans des conditions de sensibilité à la surface moindre comparées aux mesures d'ARPES standard, donnant accès à une région de l'espace des **k** jusque là jamais explorée dans V_2O_3. C'est ainsi que, pour la première fois, nous avons pu observer et comparer aux prévisions théoriques [47] la dispersion du pic de quasiparticule dans l'espace des **k**. Ces mesures ont également permis d'étudier le comportement du pic de quasiparticule à la surface, donnant lieu à un résultat général pour l'étude des systèmes fortement corrélés [10, 11, 12].

3.2 Mesures basses énergies et pic de quasiparticule

Les résultats que je présente dans ce chapitre sont axés sur les propriétés de la phase paramagnétique métallique (PM). Les mesures ont été effectuées au cours de l'année 2008 sur des échantillons de sesquioxyde de vanadium non dopés V_2O_3. Avec cette composition le système est stabilisé dans la phase PM sur une large gamme de température (entre 150 et 450 K), ce qui permet d'une part de travailler dans la phase PM à l'ambiante, et d'autre part d'étudier l'effet de la température. Afin de pouvoir sonder différentes régions de l'espace réciproque, les mesures ont été réalisées sur deux surfaces cristallographiques dont la préparation est décrite au chapitre précédent (cf. Sect.2.2.4 §iv)) : la surface de clivage (102) et le plan hexago-

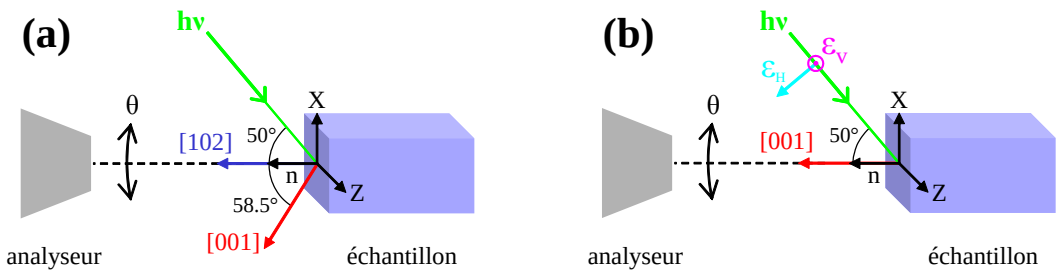


FIGURE 3.2 – *Schémas des différentes géométries adoptées au cours des expériences d'ARPES (vue du dessus). Les angles sont indiqués par rapport à la normale à la surface de l'échantillon* $\boldsymbol{n}$. *Le manipulateur possède trois degrés de translation X,Y et Z, et un degré de rotation* θ *autour de l'axe Z ; à* $\theta = 0°$, *la détection des photoélectrons se fait en émission normale. Lorsque l'échantillon est correctement aligné,* $\boldsymbol{n}$ *est aligné le long de l'axe Y du manipulateur ; la direction du faisceau incident ainsi que les axes [001] et [102] se situent dans le même plan (X,Y). Les vecteurs* $\boldsymbol{\epsilon}_H$ *et* $\boldsymbol{\epsilon}_V$ *indiquent la polarisation de la lumière ; à l'exception de la Figure 3.14, tous les spectres ont été effectués en polarisation horizontale.*

nal (001). Pour chaque énergie de photon utilisée, la position du niveau de Fermi est déterminée à partir d'un spectre mesuré sur une feuille d'or en contact thermique et électrique avec l'échantillon. La géométrie employée au cours de l'expérience est indiquée sur la Figure 3.2. En dehors de la Section 3.4 dans laquelle j'étudie la dépendance angulaire des spectres, les mesures sont toujours effectuées en émission normale afin de maximiser la contribution du volume.

Les tests préliminaires ont été effectués sur des échantillons de sesquioxyde de vanadium dopés en chrome à 1.1%. La Figure 3.3 regroupe une partie des résultats obtenus de part et d'autre de la transition PM-PI [1]. Les spectres obtenus à 19 eV sur la surface de clivage privilégiée du système (102), plus conventionnellement étudiée, présentent les caractéristiques principales attendues dans les deux phases paramagnétiques, en très bon accord avec les travaux précédemment effectués à des énergies de photon comparables [55]. Au niveau de la bande de valence $V3d$, la transition se traduit par un transfert de poids spectral vers les basses énergies lorsque l'échantillon est refroidi dans la phase métallique (PM). Dans ces conditions de sensibilité à la surface importante (à cette énergie on se situe près du minimum de la courbe de libre parcours moyen élastique, cf. Figure 2.7) le signal au niveau de Fermi est très faible dans la phase métallique. Les spectres à 9 eV montrent un comportement similaire, bien que l'on attende une sensibilité à la surface moindre à très basse énergie de photon [90] : aucun pic de quasiparticule n'est observé. Il convient toutefois de remarquer que le signal au niveau de Fermi dans la phase PM est légèrement plus intense qu'à 19 eV (d'un facteur deux).

Nous avons répété la même procédure sur la surface (001) perpendiculaire à l'axe c hexagonal de manière à sonder l'axe de plus haute symétrie du système. Les spectres réalisés à basse énergie de photon présentent cette fois un profil remarquablement différent, rappelant les résultats observés dans des conditions de sen-

1. Je ne m'attarderai ici que sur certains points utiles pour l'étude des propriétés de la phase métallique, la transition PM-PI sera discutée plus en détail dans le chapitre suivant.

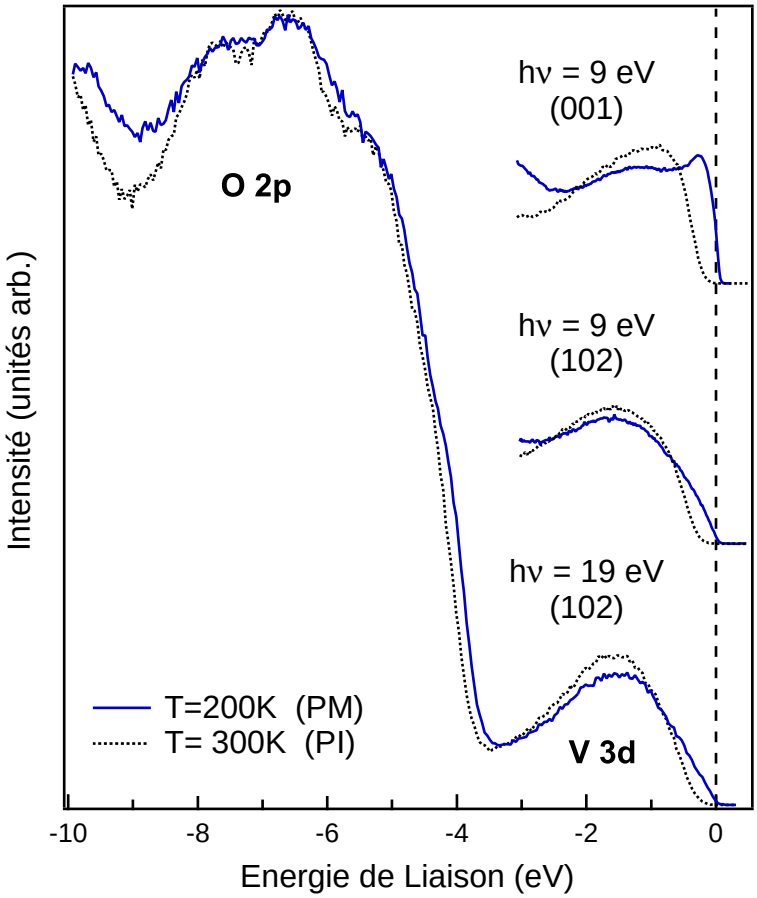


FIGURE 3.3 – *Spectres ARPES réalisés de part et d'autre de la transition métal-isolant en température dans un échantillon de sesquioxyde de vanadium $(V_{1-x}Cr_x)_2O_3$ dopé à 1.1% pour différentes énergies de photon ($h\nu$ = 19 et 9 eV) ainsi que différentes surfaces ((102) et (001)). Les spectres sont décalés verticalement pour plus de clarté.*

sibilité au volume accrue [49, 52, 51] (cf Figure 1.13) : la phase métallique présente une large structure incohérente à −1.2 eV ainsi qu'un pic bien défini à −0.25 eV. Compte tenu du fond continu expérimental dû aux électrons secondaires, ces deux structures peuvent être interprétées comme la LHB et le QP, bien que l'intensité relative de la partie cohérente soit significativement plus faible que dans le cas des mesures intégrées en angle. Ceci s'explique essentiellement par la sensibilité à la surface qui est supposée plus élevée à cette énergie que dans le domaine des rayons X mous.

Il apparaît donc que l'observation du QP dans la phase métallique est fortement dépendante du moment **k** des électrons dans l'espace réciproque, comme le montre l'absence de structure cohérente dans la direction normale à la surface (102) à la même énergie de photon. Autrement dit, certaines régions de la zone de Brillouin contribuent plus que d'autres au signal cohérent détecté lors des mesures intégrées en **k** menées par Mo *et al.* [49, 52] et Panaccione *et al.* [51].

3.3 Dépendance en k et comparaison avec la théorie

En émission normale, le moment des photoélectrons dans leur état initial dans le solide est donné par l'équation 2.11 qui associe à chaque énergie de photon un point de l'espace réciproque appartenant à la direction perpendiculaire à la surface de l'échantillon. Les directions sondées au cours de nos expériences sont indiquées sur la Figure 3.4 par les droites ΓZ et ΓC, correspondant respectivement aux directions de l'espace réciproque perpendiculaires aux surfaces (001) et (102). En changeant l'énergie des photons incidents, on se déplace le long de l'un de ces axes. Sur la Figure 3.5 sont reportés dans le plan (k_x, k_z) des arcs de cercles correspondant aux résultats de l'équation 2.11 pour des énergies de photon comprises entre 7 et 19 eV, en utilisant comme potentiel V_0 la valeur adoptée dans les précédentes études effectuées sur V_2O_3, soit 21.76 eV [100, 54]. L'intersection de ces cercles avec les droites ΓZ et ΓC donnent les différents points de l'espace des **k** sondés suivant la surface considérée. Compte tenu de l'acceptance angulaire finie de l'analyseur (entre 6 et 7°), les spectres sont en réalité intégrés sur une petite portion d'arc de cercle donnée par l'équation 2.7. A une énergie de photon de 9 eV (soit $E_{kin} \approx 5.07$ eV au niveau de Fermi), cette portion ne représente qu'un dixième de la zone de Brillouin.

Il apparaît immédiatement sur la Figure 3.5 que les régions de l'espace des **k** associées à chacun des spectres de la Figure 3.3 mesurés à $h\nu = 9$ eV (intersection des droites ΓZ et ΓC avec le cercle orange) sont effectivement très différentes : l'une correspond au voisinage immédiat du centre de la zone de Brillouin alors que l'autre se situe au contraire en bord de zone. Bien que nous ne disposions pas de calculs pour la phase PM dans $(V_{0.989}Cr_{0.011})_2O_3$, ceci est consistant avec les prédictions théoriques pour le composé non dopé fournies par Tomczak *et al.* [48, 101] du Centre de Physique Théorique de l'Ecole Polytechnique (Palaiseau), dans la continuité des travaux du même groupe [47]. Il ressort en effet des calculs de LDA+DMFT résolus en **k** que l'intensité du QP est maximum au centre de la zone de Brillouin, comme nous le verrons par la suite.

Afin d'explorer plus en détails la dispersion de bande dans la phase métallique, nous avons réalisé une série de spectres pour différentes énergies de photon $h\nu$ le long des directions ΓZ et ΓC dans V_2O_3 (PM). Les résultats sont représentés sur la Figure 3.6. Nous sommes bien évidemment limités à basse énergie par la fonction de travail de sortie du solide. L'énergie cinétique des photoélectrons est inférieure à $h\nu - \phi$, soit ≈ 3 eV à $h\nu = 7$ eV. Il convient donc de garder à l'esprit que dans ces conditions où seule une petite fenêtre d'énergie est observable, l'interprétation des spectres devient délicate pour des énergies cinétiques inférieures à l'énergie de passage de l'analyseur (typiquement de l'ordre de 1 ou 2 eV). Le fond continu dû aux électrons secondaires devient également de plus en plus important.

Ces mesures ont permis, pour la première fois, de mesurer une forte dépendance en **k** du pic de quasiparticule le long de la direction ΓZ (Figure 3.6 (a)). Dans la direction ΓC au contraire (Figure 3.6 (b)), les changements dans la forme spectrale en fonction de l'énergie des photons sont faibles et semblent essentiellement dominés par la variation de la sensibilité à la surface. Dans cette direction la bande de Hubbard inférieure présente un épaulement juste en dessous du niveau de Fermi (≈ -0.25 eV pour $h\nu = 9$ eV) que l'on peut identifier comme le QP résolu en **k**, plus

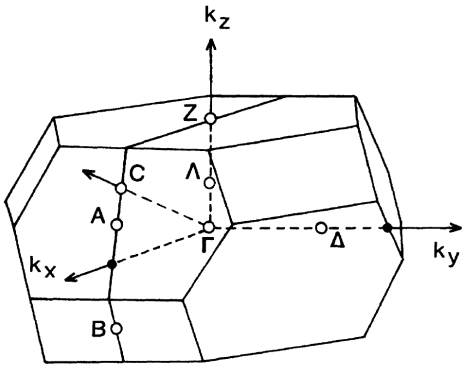


FIGURE 3.4 – *Zone de Brillouin pour un réseau rhomboédrique. Le centre de la zone est indiqué par la lettre Γ. La direction ΓZ perpendiculaire à la surface hexagonale (001) correspond à l'axe k_z. La direction perpendiculaire à la surface (102) est indiquée par la droite ΓC. D'après [54].*

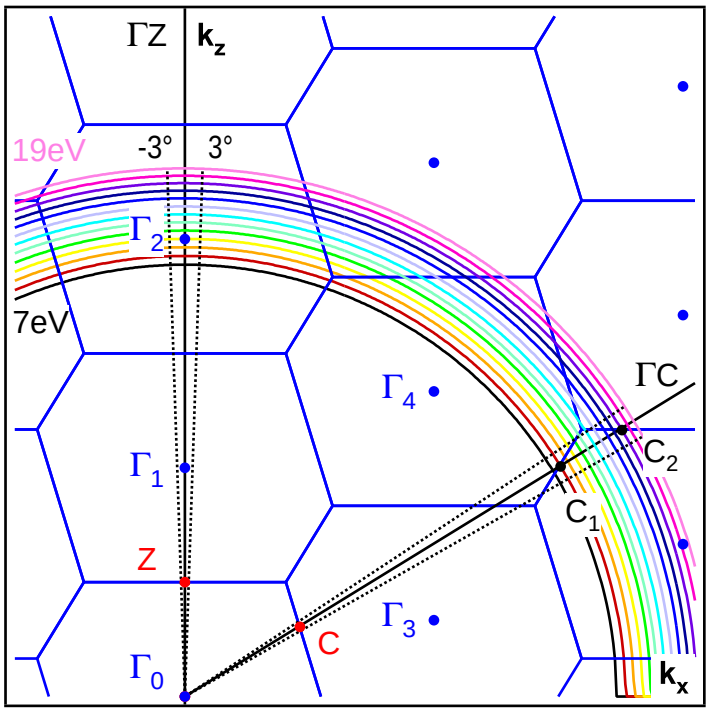


FIGURE 3.5 – *Coupe du réseau réciproque de la structure corindon (cf.Figure 3.4) dans le plan (k_x, k_z) correspondant au plan sondé dans la géométrie de l'expérience. La distance $\Gamma_0\Gamma_1$ vaut $2\pi/r$ avec $r = 4.67$ Å, soit 1.3 $Å^{-1}$. Les arcs de cercles représentent la norme k du moment des électrons sondés en émission normale pour différentes énergies de photon comprises entre 7 et 19 eV (incrémenté d'une unité à chaque arc de cercle). Les directions perpendiculaires aux surfaces (001) et (102) sont indiquées par les droites ΓZ et ΓC respectivement. Les spectres sont intégrés sur toute l'acceptance angulaire de l'analyseur (6° ou 7° suivant l'analyseur), délimitée par les lignes pointillées.*

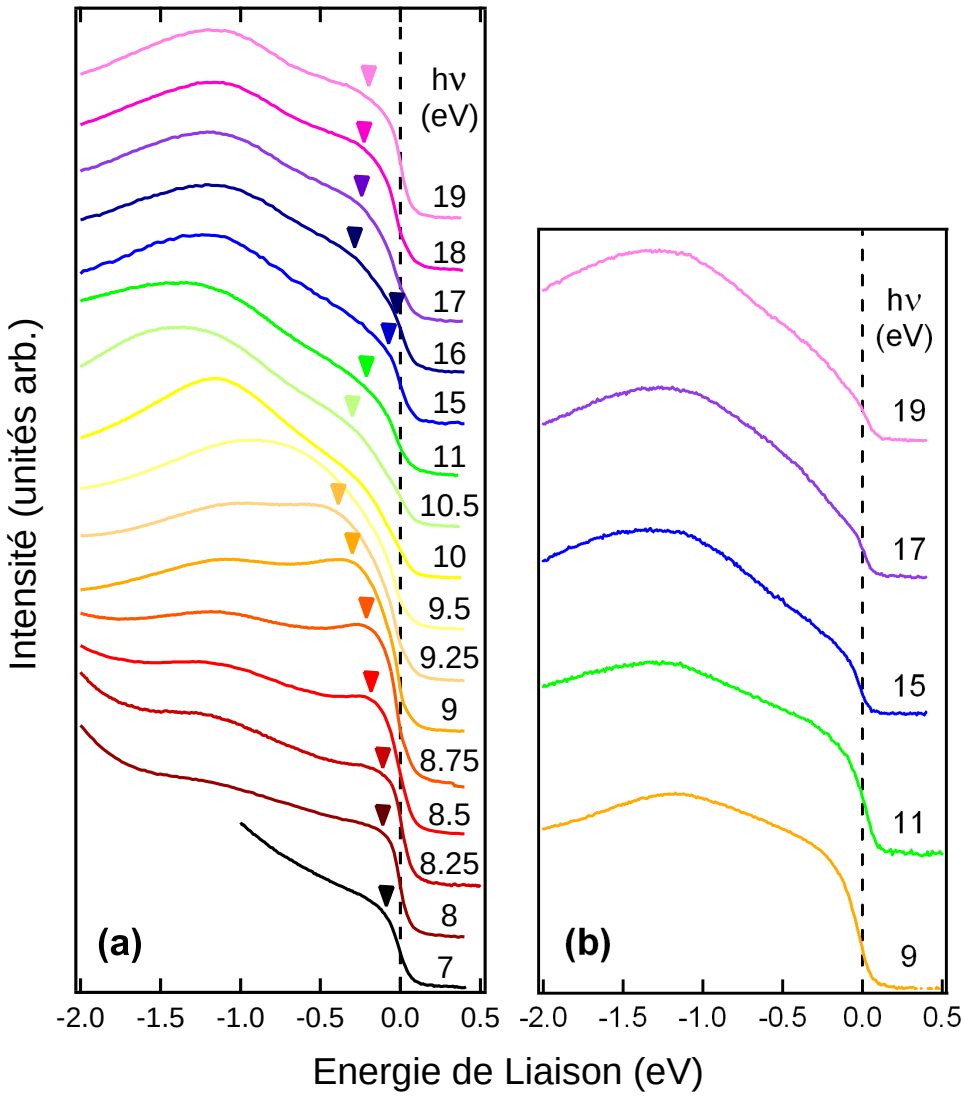


FIGURE 3.6 – *Spectres ARPES réalisés dans la phase PM de V_2O_3 (001)* ***(a)*** *et (102)* ***(b)*** *pour différentes énergies de photon hν. Les spectres sont décalés verticalement pour plus de clarté.*

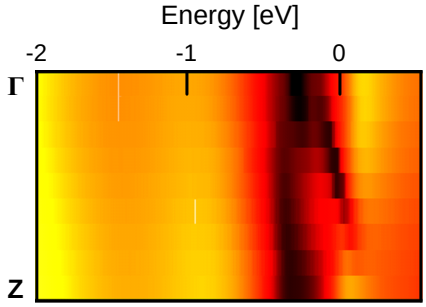


FIGURE 3.7 – *Carte d'intensité de la fonction spectrale $A(\boldsymbol{k},\omega)$ calculée le long de la direction ΓZ par LDA+DMFT (U = 4.2 eV, J=0.7 eV et T=390 K)). D'après [47].*

clairement visible au voisinage du centre de la zone de Brillouin. Lorsque l'énergie des photons incidents $h\nu$ augmente, on observe la disparition progressive du QP qui s'accompagne d'une diminution du poids spectral au niveau de Fermi. Ces phénomènes peuvent être interprétés comme une manifestation de l'augmentation de la contribution de la surface. L'absence de dispersion le long de la portion de l'axe ΓC sondée confirme les calculs LDA+DMFT qui ne prévoient aucune dépendance en **k** significative dans cette région de la zone de Brillouin, comme le montre la fonction spectrale résolue en **k** calculée par LDA+DMFT représentée sur la Figure 3.8 (a-c).

Au voisinage du centre de la zone de Brillouin, on attend au contraire une dépendance en **k** très marquée [47, 48]. Les Figures 3.7 et 3.8 (d) représentent la fonction spectrale résolue en **k** calculée le long de la direction ΓZ pour les orbitales t_{2g} par LDA+DMFT. On observe deux bandes cohérentes bien définies se chevauchant au centre de la zone de Brillouin où le poids spectral du pic de quasiparticule, centré à environ −0.27 eV, est le plus intense. Chacune de ces bandes correspond à des orbitales différentes, comme le montre la densité d'états résolue en orbitale présentée sur la Figure 3.8 (e,f). La bande cohérente e_g^π disperse très lentement le long de la direction ΓZ en se rapprochant progressivement du niveau de Fermi en bord de zone (≈ -0.22 eV au point Z). La bande a_{1g} disperse également vers les basses énergies de liaison mais beaucoup plus rapidement, de sorte qu'elle croise le niveau de Fermi à 1/2 de ΓZ environ. L'intensité de la quasiparticule diminue d'un tiers entre le point Γ et le point Z. Au point Z elle est toutefois supérieure de 25% à l'intensité du pic calculé dans la région sondée le long de l'axe ΓC. La bande de Hubbard inférieure, centrée à environ −1.4 eV au point Γ, disperse faiblement (≈ -1.3 eV au point Z). Celle-ci est largement dominée par les orbitales e_g^π, comme on peut le voir également dans les densités d'états partielles intégrées en **k**, représentées sur la Figure 1.14 (à droite).

Ces prédictions pour la densité d'états théorique résolue en **k** le long de ΓZ peuvent être directement confrontées aux spectres mesurés dans cette même direction en fonction de l'énergie des photons incidents (Figure 3.6 (a)), en gardant à l'esprit que lorsque l'on fait varier $h\nu$ deux effets se conjuguent : la dispersion de bande et la variation de la profondeur de sonde. Pour trouver une correspondance entre ces spectres et l'espace réciproque, on peut assigner le signal entre 10 et 12 eV au centre de la Zone de Brillouin sur la base des considérations suivantes : bien qu'il soit impossible de distinguer expérimentalement deux bandes électroniques cohérentes, on observe de part et d'autre de cette région une dispersion du pic de quasiparticule vers le niveau de Fermi qu'il est tentant d'associer à celle de la bande a_{1g} prédite par la théorie. En effet, le spectre de plus basse énergie présente un QP à environ −0.1 eV, or on est alors très proche de 1/4 de ΓZ où la bande a_{1g} théorique est également centrée à −0.1 eV. A haute énergie de photon, on devine le croisement du niveau de Fermi pour $h\nu \approx 16$ eV, ce qui est également consistant avec la théorie puisque la bande a_{1g} est supposée croiser le niveau de Fermi aux alentours 1/2 de ΓZ, soit autour de $h\nu = 17$ eV. Au-delà on observe une nouvelle dispersion du pic de quasiparticule vers les basses énergies de liaison que l'on peut associer à celle de la bande e_g^π. Bien que nous ne disposions pas de spectres au point Z, on peut remarquer que le QP le plus intense mesuré au voisinage immédiat du point Γ (pour $h\nu = 9$ eV) se situe à −0.25 eV, ce qui est en accord raisonnable avec des positions

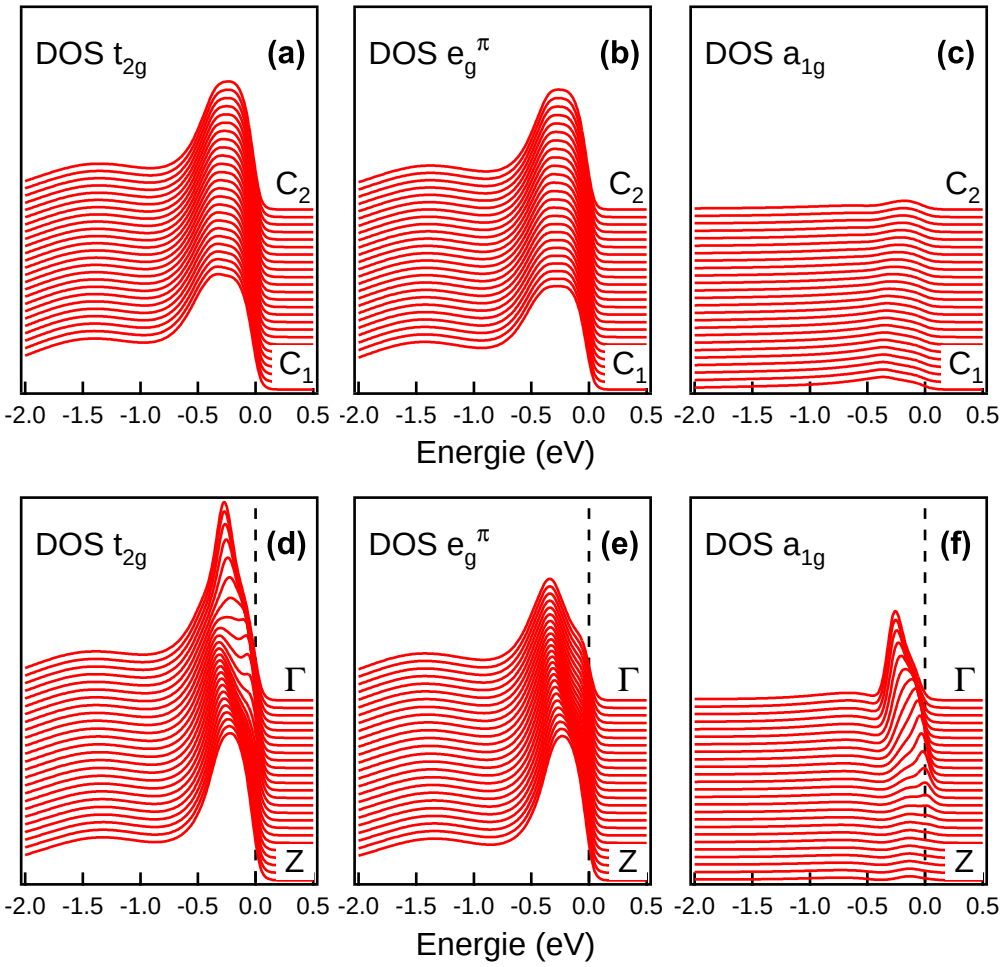


FIGURE 3.8 – *Densités d'état partielles résolues en* **k** *dans la phase PM de V_2O_3 calculées le long des directions ΓC (en haut) et ΓZ (en bas) par LDA+DMFT (U = 4.2 eV, J=0.7 eV et T=390 K) pour les orbitales t_{2g}* ***(a,d)***, *e_g^{π}* ***(b,e)*** *et a_{1g}* ***(c,f)*** *; C_1 et C_2 se réfèrent aux points de l'axe ΓC indiqués sur la Figure 3.5. Les calculs sont multipliés par une fonction de Fermi, convolués par une Gaussienne de 100 meV de manière à reproduire la résolution expérimentale et décalés verticalement ; les échelles d'intensité sont identiques d'une figure à l'autre. D'après Tomczak et al. [101].*

en énergie attendues par la théorie.

La dépendance en **k** mesurée expérimentalement semble donc confirmer de façon satisfaisante la validité du modèle proposé par Poteryaev et al. [47]. Le seul point de désaccord important provient de l'intensité du pic de quasiparticule autour de $h\nu = 10$ eV qui présente dans cette région une diminution très prononcée, contrairement à ce que prédit la théorie. La bande de Hubbard inférieure présente également une dépendance en **k** singulière dans cette région alors qu'on observe au-delà très peu de dispersion, conformément aux prédictions théoriques. Nous avons observé ce comportement de manière reproductible, quel que soit le dopage. Nous ne possédons à ce jour aucune explication satisfaisante sur l'origine de ce désaccord entre théorie et expérience.

A ce stade de l'analyse, il convient de souligner qu'il existe une incertitude quant à la position exacte des points de l'espace réciproque associés à chaque énergie de photon. En dehors de l'incertitude sur l'estimation du potentiel interne V_0, l'hypothèse qui consiste à décrire l'état final des électrons dans le solide par un modèle d'électrons presque libre peut être une approximation non justifiée pour des électrons de basse énergie. Identifier avec certitude le spectre correspondant précisément au centre de la zone de Brillouin Γ et analyser l'évolution du poids spectral de la quasiparticule en fonction de l'énergie des photons est délicat puisque l'on se trouve confronté à la superposition des effets de bande et de surface. C'est ce qui nous a amenés dans la suite de nos travaux à essayer de comprendre plus en détail l'effet de la surface sur la partie cohérente de la fonction spectrale.

On peut néanmoins mettre en évidence une diminution de l'intensité relative du pic (QP vs LHB) en dessous de 9 eV, où le QP est le plus intense, démontrant clairement que le poids spectral de la quasiparticule peut varier dans l'espace des **k** indépendamment des problèmes de sensibilité au volume. Ce comportement, qui ne peut pas être attribué à un effet de surface puisque la profondeur de sonde est supposée augmenter lorsque l'énergie cinétique diminue dans cette gamme d'énergie, est en accord avec la théorie qui prévoit une diminution lorsque l'on s'éloigne du centre de la zone. Je me suis donc concentrée par la suite sur la séquence à basse énergie ($h\nu \leq 9$ eV).

3.4 Atténuation du pic de quasiparticule en surface

3.4.1 Effet de surface dans les systèmes fortement corrélés

La sensibilité à la surface est une limitation pour l'exploration de la structure électronique d'un matériau tridimensionnel. Le confinement des états électroniques par la dimensionnalité réduite à la surface, le changement d'environnement ainsi que d'éventuelles relaxations des constantes du réseau sont autant de facteurs qui peuvent entraîner des modifications significatives dans la structure électronique à la surface. Ces effets sont particulièrement importants dans les systèmes fortement corrélés dans lesquels les propriétés électroniques dépendent d'un rapport très subtil entre différentes échelles d'énergie, telle que l'énergie cinétique et la répulsion Coulombienne locale au voisinage d'une instabilité de Mott-Hubbard. La largeur de bande étant proportionnelle à la coordinence des atomes, celle-ci est plus faible à la surface, ce qui accentue l'effet des corrélations. La surface peut donc présenter un comportement isolant alors que le volume de l'échantillon est métallique [102, 52]

3.4.2 Dépendance angulaire et atténuation des états cohérents

Afin d'étudier en détail de quelle manière la surface agit sur la partie cohérente de la fonction spectrale dans V_2O_3, nous avons exploré la dépendance angulaire du signal de photoémission en faisant varier l'angle de détection θ par rapport à la normale à la surface de l'échantillon. Les résultats obtenus pour les surfaces (102) et (001) sont reportés dans la Figure 3.9 (a,b). Dans ces spectres nous avons soustrait un fond continu inélastique de type Shirley [2] selon la procédure illustrée sur la Figure 3.10 (a). De cette façon le minimum entre la bande de valence $V3d$ et la bande $O2p$ de l'oxygène s'annule dans notre spectre de référence à 19 eV (cf. Figure 3.3). Ceci revient à séparer la bande de valence de la bande des oxygènes, ce qui par ailleurs facilite la comparaison avec la théorie dans laquelle seuls les états t_{2g} du vanadium sont calculés. Les spectres sont normalisés en dessous de −1.5 eV afin de mettre en évidence la variation de l'intensité relative.

Quelle que soit la surface considérée, les spectres présentent une très forte dépendance angulaire, principalement dans la variation de l'intensité relative du pic de quasiparticule. Ces résultats sont similaires à ceux obtenus par Mo *et al.* [52] : hors émission normale le signal de la bande incohérente demeure quasi constant alors que l'intensité du pic cohérent est fortement réduite (voir aussi la Figure 3.10 (b)). Dans notre cas, à basse énergie de photon, nous pouvons aussi mettre en évidence comment les effets d'atténuation à la surface sont couplés avec la dispersion de bande. En effet, lorsque l'on s'écarte de l'émission normale, la composante parallèle à la surface de l'échantillon donnée par l'expression 2.7 n'est plus nulle : en faisant varier l'angle d'émission, on se déplace d'une vingtaine de degré le long d'un arc de cercle de rayon k, où k est la norme du moment $\mathbf{k}$ des photoélectrons dans le solide. L'effet de la surface se superpose donc à la dispersion de bande, comme précédemment en faisant varier l'énergie des photons incidents. La résolution an-

2. Cette méthode consiste à soustraire en chaque point du spectre l'intégrale normalisée du signal calculée sur toute la gamme d'énergie cinétique supérieure au point considéré.

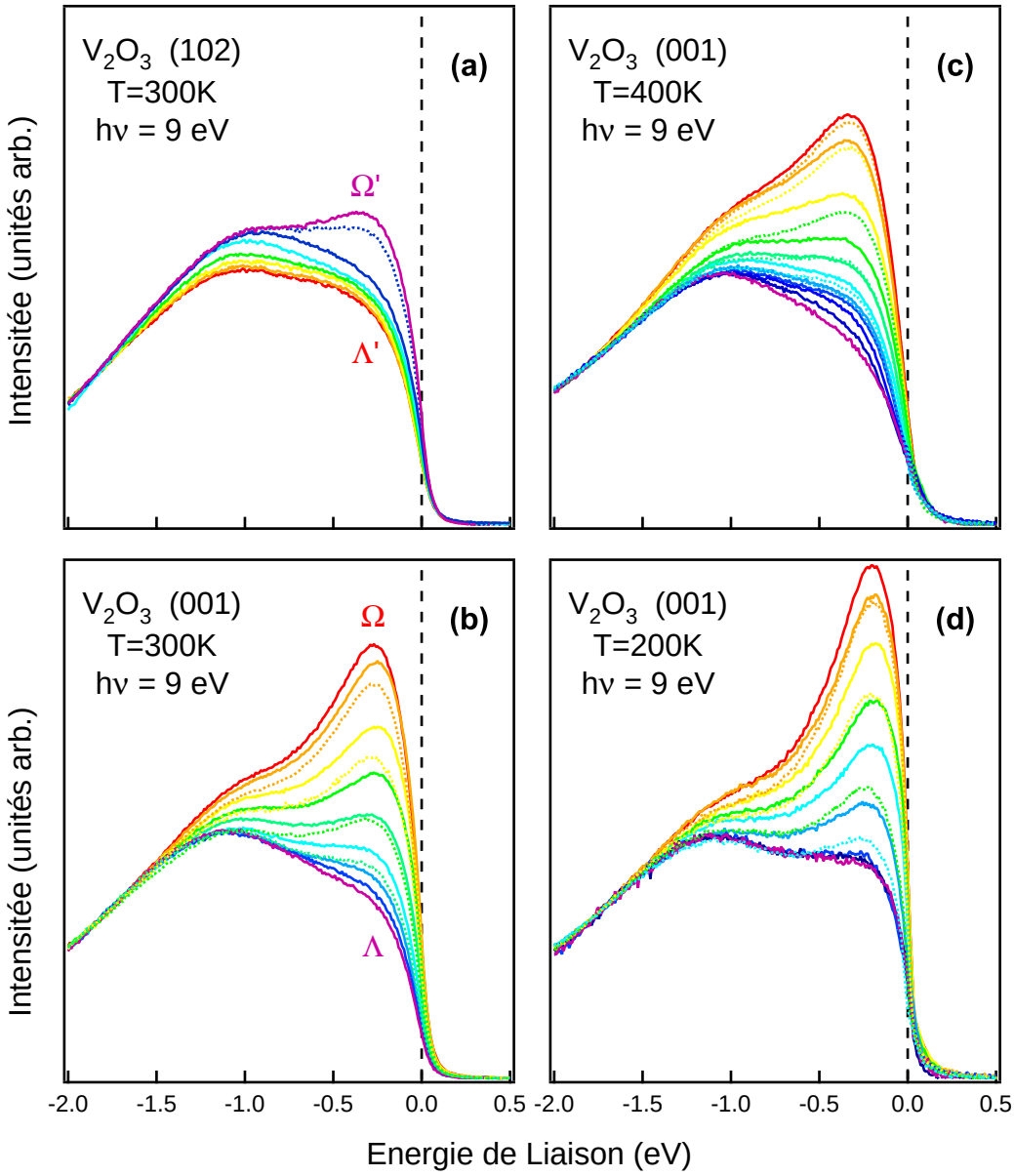


FIGURE 3.9 – *Dépendance angulaire des spectres ARPES dans la phase métallique de V_2O_3 ($h\nu = 9$ eV) pour différentes surfaces et températures, après soustraction du fond continu. L'angle d'émission θ varie entre 0° (rouge) et 60° (violet). Les courbes pointillées indiquent les spectres mesurés pour un angle opposé.*

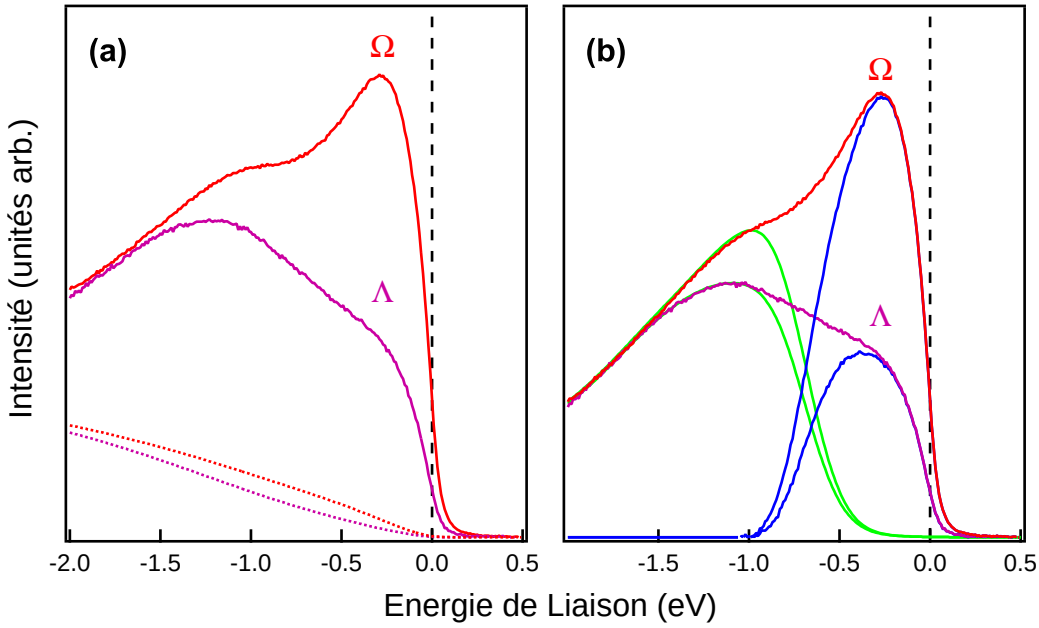


FIGURE 3.10 – *Illustration de la procédure **(a)** de normalisation et de soustraction du fond expérimental (lignes pointillées) et **(b)** de fit des parties cohérentes et incohérentes dans les spectres mesurés à température ambiante dans V_2O_3 (001) à 9 eV en émission normale (Ω) et rasante (Λ).*

gulaire de nos mesures nous permet donc d'extraire des informations inaccessibles à haute énergie de photon. Grâce aux deux orientations de surfaces dont nous disposons, il nous est en effet possible de sonder la dispersion de bande en s'éloignant de l'axe de plus haute symétrie du système ΓZ, au voisinage du centre de la zone de Brillouin où le pic de quasiparticule est le plus intense, avec deux niveaux de sensibilité à la surface : partant d'un point Ω le long de la direction ΓZ en émission normale (au voisinage de Γ_2 sur la Figure 3.5), on se déplace le long d'un arc de cercle jusqu'à un point Λ correspondant à l'émission rasante. Ce point se situe à environ 20° de l'axe ΓZ (22° pour $\theta = 60°$, $h\nu = 9$ eV et $V_0 = 21.76$ eV), ce qui correspond au bord de la zone de Brillouin. De la même manière partant d'un point Λ′ le long de la direction ΓC (au bord de la zone de Brillouin, à proximité du point noté C_1 sur la Figure 3.5), on se déplace en sens inverse jusqu'à un point Ω′ qui se situe au voisinage de Γ_4. Même si ces trajectoires ne sont pas strictement équivalentes, elles sont tout de même relativement similaires en ce sens que chacune possède un extrême situé en bord de zone (Λ et Λ′) et un autre à proximité du centre le long de l'axe ΓZ (Ω et Ω′), l'une dans la zone notée Γ_2 et l'autre dans la zone Γ_4.

Il apparaît immédiatement sur la Figure 3.9 (a,b) que la bande de Hubbard inférieure présente une dépendance angulaire très similaire le long de chacune de ces trajectoires (faible dispersion d'environ −0.2 eV lorsque l'on se rapproche du bord de zone) alors que le comportement du pic de quasiparticule est clairement différent, en terme de variation d'intensité relative par rapport à la bande de Hubbard. Le degré de sensibilité à la surface de notre sonde ne semble pas affecter significa-

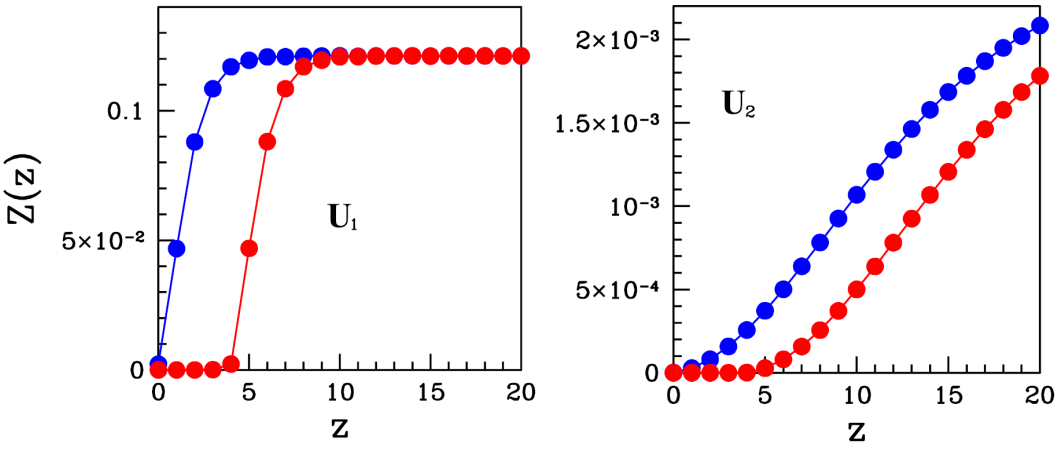


FIGURE 3.11 – *Evolution du poids spectral de la quasiparticule Z en fonction de la distance à la surface z (en unité de couche atomique) pour différentes valeurs de l'interaction électron-électron dans le volume U_1 (à gauche) et U_2 (à droite) avec $U_1 < U_2 \lessapprox U_c$, où U_c est la valeur critique de transition de Mott-Hubbard. Le calcul suppose une valeur de l'interaction à la surface $U_s > U_c$ sur une seule couche atomique (courbes bleues) et sur cinq couches atomiques (courbes rouges). Loin d'une instabilité de Mott (à gauche), on observe une croissance monotone du poids de la quasiparticule $Z(z)$ jusqu'à sa valeur de volume. Dans le cas d'une seule couche atomique (courbe bleue à gauche), le comportement proche de la surface ($z = 0$) est linéaire, conformément aux résultats de la Référence [103]. Au contraire, lorsque le nombre de couches atomiques sur lesquelles $U_s > U_c$ augmente (courbe rouge à gauche), la quasiparticule s'atténue à la surface avec une courbure plus élevée, ce qui semble plus consistant avec le comportement observé expérimentalement sur la Figure 3.9. Cette décroissance exponentielle du poids spectrale de la quasiparticule au voisinage de la surface est amplifiée à proximité d'une instabilité de Mott (pour $U_2 \lessapprox U_c$, à droite). D'après [104].*

tivement la hauteur du pic cohérent par rapport à la bande de Hubbard à proximité du bord de zone, alors qu'au contraire l'effet est très important à proximité du centre de zone, où la densité des états cohérents est proéminente. Ceci apparaît clairement en comparant les paires de spectres correspondant au voisinage du bord ou du centre de zone en émission normale (spectre rouge) et rasante (spectre violet) : Λ et Λ', Ω et Ω'. Les deux premiers sont très similaires, alors que les deux suivants sont très différents. L'intensité du pic de quasiparticule est toujours la plus prononcée le long de la direction ΓZ, mais elle est fortement atténuée lorsque les photoélectrons sont détectés dans des conditions de sensibilité à la surface accrue. La bande de Hubbard inférieure, au contraire, montre un comportement remarquablement similaire, quel que soit le degré de sensibilité à la surface.

Toutes ces observations suggèrent que les effets de la surface sur la structure de bande incohérente prennent place sur une échelle de distance plus réduite que notre profondeur de sonde λ. On peut estimer cette distance à l'épaisseur de la couche de surface telle qu'elle est définie en physique des surfaces. Les états cohérents, au contraire, sont atténués sur une plus grande échelle, au moins aussi grande que le libre parcours moyen λ des photoélectrons détectés. Autrement dit, les états

électroniques cohérents dans notre échantillon réagissent à la présence de la surface sur une échelle de longueur plus importante que l'épaisseur de la couche de surface. Par conséquent, cette échelle de longueur doit être déterminée par les propriétés de volume du matériau fortement corrélé. Cette notion est consistante avec les travaux récents de Borghi *et al.* [104] qui prévoit l'existence d'une *"couche morte"* dont la longueur est une caractéristique intrinsèque aux propriétés de volume. Cette couche morte définit la distance sur laquelle les états cohérents sont perturbés par la présence de la surface au-delà de la région de la surface elle-même.

Obtenir une estimation de cette longueur caractéristique sur la base de nos résultats requerrait une connaissance précise de la valeur du libre parcours moyen λ. Or celle-ci n'est pas bien connue à basse énergie : pour la gamme d'énergie dans laquelle nous travaillons, Miller *et al.* [105] évaluent cette valeur à 30 Å pour un métal (Ag), alors que plus récemment des valeurs plus faibles ont été estimées dans des oxydes isolants [106]. Une hypothèse doit également être faite sur le profil de l'évolution du poids spectral de la quasiparticule en fonction de la distance à la surface. Bien qu'il n'existe aucune prédiction théorique pour décrire spécifiquement ce profil dans le sesquioxyde de vanadium, les effets de la surface ont été explorés à l'aide d'un modèle de Hubbard à une bande pour un système de métal corrélé générique [103], mais les résultats obtenus ne semblent pas s'appliquer à nos résultats expérimentaux. Dans leurs travaux, Borghi *et al.* [104] dérivent une loi d'échelle exponentielle. Le profil du poids spectral de la quasiparticule qui en résulte, illustré sur la Figure 3.11, est plus consistant avec le comportement observé dans la dépendance angulaire de l'intensité relative de la quasiparticule présentée sur la Figure 3.9. Sur la base de ces considérations, on peut évaluer qu'au moins 40 Å sont nécessaires au pic de quasiparticule pour atteindre son intensité de "volume" dans le sesquioxyde de vanadium. Cette estimation est consistante avec des mesures récentes de transport effectuées sur des couches minces de V_2O_3, qui montrent une augmentation significative de la résistivité à température ambiante lorsque l'épaisseur des couches est inférieure à 50 Å [107, 108].

3.4.3 Dépendance en température et proximité d'une instabilité de Mott

Pour explorer plus en détail les propriétés de cette longueur d'atténuation, nous avons étudié le comportement de la dépendance angulaire de la quasiparticule pour différents points du diagramme de phase de V_2O_3. La Figure 3.9 (c,d) présente les résultats obtenus à 200 K et 400 K pour la surface (001). Il apparaît immédiatement, en comparant les spectres mesurés en émission normale dans les trois températures, que l'abaissement de la température se traduit par un rétrécissement de la largeur du QP qui s'accompagne d'une augmentation de son intensité relative par rapport à la LHB, conformément au transfert de poids spectral prédit par la théorie [29]. Ce qui est primordial pour notre investigation, c'est que la façon dont le QP s'atténue lorsque θ augmente évolue également de façon différente en fonction de la température. Pour étudier précisément cette évolution, chacun des spectres a été soigneusement fitté de manière à séparer la partie cohérente de la partie incohérente. L'idée était de reproduire la LHB à l'aide d'une combinaison linéaire de quatre gaussiennes de largeur et de position fixées. Le résultat de cette décomposition est présenté dans

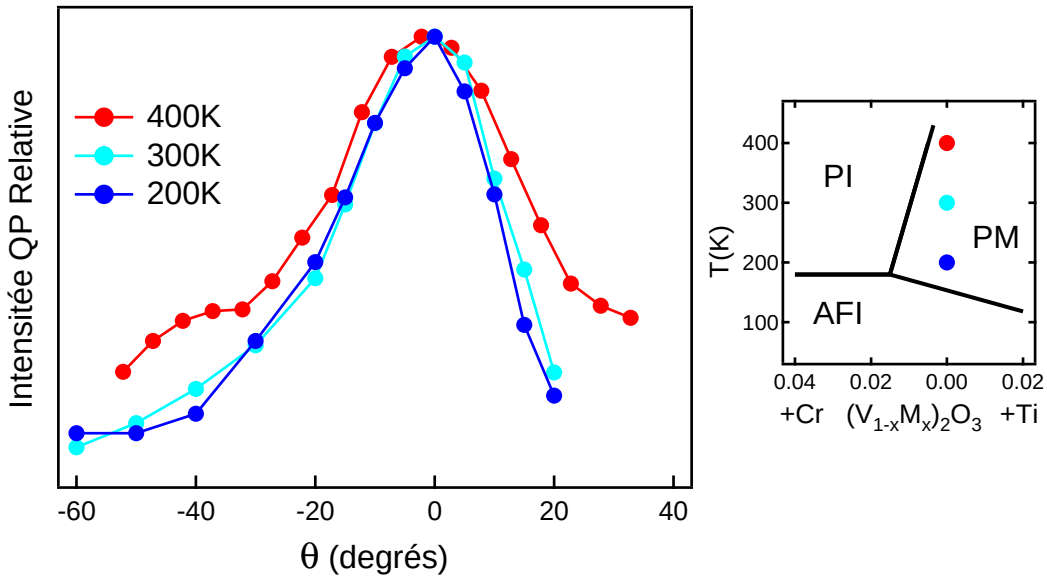


FIGURE 3.12 – *Atténuation angulaire du poids spectral relatif du pic de quasiparticule. Les points reportés dans cette figure correspondent aux spectres de la Figure 3.9. Les courbes sont normalisées à leur valeur en émission normale.*

la Figure 3.10 (b) pour les deux extrêmes (Ω et Λ) à température ambiante. On peut noter que la forme de la bande de Hubbard obtenue est très proche de celle de la bande de Hubbard théorique (Figure 3.8 (a)). L'évolution du poids spectral relatif de la quasiparticule en fonction de l'angle d'émission est alors calculée en faisant le rapport des intégrales des parties cohérentes et incohérentes ainsi déterminées. Le résultat pour chaque température est reporté sur la Figure 3.12 ; les courbes sont normalisées à la valeur d'émission normale de manière à faciliter la comparaison du comportement de l'atténuation de la quasiparticule en fonction de la température. La dépendance angulaire est seulement légèrement plus lente à 300 K par rapport à la basse température ; elle est par contre beaucoup moins prononcée à haute température.

Comme on l'a déjà évoqué précédemment, toute la difficulté de notre analyse provient du fait qu'il est compliqué de déterminer l'origine des changements observés dans la forme spectrale en raison de la superposition des effets de bande et de surface qui contribuent tous deux à la dépendance angulaire des spectres. Le profil asymétrique de l'évolution du poids spectral relatif de la quasiparticule par rapport à l'angle de détection peut certainement être attribué à un effet de dispersion de bande. Son évolution en température, au contraire, peut clairement être attribué à l'atténuation en surface, puisque la structure de bande n'est pas supposée changer dans cette gamme de températures : comme cela a pu être mis en évidence au cours d'une étude récente de spectroscopie infrarouge [109], le pic de quasiparticule présente une évolution continue jusqu'a 425 K avant d'entrer dans la région du cross-over à 450 K, ce qui se traduit par l'ouverture d'un pseudo gap dans la conductivité optique. On peut donc conclure que la différence dans la réponse an-

gulaire des photoélectrons à 400 K n'est pas liée à la température *per se*, mais plutôt à la position dans le diagramme de phase (en insert sur la Figure 3.12). Bien qu'à cette température on ne puisse pas exclure l'influence de la proximité du cross-over, dans lequel la quasiparticule devient incohérente, on peut mettre en évidence la proximité plus immédiate de l'instabilité de Mott. Les points à 300 K et 200 K sont en revanche beaucoup plus éloignés de la ligne de transition PM-PI. Ce résultat est en accord avec le modèle proposé par Borghi *et al.* [104], dans lequel la longueur intrinsèque d'atténuation des états cohérents diverge au voisinage de la transition de Mott. Ceci se traduit dans notre cas par une variation angulaire moins prononcée de l'intensité relative de la quasiparticule. Notons qu'il serait intéressant d'étudier la dépendance angulaire du QP dans la phase métallique de l'échantillon dopé à 1.1% en chrome, la distance dans le diagramme de phase par rapport à la ligne de transition PM-PI étant approximativement la même que dans le cas du composé non dopé à 400 K. Ceci permettrait de clarifier l'origine du comportement singulier observé à haute température (proximité de l'instabilité de Mott ou de la région du cross-over).

3.4.4 Nature des différentes bandes observées

Pour déterminer la nature des orbitales impliquées dans la dispersion de bande observée à basse énergie de photon, nous avons étudié la différence spectrale des spectres Λ et Ω. Alors que le dernier correspond à une région de l'espace réciproque où le poids spectral relatif de la quasiparticule est le plus important, le spectre Λ correspond à une région de la zone de Brillouin dans laquelle la contribution théorique des orbitales a_{1g} est négligeable, comme il apparaît sur la Figure 3.8. La bande e_g^π ne présentant qu'une très faible dispersion dans la zone de Brillouin, ce spectre est représentatif de la contribution au poids spectral des orbitales e_g^π.

Cette analyse est consistante avec la notion de sélectivité orbitalaire des températures de cohérence introduite dans la Référence [47]. En effet, d'après Poteryaev *et al.*, la température de cohérence des états e_g^π n'est pas atteinte à température ambiante, contrairement aux états a_{1g}. Ceci explique que l'on puisse observer un faible QP en bord de zone même dans des conditions de sensibilité à la surface accrue : le pic détecté dans le spectre Λ peut-être interprété comme la contribution "incohérente" de la bande e_g^π au pic de quasiparticule ; il n'est donc que faiblement affecté par variation de la profondeur de sonde, comme le montre la similitude des spectres Λ et Λ'. La différence spectrale des spectres Λ et Ω permet donc de visualiser la contribution au signal des états cohérents a_{1g}.

En appliquant la même logique aux spectres obtenus en émission normale à différentes énergies de photon, on peut observer la dispersion de la bande a_{1g} qu'il est possible de confronter à la densité d'états théorique résolue en orbitale et en **k**. La Figure 3.13 (a) présente les spectres mesurés en émission normale (EN) Ω et rasante (ER) Λ à 9 eV sur la surface (001) ainsi que les spectres mesurés en émission normale sur le même échantillon pour différentes valeurs de $h\nu$. Le résultat de la soustraction (EN-ER) est donné pour chaque énergie de photon. Afin de faciliter la comparaison avec la théorie, les densités d'états théoriques totale (t_{2g}) et partielle (a_{1g}) sont représentées sur la Figure 3.13 (b) pour une sélection de valeur

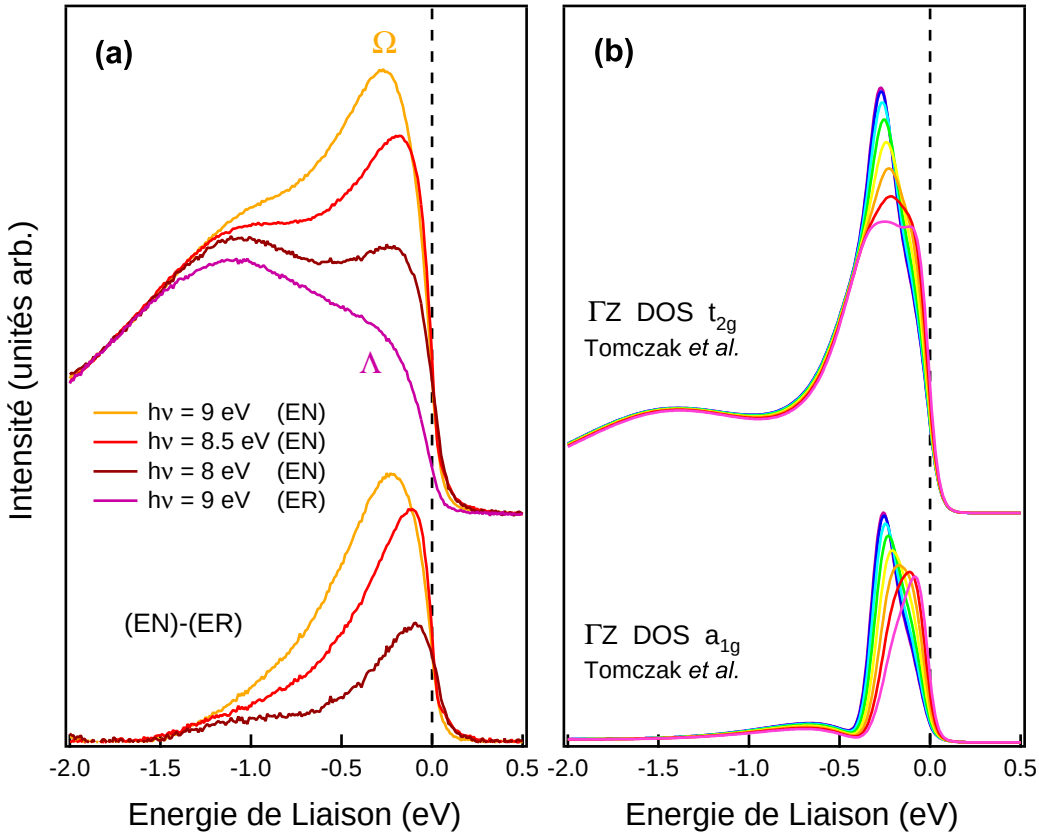


FIGURE 3.13 – ***(a)*** *Spectres ARPES (en haut) mesurés sur la surface (001) de V_2O_3 en émission normale (EN) pour différentes valeurs d'énergies $h\nu$ et rasante (ER) pour $h\nu = 9$ eV (spectre Λ), après soustraction du fond continu. Le poids spectral restant en émission normale après soustraction du spectre Λ est présenté en bas.* ***(b)*** *Les densités d'états théoriques totale (t_{2g}) et partielle (a_{1g}) de la Figure 3.8 sont reproduites pour une sélection de valeur de* **k** *correspondant à la région sondée, d'après Tomczak et al. [101]*

de l'espace réciproque correspondant à la région sondée. On constate immédiatement que la dispersion observée pour la contribution des orbitales a_{1g} est en accord qualitatif avec les prédictions théoriques, ce qui confirme de façon satisfaisante les conclusions de la section précédente (Section 3.3).

Etudier la variation du poids spectral en fonction de la polarisation de la lumière constitue un moyen supplémentaire pour confirmer la nature des orbitales impliquées dans la dispersion de bande. En effet, comme dans le cas de l'absorption X, la section efficace du processus de photoémission fait intervenir des éléments de matrice contenant le produit scalaire $\boldsymbol{\epsilon} \cdot \mathbf{r}$; cette technique est donc sensible à la symétrie des orbitales impliquées. En exploitant la polarisation variable de la ligne BaD ElPh (cf. Sect.2.2.4 §i)), il est ainsi possible de favoriser certaines transitions plutôt que d'autres. La polarisation du faisceau est indiquée sur la Figure 3.2 (b). Tous les résultats présentés précédemment ont été réalisés en polarisation horizontale, correspondant à la première harmonique du spectre de l'onduleur. Dans cette

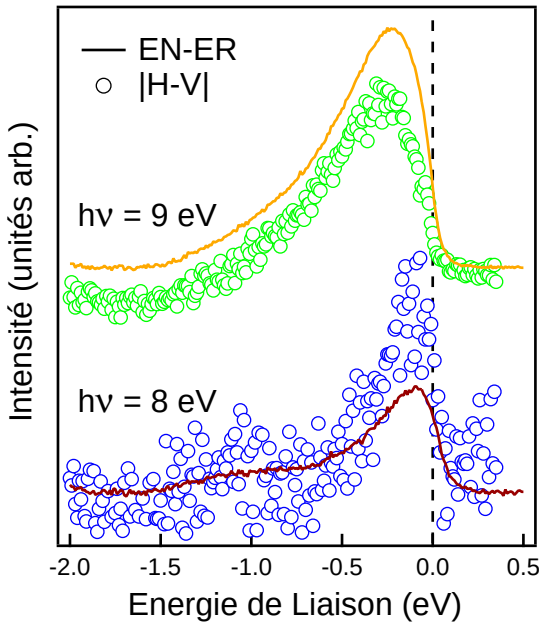


FIGURE 3.14 – *Comparaison entre la différence des spectres ARPES mesurés en émission normale et rasante de la Figure 3.13 (EN-ER, traits pleins) et celle des spectres mesurés en polarisation horizontale et verticale (|H-V|, cercles), pour $h\nu$ = 8 et 9 eV.*

configuration, on sonde l'ensemble des orbitales t_{2g} : la projection du vecteur de polarisation $\boldsymbol{\epsilon}_H$ sur les orbitales a_{1g} (orientées le long de l'axe c) et e_g^π (contenues dans le plan hexagonal) est non nulle (cf. Figure 1.10). Le vecteur de polarisation verticale $\boldsymbol{\epsilon}_V$, en revanche, est perpendiculaire à l'axe c ; le spectre ainsi mesuré ne contient donc pas de contribution des orbitales a_{1g}. Le contraste entre des spectres mesurés en polarisation horizontale et verticale donne ainsi un aperçu de la contribution relative des orbitales a_{1g}, ainsi que de leur dépendance en $\mathbf{k}$.

Ce type de mesure s'est avéré très difficile à réaliser, notamment en raison du faible taux de comptage en polarisation verticale (celle-ci correspondant aux harmoniques demi-entières du spectre de l'onduleur, le flux sur l'échantillon est considérablement réduit). Les résultats obtenus pour $h\nu$ = 8 et 9 eV sont présentés sur la Figure 3.14 et comparés aux résultats de la Figure 3.13. Malgré la mauvaise qualité des données, on observe une forte similarité entre chacune des différences (EN-ER) ou (H-V). Il s'agit d'une preuve supplémentaire de la nature a_{1g} des orbitales impliquées dans la dispersion de bande du QP observée à basse énergie, en accord avec les prédictions théoriques des Références [47, 48, 101].

3.5 Conclusion

Ces premières mesures d'ARPES à très basse énergie de photon dans la phase métallique du sesquioxyde de vanadium V_2O_3 ont permis d'observer le pic de quasiparticule prédit par les calculs de LDA+DMFT dans des conditions de résolution angulaire permettant d'étudier sa dispersion à travers la zone de Brillouin. Bien que la structure cohérente détectée soit considérablement moins intense et plus large qu'à haute énergie de photon en raison d'une sensibilité à la surface plus importante, ces résultats présentent un accord qualitatif satisfaisant avec le comportement de la fonction spectrale résolue en **k** calculée par LDA+DMFT [47, 48, 101], notamment dans la forme de la dispersion de bande et dans la nature des orbitales impliquées. Nos travaux constituent donc une confirmation supplémentaire de la validité des modèles théoriques récents proposés pour ce système.

Cette étude a également permis d'explorer en détails le comportement du pic de quasiparticule à la surface de l'échantillon, où les structures cohérentes disparaissent alors que les bandes incohérentes ne sont que peu affectées. Cet effet, qui se superpose aux effets de dispersion de bande, montre que les effets de la surface se propagent sur une longueur plus importante dans les systèmes fortement corrélés : le signal des états électroniques cohérents réagit à la présence de la surface avec une longueur caractéristique qui semble être une propriété intrinsèque du volume du système. L'étude de ce comportement en température révèle une augmentation de cette longueur intrinsèque à proximité d'une instabilité de Mott, en accord avec les prédictions théoriques de Borghi *et al.* [104]. La présence d'une telle longueur caractéristique pour l'atténuation du pic de quasiparticule peut probablement être considérée comme une propriété générale des états électroniques cohérents de basses énergies. Ce résultat souligne la nécessité d'utiliser une sonde sensible au volume pour l'étude de des systèmes fortement corrélés.

Chapitre 4

Transition métal-isolant dans le sesquioxyde de vanadium $(V_{1-x}Cr_x)_2O_3$

Dans ce chapitre je me propose d'offrir une vue d'ensemble des travaux que nous avons réalisés pour étudier la transition métal-isolant paramagnétique dans le sesquioxyde de vanadium $(V_{1-x}Cr_x)_2O_3$ à l'aide des spectroscopies utilisant le rayonnement synchrotron. En combinant photoémission, diffusion inélastique et absorption de rayons X, il nous est en effet possible d'avoir une vision complète des modifications qui interviennent dans la structure électronique de basses énergies au passage de la transition.

4.1 Caractères des états occupés

4.1.1 Motivation de l'étude

L'objectif des travaux qui sont présentés dans cette section est essentiellement de poursuivre l'investigation de la structure électronique du sesquioxyde de vanadium par l'étude de la transition métal-isolant paramagnétique. Grâce aux mesures d'ARPES à très basse énergie de photon, et compte tenu des résultats présentés dans le chapitre précédent, il nous est possible d'accéder à des informations supplémentaires par rapport aux résultats déjà obtenus à haute énergie de photon de part et d'autre de la transition métal-isolant [52], notamment dans la dépendance en **k** des structures observées.

4.1.2 Observation de la transition de Mott-Hubbard

Les spectres de photoémission mesurés dans les deux phases paramagnétiques du sesquioxyde de vanadium montrent une signature très claire de la transition métal-isolant, comme l'illustrent les résultats présentés dans le chapitre précédent (Figure 3.3) : même dans des conditions de sensibilité à la surface importante ($h\nu$ = 19 eV), on observe un transfert de poids spectral au niveau de la bande de valence $V3d$. Dans la continuité de ces mesures, nous avons réalisé une série de spectres en température dans $(V_{0.989}Cr_{0.011})_2O_3$ pour différentes énergies $h\nu$ comprises entre 7 et 9 eV, de manière à observer la transition PM-PI à basse énergie de photon. La Figure 4.1 montre les résultats obtenus en émission normale le long de l'axe de plus haute symétrie du système ΓZ [10].

La comparaison des spectres mesurés dans les deux phases à 9 eV, où le pic de quasiparticule dans la phase métallique est le plus intense, montre le comportement typique attendu pour une transition de Mott-Hubbard : le passage de la transition métal-isolant se traduit par la disparition du QP au niveau de Fermi qui s'accompagne d'un réajustement de la LHB, conformément aux prédictions théoriques issues des calculs de LDA+DMFT illustrées sur la Figure 1.14 [47]. Les spectres de la phase isolante présentent une large structure incohérente, centrée autour de −1.3 eV. La dépendance en **k** y est moins prononcée que dans la phase métallique. La différence spectrale entre les deux phases au voisinage du niveau de Fermi étant dominée par la disparition des états cohérents, elle reflète principalement la dépendance en **k** du pic de quasiparticule étudiée dans le chapitre précédent (cf. Sect.3.3).

On observe cependant une modification de la forme de la bande de Hubbard dans la phase PI lorsque l'énergie des photons $h\nu$ augmente, avec l'apparition d'un changement de pente autour de −0.7 eV : le haut de la bande de Hubbard "s'aplatit" progressivement et elle se trouve alors centrée autour de −1 eV à $h\nu$ = 9 eV. La présence de ce second changement de pente est en accord avec la forme spectrale à deux pics mesurée par Mo *et al.* dans la même phase pour un échantillon dopé en chrome à 1.2% [52] : à 700 eV, le spectre est constitué d'une large bande incohérente centrée à −1.3 eV présentant un épaulement à −0.7 eV. La comparaison entre le spectre de haute énergie de la Référence [52] et celui que nous avons mesuré à 9 eV est présentée dans la Figure 4.2. Bien que la distinction entre les deux structures soit invisible dans notre spectre, on devine néanmoins les deux structures aux

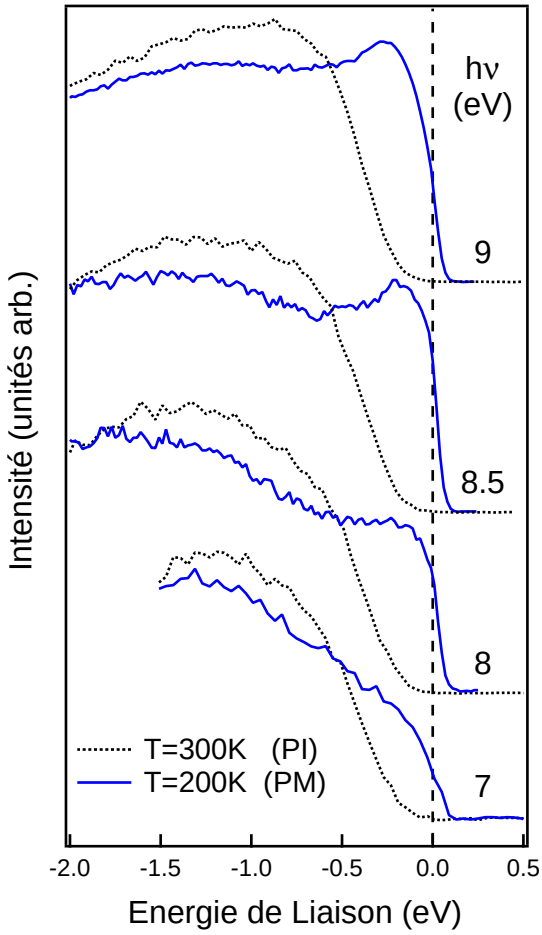


FIGURE 4.1 – *Spectres ARPES réalisés en émission normale de part et d'autre de la transition métal-isolant en température dans $(V_{0.989}Cr_{0.011})_2O_3$ (001), pour différentes énergies de photon. Les spectres sont décalés verticalement pour plus de clarté.*

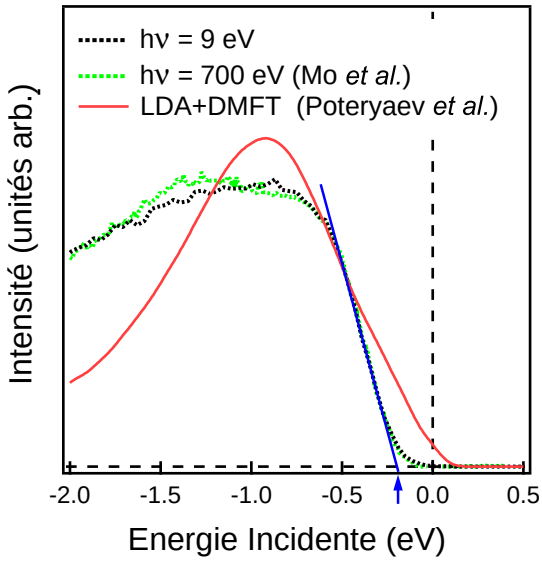


FIGURE 4.2 – *Comparaison entre le spectre isolant à 9 eV de la Figure 4.1 et le spectre mesuré dans la même phase à haute énergie de photon dans $(V_{0.988}Cr_{0.012})_2O_3$ par Mo et al. [52]. Les calculs de LDA+DMFT dans $(V_{0.962}Cr_{0.038})_2O_3$ (PI) sont également représentés [47].*

mêmes énergies de liaison. Le rapport d'intensité est différent, ce qui s'explique certainement par un effet de bande. Dans leur discussion Mo *et al.* suggèrent que, du fait de cette forme particulière à deux pics, le pic de quasiparticule semble simplement "poussé" vers les hautes énergies de liaison au passage de la transition. Nos résultats vont également dans ce sens puisque l'on n'observe l'apparition de cette seconde structure que dans les régions de la zone de Brillouin où l'intensité du pic de quasiparticule est la plus intense. Il semble donc y avoir une relation entre l'intensité du pic de quasiparticule dans la phase métallique et l'intensité de l'épaulement observé à $-0.7eV$ dans la phase isolante.

Il convient de souligner que l'accord entre les spectres mesurés à 9 eV et 700 eV est très bon, notamment dans la forme du haut de la bande de valence qui est quasi identique au-dessus de −0.5 eV. Ceci est intéressant car cela confirme la validité des mesures basses énergies pour l'étude de la structure électronique des matériaux fortement corrélés. On peut également en déduire que la limite inférieure du gap au voisinage du centre de la zone de Brillouin est identique à celle mesurée dans les spectres intégrés en angle. Celle-ci est estimée à 200 meV dans la Référence [52] selon une procédure typiquement employée pour les semi-conducteurs, décrite sur la Figure 4.2 : le haut de la bande de valence est extrapolée linéairement (droite bleue) ; la valeur inférieure du gap (flèche bleue) est alors donnée par la différence entre le niveau de Fermi et l'intersection de cette droite avec la ligne de base.

Sur la Figure 4.2 est également représentée la densité d'états totale calculée par LDA+DMFT pour le composé dopé à 3.8% en chrome, multipliée par une fonction de Fermi pour T=300 K et convoluée par une Gaussienne de 100 meV de manière à reproduire la résolution expérimentale. On constate immédiatement que, même en tenant compte du fond continu expérimental, l'accord entre théorie et expérience est beaucoup moins bon que dans la phase métallique : la fonction spectrale totale calculée par LDA+DMFT prévoit une large structure intense centrée à $-1\ eV$; la densité d'états théorique est finie au niveau de Fermi et la structure à deux pics n'apparaît pas. Ces différences entre théorie et expérience pour la phase PI peuvent s'expliquer par plusieurs facteurs. Tout d'abord, en raison du temps de calculs très important pour cette phase, les calculs ont été réalisés à haute température (T=580 K). Or, à cette température le système se trouve dans le régime de crossover où l'on attend, dans le cadre de la DMFT, le développement de poids spectral incohérent au niveau de Fermi. Ce phénomène a d'ailleurs été vérifié expérimentalement par photoémission [110]. Ensuite, la valeur de l'interaction Coulombienne utilisée pour le calcul de la phase isolante est la même que dans la phase métallique (U = 4.2 eV) alors que l'écrantage effectif est supposé plus faible dans la phase isolante, ce qui justifierait l'emploi d'une valeur de U plus élevée. Ces deux premiers points défavorisent l'ouverture du gap au niveau de Fermi. Enfin, les calculs ont été réalisés pour une stoechiométrie différente, or les mesures effectuées pour différentes valeurs de x révèlent une diminution de l'épaulement pour $x = 2.8\%$ [52]. On peut supposer qu'un calcul réalisé dans $(V_{0.989}Cr_{0.011})_2O_3$ à plus basse température avec une valeur de U supérieure permettrait d'améliorer l'accord avec l'expérience.

On peut remarquer que dans les travaux de LDA+DMFT intégrant les orbitales $O2p$ et e_g^σ menés par Anisimov *et al.* [44, 52], la bande de Hubbard inférieure centrée à −1 eV présente un faible satellite à environ −2 eV. Une étude récente a montré

que l'hybridation avec les orbitales $2p$ de l'oxygène ne joue pas de rôle significatif dans la structure de la bande $V3d$ [91], ce qui laisserait supposer que ce satellite est lié à l'intégration des orbitales e_g^σ aux calculs. Même si la position en énergie et le rapport d'intensité de ces structures sont loin d'être satisfaisants, ceci pourrait constituer une piste intéressante pour expliquer la forme particulière de la bande de Hubbard inférieure dans la phase isolante paramagnétique. En effet, le rôle des orbitales e_g^σ au passage de la transition PM-PI, bien qu'aujourd'hui reconnu comme non négligeable [44, 47, 48], demeure encore largement incompris.

4.2 Excitations de basses énergies

4.2.1 Motivation de l'étude

Les mesures de photoémission au passage de la transition PM-PI induite en température révèlent des changements importants dans la répartition du poids spectral au niveau de Fermi. Ces modifications dans la structure électronique sont relativement bien reproduites par les modèles théoriques récents s'appuyant sur la LDA+DMFT. Cependant, les résultats concernant les excitations de plus hautes énergies sont rares et leur compréhension demeure largement lacunaire. On s'intéresse dans cette section aux excitations dd, c'est-à-dire les excitations qui s'effectuent entre les états $3d$ occupés et les états $3d$ vides du vanadium, comme illustré sur la Figure 2.1 (d). Ce type d'excitations, interdites par les règles de sélection dipolaires, peut être étudié à l'aide de spectroscopies du second ordre telle que la diffusion inélastique d'électrons [111, 112] ou de rayons X [113].

La diffusion inélastique de rayons X durs dans le régime non résonnant est aujourd'hui reconnue comme une technique efficace pour mesurer les pertes d'énergie au voisinage du pic élastique, et en particulier les excitations dd lorsqu'elle est effectuée à grand moment de transfert $\mathbf{Q}$. On peut en effet s'attendre à ce que la probabilité des transitions intrabande augmente lorsque la longueur de sonde ($\sim 1/Q$) est de l'ordre de l'extension spatiale des orbitales d. Par rapport aux autres spectroscopies cette technique présente un certain nombre d'avantages :

1. Il s'agit d'une sonde sensible au volume, contrairement à la diffusion inélastique de rayons X mous ou d'électrons (EELS pour *Electron Energy Loss Spectroscopy*).
2. L'énergie incidente et la configuration de l'analyseur peuvent être librement choisies, ce qui permet d'optimiser la résolution expérimentale.
3. L'état final du processus de désexcitation inélastique présente un trou dans la bande de valence qui perturbe peu la structure électronique. Les mesures dans le régime non résonnant donnent ainsi accès à des excitations dd "propres" (cf. Figure 2.1), contrairement aux mesures de diffusion inélastique résonnante aux seuils $L_{2,3}$ des métaux de transition qui sont dominées par les effets multiplets entre le trou de cœur ($2p$) et l'état final ($3d$).
4. La dispersion des états excitoniques peut être mesurée dans une large région de l'espace réciproque.

L'objectif de nos travaux est d'explorer le spectre d'excitation du sesquioxyde de vanadium ainsi que ses modifications au passage la transition métal-isolant paramagnétique par diffusion inélastique de rayons X non résonnante. Nous nous sommes concentrés sur les excitations dd qui sont supposées contenir l'essentiel de l'information concernant la transition de Mott-Hubbard. Celles-ci s'effectuant entre la bande de valence et la bande de conduction, elles sont attendues à des pertes d'énergies de l'ordre de quelques électron-Volts. Ce type d'expérience a déjà été réalisé en 1996 par Isaacs *et al.* [113] au passage de la transition PM-AFI, mais avec une résolution expérimentale dix fois moins bonne que la nôtre ne permettant pas d'avoir accès à la région spectrale correspondant aux excitations dd.

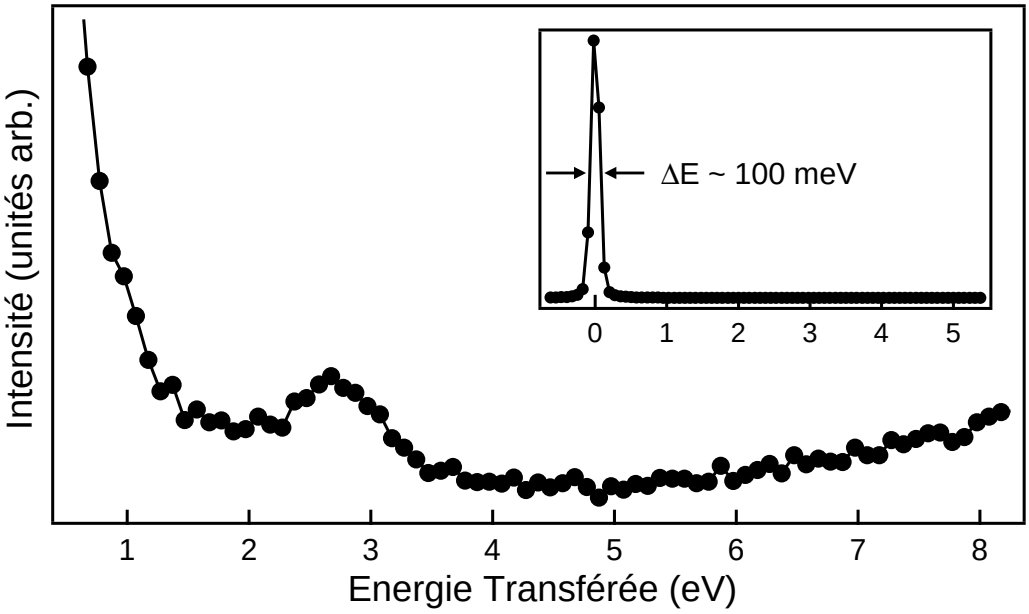


FIGURE 4.3 – *Spectre de perte d'énergie par diffusion inélastique de rayons X (Q=4.0 Å^{-1}, **Q**//**c**, $h\nu$ = 8.99 keV) dans $(V_{1-x}Cr_x)_2O_3$ (x=1.1%) à température ambiante (PI). En insert : spectre entier (avec pic élastique).*

4.2.2 Mesure du spectre d'excitation dans $(V_{1-x}Cr_x)_2O_3$

Les mesures de diffusion inélastique ont été réalisées en géométrie $\theta - 2\theta$ sur des monocristaux de $(V_{1-x}Cr_x)_2O_3$ dopé à 1.1% en chrome, de manière à pouvoir explorer les spectres d'excitation de part et d'autre de la transition métal-isolant paramagnétique avec le même échantillon, simplement en changeant la température. La préparation des échantillons est décrite dans la Section 2.4. L'énergie du faisceau incident est de 8.99 keV. Nous avons testé diverses combinaisons de configuration du spectromètre (plan d'analyse horizontale ou verticale) et d'orientation du moment de transfert **Q** : le long de l'axe *c* ou dans le plan hexagonal (**Q**//**a***). La seule combinaison présentant des pertes d'énergies dans la gamme d'énergie qui nous intéresse est celle pour laquelle le moment de transfert est aligné le long de l'axe *c* avec un plan d'analyse vertical. Dans cette configuration la polarisation du faisceau diffusé $\boldsymbol{\epsilon}_2$ est colinéaire à celle du faisceau incident $\boldsymbol{\epsilon}_1$ qui est alignée le long de l'axe *a* du plan hexagonal. Les résultats obtenus à température ambiante (PI) sont présentés sur la Figure 4.3. Le spectre se compose d'un pic élastique intense à E_1 (i.e. $\Delta E = 0$ eV) et d'une faible structure qui apparaît à environ 2.7 eV de perte d'énergie. La résolution expérimentale totale est donnée par la largeur à mi-hauteur du pic élastique, soit environ 100 meV. La montée vers 6 eV de perte d'énergie est liée à la présence d'une excitation déjà connue, située à 12 eV de perte d'énergie [113, 111, 112]. Elle est attribuée aux transitions interbande entre la bande $2p$ de l'oxygène et la bande $V3d$.

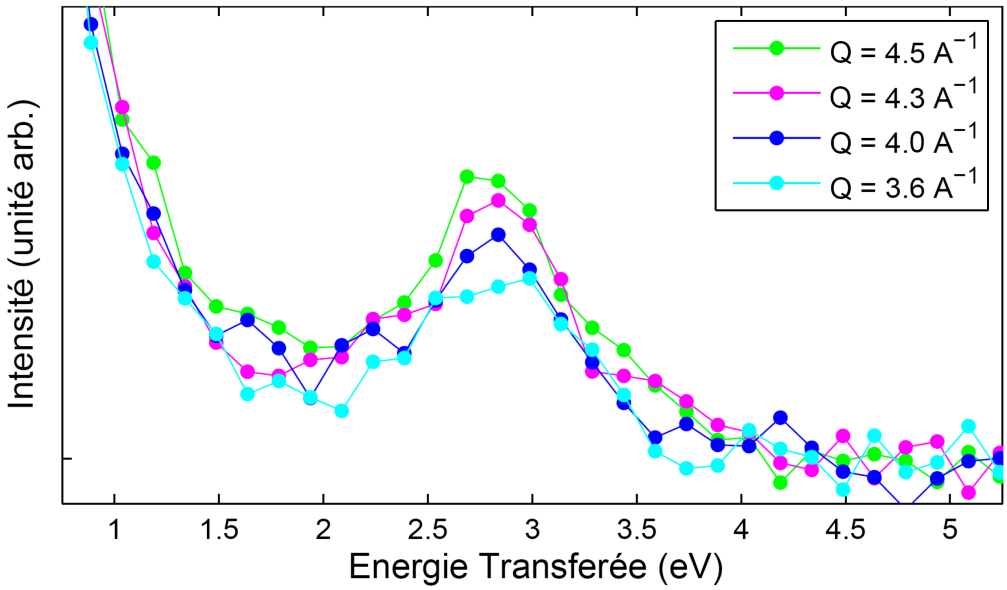


FIGURE 4.4 – *Spectres de perte d'énergie par diffusion inélastique de rayons X ($h\nu$ = 8.99 keV) dans $(V_{1-x}Cr_x)_2O_3$ (x=1.1%) à température ambiante (PI) pour différentes valeurs du moment de transfert* **Q** *orienté selon l'axe c hexagonal.*

Afin de caractériser la nature de la structure observée à 2.7 eV de perte d'énergie, nous avons étudié sa dépendance en Q. La Figure 4.4 montre les spectres de pertes d'énergie obtenus à température ambiante pour différentes valeurs du moment de transfert comprises entre 3.6 et 4.5 Å^{-1} pour **Q//c**. On sonde alors la quatrième zone de Brillouin dans la direction ΓZ (cf. Figure 3.5). Celle-ci s'étend de 3.4 à 4.7 Å^{-1} ; on couvre donc la quasi-totalité de la zone. La structure ne montre aucune dispersion en Q : l'excitation se situe à la même énergie, quel que soit le point sondé dans la zone de Brillouin. Par contre, on observe une augmentation de son intensité lorsque la norme du vecteur de transfert augmente. Ces résultats suggèrent donc qu'il s'agit bien d'une excitation de type dd.

4.2.3 Observation de la transition de Mott-Hubbard

La Figure 4.5 présente la dépendance en température obtenue pour Q=4.0 Å^{-1} dans les deux phases paramagnétiques : PM (T=200 K) et PI (T=300 K). On observe une signature claire de la transition métal-isolant : la structure est toujours présente, mais avec une forme spectrale et une énergie différente. Afin de déterminer plus précisément la position en énergie de ces structures dans chacune des phases, je les ai fittées à l'aide de fonctions gaussiennes après soustraction du pic élastique. La position et la hauteur des gaussiennes sont variées de manière à obtenir le meilleur fit pour une demi-largeur à mi-hauteur fixée à environ 0.5 eV. Le résultat, présenté sur la Figure 4.6, révèle la présence de deux composantes spectrales dont l'énergie et le rapport d'intensité varient au passage de la transition : dans la phase PI elles se situent à 1.9 et 2.7 eV de perte d'énergie, alors dans la

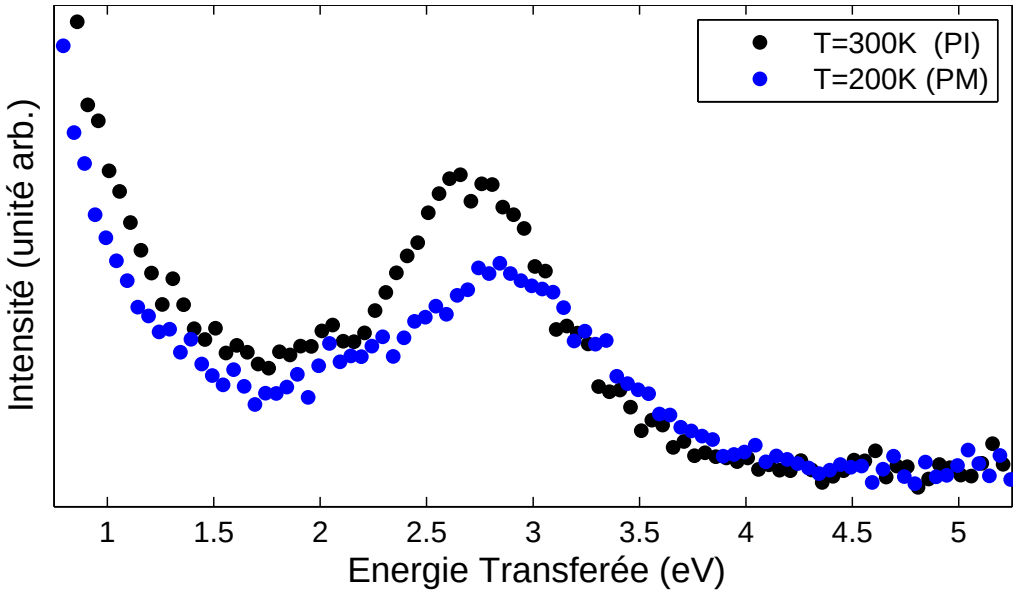


FIGURE 4.5 – *Spectres de perte d'énergie par diffusion inélastique de rayons X (Q=4.0 Å^{-1}, **Q**//**c**, hν=8.99 keV) dans $(V_{1-x}Cr_x)_2O_3$ (x=1.1%) en fonction de la température, de part et d'autre de la transition entre la phase isolante paramagnétique (PI) et métallique paramagnétique (PM).*

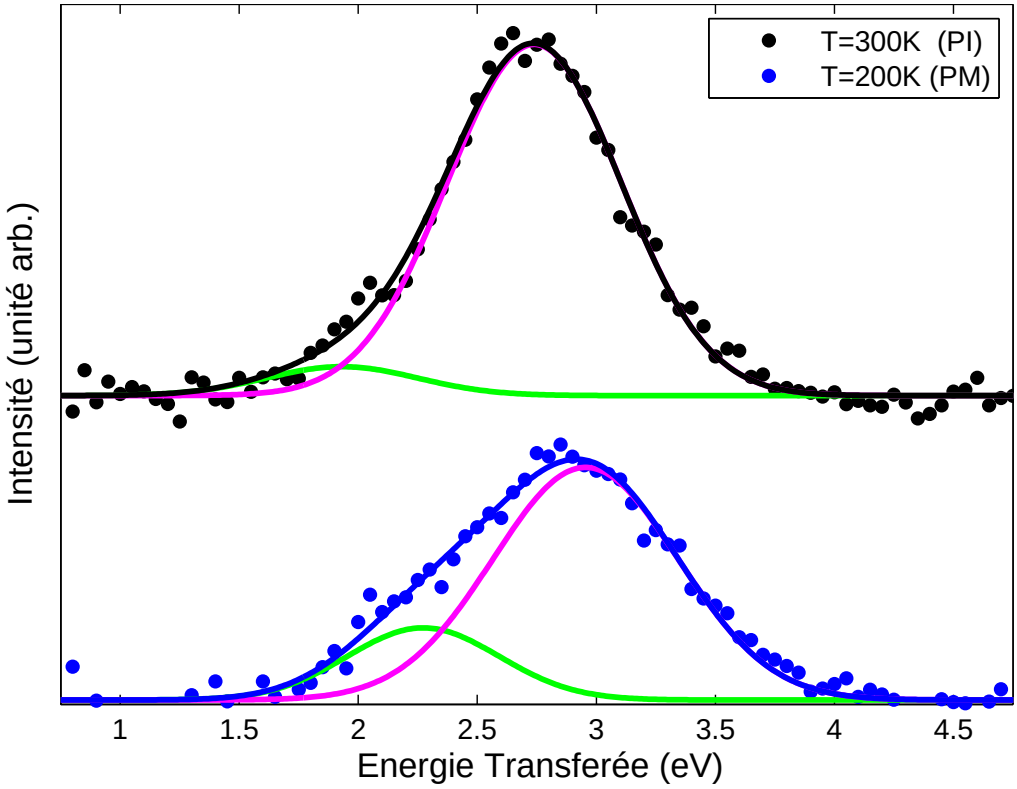


FIGURE 4.6 – *Structures de basses énergies des spectres de la Figure 4.5 après soustraction du pic élastique.*

phase PM elles se situent à 2.3 et 3 eV avec un rapport d'intensité quatre fois plus important.

Attribuer ces structures à des transitions précises et analyser leur évolution au passage de la transition métal-isolant requiert le recours à des calculs théoriques. Dans une approche très simplifiée, la position en énergie des structures détectées suggérerait des excitations de champ cristallin entre les orbitales t_{2g} et e_g^σ. En effet, d'après les calculs de LDA présentés sur la Figure 1.12, le centre de masse de la bande e_g^σ se situe environ à 2.9 eV ; dans la phase isolante (PI), il se situe à environ 2.7 eV. Notons que ce décalage vers les basses énergies de la bande e_g^σ au passage de la transition métal-isolant apparaît également dans les calculs de LDA+DMFT menés par Anisimov *et al.* [44].

Cette première approche très qualitative ne permet pas de tirer des conclusions sur la nature des orbitales impliquées dans ces excitations, ni sur les modifications qui interviennent au passage de la transition. Nous avons donc entamé une collaboration avec F. Iori, M. Gatti et L. Reining du groupe de Spectroscopie Théorique du Laboratoire des Solides Irradiés de l'Ecole Polytechnique (Palaiseau) dans le cadre d'un projet ETSF (*European Theoretical Spectroscopy Facility*). La comparaison des spectres expérimentaux avec la fonction de perte d'énergie théorique calculée dans le cadre de la Théorie de la Densité Fonctionnelle Dépendante du Temps (TDDFT pour *Time-Dependent Density-Functional Theory*) devrait permettre d'améliorer la compréhension des excitations collectives qui interviennent dans la transition de Mott-Hubbard et éventuellement clarifier le rôle des orbitales e_g^σ, si celles-ci sont réellement impliquées.

4.3 Caractères des états inoccupés

4.3.1 Motivation de l'étude

Afin de compléter la description de la structure électronique du sesquioxyde de vanadium et des modifications qui interviennent au passage de la transition de Mott-Hubbard, nous avons procédé à une étude détaillée de l'ensemble du diagramme de phase par spectroscopie d'absorption X haute résolution au seuil K du vanadium.

Comme je l'ai introduit au Chapitre 2, cette technique permet de sonder les états d immédiatement au-dessus du niveau de Fermi à travers les transitions quadripolaires de type $1s \rightarrow 3d$ qui donnent lieu aux structures du pré-seuil. Dans cette région spectrale, les excitations sont influencées par le potentiel attractif du trou de cœur. Elles peuvent donc être considérées comme ayant une nature excitonique. Par rapport aux seuils $L_{2,3}$, couramment utilisés pour étudier les oxydes de métaux de transition, le seuil d'absorption K présente un certain nombre d'avantages. Tout d'abord, en raison de la symétrie sphérique du trou de cœur $1s$ et de l'absence de recouvrement avec les états $3d$ sondés, les excitations sont plus simples à traiter et fournissent une image directe des états d (la structure électronique étant moins perturbée qu'aux seuils $L_{2,3}$). Ensuite, travailler dans cette gamme d'énergie permet non seulement de s'affranchir des problèmes de sensibilité à la surface mais également, et c'est là l'un des objectifs de notre investigation, d'effectuer des mesures d'absorption au passage de la transition métal-isolant sous pression à l'aide d'une cellule à enclume de diamant. La spectroscopie d'absorption au seuil K du vanadium constitue donc une sonde sensible au volume permettant d'explorer la structure électronique de la bande de conduction dans l'ensemble du diagramme de phase en température, en dopage *et* en pression. Pourtant, cette technique spectroscopique n'a été que très rarement utilisée pour étudier les propriétés électroniques dans $(V_{1-x}Cr_x)_2O_3$. Les travaux les plus récents [114, 115] sont essentiellement axés sur les propriétés magnétiques et structurales de la phase antiferromagnétique. Si bien qu'à l'exception d'une expérience menée par Bianconi et Natoli en 1978 au passage de la transition PM-AFI dans V_2O_3 [116], il n'existe dans la littérature aucune étude détaillée des structures du pré-seuil et de leurs modifications au passage de la transition métal-isolant paramagnétique.

Les travaux qui sont présentés dans cette section sont le fruit d'une collaboration avec un groupe de théoriciens appartenant à l'Institut for Solid State Physics (Vienna University of Technology, Austria) et au Max-Planck-Institut für Festkörperforschung (Stuttgart, Germany) : P. Hansmann, A. Toschi et G. Sangiovanni, du groupe de K. Held, ainsi que M. W. Haverkort [13, 14].

4.3.2 Observation de la transition de Mott-Hubbard

i) Mesure du spectre d'absorption au seuil K du vanadium dans $(V_{1-x}Cr_x)_2O_3$

Un exemple typique de spectres XAS mesurés au seuil K du vanadium en fonction de la température dans une poudre de $(V_{0.989}Cr_{0.011})_2O_3$ est représenté sur la Figure 4.7. Les spectres sont normalisés de manière à ce que le saut d'intensité du

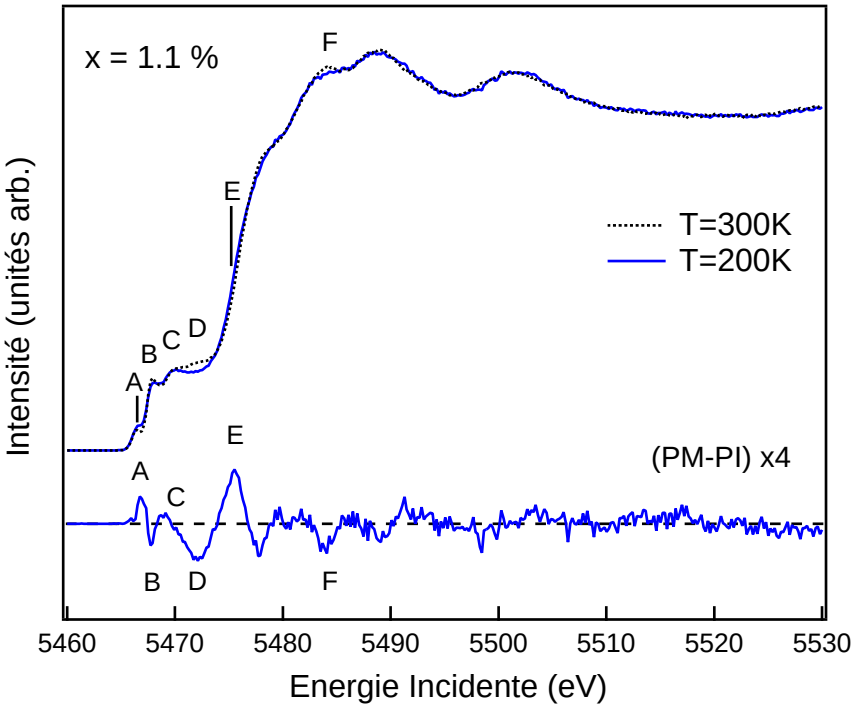


FIGURE 4.7 – *Spectres PFY-XAS mesurés au seuil K du vanadium dans une poudre de $(V_{0.989}Cr_{0.011})_2O_3$ en fonction de la température dans la phase PI (T=300 K, trait pointillé) et PM (T=200 K, trait plein). La différence spectrale PM-PI est représentée en bas.*

seuil soit égal à un. Cette expérience a été réalisée en mode haute résolution (PFY) sur la ligne ID26 à l'ESRF à la fin de l'année 2006.

Les spectres mesurés dans les deux phases PM (T=200 K) et PI (T=300 K) présentent une signature claire de la transition métal-isolant, comme le montre la différence spectrale (PM-PI) représentée sur la Figure 4.7. Puisque les deux phases ont la même structure cristallographique, ces différences prouvent que notre sonde est suffisamment sensible pour détecter les modifications intervenant dans la structure électronique, et donc l'effet des corrélations. Ces différences sont faibles (la différence PM-PI est multipliée par un facteur quatre sur la figure), mais clairement visible grâce à la haute résolution dont nous disposons en mode de fluorescence partielle. On peut voir immédiatement que ces modifications sont plus prononcées dans certaines régions, notamment à basse énergie (pic A, B, et région D), dans la montée du seuil (E) et lorsque le plateau du seuil (F) est atteint. Au-delà, les deux spectres sont quasiment indistinguables. Il est intéressant de remarquer que l'intégrale de la courbe de différence PM-PI est nulle sur l'ensemble du spectre, ce qui confirme la conservation du poids spectral au passage de la transition.

Comme je l'ai introduit au Chapitre 2 Section 2.3.1, ces spectres peuvent être décomposés en deux régions spectrales : le seuil au-dessus de 5475 eV (E), correspondant aux transitions dipolaires $1s \rightarrow 4p$, et à plus basse énergie le pré-seuil, correspondant majoritairement aux transitions quadripolaires $1s \rightarrow 3d$. Nous avons

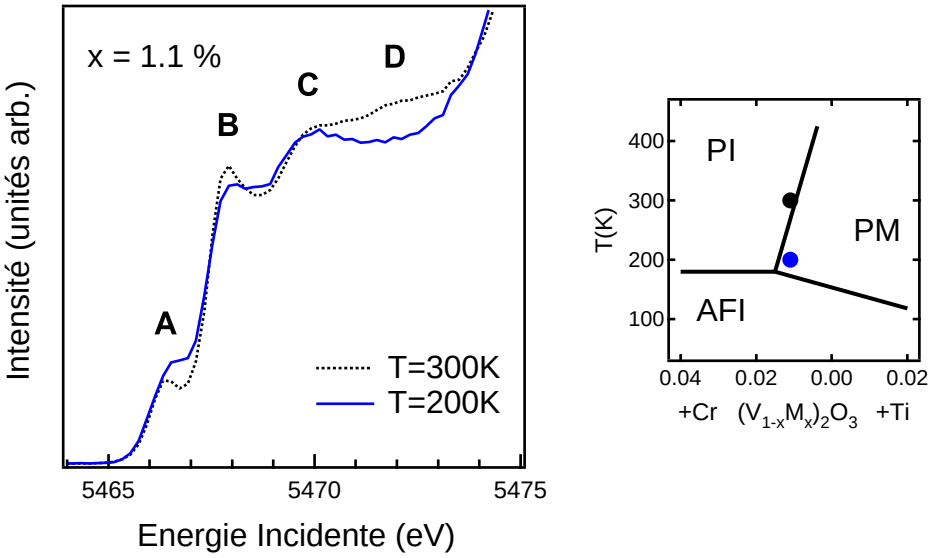


FIGURE 4.8 – *Région du pré-seuil des spectres PFY-XAS mesurés au seuil K du vanadium dans une poudre de $(V_{0.989}Cr_{0.011})_2O_3$ en fonction de la température dans la phase PI (T=300 K, trait pointillé) et PM (T=200 K, trait plein).*

concentré notre analyse sur la région du pré-seuil, puisque c'est là que se situe l'information concernant les électrons $V3d$ qui déterminent la physique de la transition de phase. Compte tenu de l'intensité du signal, c'est dans cette région que la différence spectrale relative est la plus importante.

Les structures du pré-seuil dans les deux phases paramagnétiques sont représentées sur la Figure 4.8. Elles peuvent être décomposées en quatre structures (A,B,C et D). La transition vers la phase métallique se traduit par une variation de l'intensité des structures (A,B) et par une inversion de courbure au point D. La structure C ne présente quasiment pas de changement en température. Il est important de souligner qu'aucune structure n'est observée en dessous du pic A, contrairement aux résultats de Bianconi et Natoli [116], mais en accord avec les travaux plus récents [114, 115].

Dans le cadre d'une description atomique simple, on peut relier l'intensité des structures du pré-seuil aux états $3d$ inoccupés du vanadium. A partir d'une configuration $V - t_{2g}^2$ $(S = 1)$, l'addition d'un électron dans la bande t_{2g} se traduit par les pics A et B, et l'ajout d'un électron dans la bande e_g^σ donne lieu aux structures de plus hautes énergies C et D. La différence en énergie entre les pics A et B est alors due au couplage de Hund : pour le pic A les trois électrons forment un quadruplet de spin $(S = 3/2)$, alors que pour le pic B ils forment un doublet $(S = 1/2)$. Cette description est cependant beaucoup trop simplifiée puisque les électrons $V3d$ sont fortement corrélés et que les spectres sont largement influencés par le potentiel du trou de cœur $1s$. L'interprétation détaillée de cette région du spectre requiert donc un traitement théorique plus approfondi.

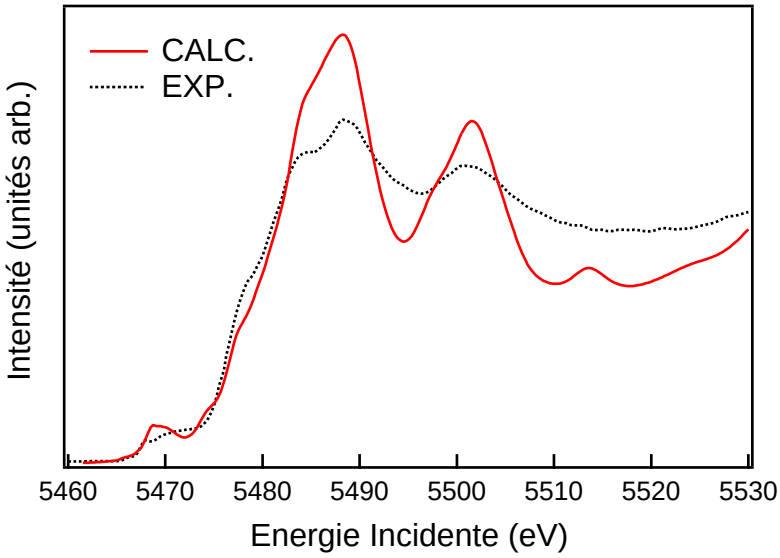


FIGURE 4.9 – *Comparaison entre la simulation numérique obtenue à l'aide du code FDMNES et un spectre PFY-XAS mesuré au seuil K du vanadium dans une poudre de $(V_{0.972}Cr_{0.028})_2O_3$ à température ambiante (PI).*

ii) Interprétation théorique

Loin du niveau de Fermi, les approches monoélectroniques sont généralement suffisantes pour reproduire correctement les seuils K des métaux de transition puisque dans cette région les processus impliquent des électrons p délocalisés. La Figure 4.9 présente une comparaison directe entre l'un de nos spectres XAS et la simulation, limitée au terme dipolaire, que j'ai obtenue avec le code FDMNES (basé sur un calcul monoélectronique en diffusion multiple [117]). Compte tenu des effets d'auto-absorption, l'accord est assez satisfaisant dans la région du seuil où la position et l'intensité relative des pics sont correctement reproduites, conformément aux travaux précédents réalisés par Meneghini *et al.* dans la phase antiferromagnétique [115]. Dans la région du pré-seuil, par contre, aucune des structures principales (A,B,C,D) ne peut être simulée de façon satisfaisante par une approche monoélectronique, celle-ci ne pouvant pas reproduire le réarrangement des niveaux électroniques causé par les fortes corrélations.

Pour analyser la fonction spectrale correspondant aux processus d'absorption impliquant les électrons d corrélés, on ne peut pas avoir simplement recours à la LDA+DMFT comme dans le cas de la photoémission : la comparaison des spectres avec la densité d'états théorique n'est pas directe, notamment en raison de la présence du trou de cœur. Les calculs reposant sur la DFT+U ou les CI sont plus adaptés pour la description des processus excitoniques dans les matériaux fortement corrélés. Nous avons choisi d'utiliser cette dernière technique dans le cadre de la théorie du champ des ligands. Avec cette méthode multiplet l'ion absorbeur est considéré avec l'ensemble de ces électrons, dans son état fondamental ($3d^2$) et dans son état excité ($\underline{1s}3d^3$), contrairement à la LDA+DMFT où seuls les électrons

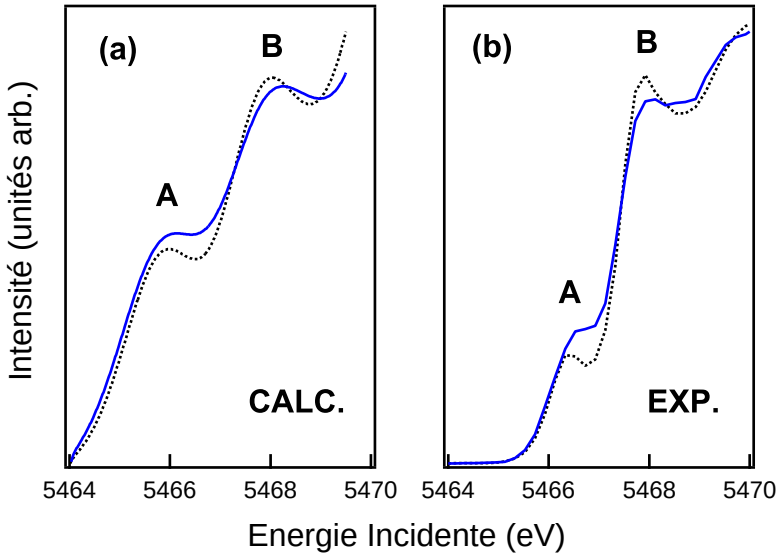


FIGURE 4.10 – ***(a)*** *Spectres CI isotropes au seuil K du vanadium calculés dans les phases PM et PI du* $(V_{0.989}Cr_{0.011})_2O_3$*. Les structures du pré-seuil sont comparées aux spectres expérimentaux* ***(b)*** *mesurés au passage de la transition métal-isolant en température (cf. Figure 4.8) représentés dans la même fenêtre d'énergie.*

t_{2g} interviennent explicitement. Ce type de calcul permet de prendre en compte toutes les interactions électroniques, mais également les interactions électron-trou. Les sites de vanadium étant non centrosymétriques, il faut également inclure au calcul l'hybridation entre les électrons $V3d$ et $V4p$ (qui entraîne une contribution dipolaire aux structures du pré-seuil), ainsi que les interférences entre les transitions dipolaires et quadripolaires qui en découlent [118]. Il s'agit par contre d'une méthode semi-empirique : l'ensemble des paramètres est ajusté de manière à reproduire au mieux les spectres expérimentaux.

L'idée des travaux théoriques réalisés par Hansmann *et al.* est d'intégrer dans les calculs de CI la répartition dans l'occupation des orbitales issue de la LDA+DMFT pour chacune des phases PM et PI, ce qui est possible car l'état fondamental n'est pas affecté par le trou de cœur. L'analyse théorique est axée sur les structures de plus basses énergies (A,B), i.e. les structures sensibles aux états t_{2g} inoccupés. Les structures (C,D) sont plus difficiles à interpréter par DMFT car elles correspondent principalement aux orbitales e_g^σ de plus hautes énergies. De plus, celles-ci s'hybridant plus fortement avec les orbitales des ligands, elles peuvent donner lieu à des excitations dipolaires de type non-local, autrement dit des transitions vers les orbitales $V3d$ d'un atome voisin *via* les orbitales $O2p$ [119, 120]. L'interprétation de ces structures requerrait des travaux théoriques supplémentaires.

Les spectres XAS isotropes obtenus à l'aide d'un calcul combinant CI et LDA+DMFT dans la région de basses énergies du pré-seuil, dans les deux phases en température, sont représentés sur la Figure 4.10(a). Pour faciliter la comparaison avec les spectres expérimentaux (b), les résultats sont superposés à un fond continu di-

polaire calculé par LDA (semblable à celui de la Figure 4.9). Les simulations reproduisent correctement les données expérimentales, en particulier la variation du rapport de poids spectral (A sur B) qui augmente dans la phase PM, mais également la séparation en énergie des pics, qui vaut environ 2 eV contre ≈ 1.8 eV expérimentalement. La comparaison de ces simulations avec la fonction spectrale issue du calcul de LDA+DMFT permet d'obtenir un certain nombre d'informations concernant la structure électronique inoccupée et ses modifications au passage de la transition métal-isolant.

Les calculs de LDA+DMFT ont été réalisés pour le composé dopé en chrome à 1.1% $(V_{0.989}Cr_{0.011})_2O_3$ en utilisant dans la phase PI la valeur de l'interaction Coulombienne déterminée dans la Référence [51], soit $U = 4.2$ eV. La valeur de U utilisée dans la phase PM est légèrement plus faible ($U = 4.0$ eV) de manière à prendre en compte l'augmentation de l'écrantage effectif la phase métallique [47]. Ceci permet d'améliorer sensiblement l'accord entre les calculs et l'expérience [40] pour la répartition de l'occupation des orbitales de part et d'autre de la transition (cf. Chap.1, Sect.1.2.2 §ii)) :

$$\begin{array}{lcrr} \text{PM :} & (e_g^\pi, e_g^\pi : e_g^\pi, a_{1g}) & \approx & 1:1 \\ \text{PI :} & (e_g^\pi, e_g^\pi : e_g^\pi, a_{1g}) & \approx & 1.86:1 \end{array}$$

Les structures du pré-seuil peuvent être analysées à la lumière de la fonction spectrale intégrée en **k** au-dessus du niveau de Fermi calculée par LDA+DMFT. En accord avec les travaux théoriques précédents [29, 47], la fonction spectrale pour les états inoccupés présente une structure à trois pics dans la phase métallique similaire à celle calculée dans le composé non dopé (cf. Figure 1.14) : le pic de quasiparticule cohérent au niveau de Fermi et au-dessus une double structure incohérente associée à la bande de Hubbard supérieure. Dans la phase isolante, le pic de quasiparticule disparaît et seule la bande de Hubbard supérieure demeure. La comparaison avec les spectres XAS au passage de la transition métal-isolant montre clairement que *les structures de basses énergies du pré-seuil sont la signature spectroscopique de la bande de Hubbard supérieure*. En effet, aucune structure supplémentaire n'est détectée à basse énergie dans la phase métallique, ce qui signifie que la quasiparticule ne contribue pas au signal. Ceci s'explique par la présence du potentiel attractif du trou de cœur qui localise les structures électroniques et détruit les états cohérents. Cette interprétation permet de clarifier le désaccord observé dans le composé non dopé (PM) entre les spectres XAS et la densité d'états théorique LDA+DMFT (cf. Figure 1.13 (a)) [29]. Ainsi il n'est pas possible d'observer le pic de quasiparticule en spectroscopie d'absorption. Par contre, l'étude détaillée des structures A et B permet d'obtenir de précieuses informations concernant la bande de Hubbard supérieure.

La Figure 4.11 présente la partie incohérente de la fonction spectrale calculée par LDA+DMFT comparée au spectre CI dans la région du pré-seuil pour chacune des phases PM (à gauche) et PI (à droite). Ces spectres présentent une structure à deux pics relativement similaire, notamment dans la séparation en énergie des pics mais également dans le rapport d'intensité des structures et son évolution au passage de la transition PM-PI. La différence qualitative entre les deux types de calculs peut être attribuée à l'absence d'éléments de matrice dans le calcul de LDA+DMFT.

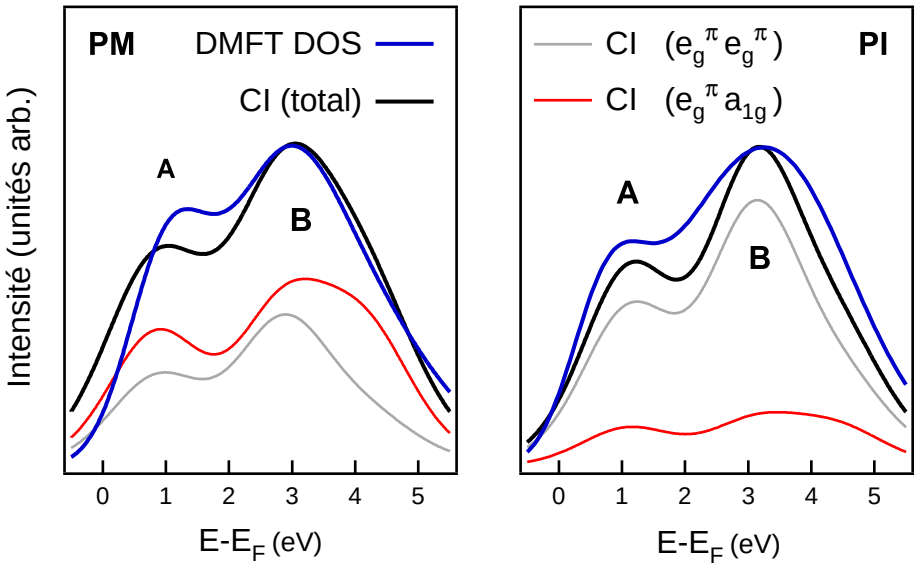


FIGURE 4.11 – *Calcul de CI dans la région du pré-seuil comparé à la partie incohérente de la densité d'états (bande de Hubbard supérieure) calculée par LDA+DMFT (U = 4.0 et 4.2 eV, J= 0.7 eV) dans les deux phases PM (à gauche) et PI (à droite). Sont également représentées les contributions du spectre de CI correspondant aux configurations (e_g^π,e_g^π) et (e_g^π,a_{1g}).*

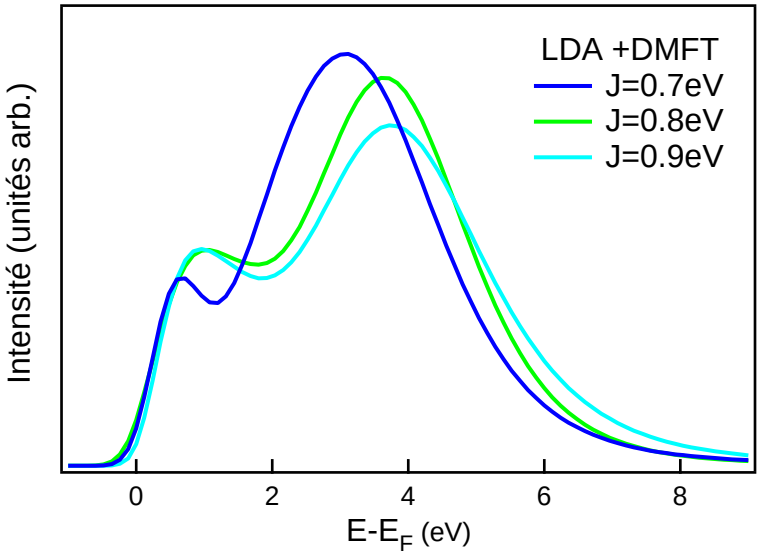


FIGURE 4.12 – *Evolution de la partie incohérente de la densité d'états calculée par LDA+DMFT (U = 5 eV) en fonction de la valeur du couplage de Hund J : la séparation en énergie des deux structures de la bande de Hubbard supérieure augmente avec la valeur de J.*

En LDA+DMFT, la valeur de la séparation en énergie des deux structures de la bande de Hubbard supérieure est déterminée par l'interaction d'échange de Hund J, comme l'illustre la Figure 4.12 qui représente la partie incohérente de la fonction spectrale pour différentes valeurs de l'interaction. La valeur expérimentale de la séparation en énergie des pics A et B ($\approx$ 1.8 eV) nous permet de fixer la limite supérieure de J à 0.7 eV. Cette valeur est en accord avec le choix de Poteryaev *et al.* [47] qui contraste avec les travaux précédents [29, 45] dans lesquels des valeurs plus élevées étaient utilisées (0.93 et 1 eV). Bien que 0.7 eV soit déjà considérée comme une valeur très basse pour le jeu de paramètre utilisé ici, ce résultat suggère qu'une valeur d'interaction encore plus faible (0.6 eV) pourrait éventuellement être envisagée afin d'améliorer l'accord avec l'expérience.

Le rapport d'intensité des deux excitations incohérentes de la bande de Hubbard supérieure, autrement dit le rapport d'intensité des pics A et B, peut également fournir d'importantes informations concernant la différence entre les deux phases PM et PI. Il faut noter que même si les mesures sont effectuées sur une poudre, les spectres sont sensibles à l'occupation des orbitales dans l'état fondamental. En effet, si on étudie les différentes contributions des spectres CI qui sont représentées sur la Figure 4.11, on s'aperçoit que la configuration (e_g^π,a_{1g}) contribue plus à la structure de plus basse énergie (A) : dans la phase PM, cette configuration contribue à hauteur de 60% au pic A, contre 55% au pic B ; dans la phase PI elle contribue à hauteur de 20% au pic A contre 15% au pic B. A l'inverse, la configuration (e_g^π,e_g^π) contribue de façon plus importante à la seconde structure (B) : dans la phase PM, cette configuration contribue à hauteur de 40% au pic A, contre 45% au pic B ; dans la phase PI elle contribue à hauteur de 80% au pic A contre 85% au pic B. La variation du rapport d'intensité des structures A et B au passage de la transition est ainsi reliée au réarrangement dans l'occupation des orbitales : *plus le rapport entre le poids spectral des structures A et B est grand, plus l'occupation des orbitales a_{1g} est importante*. Ainsi lorsque le système devient métallique, l'augmentation dans l'occupation des orbitales a_{1g} se traduit dans les spectres XAS par une augmentation du rapport d'intensité A sur B.

iii) Dichroisme linéaire

Nous avons réalisé une séries de mesures en température sur des monocristaux orientés de $(V_{0.989}Cr_{0.011})_2O_3$, sur la ligne BL12XU à SPring-8 au printemps 2007. Dans ces conditions, la section efficace d'absorption dépend fortement de l'orientation de la polarisation $\boldsymbol{\epsilon}_1$ et du vecteur d'onde $\mathbf{q}_1$ de la lumière par rapport à la symétrie des orbitales considérées. La Figure 4.13 montre les résultats obtenus à température ambiante (PI) pour quatre géométries différentes, schématisées à droite de la Figure 4.14 (les spectres correspondant à la géométrie notée (4) ont été accumulés sur la ligne ID26).

Dans la région du seuil, on observe une différence claire entre les structures dipolaires suivant si la polarisation de la lumière est parallèle (1) ou perpendiculaire (2,3) à l'axe cristallographique c, alors que le vecteur d'onde n'a qu'un effet mineur. En effet, du fait de la sélectivité orbitalaire du processus d'absorption, dans le premier cas on sonde majoritairement les orbitales p_z, alors que pour (2) et (3) on

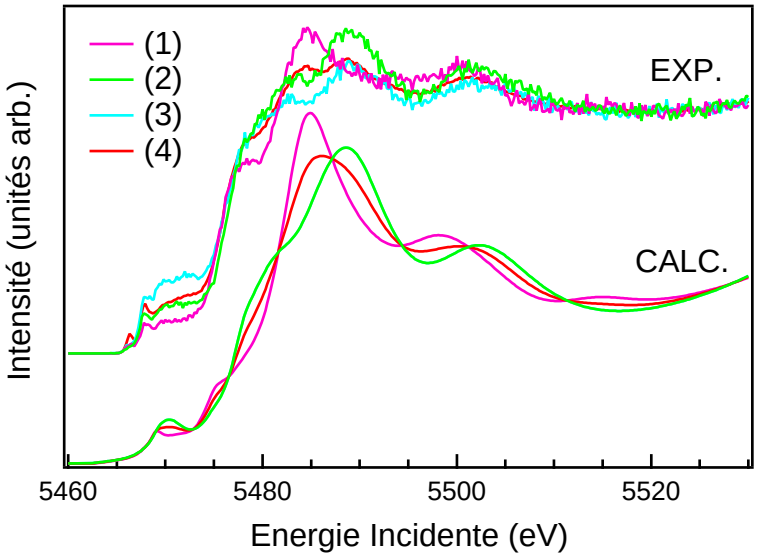


FIGURE 4.13 – *Comparaison entre les spectres PFY-XAS mesurés au seuil K du vanadium sur des monocristaux de* $(V_{0.989}Cr_{0.011})_2O_3$ *à température ambiante (PI) et les simulations numériques obtenues à l'aide du code FDMNES (le calcul étant dipolaire, les simulations des configurations (3) et (4) sont identiques). L'orientation des cristaux par rapport à la polarisation et au vecteur d'onde de la lumière est schématisée sur la Figure 4.14.*

sonde les orbitales du plan. Dans la géométrie (4), la polarisation ϵ_1 est projetée à la fois sur l'axe c et dans le plan hexagonal ; on a donc une contribution équivalente des deux types d'orbitales. La dépendance angulaire dans la région du seuil peut être reproduite correctement par simulation numérique à l'aide du code FDMNES, comme le montre la Figure 4.13.

Dans la région du pré-seuil, les spectres montrent également une forte dépendance angulaire. Par contre, les structures sont ici sensibles à l'orientation de la polarisation *et* du vecteur d'onde de la lumière, en raison de la nature quadripolaire des structures. La dépendance angulaire des spectres dans la région du pré-seuil au passage de la transition métal-isolant induite en température est résumée dans la Figure 4.14. Pour les quatre géométries sont comparés les spectres mesurés dans la phases PI (T=300 K) et PM (T=200 K). Comme dans le cas des mesures isotropes sur poudre, les structures du seuil ne présentent que de peu de changement en fonction de la température. Par contre, on observe des modifications importantes dans la région du pré-seuil. Il convient de souligner que ces modifications présentent une forte dépendance angulaire, comme le montrent les différences spectrales (PM-PI) reportées en bas de la figure. Ce résultat est une visualisation de la nature multi-orbitale de la transition métal-isolant, chaque orbitale contribuant de manière différente à la transition.

Comprendre précisément l'influence de la dépendance angulaire sur les structures quadripolaires du pré-seuil est compliqué, notamment en raison de la structure cristallographique complexe de $(V_{1-x}Cr_x)_2O_3$. Une interprétation correcte re-

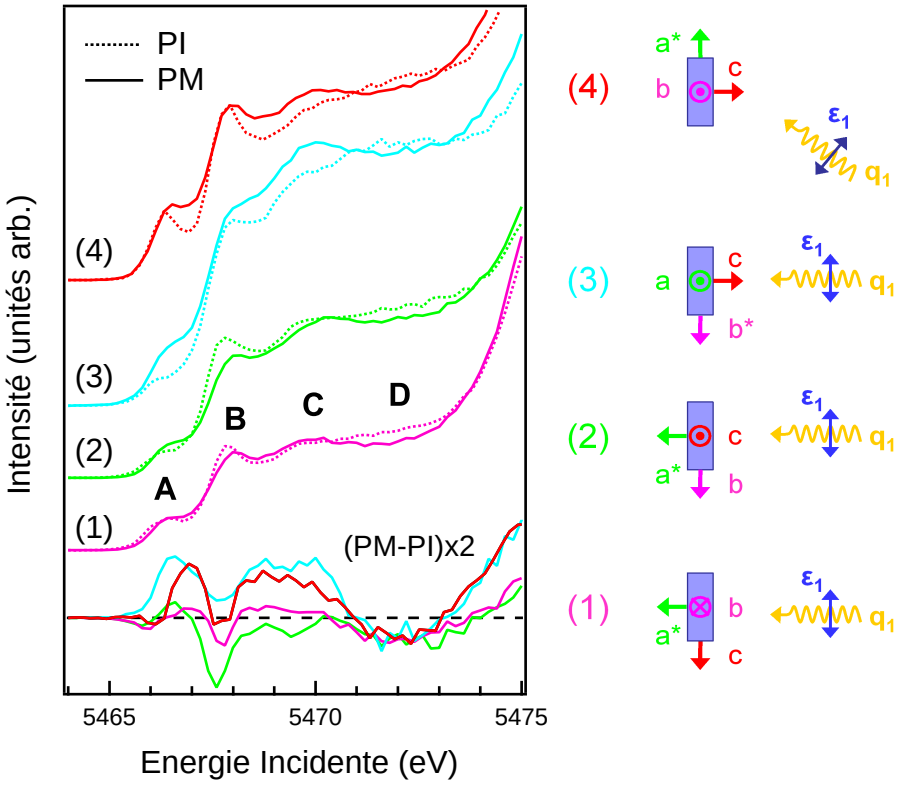


FIGURE 4.14 – *Région du pré-seuil des spectres PFY-XAS mesurés au seuil K du vanadium sur des monocristaux de $(V_{0.989}Cr_{0.011})_2O_3$ en fonction de la température dans la phase PI (T=300 K, trait pointillé) et PM (T=200 K, trait plein). L'orientation des cristaux par rapport à la polarisation et au vecteur d'onde de la lumière est schématisée à droite.*

querrait un calcul semblable à celui que j'ai présenté précédemment. Néanmoins, une conclusion intéressante peut être tirée très simplement de ces mesures en remarquant que la géométrie (4) est la seule configuration parmi les quatre permettant de sonder les orbitales a_{1g}. En effet, dans une description simplifiée, la contribution quadripolaire à la section efficace peut être décomposée en cinq composantes [121] :

$$\begin{aligned}\sigma_Q \propto\ & d_{xy}(\epsilon_x q_y + \epsilon_y q_x)^2 + d_{xz}(\epsilon_x q_z + \epsilon_z q_x)^2 \\ & + d_{yz}(\epsilon_y q_z + \epsilon_z q_y)^2 + d_{x^2-y^2}(\epsilon_x q_x - \epsilon_y q_y)^2 \\ & + \sqrt{3} d_{z^2}(\epsilon_z q_z)^2 \end{aligned} \tag{4.1}$$

où d_{xy}, d_{xz}, d_{yz}, $d_{x^2-y^2}$ et d_{z^2} sont les contributions partielles, dont la dénomination rappelle la densité d'états projetée correspondante. On voit que la contribution des orbitales a_{1g} (i.e. d_{z^2}) nécessite que la projection sur l'axe c de la polarisation *et* du vecteur d'onde de la lumière soit non nulle, ce qui n'est le cas que dans la géométrie (4). Or, en comparant le rapport de poids spectral A sur B dans toutes les configurations (y compris isotrope), on s'aperçoit qu'il est nettement supérieur dans ce cas

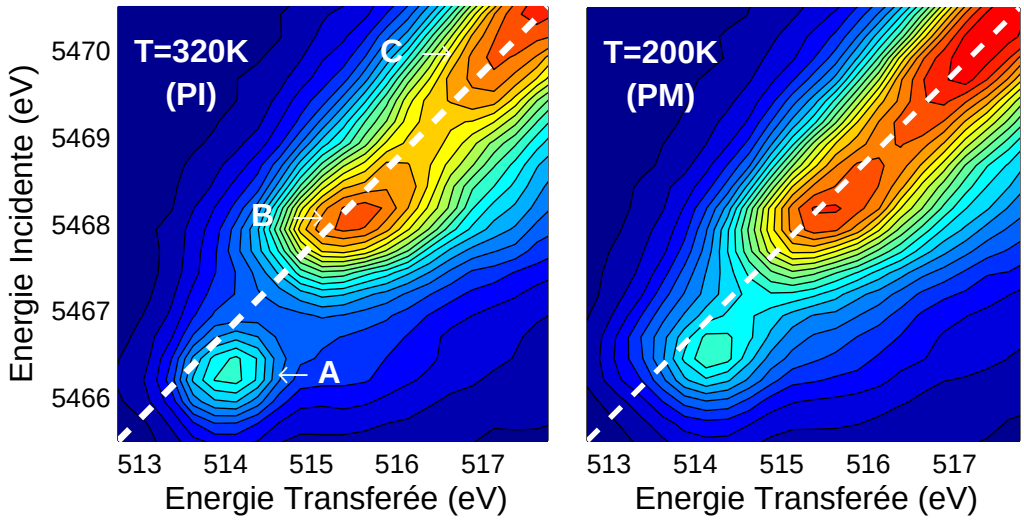


FIGURE 4.15 – *Cartographie RIXS 1s2p mesurée sur un monocristal de $(V_{0.989}Cr_{0.011})_2O_3$ en fonction de la température dans la phase PI (T=300 K, à gauche) et PM (T=200 K, à droite). La géométrie de l'expérience correspond à la configuration (4) de la Figure 4.14.*

précis. Autrement dit, le rapport A sur B est plus important lorsque les transitions faisant intervenir les orbitales a_{1g} sont favorisées. Ce résultat confirme l'interprétation théorique présentée dans le paragraphe précèdent, à savoir que le rapport d'intensité entre les deux premiers pics du pré-seuil est sensible à l'occupation des orbitales a_{1g} dans l'état fondamental.

iv) Cartographies RIXS

Nous avons réalisé des cartographies RIXS $1s2p$ dans les deux phases PM et PI sur le monocristal correspondant à la configuration (4). Celles-ci sont représentées dans la région du pré-seuil sur la Figure 4.15. On y reconnaît les principales structures observées en PFY-XAS dans la Figure 4.14 ainsi que leurs modifications au passage de la transition : en particulier le comblement des vallées entre les pics A, B et C dans la phase métallique. On peut remarquer que la structure A se situe légèrement en dehors de la diagonale (ligne pointillée). Le choix de l'énergie d'émission utilisée pour les mesures en PFY [1] affecte donc sa position en énergie. Celle-ci se trouve décalée de $\approx +0.2$ eV par rapport aux spectres TFY mesurés simultanément : l'écart en énergie des structures A et B n'est que de 1.6 eV en mode PFY, contre 1.8 eV en mode TFY. Cet artefact n'a pas de conséquence sur nos analyses, la position réelle des structures ayant été prise en compte pour les simulations.

Ce type de mesure met en évidence la nature différente des transitions détectées à basse énergie. En effet, on observe des tendances différentes suivant si l'énergie incidente est supérieure (C) ou inférieure (A,B) à environ 5468.5 eV. En effet, la structure C est clairement orientée le long de la diagonale. Autrement dit elle dépend

1. On rappelle que celles-ci correspondent à une coupe le long de la diagonale intégrée sur une fenêtre d'énergie d'environ 1 eV.

de l'énergie d'émission, ce qui n'est pas le cas des structures A et B qui dépendent plutôt de l'énergie transférée. Ce dernier comportement est généralement attribué à des excitations vers des états localisés, ce qui confirme notre interprétation : les structures A et B sont la signature spectroscopique de la bande de Hubbard supérieure.

4.3.3 Exploration du diagramme de phase de $(V_{1-x}Cr_x)_2O_3$

Nous avons montré que le XAS au seuil K, interprété à l'aide de calculs théoriques combinant CI et LDA+DMFT, permet de décrire la bande de Hubbard supérieure dans le sesquioxyde de vanadium. Avec cette technique, il est donc possible de suivre l'évolution de la UHB dans l'ensemble du diagramme de phase du système. En particulier, la possibilité de réaliser des mesures de XAS sous pression fait de cette méthode un outil important pour l'étude des systèmes fortement corrélés. Appliquer une pression extérieure représente un moyen de modifier les corrélations électroniques de manière contrôlée : en réduisant légèrement la distance interatomique, la compression du système a pour effet d'augmenter le recouvrement des orbitales et donc d'élargir la largeur de bande. Le rapport U/W diminue donc sous l'effet de la pression. Dans le but d'étudier en détails la UHB et son évolution en fonction des paramètres thermodynamiques, nous avons exploré l'ensemble du diagramme de phase en température, en dopage et en pression de manière à observer l'évolution de la structure électronique au passage de la transition métal-isolant, mais également au sein d'une même phase.

i) Inéquivalence de la transition métal-isolant induite en pression

Sur la Figure 4.16(a), les spectres XAS mesurés sur une poudre de $(V_{1-x}Cr_x)_2O_3$ (x=2.8%) au passage de la transition induite en pression (P) sont comparés aux spectres PFY-XAS mesurés au passage de la transition induite en température (T) et en dopage (x), comme indiqué sur le diagramme de phase en insert. Les mesures en température sont celles de la Figure 4.8, celles en dopage (x) ont été réalisées sur la ligne FAME à la fin de l'année 2008. En raison du faible taux de comptage dans la cellule à enclume de diamant, les spectres en pression ont été accumulés en transmission sur une faible gamme d'énergie (région du pré-seuil jusqu'a la raie blanche). Dans le but de maximiser le signal, nous avons utilisé le monochromateur basse résolution de la ligne ID26 (Si(111)). Pour faciliter la comparaison avec les mesures haute résolution (mode PFY), les spectres en pression (P) ont été déconvolués de l'élargissement spectral du trou de cœur (fonction Lorentzien de 1 eV de largeur à mi-hauteur [93]) à l'aide du code GNXAS [122, 123, 124]. Il faut noter que les mesures ne sont pas corrigées de la largeur de bande du faisceau de photons incidents (dépendant du monochromateur) qui diffère d'un jeu de spectres à l'autre. Par contre, les spectres appartenant à une même paire (PM et PI) ont été rigoureusement pris dans les mêmes conditions expérimentales. Les différences spectrales (PM-PI) correspondantes, représentées sur la Figure 4.16(b), peuvent donc être comparées les unes aux autres.

On voit immédiatement que les modifications qui interviennent au passage des

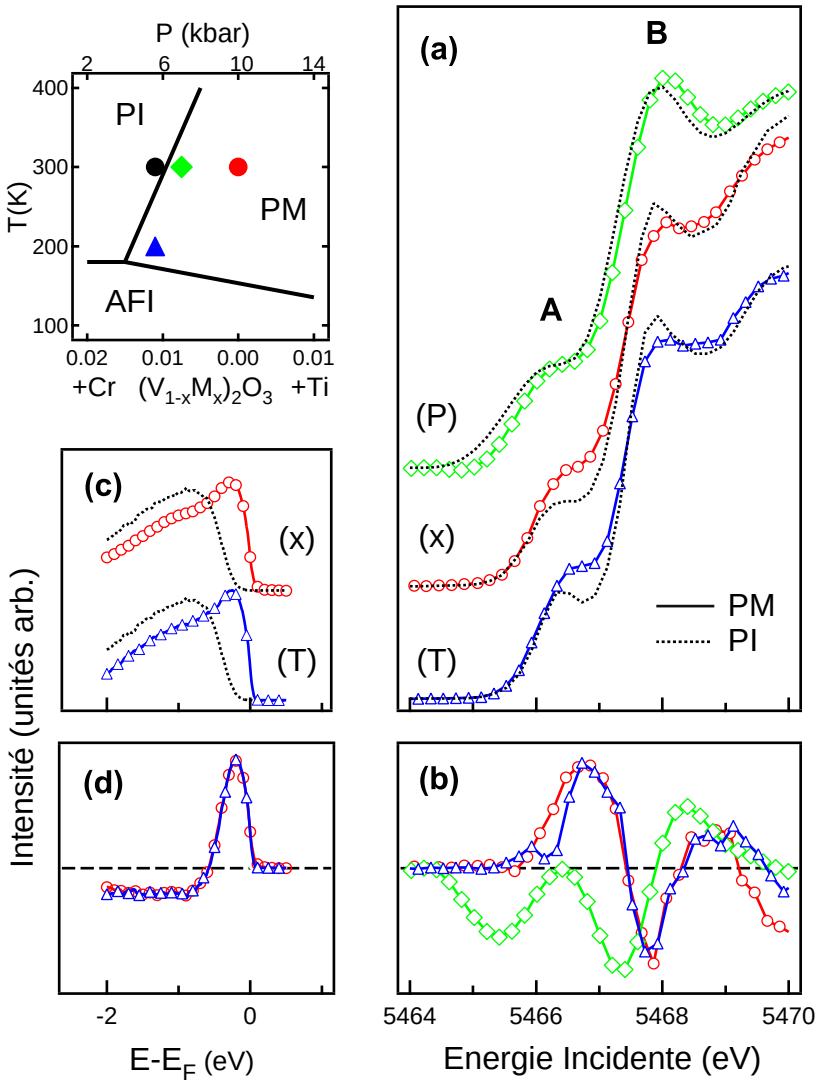


FIGURE 4.16 – ***(a)*** *Spectres d'absorption au seuil K du vanadium mesurés sur des poudres de* $(V_{1-x}Cr_x)_2O_3$ *en fonction de la pression [x =2.8%, P=5 et 7 kbar] (P), de la température [x =1.1%, T=200 et 300 K] (T) et du dopage [x =0 et 1.1%] (x). Les points correspondants sont indiqués sur le diagramme de phase en haut à gauche (le zéro de l'échelle en pression se réfère au dopage à 2.8% en chrome).* ***(b)*** *Différence spectrale PM-PI (×3) pour les trois paires de spectres (P), (T) et (x).* ***(c)*** *Spectres de photoémission mesurés à* $h\nu = 9$ *eV pour les mêmes points du diagramme de phase (T) et (x) (cf. Figure 3.6 et Figure 4.1, après soustraction du fond expérimental) ;* ***(d)*** *différence spectrale PM-PI correspondante.*

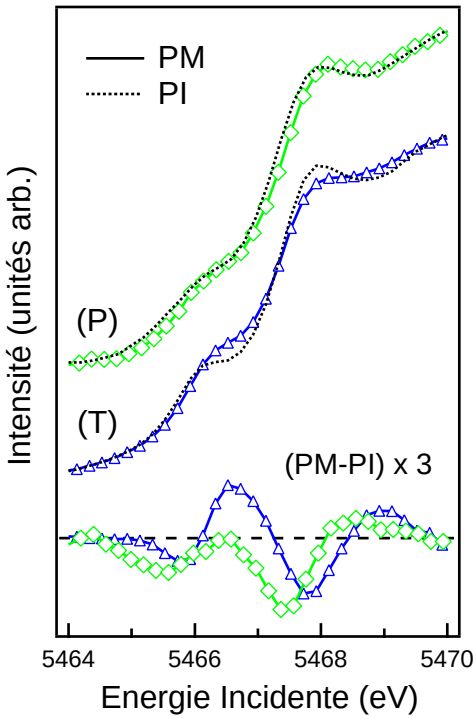


FIGURE 4.17 – *Spectres d'absorption au seuil K du vanadium mesurés sur des poudres de $(V_{1-x}Cr_x)_2O_3$ en fonction de la pression [x =2.8%, P=5 et 7 kbar] (P) en mode transmission, et de la température [x =1.1%, T=200 et 300 K] (T) en mode TFY. La différence spectrale PM-PI est représentée en bas.*

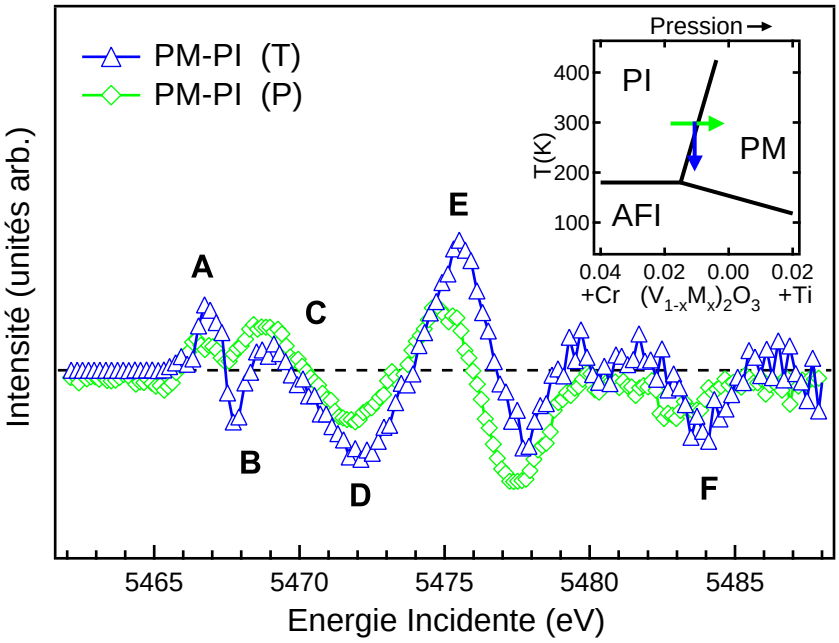


FIGURE 4.18 – *Différence entre les spectres d'absorption au seuil K du vanadium mesurés sur une gamme d'énergie étendue au passage de la transition métal-isolant induite en pression (P) et en température (T) dans $(V_{0.989}Cr_{0.011})_2O_3$.*

transitions métal-isolant induites en température et en dopage sont quasiment identiques : dans les deux cas, on observe un changement significatif du rapport d'intensité A sur B, traduisant le réarrangement attendu dans l'occupation des orbitales. En revanche, la transition sous pression est clairement différente : lorsque l'on applique une pression extérieure sur l'échantillon, la variation du rapport d'intensité A sur B est négligeable. La différence spectrale observée est principalement due à un décalage en énergie du poids spectral des deux premiers pics dans la phase métallique, d'environ +130 meV. On peut noter que l'équivalence entre les transitions en température et en dopage est confirmée par nos mesures de photoémission, reproduites sur la Figure 4.16 (c,d), ainsi que par les mesures de la variation des paramètres de maille que nous avons effectuées pour ces points précis du diagramme de phases (cf. Figure 1.9). Cette équivalence est également corroborée par les expériences de XAS aux seuils $L_{2,3}$ de la Référence [40], qui montrent que l'occupation des orbitales a_{1g} dans les deux phases paramagnétiques PM et PI est indépendante du niveau de dopage.

Il convient de vérifier que le mode de fluorescence partielle utilisé pour les spectres en température et en dopage ne joue aucun rôle dans les différences de comportement observées par rapport aux mesures sous pression, ce mode de détection n'étant pas strictement proportionnel au coefficient d'absorption. Nous avons donc confirmé l'équivalence des modes de détection en mesurant simultanément les spectres en température en mode PFY et TFY. La Figure 4.17 compare les résultats obtenus au passage de la transition en température en mode TFY et ceux mesurés sous pression en transmission sans correction de l'élargissement du trou de cœur. Même si la différence spectrale est atténuée en raison de la résolution plus faible des mesures, on voit immédiatement que l'on obtient le même résultat : la différence de comportement observée est indépendante du mode de détection. Nous avons également pu vérifier la reproductibilité des mesures au passage de la transition en pression en effectuant la même expérience sur la ligne ODE au printemps 2008. Malgré une résolution expérimentale inférieure, ces mesures ont permis de confirmer les principales caractéristiques des résultats obtenus sur ID26, comme le montre la différence spectrale représentée sur la Figure 4.18. De plus, grâce au dispositif dispersif de la ligne, il nous a été cette fois possible d'accumuler les spectres sur une large gamme d'énergie. Ceci nous a permis de mettre en évidence un point intéressant : les différences observées entre les transitions induites en pression et en température n'affectent que les états $V3d$; dans la région du seuil, les différences spectrales présentent le même comportement [14].

Nous avons donc pu mettre en évidence que l'application d'une pression extérieure mène à un mécanisme différent de celui qui se produit lorsque la transition est induite en température/dopage : la pression conduit à une structure électronique différente dans la phase métallique. En effet, à la lumière des arguments discutés précédemment, les modifications spectrales observées au passage de la transition sous pression montrent que la phase métallique atteinte dans ces conditions est caractérisée par une occupation plus faible des orbitales a_{1g}, comparée à la phase métallique atteinte en réduisant la température ou le dopage de l'échantillon. Ce résultat montre la limite de l'hypothèse généralement faite dans ce système, à savoir que la transition métal-isolant peut être décrite de manière équivalente, et donc

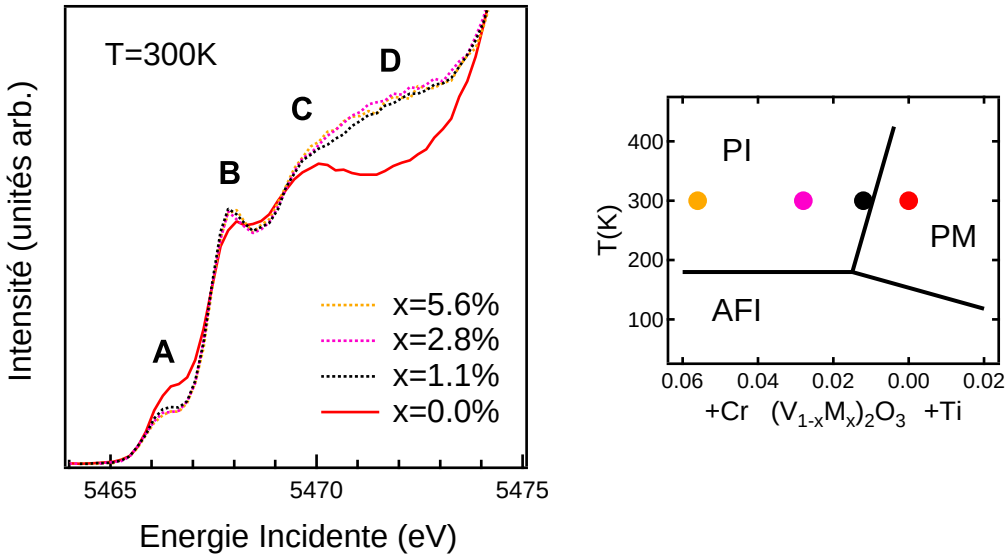


FIGURE 4.19 – *Spectres PFY-XAS mesurés au seuil K du vanadium dans des poudres de $(V_{1-x}Cr_x)_2O_3$ en fonction du dopage dans la phase PM (x =0) et PI (x =0.011,0.028,0.056).*

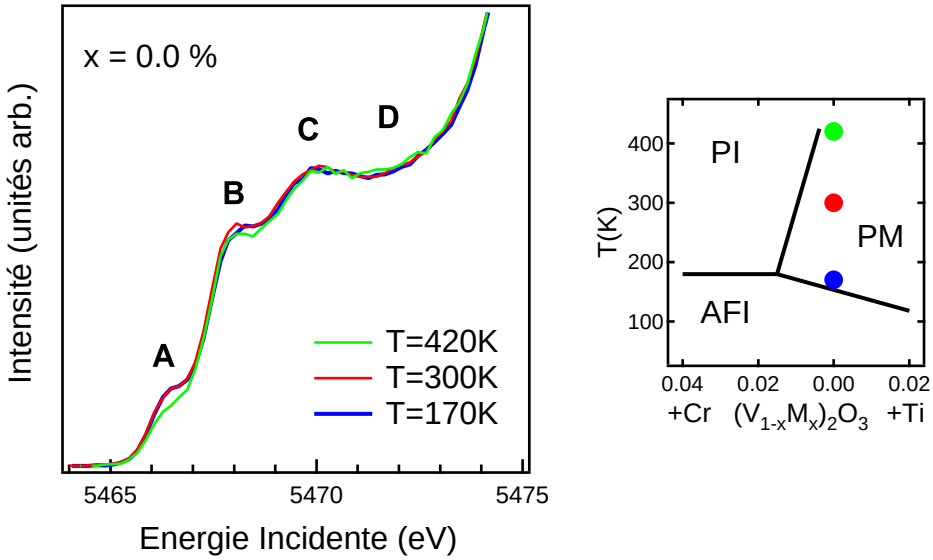


FIGURE 4.20 – *Spectres PFY-XAS mesurés au seuil K du vanadium dans une poudre de V_2O_3 (PM) en fonction de la température.*

en utilisant le même diagramme de phase, quel que soit le paramètre thermodynamique considéré : température, pression ou dopage [32].

Les deux structures électroniques différentes que nous avons observées dans la phase PM reflètent différents mécanismes pour la transition métal-isolant. Doper le composé en chrome ou augmenter la température entraîne deux effets principaux : l'introduction de désordre, qui favorise la localisation, et l'augmentation du volume de la maille. Au cours de la transition induite en réduisant la température ou le dopage, la phase métallique est caractérisée par une augmentation de l'occupation des orbitales a_{1g}, indiquant que le principal mécanisme à l'origine de la transition est une réduction du champ cristallin effectif [47]. Ce mécanisme peut être relié à la variation anisotrope des paramètres de mailles au passage de la transition, qui se traduit par une augmentation du rapport c/a de +1.6%. Au contraire, lorsqu'une pression est appliquée au système, l'occupation des orbitales a_{1g} demeure quasiment inchangée. La phase métallique semble donc plutôt avoir pour origine une augmentation de la largeur de bande, sans changement significatif du champ cristallin. La variation plus faible du rapport c/a (+1%) corrobore notre analyse.

ii) Influence des paramètres thermodynamiques au sein d'une même phase

La Figure 4.19 montre la région du pré-seuil des spectres mesurés à température ambiante dans $(V_{1-x}Cr_x)_2O_3$ pour différents niveaux de dopage permettant de couvrir une large région du diagramme de phase ($x = 0, 0.011, 0.028, 0.056$). Ces expériences ont été réalisées sur la ligne FAME à la fin de l'année 2008. Comme le montre le diagramme de phase, le composé est stabilisé dans la phase PM pour $x = 0$ et dans la phase PI pour $x \geq 0.011$. On voit immédiatement que les spectres PI sont quasiment indistinguables. Dans le cadre de notre interprétation des structures du pré-seuil, ce résultat indique que l'occupation des orbitales ne présente aucune évolution significative en fonction du dopage dans la phase isolante, en accord avec les travaux de Park *et al.* [40]. Les excitations incohérentes sondées par la spectroscopie d'absorption aux seuils K et $L_{2,3}$ ne semblent donc pas directement affectées par les distorsions locales induites par la substitution chimique [125].

De la même manière, afin de sonder différents points du diagramme pour la phase métallique, nous avons réalisé des mesures pour différentes températures dans un échantillon non dopé. Les résultats obtenus sont représentés sur la Figure 4.20 pour la région du pré-seuil. Les spectres ne montrent aucune dépendance significative entre la température ambiante et la basse température. A haute température, on constate une légère diminution du pic A, ce qui indique une diminution dans l'occupation des orbitales a_{1g}. Ceci peut s'expliquer par la proximité de la région du cross-over, dans laquelle la distinction claire entre les deux phases paramagnétiques PM et PI disparaît, comme le montre la variation de la résistivité en fonction de la température [34] : partant des basses températures, celle-ci montre une croissance monotone qui est fortement accrue au voisinage du cross-over à 425 K [109], température à laquelle on observe également une anomalie dans la variation du rapport c/a qui chute fortement [32]. Une étude détaillée de la région du cross-over (pour T> 425 K) permettrait de confirmer cette tendance.

Ainsi, en dehors des effets qui peuvent apparaître à proximité du cross-over,

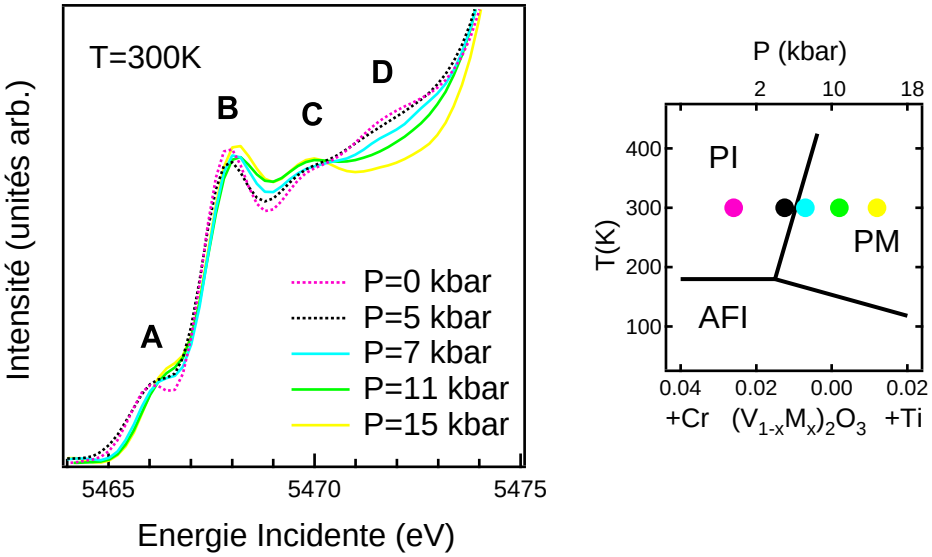


FIGURE 4.21 – *Spectres XAS mesurés en transmission au seuil K du vanadium dans une poudre de $(V_{0.972}Cr_{0.028})_2O_3$ en fonction de la pression dans les phases PI ($P \leq 5$ kbar, lignes pointillées) et PM ($P \geq 7$ kbar, traits pleins) ; le zéro de l'échelle en pression du diagramme de phase correspond au dopage x=2.8%.*

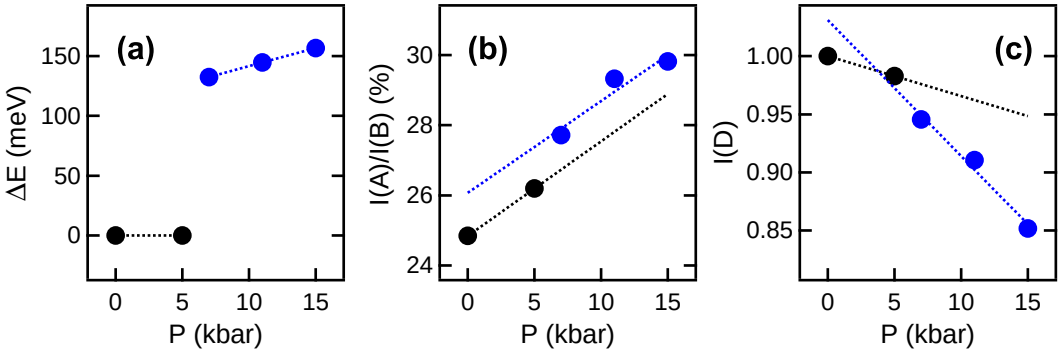


FIGURE 4.22 – *Variation en fonction de la pression **(a)** de la position relative du point d'inflexion entre les pics A et B, **(b)** du rapport d'intensité A sur B, **(c)** de l'intensité relative au point D.*

on n'observe pas de modifications dans la structure électronique lorsque l'on sonde différents points d'une même phase en température et en dopage. En effet, lorsque l'on change l'un de ces paramètres on peut s'attendre à ce que les effets subtils liés au désordre influencent essentiellement les états cohérents, comme le montre l'évolution en température des spectres de photoémission (cf. Chap.3, Figure 3.9) : le pic de quasiparticule présente une nette dépendance en température, contrairement à la bande de Hubbard inférieure qui demeure inchangée. Ce comportement s'observe également en fonction du dopage [52] : à température constante, l'intensité du pic de quasiparticule diminue lorsque le niveau de dopage augmente (quel que soit d'ailleurs le dopage considéré, Cr ou Ti) alors que la bande de Hubbard inférieure n'est pas affectée.

La Figure 4.21 montre les résultats obtenus dans la région du pré-seuil en fonction de la pression, après correction de l'élargissement spectral du trou de cœur. On observe immédiatement que chacune des structures du pré-seuil (A,B,C,D) évolue sous l'effet de la pression dans les deux phases PI ($P \leq 5$ kbar) et PM ($P \geq 7$ kbar). Ce comportement contraste ici encore avec ce que l'on observe en fonction de la température et du dopage, et peut être expliqué en étudiant l'évolution des paramètres de mailles. En effet, comme le montre la Figure 1.9, l'application d'une pression sur l'échantillon induit une variation des paramètres de mailles *au sein de chacune des phases*, et non essentiellement au passage de la transition comme c'est le cas de la température et du dopage. La variation du rapport U/W qui en découle modifie les corrélations et donc la structure électronique, ce qui apparaît dans les structures du pré-seuil. Il est important de remarquer néanmoins que l'on observe une nette discontinuité au passage de la transition (entre 5 et 7 kbar). Celle-ci apparaît clairement en étudiant l'évolution de l'ensemble des structures du pré-seuil, résumée sur la Figure 4.22. En particulier, la position du point d'inflexion entre les pics A et B (Figure 4.22(a)) montre le décalage de 130 meV qui s'effectue au passage de la transition. La discontinuité est aussi visible dans la variation du rapport d'intensité A sur B (Figure 4.22(b)) qui présente une légère augmentation sous l'effet de la pression. Ce comportement, qui traduit une légère croissance de l'occupation des orbitales a_{1g} lorsque l'interaction U diminue, est en accord avec l'évolution théorique prévue par Keller *et al.* [29]. En extrapolant linéairement cette variation dans chacune des deux phases par des droites de même pente, on voit apparaître une discontinuité au passage de la transition [2]. Celle-ci s'observe également en étudiant la variation de l'intensité au point D (Figure 4.22(c)).

2. Il faut noter que l'amplitude de cette discontinuité est négligeable par rapport à ce que l'on observe au passage de la transition en température et en dopage.

4.4 Conclusion

Nous avons étudié la structure électronique du sesquioxyde de vanadium au passage de la transition métal-isolant en utilisant des méthodes spectroscopiques complémentaires : la photoémission résolue en angle à très basse énergie de photon, la diffusion inélastique non résonnante et la spectroscopie d'absorption de rayons X haute résolution. Chacune de ces techniques permet d'observer une signature claire de la transition, et ainsi de décrire les modifications qui interviennent dans la structure électronique sous l'effet des corrélations.

L'analyse des pré-seuils d'absorption par combinaison de calculs CI et LDA+ DMFT nous a permis d'interpréter les différences qui apparaissent à basses énergies. Celles-ci reflètent en réalité l'évolution de la bande de Hubbard supérieure sous l'effet des corrélations électroniques. L'étude détaillée des structures du pré-seuil donnent ainsi accès à une estimation directe de la valeur du couplage de Hund J, mais également aux propriétés électroniques des deux phases paramagnétiques PM et PI de part et d'autre de la transition métal-isolant. L'ensemble de ces résultats confirme que l'étude des pré-seuils K d'absorption permet d'extraire des informations sur les états électroniques incohérents dans les matériaux fortement corrélés, comme cela a déjà été montré dans d'autres oxydes de métaux de transition [126, 119, 127].

La possibilité d'étudier l'effet des corrélations dans l'ensemble du diagramme de phase thermodynamique (T,x,P) a permis de révéler l'existence de différents mécanismes de transition de phase électronique : le dopage, la température et la pression agissent de façon différente sur le couplage entre les corrélations électroniques et les degrés de liberté du réseau, si bien que des états équivalents dans le diagramme de phase peuvent en réalité présenter des structures électroniques différentes. Nous pensons que ce résultat peut être appliqué à d'autres matériaux fortement corrélés présentant des transitions métal-isolant.

Chapitre 5

Transition métal-isolant dans le dioxyde de vanadium VO_2

L'objectif de ce chapitre est de présenter les expériences que nous avons effectuées dans le dioxyde de vanadium VO_2. L'idée est d'étudier la transition métal-isolant en suivant une démarche expérimentale identique à celle que nous avons adoptée pour la transition de Mott-Hubbard dans $(V_{1-x}Cr_x)_2O_3$. Il s'agit ici de présenter l'analyse préliminaire de résultats très récents, préambule à de futurs travaux plus approfondis sur le sujet.

5.1 Caractères des états occupés

5.1.1 Motivation de l'étude

Dans la continuité des travaux que nous avons réalisés sur le sesquioxyde de vanadium, nous avions tout naturellement pour but d'effectuer des mesures d'ARPES basse énergie dans VO_2. Réaliser des expériences de photoémission dans le dioxyde de vanadium pose cependant un certain nombre de difficultés expérimentales car la transition structurale qui accompagne la transition métal-isolant détruit les échantillons monocristallins. Pour écarter ces difficultés, nous avons choisi de travailler sur des couches minces de VO_2 déposées sur un substrat de saphir. De cette manière, la surface de l'échantillon peut être décontaminée puis soigneusement reconstruite sous ultravide dans la chambre de préparation de la ligne de lumière. La surface obtenue est très stable, même à haute température.

Afin de préparer de futures expériences d'ARPES à basse énergie, nous avons eu l'occasion de réaliser des expériences de photoémission à haute énergie ($h\nu$ = 700eV) sur la ligne TEMPO à SOLEIL en janvier 2009. Celles-ci comportaient plusieurs objectifs. Tout d'abord, il s'agissait de mettre au point la procédure de décontamination et de reconstruction de surface sur les couches minces de VO_2/Al_2O_3, décrite dans le Chapitre 2, Section 2.2.4, §iv). La qualité des échantillons est ensuite testée en mesurant la bande de valence au passage de la transition métal-isolant en température. Enfin, ces premières étapes ayant correctement fonctionné, nous avons étudié l'atténuation du pic de quasiparticule en fonction de l'énergie incidente et de l'angle de détection, de manière à vérifier les conclusions du Chapitre 3 sur un matériau corrélé différent.

5.1.2 Observation de la transition métal-isolant

Les mesures XPS sur les couches minces de VO_2/Al_2O_3 ont été effectuées à une énergie incidente de 700 eV, ce qui est suffisant pour assurer une sensibilité au volume correcte [99, 49, 52]. A cette énergie, l'acceptance angulaire de l'analyseur (15°) couvre plus d'une zone de Brillouin, les spectres sont donc intégrés en $\mathbf{k}$. Avant de procéder aux mesures de la bande de valence de part et d'autre de la transition métal-isolant, nous avons contrôlé la qualité de la surface par analyse chimique des niveaux de cœur. La Figure 5.1 montre les niveaux $O1s$ et $V2p$ mesurés à température ambiante. Les positions en énergie sont très proches de celles de la Référence [53].

Les spectres mesurés dans la bande de valence au passage de la transition métal-isolant en température sont très satisfaisants : ils présentent une signature très claire de la transition, comme le montre la Figure 5.2. Cette signature témoigne de la réussite de la procédure de préparation de la surface, sans présence de V_2O_5. Cet oxyde de vanadium étant très isolant, la région spectrale qui correspond à la bande $V3d$ n'est pas occupée dans V_2O_5, comme le montrent les études précédentes de photoémission effectuées sur ce composé [53, 62]. La présence de poids spectral au niveau de Fermi et les modifications importantes qui s'y produisent à haute température, notamment l'apparition d'un pic de quasiparticule intense dans la phase métallique R, sont la preuve que notre surface présente la bonne stoechiométrie.

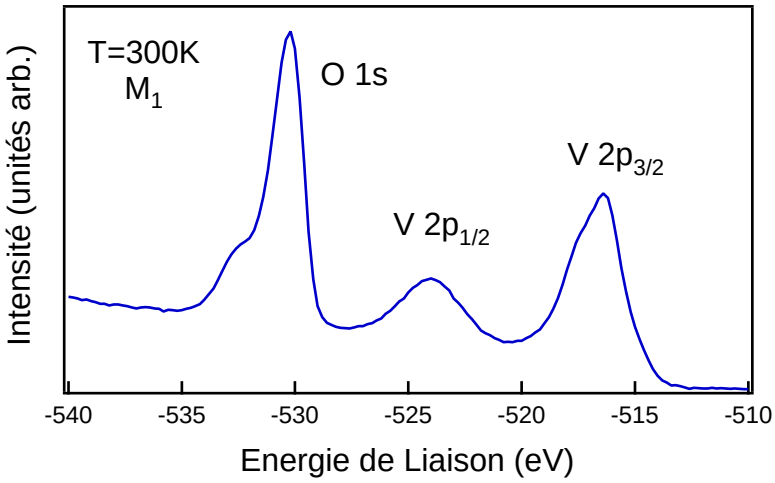


FIGURE 5.1 – *Spectre XPS des niveaux de cœur O1s et V2p à température ambiante sur une couche mince VO_2/Al_2O_3.*

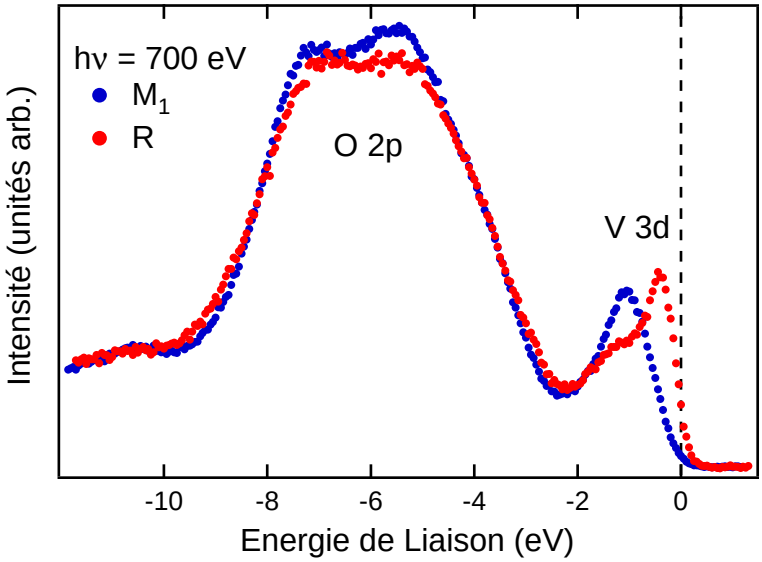


FIGURE 5.2 – *Spectres XPS de la bande de valence réalisés en émission normale de part et d'autre de la transition métal-isolant en température, dans la phase isolante M_1 (T=300 K) et métallique R (T=350 K), sur une couche mince VO_2/Al_2O_3 ($h\nu$ = 700 eV).*

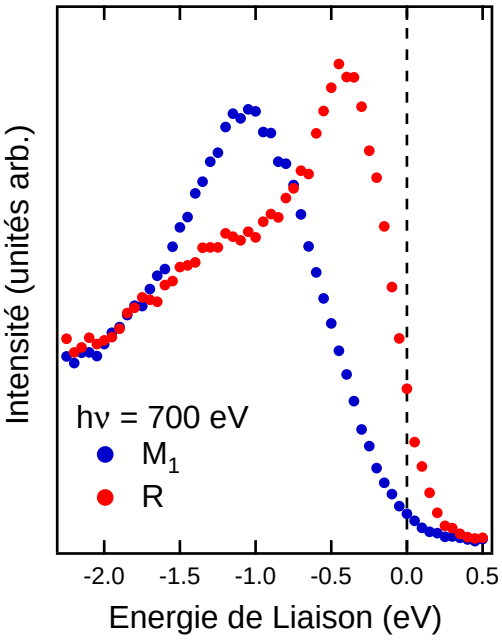


FIGURE 5.3 – *Spectres XPS de la bande $V3d$ réalisés en émission normale de part et d'autre de la transition métal-isolant en température, dans la phase isolante M_1 (T=300 K) et métallique R (T=350 K), sur une couche mince VO_2/Al_2O_3 ($h\nu = 700$ eV).*

En comparant ces résultats à ceux mesurés à la même énergie dans un échantillon monocristallin [76], représentés sur la Figure 1.22, on s'aperçoit que nos spectres reproduisent très bien l'ensemble de la bande de valence ainsi que les modifications qui interviennent au passage de la transition. Dans la phase isolante (M_1), le poids spectral au niveau de Fermi est négligeable ; la bande $V3d$ est constituée d'une large structure centrée à environ −1.1 eV, comme le montre la Figure 5.3. La transition vers la phase métallique R à haute température se traduit par un transfert de poids spectral très important, avec l'apparition d'un pic de quasiparticule intense au voisinage du niveau de Fermi (≈ -0.4 eV). Ce pic de quasiparticule s'accompagne d'un satellite correspondant à la bande de Hubbard inférieure, centré à environ −1.4 eV. La position en énergie et l'intensité des structures sont légèrement différentes de ce qui est observé dans un monocristal [76]. En particulier, l'intensité relative des structures de la bande $V3d$ par rapport à la bande des oxygènes est plus faible dans notre cas, de même que le poids spectral au niveau de Fermi dans la phase métallique. L'accord avec les prédictions théoriques issues des calculs de CDMFT [65] est de ce fait un peu moins bon. Cette première tentative démontre néanmoins qu'il est possible de mesurer des spectres comparables à ceux d'un échantillon massif sur une couche mince.

5.1.3 Atténuation du pic de quasiparticule en surface

La Figure 5.4 montre les spectres dans la région $V3d$ pour différentes valeurs (a) de l'énergie incidente ($h\nu$ = 90, 200 et 700 eV) et (b) de l'angle d'émission par rapport à la normale à la surface de l'échantillon (θ = 0, 45 et 75°). Compte tenu de l'acceptance angulaire de l'analyseur, les mesures demeurent intégrées en angle pour l'ensemble de la gamme d'énergie considérée. Les spectres sont normalisés au-

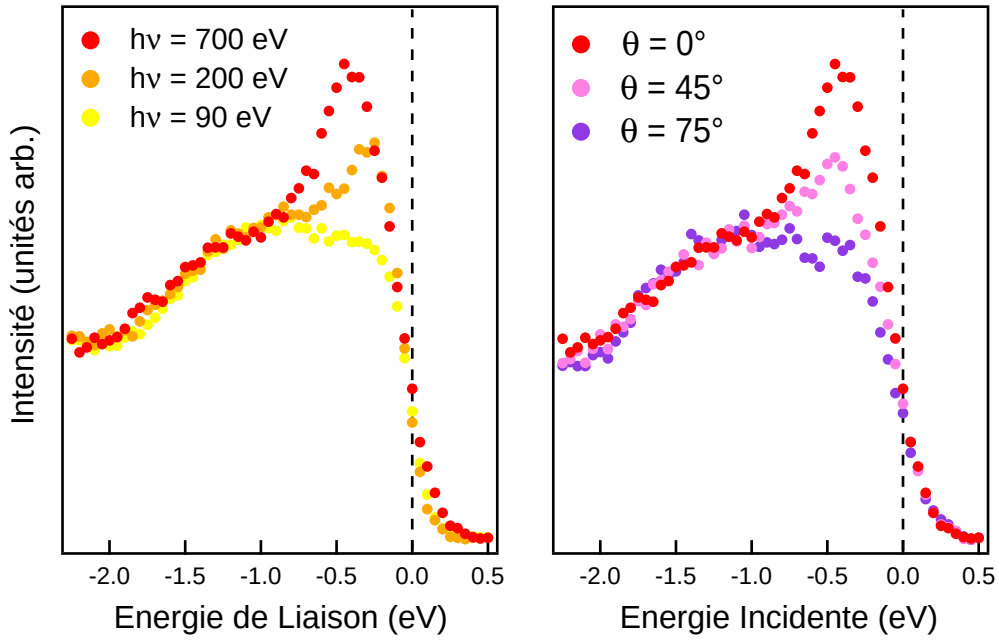


FIGURE 5.4 – *Spectres XPS de la bande V3d réalisés à haute température (T=350 K) dans la phase métallique R sur une couche mince VO_2/Al_2O_3 en fonction* ***(a)*** *de l'énergie des photons incidents (en émission normale),* ***(b)*** *de l'angle d'émission ($h\nu$ = 700 eV).*

dessus de 1.5 eV d'énergie de liaison, de manière à faciliter la comparaison de l'intensité relative du pic de quasiparticule. Les résultats obtenus sont très semblables à ceux observés dans des conditions similaires dans V_2O_3 [52, 91].

L'intensité relative du pic de quasiparticule montre une croissance monotone avec l'énergie des photons $h\nu$, alors que la LHB n'est pas affectée (Figure 5.4(a)). Comme il est montré dans les Références [52, 91] pour V_2O_3, ce comportement ne peut pas être attribué au changement de la section efficace de photoionisation lorsque l'énergie des photons varie. En effet, compte tenu du nombre d'atomes par cellule unitaire, le rapport des sections efficaces pour les électrons $O2p$ et V3d est constant sur toute la gamme d'énergie considérée. La variation de l'intensité est donc une manifestation de l'augmentation de la profondeur de sonde lorsque l'énergie des photons incidents augmente dans cette gamme d'énergie, en accord avec la courbe de libre parcours moyen des électrons (cf. Figure 2.7) [90].

Cette interprétation est confirmée par la dépendance angulaire des spectres. On observe en effet un comportement très similaire en faisant varier l'angle d'émission θ (Figure 5.4(b)) : alors que la LHB demeure inchangée, l'intensité relative du pic de quasiparticule montre une croissance monotone lorsque l'on se rapproche de l'émission normale (à $\theta = 0°$), autrement dit lorsque la profondeur de sonde augmente. L'ensemble de ces mesures confirme une fois de plus la nécessité de la sensibilité au volume pour sonder les états cohérents dans les systèmes fortement corrélés [99, 49, 52, 51, 91].

Nous avons également réalisé des mesures de la bande $V3d$ pour différentes

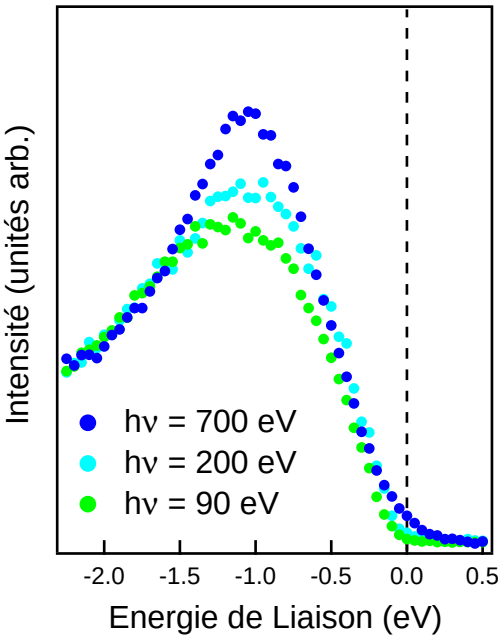


FIGURE 5.5 – *Spectres XPS de la bande V3d réalisés à température ambiante dans la phase isolante M_1 sur une couche mince VO_2/Al_2O_3 en fonction de l'énergie des photons incidents (en émission normale).*

énergies de photon à température ambiante dans la phase isolante M_1. Comme précédemment, les spectres sont normalisés au-dessus de 1.5 eV d'énergies de liaison. On observe un comportement semblable à celui de la phase métallique R : l'intensité de la structure centrée à −1.1 eV montre une croissance monotone lorsque l'énergie des photons incidents augmente. L'influence de la surface sur la structure de la phase isolante est donc différente de celle que l'on observe sur la LHB dans la phase métallique. Ce résultat est très intéressant car il met en évidence la nature singulière de cette structure, composante liante de la bande $d_{//}$. En effet, il ressort des calculs de CDMFT [65] que celle-ci ne peut pas être interprétée comme une structure incohérente de type LHB, mais plutôt comme un pic de quasiparticule dans lequel un gap est apparu. Cette interprétation est d'ailleurs confirmée par sa position en énergie : celle-ci se situe à une énergie de liaison plus faible que la bande de Hubbard inférieure dans la phase métallique. Dans le cadre de nos travaux concernant l'influence de la surface dans les systèmes fortement corrélés, l'atténuation en surface de cette structure suggère qu'il s'agit bien d'états cohérents. Nos résultats confirment donc la description de la Référence [65] d'une transition de Peierls assistée par les corrélations.

5.2 Caractères des états inoccupés

5.2.1 Motivation de l'étude

Comme dans le cas de V_2O_3, les seules expériences d'absorption X au seuil K du vanadium disponibles dans la littérature pour VO_2 ont été menées au début des années 1980 par A. Bianconi [83]. Nous avons donc réalisé des expériences d'absorption X haute résolution sur ce composé au passage de la transition en température sur des poudres et des monocristaux ; la préparation des échantillons est décrite dans le Chapitre 2, Section 2.3.4 §iii). L'idée est ensuite d'appliquer une méthode de calcul semblable à celle que nous avons adoptée pour analyser le pré-seuil dans $(V_{1-x}Cr_x)_2O_3$, autrement dit d'interpréter ces données en combinant les résultats théoriques issus de la (C)DMFT avec un calcul de de type multiplets ou DFT+U.

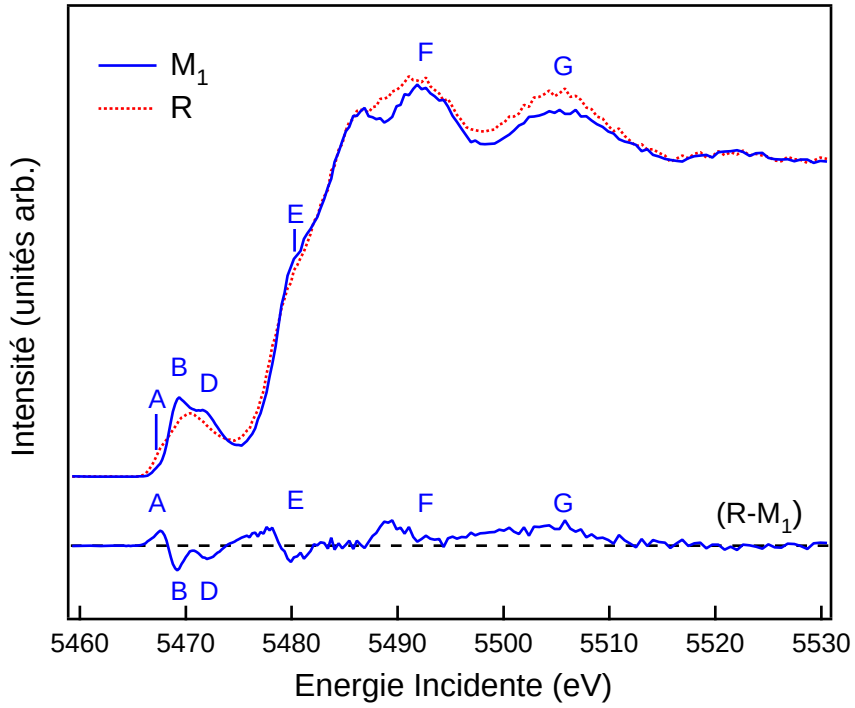


FIGURE 5.6 – *Spectres PFY-XAS mesurés au seuil K du vanadium dans une poudre de VO_2 en fonction de la température dans la phase isolante M_1 (T=300 K, trait plein) et métallique R (T=350 K, trait pointillé). La différence spectrale R-M_1 est représentée en bas.*

5.2.2 Observation de la transition métal-isolant

Les spectres PFY-XAS mesurés au seuil K du vanadium en fonction de la température dans une poudre de VO_2 sont représentés sur la Figure 5.6. Les spectres sont normalisés de manière à ce que le saut d'intensité du seuil soit égal à un. Ici encore, les spectres mesurés dans les deux phases M_1 (T=300 K) et R (T=350 K) présentent une signature claire de la transition métal-isolant, en accord avec les travaux de

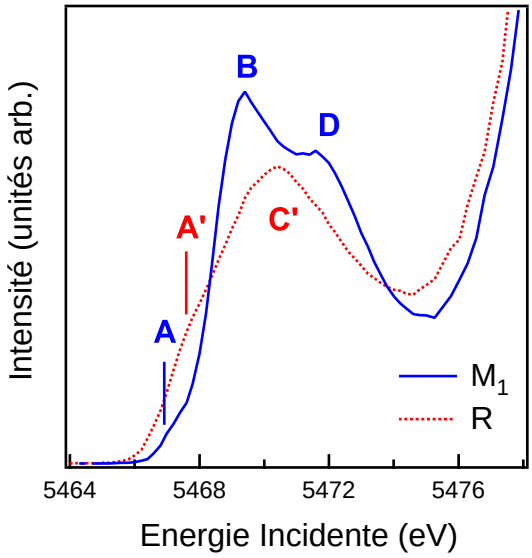


FIGURE 5.7 – *Région du pré-seuil des spectres PFY-XAS mesurés au seuil K du vanadium dans une poudre de VO_2 en fonction de la température dans la phase isolante M_1 (T=300 K, trait plein) et métallique R (T=350 K, trait pointillé).*

Bianconi [83]. Celle-ci est nettement visible dans la différence spectrale (R-M_1), représentée en bas de la Figure 5.6. Par rapport au cas de la transition iso-structurale dans $(V_{0.989}Cr_{0.011})_2O_3$, pour lequel les spectres sont indistinguables à hautes énergies, on observe ici des changements importants dans la région du seuil, notamment à 5480 eV (E) et au-delà (F,G). Ceci s'explique par la distorsion structurale qui accompagne la transition électronique dans VO_2. Malgré tout, la différence spectrale relative demeure largement plus importante dans la région du pré-seuil, comme dans $(V_{0.989}Cr_{0.011})_2O_3$, ce qui souligne la sensibilité de notre sonde aux modifications qui interviennent dans la structure électronique au passage de la transition.

La région du pré-seuil est représentée sur la Figure 5.7. La transition métal-isolant se traduit dans cette région par un transfert de poids spectral beaucoup plus important que dans $(V_{0.989}Cr_{0.011})_2O_3$, comme c'est aussi le cas en photoémission. On observe en effet trois structures distinctes dans la phase isolante M_1, situées à environ 5467, 5469.5 et 5471.5 eV, notées (A,B,D) respectivement (par analogie aux structures observées dans $(V_{0.989}Cr_{0.011})_2O_3$). Dans la phase métallique haute température R, la structure A se déplace d'environ 0.5 eV vers les hautes énergies (on la note alors A') ; les excitations B et D laissent place à une unique structure située à une énergie intermédiaire ($\approx$ 5470.5 eV), notée C'. En comparant ces résultats aux mesures d'absorption au seuil K de l'oxygène (cf. Figure 1.21), ainsi qu'à la fonction spectrale issue des calculs de (C)DMFT (cf. Figure 1.20), il est tentant d'associer la structure D qui apparaît à haute énergie dans la phase isolante aux orbitales $d_{//}$.

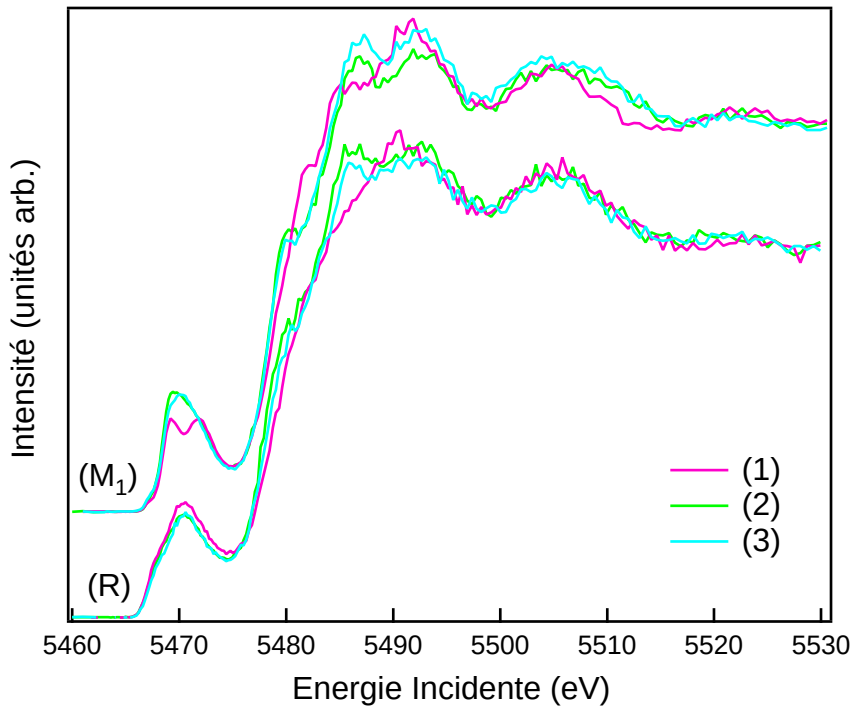


FIGURE 5.8 – *Dépendance angulaire des spectres PFY-XAS mesurés au seuil K du vanadium sur des monocristaux de VO_2 en fonction de la température dans la phase isolante M_1 (T=300 K, en haut) et métallique R (T=350 K, en bas). L'orientation des cristaux par rapport à la polarisation et au vecteur d'onde de la lumière est schématisée à droite de la Figure 5.9.*

5.2.3 Dichroisme linéaire

Afin de vérifier cette hypothèse, nous avons effectué des mesures de dichroïsme linéaire sur des monocristaux orientés. Ces mesures ont été difficiles à réaliser car les échantillons utilisés étaient à peine plus grands que le faisceau incident. Les spectres obtenus sont toutefois corrects, comme l'illustre la Figure 5.8. Les géométries adoptées sont schématisées à droite de la Figure 5.9. Comme dans le sesquioxyde de vanadium, les structures dipolaires montrent une dépendance angulaire marquée dans chacune des phases M_1 et R. Il est cependant difficile d'attribuer l'une ou l'autre des orbitales p à chacun des spectres étant donné que seule l'orientation de l'axe c_R est connue. On peut simplement conclure que dans le cas (2) on sonde majoritairement les orbitales p_x. Rappelons en effet que dans VO_2, c'est l'orbitale p_x qui est orientée le long de l'axe c_R, alors que p_z se situe dans le plan (cf. Figure 1.17).

La structure électronique de la phase monoclinique étant fortement anisotrope, on observe une dépendance angulaire marquée dans les structures du pré-seuil, comme l'illustre la Figure 5.9. Au contraire, la phase métallique présente un comportement quasiment isotrope dans cette région. Ce résultat, conforme aux mesures d'absorption aux seuils $L_{2,3}$ du vanadium [75], est également vérifié par les prédictions théoriques [65, 74].

On observe sur la Figure 5.9 qu'à température ambiante (M_1), le pic D disparaît

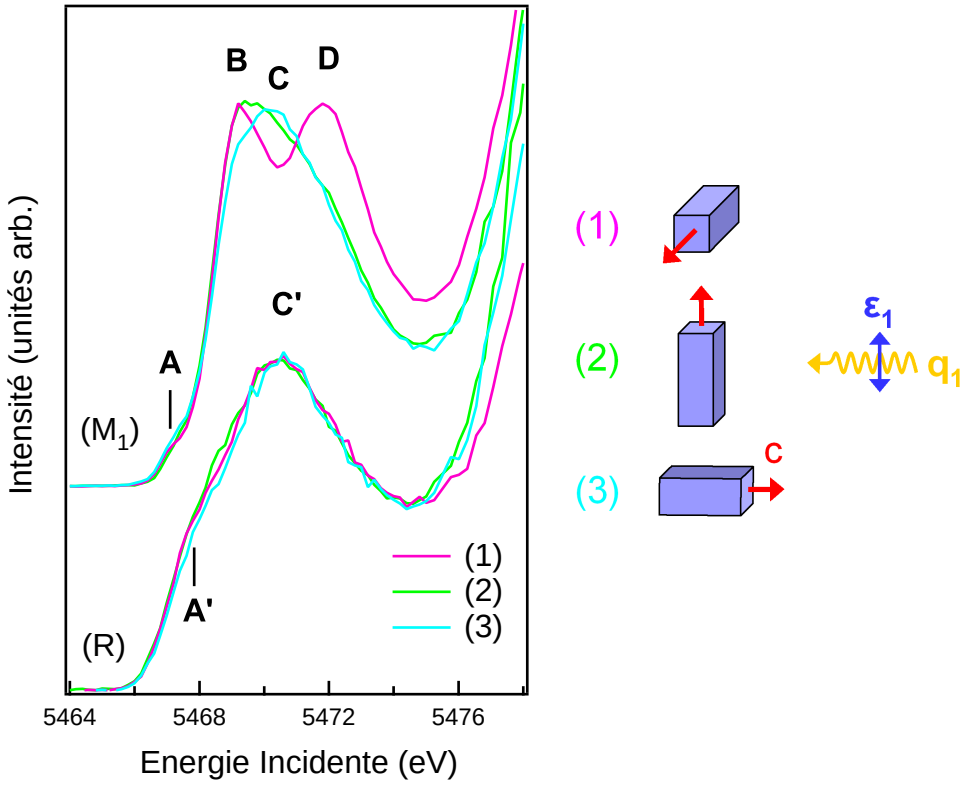


FIGURE 5.9 – *Région du pré-seuil des spectres PFY-XAS mesurés au seuil K du vanadium sur des monocristaux de $(V_{0.989}Cr_{0.011})_2O_3$ en fonction de la température dans la phase isolante M_1 (T=300 K) et métallique R (T=350 K). La normalisation du spectre (1) est modifiée par rapport à la Figure 5.8 de manière à faciliter la comparaison avec les configurations (2) et (3). L'orientation des cristaux par rapport à la polarisation et au vecteur d'onde de la lumière est schématisée à droite.*

dans les géométries (2) et (3). Connaissant l'orientation de l'axe c_R, on peut établir en utilisant l'équation 4.1 que la seule géométrie permettant de sonder les orbitales $d_{//}$ (i.e. $d_{x^2+y^2}$) est la géométrie (1). En effet, si on considère que la projection de $\boldsymbol{\epsilon}_1$ et $\mathbf{q}_1$ dans les directions y et z est non nulle dans les cas où l'orientation est inconnue, on a :

$$(1): \quad \boldsymbol{\epsilon}_1 = \begin{pmatrix} 0 \\ \epsilon_y \\ \epsilon_z \end{pmatrix}, \quad \mathbf{q}_1 = \begin{pmatrix} 0 \\ q_y \\ q_z \end{pmatrix} \qquad (2): \quad \boldsymbol{\epsilon}_1 = \epsilon_1 \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}, \quad \mathbf{q}_1 = \begin{pmatrix} 0 \\ q_y \\ q_z \end{pmatrix}$$

$$(3): \quad \boldsymbol{\epsilon}_1 = \begin{pmatrix} 0 \\ \epsilon_y \\ \epsilon_z \end{pmatrix}, \quad \mathbf{q}_1 = q_1 \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}$$

On voit que la contribution des transitions impliquant les orbitales $d_{//}$, proportionnelle à $(\epsilon_x q_x - \epsilon_y q_y)^2$, ne peut être non nulle que dans la configuration (1). On peut donc confirmer que la structure D correspond bien aux excitations d'électrons

$d_{//}$. Dans le cadre du modèle de transition de Peierls assistée par les corrélations, et compte tenu des résultats que nous avons obtenus dans le sesquioxyde de vanadium, celle-ci peut être interprétée comme la bande de Hubbard supérieure. En effet, dans cette description, seules les orbitales $d_{//}$ contribuent à la UHB (cf. Sect.1.3.3, §ii)). Enfin, on peut noter que la structure notée B sur la Figure 5.7 comporte en réalité deux composantes, ce qui n'était pas visible dans le cas de la poudre. Le spectre (3) présente en effet une structure située à environ 5470 eV, notée C, avec un épaulement correspondant à la structure B. Comme pour les structures de basses énergies A et A', la structure C est décalée d'environ −0.5 eV par rapport à la structure C' de la phase métallique.

5.3 Conclusion

Nous avons réalisé des mesures de photoémission et d'absorption de rayons X dans le dioxyde de vanadium. L'objectif ultime de ces mesures est d'obtenir une description détaillée de la structure électronique de basses énergies ainsi que des modifications qui interviennent au passage de la transition métal-isolant, de part et d'autre du niveau de Fermi. La démarche expérimentale adoptée est la même que pour l'étude de la transition de Mott-Hubbard dans le sesquioxyde de vanadium.

Les premiers résultats obtenus en photoémission à haute énergie sur des couches minces de VO_2/Al_2O_3 confirment qu'il est possible de reproduire correctement les résultats du composé massif [76]. Il devient donc parfaitement envisageable de réitérer cette expérience sur une ligne de lumière telle que BaD ElPh afin de réaliser les premières mesures d'ARPES à basse énergie sur ce composé. Ces mesures ont également permis de confirmer le caractère général de la notion de "couche morte" à la surface dans les systèmes fortement corrélés, avec l'observation de l'atténuation des états cohérents dans les *deux phases* du dioxyde de vanadium.

Les mesures d'absorption X haute résolution au seuil K du vanadium révèlent d'importantes modifications dans la structure électronique inoccupée au passage de la transition métal-isolant. Une simulation des structures du pré-seuil, e.g. par des calculs de type multiplets ou DFT+U, est nécessaire pour permettre une analyse détaillée de cette région spectrale. La comparaison de ces calculs avec les résultats issus de la (C)DMFT [65] devrait permettre de clarifier la compréhension de la structure électronique incohérente au-dessus du niveau de Fermi, comme dans le cas de $(V_{1-x}Cr_x)_2O_3$.

Ainsi, la poursuite de l'ensemble de ces travaux apporterait de nouveaux éléments pour confirmer ou infirmer la validité du modèle de transition de Peierls assistée par les corrélations électroniques [65], qui semble déjà trouver confirmation dans les travaux spectroscopiques [75, 76] et théoriques [74] récents, et ainsi faire la lumière sur la nature de la transition métal-isolant dans le dioxyde de vanadium.

Conclusion générale et perspectives

Cette thèse expérimentale avait pour objectif principal la description détaillée des propriétés électroniques de basses énergies dans deux composés fortement corrélés. Concernant le sesquioxyde de vanadium, notre but était de fournir une vue d'ensemble de l'évolution de la structure électronique sous l'effet des corrélations induites par différents paramètres thermodynamiques. La confrontation directe de ces résultats aux prédictions théoriques issus des modèles récents s'appuyant sur la LDA+DMFT permet de clarifier le processus à l'origine de la transition métal-isolant paramagnétique. En appliquant une méthode d'investigation similaire dans le dioxyde de vanadium, nous espérons pouvoir expliciter le rôle des corrélations électroniques dans ce système, et ainsi élucider la nature de la transition qui demeure l'objet d'un intense débat dans la communauté scientifique.

Ces questions ont été abordées en combinant différentes méthodes de spectroscopie utilisant le rayonnement synchrotron : la photoémission de rayons X et UV, l'absorption de rayons X haute résolution et la diffusion inélastique de rayons X. Le développement des sources de rayonnement de troisième génération nous a permis d'exploiter au maximum les possibilités offertes par ces techniques de spectroscopie électronique très complémentaires, nous donnant ainsi accès à l'ensemble des excitations de basses énergies. Chacune de ces techniques montre une signature claire de la transition métal-isolant, permettant ainsi de décrire les modifications très subtiles qui interviennent dans la structure électronique sous l'effet des corrélations. Les résultats obtenus montrent la pertinence de ces méthodes instrumentales pour l'étude des propriétés électroniques dans les systèmes fortement corrélés.

Nous avons tout d'abord montré qu'il est possible d'effectuer des mesures de photoémission résolue en angle tout en conservant une sensibilité au volume suffisante pour observer les états cohérents dans le sesquioxyde de vanadium. Ces premières mesures d'ARPES à très basse énergie de photon dans la phase métallique paramagnétique ont permis de mettre en évidence une forte dispersion du pic de quasiparticule dans la zone de Brillouin et d'identifier la nature des orbitales impliquées, en accord avec le comportement multi-orbital de la fonction spectrale issue des calculs de LDA+DMFT [47, 48, 101]. Les premiers résultats obtenus sur des couches minces de dioxyde de vanadium ouvrent la perspective de pouvoir réaliser

une étude comparable dans ce composé, ce qui apporterait de nouveaux éléments pour confirmer ou infirmer la validité du modèle de transition de Peierls assistée par les corrélations qui semblent décrire de façon satisfaisante la transition métal-isolant dans VO_2 [65, 48].

L'étude du comportement du pic de quasiparticule en fonction de l'angle de détection et de la température a permis de mettre en évidence l'existence d'une "couche morte" à la surface de l'échantillon, dont la longueur est une caractéristique intrinsèque aux propriétés de volume du matériau [10, 11, **?**]. Cette échelle de longueur caractéristique, sensible à la proximité d'une instabilité de Mott, définit la région sur laquelle les états cohérents sont perturbés par la présence de la surface, indépendamment du comportement des états incohérents. Ce résultat confirme la théorie établie dans un système fortement corrélé modèle par Borghi *et al.* [104], ce qui suggère la possibilité d'une généralisation à l'ensemble des systèmes fortement corrélés. L'observation d'un comportement similaire dans le dioxyde de vanadium va dans ce sens. Ce denier résultat est d'autant plus remarquable que l'atténuation des états cohérents est observée à la fois dans la phase métallique mais également dans la phase isolante. En effet, au regard des résultats récents issus des calculs de LDA+CDMFT, la structure électronique de basses énergies de la phase isolante est fortement renormalisée par les corrélations, ce qui se traduit par la cohérence de la composante liante de la bande $d_{//}$. L'atténuation de cette structure cohérente montre le caractère très général du concept de "couche morte" à la surface. Une étude en température détaillée de ce comportement au voisinage de la transition *dans les deux phases* de VO_2, mais également dans la phase métallique basse température de $(V_{0.989}Cr_{0.011})_2O_3$, permettrait certainement de décrire très précisément le rôle de la surface dans les systèmes fortement corrélés ainsi que l'influence de la proximité d'une instabilité de Mott.

L'ensemble des travaux réalisés pour l'étude des propriétés électroniques au passage de la transition métal-isolant dans $(V_{1-x}Cr_x)_2O_3$ et VO_2 révèle d'importantes modifications dans la structure électronique. L'analyse détaillée de ces résultats, en étroite collaboration avec des théoriciens, nous a permis d'interpréter les différences subtiles qui apparaissent à basse énergie sous l'effet des corrélations. La confrontation avec les prédictions théoriques issues de certains modèles récents s'appuyant sur la DMFT montre un accord satisfaisant. Nos travaux constituent donc une confirmation supplémentaire de la validité de ces modèles.

Nos travaux effectués sur $(V_{1-x}Cr_x)_2O_3$ révèlent néanmoins la nécessité d'inclure un plus grand nombre d'orbitales dans les calculs : le paramètre de champ cristallin étant relativement important, les modèles actuels s'appuyant sur la DMFT utilisent un Hamiltonien réduit ne comprenant que les orbitales t_{2g}. Or certains de nos résultats semblent mettre en évidence le rôle non négligeable des orbitales e_g^σ sur les excitations de basses énergies, comme cela a déjà pu être souligné dernièrement [44, 48]. Ceci encourage le développement d'une extension des modèles théoriques actuels prenant en compte l'intégralité des orbitales $3d$ du vanadium.

En ce qui concerne la nature des transitions étudiées, dans le cas du dioxyde de vanadium, l'analyse préliminaire de nos résultats semble vérifier les prédictions théoriques établies dans le cadre du modèle de transition de Peierls assistée par les corrélations [65]. Concernant le sesquioxyde de vanadium, le problème est déli-

cat. L'ensemble des résultats obtenus au passage de la transition en température et en dopage semble consistant avec la notion introduite dans la Référence [47] d'une augmentation du champ cristallin effectif, induite par les corrélations, à l'origine de la transition métal-isolant sous l'effet du dopage et de la température. Cependant, la possibilité d'étudier l'effet des corrélations sous pression a révélé l'existence d'un autre mécanisme de transition, donnant lieu à une structure électronique différente dans la phase métallique [13, 14]. La différence observée dans la variation anisotrope des constantes du réseau au passage de la transition induite en température et en dopage, par rapport à celle, plus faible, que présente la transition sous pression, suggère un couplage des degrés de liberté électroniques et structuraux, qui pourrait être lié au mécanisme de transition lui-même. Dans cette hypothèse, on peut imaginer que l'augmentation du champ cristallin effectif induite par les corrélations est amplifiée par la variation anisotrope des paramètres de mailles, à l'image de la transition de Peierls assistée par les corrélations dans le dioxyde de vanadium.

La combinaison de différentes techniques spectroscopiques utilisant le rayonnement synchrotron m'a donc permis de mettre en évidence le fait que la transition métal-isolant dans deux matériaux prototypes comme VO_2 et $(V_{1-x}Cr_x)_2O_3$, considérés pendant longtemps comme antithétiques, présente en réalité beaucoup de points communs, notamment dans l'interdépendance entre effets structuraux et corrélations électroniques. La vaste applicabilité des méthodes utilisées - comme par exemple l'étude de la transition dans des conditions de pression externe variable - et leur intérêt général pour la physique des systèmes fortement corrélés nous permettent d'imaginer que les mêmes méthodes pourront être appliquées également dans d'autres matériaux (systèmes $4f$, pnictures de fer, etc...), et pour d'autres types de transitions électroniques (e.g. vers la phase supraconductrice), afin de contribuer à la compréhension de la multitude de phénomènes physiques provoqués par les corrélations électroniques.

Glossaire des sigles

AFI	:	Isolant antiferromagnétique *AntiFerromagnetic Insulator*
ARPES	:	Spectroscopie de photoémission résolue en angle *Angle Resolved PhotoEmission Spectroscopy*
BW	:	Largeur de bande *BandWidth*
CDMFT	:	*Cluster* théorie du champs moyen dynamique *Cluster Dynamical Mean Field Theory*
CI	:	Interaction de configuration *Configuration Interaction*
DFT	:	Théorie de la densité fonctionnelle *Density-Functional Theory*
DMFT	:	Théorie du champs moyen dynamique *Dynamical Mean Field Theory*
DOS	:	Densité d'états *Density Of States*
EELS	:	Spectroscopie de perte d'énergie d'électron *Electron Energy Loss Spectroscopy*
EN	:	Emission Normale
ER	:	Emission Rasante
IXS	:	Diffusion inélastique de rayons X *Inelastic X-ray Scattering*
HAXPES	:	Spectroscopie de photoémission de rayons X durs *HArd X-ray PhotoEmission Spectroscopy*
HB	:	Bande de Hubbard *Hubbard Band*
LDA	:	Approximation de la densité locale *Local-Density Approximation*
LHB	:	Bande de Hubbard inférieure *Lower Hubbard Band*
MIT	:	Transition métal-isolant *Metal-Insulator Transition*

nRIXS	:	Diffusion inélastique non résonnante de rayons X *non Resonant Inelastic X-ray Scattering*
PES	:	Spectroscopie de photoémission *PhotoEmission Spectroscopy*
PFY	:	Rendement de fluorescence partiel *Partial Fluorescence Yield*
PI	:	Isolant paramagnétique *Paramagnetic Insulator*
PM	:	Métal paramagnétique *Paramagnetic Metal*
QP	:	Pic de quasiparticule *Quasiparticle Peak*
RIXS	:	Diffusion inélastique résonnante de rayons X *Resonant Inelastic X-ray Scattering*
TDDFT	:	Théorie de la densité fonctionnelle dépendante du temps *Time-Dependent Density-Functional Theory*
TEY	:	Rendement en électron total *Total Electron Yield*
TFY	:	Rendement en fluorescence totale *Total Fluorescence Yield*
TMO	:	Oxyde de métaux de transition *Transition Metal Oxide*
UHB	:	Bande de Hubbard supérieure *Upper Hubbard Band*
UPS	:	Spectroscopie de photoélectron UV *Ultraviolet PhotoElectron Spectroscopy*
UV	:	UltraViolet
XAS	:	Spectroscopie d'absorption de rayons X *X-ray Absorption Spectroscopy*
XES	:	Spectroscopie d'émission de rayons X *X-ray Emission Spectroscopy*
XPS	:	Spectroscopie de photoélectron X *X-ray PhotoElectron Spectroscopy*

Références bibliographiques

[1] Bednorz, J. G. and Muller, A. *Z. Phys. B* **64**, 189 (1986).

[2] Baibich, M. N., Broto, J. M., Fert, A., Van Dau, F. N., Petroff, F., Etienne, P., Creuzet, G., Friederich, A., and Chazelas, J. *Phys. Rev. Lett.* **61**(21), 2472 (1988).

[3] Binasch, G., Grünberg, P., Saurenbach, F., and Zinn, W. *Phys. Rev. B* **39**(7), 4828 (1989).

[4] Imada, M., Fujimori, A., and Tokura, Y. *Rev. Mod. Phys.* **70**, 1039 (1998).

[5] Mott, N. F. *Proceedings of the Phys. Soc. Sect. A* **62**(7), 416–422 (1949).

[6] Mott, N. F. *Rev. Mod. Phys.* **40**, 677 (1968).

[7] Mott, F. *Metal-Insulator Transitions*. Taylor & Francis, London, (1974).

[8] Georges, A., Kotliar, G., Krauth, W., and Rozenberg, M. J. *Rev. Mod. Phys.* **68**(1), 13 (1996).

[9] Hubbard, J. *Proc. Roy. Soc. (London)* **A 276**, 238 (1963).

[10] Rodolakis, F., Mansart, B., Papalazarou, E., Gorovikov, S., Vilmercati, P., Petaccia, L., Goldoni, A., Rueff, J. P., Lupi, S., Metcalf, P., and Marsi, M. *Phys. Rev. Lett.* **102**, 066805 (2009).

[11] Thomas, J. *Physics Synopsis* **February 17**, http ://physics.aps.org/synopsis–for/10.1103/PhysRevLett.102.066805 (2009).

[12] Rodolakis, F., Mansart, B., Papalazarou, E., Gorovikov, S., Vilmercati, P., Petaccia, L., Goldoni, A., Rueff, J. P., Lupi, S., Metcalf, P., and Marsi, M. *Elettra Higlights* **2008-2009**, 58 (2009).

[13] Rodolakis, F., Hansmann, P., Rueff, J.-P., Toschi, A., Haverkort, M. W., Sangiovanni, G., Tanaka, A., Saha-Dasgupta, T., Andersen, O. K., Held, K., Sikora, M., Alliot, I., Itié, J.-P., Baudelet, F., Wzietek, P., Metcalf, P., and Marsi, M. *Phys. Rev. Lett.* **104**(4), 047401 (2010).

[14] Rodolakis, F., Hansmann, P., Rueff, J. P., Toschi, A., Haverkort, M. W., Sangiovanni, G., Held, K., Sikora, M., Congeduti, A., Itié, J. P., Baudelet, F., Metcalf, P., and Marsi, M. *J. Phys. : Conf. Series* **190**, 012092 (2009).

[15] Cox, P. A. *Transition metal oxides, an introduction to their electronic structure and properties*. Clarendon press, Oxford, 1st edition, (1992).

[16] Héritier, M. *Electrons en interaction et Transitions de phase électroniques*. Cours Master 2 Physique des Solides, Volume 2, (2007).

[17] Hubbard, J. *Proc. Roy. Soc. (London)* **A 277**, 237 (1964).

[18] Hubbard, J. *Proc. Roy. Soc. (London)* **A 281**, 401 (1963).

[19] Lieb, E. H. and Wu, F. Y. *Phys. Rev. Lett.* **20**(25), 1445 (1968).

[20] Metzner, W. and Vollhardt, D. *Phys. Rev. Lett.* **62**(3), 324 (1989).

[21] Kotliar, G. and Vollhardt, D. *Physics Today* **57**, 53 (2004).

[22] Georges, A. and Kotliar, G. *Phys. Rev. B* **45**(12), 6479 (1992).

[23] Rozenberg, M. J., Kotliar, G., Kajueter, H., Thomas, G. A., Rapkine, D. H., Honig, J. M., and Metcalf, P. *Phys. Rev. Lett.* **75**(1), 105 (1995).

[24] Anisimov, V. I., Poteryaev, A. I., Korotin, M. A., Anokhin, A. O., and Kotliar, G. *J. of Phys : Cond. Mat.* **9**(35), 7359–7367 (1997).

[25] Lichtenstein, A. I. and Katsnelson, M. I. *Phys. Rev. B* **57**(12), 6884 (1998).

[26] Biroli, G., Parcollet, O., and Kotliar, G. *Phys. Rev. B* **69**(20), 205108 (2004).

[27] Rueff, J.-P. *Electrons corrélés sous haute pression : Une approche par diffusion inélastique des rayons X.* Thèse d'Habilitation à Diriger des Recherches, Université Pierre et Marie Curie - Paris VI, (2007).

[28] Zaanen, J., Sawatzky, G. A., and Allen, J. W. *Phys. Rev. Lett.* **55**(4), 418 (1985).

[29] Keller, G., Held, K., Eyert, V., Vollhardt, D., and Anisimov, V. I. *Phys. Rev. B* **70**(20), 205116 (2004).

[30] Eyert, V. *Ann. Phys. (Leipzig)* **11**(9), 650 (2002).

[31] McWhan, D. B. and Remeika, J. P. *Phys. Rev. B* **2**(9), 3734 (1970).

[32] McWhan, D. B., Menth, A., Remeika, J. P., Brinkman, W. F., and Rice, T. M. *Phys. Rev. B* **7**(5), 1920 (1973).

[33] McWhan, D. B., Rice, T. M., and Remeika, J. P. *Phys. Rev. Lett.* **23**(24), 1384 (1969).

[34] Kuwamoto, H., Honig, J. M., and Appel, J. *Phys. Rev. B* **22**, 2626 (1980).

[35] Limelette, P., Georges, A., Jérome, D., Wzietek, P., Metcalf, P., and Honig, J. M. *Science* **302**, 89 (2003).

[36] Dernier, P. D. *J. Phys. Chem. Solids* **31**(11), 2569 (1970).

[37] Castellani, C., Natoli, C. R., and Ranninger, J. *Phys. Rev. B* **18**(9), 4945 (1978).

[38] Castellani, C., Natoli, C. R., and Ranninger, J. *Phys. Rev. B* **18**(9), 4967 (1978).

[39] Castellani, C., Natoli, C. R., and Ranninger, J. *Phys. Rev. B* **18**(9), 5001 (1978).

[40] Park, J.-H., Tjeng, L. H., Tanaka, A., Allen, J. W., Chen, C. T., Metcalf, P., Honig, J. M., de Groot, F. M. F., and Sawatzky, G. A. *Phys. Rev. B* **61**(17), 11506 (2000).

[41] Ezhov, S. Y., Anisimov, V. I., Khomskii, D. I., and Sawatzky, G. A. *Phys. Rev. Lett.* **83**(20), 4136 (1999).

[42] Paolasini, L., Vettier, C., de Bergevin, F., Yakhou, F., Mannix, D., Stunault, A., Neubeck, W., Altarelli, M., Fabrizio, M., Metcalf, P. A., and Honig, J. M. *Phys. Rev. Lett.* **82**(23), 4719 (1999).

[43] Held, K., Keller, G., Eyert, V., Vollhardt, D., and Anisimov, V. I. *Phys. Rev. Lett.* **86**(23), 5345 (2001).

[44] Anisimov, V. I., Kondakov, D. E., Kozhevnikov, A. V., Nekrasov, I. A., Pchelkina, Z. V., Allen, J. W., Mo, S.-K., Kim, H.-D., Metcalf, P., Suga, S., Sekiyama, A., Keller, G., Leonov, I., Ren, X., and Vollhardt, D. *Phys. Rev. B* **71**(12), 125119 (2005).

[45] Laad, M. S., Craco, L., and Muller-Hartmann, E. *Phys. Rev. B* **73**(4), 045109 (2006).

[46] Saha-Dasgupta, T., Andersen, O. K., Nuss, J., Poteryaev, A. I., Georges, A., and Lichtenstein, A. I. *Cond. Mat.* , arXiv :0907.2841v1 (2009).

[47] Poteryaev, A. I., Tomczak, J. M., Biermann, S., Georges, A., Lichtenstein, A. I., Rubtsov, A. N., Saha-Dasgupta, T., and Andersen, O. K. *Phys. Rev. B* **76**(8), 085127 (2007).

[48] Tomczak, J. *Spectral and Optical Properties of Correlated Materials*. PhD thesis, Ecole Polytechnique, (2007).

[49] Mo, S.-K., Denlinger, J. D., Kim, H.-D., Park, J.-H., Allen, J. W., Sekiyama, A., Yamasaki, A., Kadono, K., Suga, S., Saitoh, Y., Muro, T., Metcalf, P., Keller, G., Held, K., Eyert, V., Anisimov, V. I., and Vollhardt, D. *Phys. Rev. Lett.* **90**(18), 186403 (2003).

[50] Müller, O., Urbach, J. P., Goering, E., Weber, T., Barth, R., Schuler, H., Klemm, M., Horn, S., and denBoer, M. L. *Phys. Rev. B* **56**(23), 15056 (1997).

[51] Panaccione, G., Altarelli, M., Fondacaro, A., Georges, A., Huotari, S., Lacovig, P., Lichtenstein, A., Metcalf, P., Monaco, G., Offi, F., Paolasini, L., Poteryaev, A., Tjernberg, O., and Sacchi, M. *Phys. Rev. Lett.* **97**(11), 116401 (2006).

[52] Mo, S.-K., Kim, H.-D., Denlinger, J. D., Allen, J. W., Park, J.-H., Sekiyama, A., Yamasaki, A., Suga, S., Saitoh, Y., Muro, T., and Metcalf, P. *Phys. Rev. B* **74**(16), 165101 (2006).

[53] Sawatzky, G. A. and Post, D. *Phys. Rev. B* **20**(4), 1546 (1979).

[54] Smith, K. E. and Henrich, V. E. *Phys. Rev. B* **38**(9), 5965 (1988).

[55] Smith, K. E. and Henrich, V. E. *Phys. Rev. B* **50**(3), 1382 (1994).

[56] Shin, S., Tezuka, Y., Kinoshita, T., Ishii, T., Kashiwakura, T., Takahashi, M., and Suda, Y. *J. Phys. Soc. Jpn.* **64**, 1230 (1995).

[57] Kim, H.-D., Kumigashira, H., Ashihara, A., Takahashi, T., and Ueda, Y. *Phys. Rev. B* **57**(3), 1316 (1998).

[58] Zimmermann, R., Claessen, R., Reinert, F., Steiner, P., and Hufner, S. *J. Phys. Cond. Mat.* **10**, 5697 (1998).

[59] Morin, F. J. *Phys. Rev. Lett.* **3**(1), 34 (1959).

[60] McWhan, D. B., Marezio, M., Remeika, J. P., and Dernier, P. D. *Phys. Rev. B* **10**(2), 490 (1974).

[61] Longo, J. M. and Kierkegaard, P. *Acta Chim. Scand.* **24**, 420 (1970).

[62] Shin, S., Suga, S., Taniguchi, M., Fujisawa, M., Kanzaki, H., Fujimori, A., Daimon, H., Ueda, Y., Kosuge, K., and Kachi, S. *Phys. Rev. B* **41**(8), 4993 (1990).

[63] Goodenough, J. B. *J. Solid State Chem.* **3**, 490 (1971).

[64] Wentzcovitch, R. M., Schulz, W. W., and Allen, P. B. *Phys. Rev. Lett.* **72**(21), 3389 (1994).

[65] Biermann, S., Poteryaev, A., Lichtenstein, A. I., and Georges, A. *Phys. Rev. Lett.* **94**(2), 026404 (2005).

[66] Zylbersztejn, A. and Mott, N. F. *Phys. Rev. B* **11**(11), 4383 (1975).

[67] Marezio, M., McWhan, D. B., Remeika, J. P., and Dernier, P. D. *Phys. Rev. B* **5**(7), 2541 (1972).

[68] Pouget, J. P. and Launois, H. *J. Phys. (France)* **C4-37**, 49 (1976).

[69] Pouget, J. P., Launois, H., Rice, T. M., Dernier, P., Gossard, A., Villeneuve, G., and Hagenmuller, P. *Phys. Rev. B* **10**(5), 1801 (1974).

[70] Pouget, J. P., Launois, H., D'Haenens, J. P., Merenda, P., and Rice, T. M. *Phys. Rev. Lett.* **35**(13), 873 (1975).

[71] Liebsch, A., Ishida, H., and Bihlmayer, G. *Phys. Rev. B* **71**(8), 085109 (2005).

[72] Laad, M. S., Craco, L., and Müller-Hartmann, E. *Eur. Phys. Lett.* **69**(6), 984 (2005).

[73] Tomczak, J. M., Aryasetiawan, F., and Biermann, S. *Phys. Rev. B* **78**(11), 115103 (2008).

[74] Gatti, M., Bruneval, F., Olevano, V., and Reining, L. *Phys. Rev. Lett.* **99**(26), 266402 (2007).

[75] Haverkort, M. W., Hu, Z., Tanaka, A., Reichelt, W., Streltsov, S. V., Korotin, M. A., Anisimov, V. I., Hsieh, H. H., Lin, H.-J., Chen, C. T., Khomskii, D. I., and Tjeng, L. H. *Phys. Rev. Lett.* **95**(19), 196404 (2005).

[76] Koethe, T. C., Hu, Z., Haverkort, M. W., Schussler-Langeheine, C., Venturini, F., Brookes, N. B., Tjernberg, O., Reichelt, W., Hsieh, H. H., Lin, H.-J., Chen, C. T., and Tjeng, L. H. *Phys. Rev. Lett.* **97**(11), 116402 (2006).

[77] Goering, E., Schramme, M., Müller, O., Barth, R., Paulin, H., Klemm, M., denBoer, M. L., and Horn, S. *Phys. Rev. B* **55**(7), 4225 (1997).

[78] Goering, E., Schramme, M., Müller, O., Paulin, H., Klemm, M., denBoer M. L., and Horn, S. *Physica B : Cond. Mat.* **230-232**, 996 (1997).

[79] Kurmaev, E. Z., Cherkashenko, V. M., Yarmoshenko, Y. M., Bartkowski, S., Postnikov, A. V., Neumann, M., Duda, L.-C., Guo, J. H., Nordgren, J., Perelyaev, V. A., and Reichelt, W. *J. Phys. Cond. Mat.* **10**(18), 4081 (1998).

[80] Okazaki, K., Wadati, H., Fujimori, A., Onoda, M., Muraoka, Y., and Hiroi, Z. *Phys. Rev. B* **69**(16), 165104 (2004).

[81] Ruzmetov, D., Senanayake, S. D., and Ramanathan, S. *Phys. Rev. B* **75**(19), 195102 (2007).

[82] Eguchi, R., Taguchi, M., Matsunami, M., Horiba, K., Yamamoto, K., Ishida, Y., Chainani, A., Takata, Y., Yabashi, M., Miwa, D., Nishino, Y., Tamasaku, K., Ishikawa, T., Senba, Y., Ohashi, H., Muraoka, Y., Hiroi, Z., and Shin, S. *Phys. Rev. B* **78**(7), 075115 (2008).

[83] Bianconi, A. *Phys. Rev. B* **26**(6), 2741 (1982).

[84] de Groot, F. M. F., Grioni, M., Fuggle, J. C., Ghijsen, J., Sawatzky, G. A., and Petersen, H. *Phys. Rev. B* **40**(8), 5715 (1989).

[85] Abbate, M., de Groot, F. M. F., Fuggle, J. C., Ma, Y. J., Chen, C. T., Sette, F., Fujimori, A., Ueda, Y., and Kosuge, K. *Phys. Rev. B* **43**(9), 7263 (1991).

[86] Arcangeletti, E., Baldassarre, L., Castro, D. D., Lupi, S., Malavasi, L., Marini, C., Perucchi, A., and Postorino, P. *Phys. Rev. Lett.* **98**(19), 196406 (2007).

[87] Attwood, D. In *HERCULES (Higher European Research Course for Users of Large Experimental Systems)*, (2008).

[88] Hüfner, S. *Photoelectron Spectroscopy*. Springer, Berlin, (1995).

[89] Damascelli, A., Hussain, Z., and Shen, Z.-X. *Rev. Mod. Phys.* **75**(2), 473 (2003).

[90] Seah, M. P. and Dench, W. A. *Surf. Interface Anal.* **1**(1), 2 (1979).

[91] Papalazarou, E., Gatti, M., Marsi, M., Brouet, V., Iori, F., Reining, L., Annese, E., Vobornik, I., Offi, F., Fondacaro, A., Huotari, S., Lacovig, P., Tjernberg, O., Brookes, N. B., Sacchi, M., Metcalf, P., and Panaccione, G. *Phys. Rev. B* **80**, 155115 (2009).

[92] Petaccia, L., Vilmercati, P., Gorovikov, S., Barnaba, M., Bianco, A., Cocco, D., Masciovecchio, C., and Goldoni, A. *Nucl. Instr. and Meth. A* **606**, 780–784 (2009).

[93] Krause, M. O. and Oliver, J. H. *J. Phys. Chem.* **8**, 329 (1979).

[94] Glatzel, P., Sikora, M., and Fernandez-Garcia, M. *Eur. Phys. J. Special Topics* **169**, 207–214 (2009).

[95] Gauthier, C., Solé, V., Signorato, R., Goulon, J., and Moguiline, E. *J. Synchrotron Rad.* **6**, 164–166 (1999).

[96] Proux, O., Biquard, X., Lahera, E., Menthonnex, J. J., Prat, A., Ulrich, O., Soldo, Y., Trévisson, P., Kapoujvan, G., Perroux, G., Taunier, P., Grand, D., Jeantet, P., Deleglise, M., Roux, J.-P., and Hazemann, J.-L. *Physica Scripta* **115**, 970–973 (2005).

[97] Cai, Y. Q., Chow, P., Chen, C. C., Ishii, H., Tsang, K. L., Kao, C. C., Liang, K. S., and Chen, C. T. *AIP* **705**, 340–343 (2004).

[98] Pfalzer, P., Urbach, J.-P., Klemm, M., Horn, S., denBoer, M. L., Frenkel, A. I., and Kirkland, J. P. *Phys. Rev. B* **60**(13), 9335 (1999).

[99] Sekiyama, A., Iwasaki, T., Matsuda, K., Saitoh, Y., Ônuki, Y., and Suga, S. *Nature* **403**, 6768 (2000).

[100] Ashkenazi, J. and Chuchen, T. C. *Philos. Mag.* **32**, 763 (1975).

[101] Tomczak, J. and Biermann, S. *Communication privée* .

[102] Maiti, K., Mahadevan, P., and Sarma, D. D. *Phys. Rev. Lett.* **80**(13), 2885 (1998).

[103] Potthoff, M. and Nolting, W. *Phys. Rev. B* **60**(11), 7834 (1999).

[104] Borghi, G., Fabrizio, M., and Tosatti, E. *Phys. Rev. Lett.* **102**(6), 066806 (2009).

[105] Miller, T., McMahon, W. E., and Chiang, T.-C. *Phys. Rev. Lett.* **77**(6), 1167 (1996).

[106] Offi, F., Iacobucci, S., Vilmercati, P., Rizzo, A., Goldoni, A., Sacchi, M., and Panaccione, G. *Phys. Rev. B* **77**(20), 201101 (2008).

[107] Grygiel, C., Simon, C., Mercey, B., Prellier, W., Fresard, R., and Limelette, P. *Appl. Phys. Lett.* **91**(26), 262103 (2007).

[108] Grygiel, C. *Etude multi-échelle de la transition métal-isolant de films minces du composé V_2O_3*. PhD thesis, Université de Caen, (2008).

[109] Baldassarre, L., Perucchi, A., Nicoletti, D., Toschi, A., Sangiovanni, G., Held, K., Capone, M., Ortolani, M., Malavasi, L., Marsi, M., Metcalf, P., Postorino, P., and Lupi, S. *Phys. Rev. B* **77**(11), 113107 (2008).

[110] Mo, S.-K., Kim, H.-D., Allen, J. W., Gweon, G.-H., Denlinger, J. D., Park, J.-H., Sekiyama, A., Yamasaki, A., Suga, S., Metcalf, P., and Held, K. *Phys. Rev. Lett.* **93**(7), 076404 (2004).

[111] Abe, H., Terauchi, M., Tanaka, M., and Shin, S. *Jpn. J. Appl. Phys.* **37**, 584 (1998).

[112] Abe, H., Terauchi, M., Tanaka, M., and Shin, S. *Jpn. J. Appl. Phys.* **38**, 1403 (1999).

[113] Isaacs, E. D., Platzman, P. M., Metcalf, P., and Honig, J. M. *Phys. Rev. Lett.* **76**(22), 4211 (1996).

[114] Goulon, J., Rogalev, A., Goulon-Ginet, C., Benayoun, G., Paolasini, L., Brouder, C., Malgrange, C., and Metcalf, P. A. *Phys. Rev. Lett.* **85**(20), 4385 (2000).

[115] Meneghini, C., Matteo, S. D., Monesi, C., Neisius, T., Paolasini, L., Mobilio, S., Natoli, C. R., Metcalf, P. A., and Honig, J. M. *Phys. Rev. B* **72**(3), 033111 (2005).

[116] Bianconi, A. and Natoli, C. R. *Solid State Commun.* **27**(11), 1177 (1978).

[117] Joly, Y. *Phys. Rev. B* **63**, 125120 (2001).

[118] Elfimov, I. S., Skorikov, N. A., Anisimov, V. I., and Sawatzky, G. A. *Phys. Rev. Lett.* **88**, 015504 (2002).

[119] Gougoussis, C., Calandra, M., Seitsonen, A., Brouder, C., Shukla, A., and Mauri, F. *Phys. Rev. B* **79**, 045118 (2009).

[120] Vanko, G., de Groot, F. M. F., Huotari, S., Cava, R. J., Lorenz, T., and Reuther, M. *Cond. Mat.* , arvix :0802.2744 (2008).

[121] Bocharov, S., Dräger, G., Heumann, D., Simunek, A., and Sipr, O. *Phys. Rev. B* **58**(12), 7668 (1998).

[122] Filipponi, A. *J. Phys. B : At. Mol. Opt. Phys.* **33**, 2835 (2000).

[123] Filipponi, A. and Di Cicco, A. *Phys. Rev. B* **52**(21), 15135 (1995).

[124] Filipponi, A., Di Cicco, A., and Natoli, C. R. *Phys. Rev. B* **52**(21), 15122 (1995).

[125] Frenkel, A. I., Pease, D. M., Budnick, J. I., Metcalf, P., Stern, E. A., Shanthakumar, P., and Huang, T. *Phys. Rev. Lett.* **97**(19), 195502 (2006).

[126] Kotani, A., Okada, K., Vanko, G., Dhalenne, G., Revcolevschi, A., Giura, P., and Shukla, A. *Phys. Rev. B* **77**(20), 205116 (2008).

[127] de Groot, F., Vanko, G., and Glatzel, P. *J. Phys. Cond. Mat.* **21**, 104207 (2009).

Spectroscopies à l'aide du rayonnement synchrotron appliquées aux systèmes fortement corrélés : Transition métal-isolant dans les oxydes de vanadium

Résumé : Cette thèse a pour but d'étudier la structure électronique à proximité du niveau de Fermi et de discuter l'influence des corrélations dans deux matériaux fortement corrélés présentant des transitions métal-isolant en température, en dopage et en pression : les oxydes de vanadium $(V_{1-x}Cr_x)_2O_3$ et VO_2Pour cela, nous avons combiné différentes méthodes spectroscopiques utilisant le rayonnement synchrotron : la photoémission, l'absorption X et la diffusion inélastique. Ces techniques complémentaires, qui donnent une vue d'ensemble de la structure électronique, sont sensibles aux perturbations intervenant dans la structure électronique au passage de la transition. La comparaison directe de ces résultats aux prédictions théoriques permet de clarifier le rôle des corrélations électroniques dans les mécanismes de transition.

Dans VO_2, nos résultats semblent vérifier le modèle de transition de Peierls assistée par les corrélations. Dans $(V_{1-x}Cr_x)_2O_3$, c'est l'hypothèse d'une augmentation du champ cristallin effectif induite par les corrélations qui est privilégiée pour la transition en dopage et en température. L'analyse de l'influence des différents paramètres thermodynamiques a mis en lumière l'existence d'un mécanisme de transition différent sous l'effet de la pression, suggérant un couplage des degrés de liberté électroniques et structuraux. L'étude du comportement de la quasiparticule au voisinage de la surface dans ces deux systèmes a également permis de révéler la présence d'une couche morte à la surface sur laquelle les états cohérents sont perturbés et dont la longueur est une caractéristique intrinsèque aux propriétés de volume du matériau.

Mots-clés : systèmes fortement corrélés, transition métal-isolant, oxyde de vanadium, propriétés électroniques, synchrotron, photoémission, absorption X, diffusion inélastique.

Synchrotron radiation based spectroscopies applied to strongly correlated systems : Metal-insulator transition in vanadium oxides

Abstract : In this thesis, we have studied the electronic structure near the Fermi level and the influence of correlations in two strongly correlated materials displaying metal-insulator transition as a function of temperature, doping and pressure : $(V_{1-x}Cr_x)_2O_3$ and VO_2 vanadium oxides. We have combined different spectroscopies using synchrotron radiation : photoemission, X-ray absorption and inelastic scattering. These complementary techniques, which provide an overall picture of the low energy excitations, are sensitive to the changes occurring in the electronic structure across the transition. Direct comparison between experimental results and theoretical predictions allowed us to clarify the role of electronic correlations in transition mechanisms.

In VO_2, our analysis is consistent with the correlation assisted Peierls transition model. For the transition upon doping and temperature in $(V_{1-x}Cr_x)_2O_3$, our results confirm the hypothesis of correlation induced crystal field enhancement. Investigation of thermodynamic parameters effects reveals a different mechanism under pressure, suggesting an interplay between structural and electronic degrees of freedom. Investigation of the quasiparticles behavior at surfaces demonstrates the existence of a surface dead layer below the surface where correlated electronic states behave differently. The characteristic length of the dead layer seems to be an intrinsic, bulk property of the system.

Keywords : strongly correlated system, metal-insulator transition, vanadium oxide, electronic properties, synchrotron, photoemission, X-ray absorption, inelastic scattering.