



**HAL**  
open science

# Un modèle de liaisons fortes tridimensionnel pour les cuprates supraconducteurs monocouches à base de lanthane

Raphaël Photopoulos

► **To cite this version:**

Raphaël Photopoulos. Un modèle de liaisons fortes tridimensionnel pour les cuprates supraconducteurs monocouches à base de lanthane. Physique [physics]. Normandie Université, 2019. Français. NNT : 2019NORMC215 . tel-02346727v1

**HAL Id: tel-02346727**

**<https://theses.hal.science/tel-02346727v1>**

Submitted on 5 Nov 2019 (v1), last revised 19 Nov 2019 (v2)

**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.



Normandie Université

## THÈSE

Pour obtenir le diplôme de doctorat

Spécialité **PHYSIQUE**

Préparée au sein de l'Université de Caen Normandie

**Un modèle de liaisons fortes tridimensionnel pour les cuprates supraconducteurs monocouches à base de lanthane.**

Présentée et soutenue par  
**Raphael PHOTOPOULOS**

**Thèse soutenue publiquement le 27/09/2019  
devant le jury composé de**

M. LUCA PERFETTI	Professeur des universités, École Polytechnique De Palaiseau	Rapporteur du jury
M. JEAN-CLAUDE SORET	Professeur des universités, Université Tours François Rabelais	Rapporteur du jury
Mme ANNE-MARIE DARÉ	Maître de conférences, Aix-Marseille Université	Membre du jury
M. DENIS LEDUE	Professeur des universités, Université Rouen Normandie	Président du jury
M. RAYMOND FRÉSARD	Professeur des universités, ENSICAEN	Directeur de thèse

**Thèse dirigée par RAYMOND FRÉSARD, Laboratoire de cristallographie et sciences des matériaux (Caen)**



UNIVERSITÉ  
CAEN  
NORMANDIE







École doctorale n° 591 : Physique, Sciences de l'Ingénieur, Matériaux,  
Énergie (PSIME)

## *THÈSE*

*présentée et soutenue par*

**Raphaël PHOTOUPOULOS**

le 27 septembre 2019

en vue de l'obtention du diplôme de

**Doctorat de Normandie Université**

**Spécialité : "Physique"**

**Un modèle de liaisons fortes tridimensionnel pour  
les cuprates supraconducteurs monocouches à  
base de lanthane**

Directeur de thèse : **Raymond Frésard**

### **Jury :**

<b>M. Luca PERFETTI,</b>	Professeur des universités, LSI, Ecole Polytechnique, Palaiseau	Rapporteur
<b>M. Jean-Claude SORET,</b>	Professeur des universités, Greman, Université de Tours François Rabelais, Tours	Rapporteur
<b>Mme. Anne-Marie DARÉ,</b>	Maître de conférences, IM2NP, Aix-Marseille Université, Marseille	Examinatrice
<b>M. Denis LEDUE,</b>	Professeur des universités, GPM, Université de Rouen Normandie, Rouen	Examineur
<b>M. Raymond FRÉSARD,</b>	Professeur des universités, CRISMAT, ENSICAEN, Caen	Directeur de thèse

---

À mes parents, mes frères et  
mes grands-parents.  
À la mémoire de Madame Aline  
Simon.

---

# Remerciements

Je tiens tout d'abord à remercier les deux directeurs successifs qui m'ont accueilli au sein du laboratoire de cristallographie et sciences des matériaux (CRISMAT), Monsieur Antoine Maignan et Monsieur Wilfrid Prellier. Je remercie le Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche d'avoir permis le financement de ce projet de thèse.

Je remercie, ensuite, vivement Monsieur Luca Perfetti, professeur à l'école Polytechnique, ainsi que Monsieur Jean-Claude Soret, professeur à l'université de Tours, d'avoir accepté de rapporter ce travail de thèse. Je remercie aussi Madame Anne-Marie Daré, maître de conférences à l'université d'Aix-Marseille d'avoir accepté d'être examinatrice et Monsieur Denis Ledue, professeur à l'université de Rouen, d'avoir accepté de présider ce jury.

J'adresse mes sincères remerciements à Monsieur Raymond Frésard, professeur à l'ENSICAEN, qui a dirigé ma thèse durant ces trois dernières années et sans qui, ce travail de recherche n'aurait jamais existé. Raymond, je te remercie de m'avoir fait travailler sur un sujet aussi intéressant avec la passion pour la physique qui t'anime et de m'avoir accordé ta confiance afin d'explorer et de proposer de nouvelles pistes, sous ton égide. Je te remercie d'avoir répondu à mes questions lorsque j'en avais besoin et d'avoir systématiquement fait en sorte d'éviter que je m'égarer. Je te remercie pour tout ce que tu m'as appris, aussi bien en physique qu'en programmation. Tu m'as fait faire l'expérience d'une Recherche avec abnégation de soi au travers de laquelle tu m'as transmis ton perfectionnisme acharné pour la Science. C'est sans doute le prix à payer pour tenter d'approcher une partie de la vérité. Comme tu me l'as rappelé sans cesse : il ne faut rien laisser au hasard, il faut tout "démêler". J'espère que tu m'auras fait faire les choses durement mais nécessairement. J'espère que nos efforts ne seront pas vains. En ce sens, je me dois de te remercier. Je te remercie aussi pour le temps considérable que tu as passé à la correction de l'article de ma thèse en passe d'être publié et pour ta relecture très attentive du présent manuscrit.

Je dois évidemment remercier les membres du comité de suivi individuel qui ont veillé au bon déroulement de la thèse : Monsieur Vu-Hung Dao, maître de conférence au CRISMAT et Monsieur Dominique Durand, directeur de recherche CNRS au laboratoire de physique corpusculaire (LPC). Je tiens à remercier la direction du CRISMAT (W. Prellier) et la direction adjointe de l'école doctorale (V. Hardy) de m'avoir soutenu, encouragé et d'avoir posé un regard bienveillant sur mon travail de thèse. Je remercie tout particulièrement Vincent Hardy, directeur de recherche CNRS au CRISMAT, d'avoir pris le temps de m'écouter et de m'avoir aidé à relativiser les difficultés rencontrées. Je remercie aussi Monsieur Stéphane Auger et

Madame Marie Legay-Meleux pour leur soutien. Je remercie, aussi, le personnel du laboratoire, Benoît, Laurence, Eric, Marie S, Sandrine et Véronique pour leur bonne humeur et leur aide informatique ou administrative.

Je remercie aussi les chercheurs du CRISMAT avec qui j'ai pu interagir positivement et discuter de leur recherche respective : Arnaud Fouchet, Ulrike Lüders, Olivier Perez, Sylvie Hébert ou encore Vu-Hung Dao (un grand merci pour tes conseils en programmation). Merci au CRISMAT de m'avoir mis à disposition les puissantes machines de calculs me permettant de produire les résultats numériques présentés au sein de cette thèse.

Je remercie, par ailleurs, l'école doctorale qui m'a aidé financièrement pour les déplacements afin que je puisse me rendre à un GDR et à une école de physique. Je remercie E. Pavarini et E. Koch, les organisateurs de l'école d'automne d'électrons corrélés à Jülich d'avoir financé l'ensemble de mon hébergement à Aachen.

Cette thèse a été une expérience extrêmement difficile mais aussi très enrichissante. J'ai, en effet, pu rencontrer un certain nombre de personnes d'autres laboratoires au travers des 100 heures d'enseignements que j'ai dispensées. Ces personnes m'ont aidé et transmis leur passion d'enseigner. Je tiens à remercier, Julie Douady, Jean-Yves Chesnel, Emmanuel Vient, Patrick Bogdanski, Philippe Marie, Sébastien Petit, Michaël Fromager, Philippe Boduch, Nathalie Marie-Nourry, François Frémont, Pierre-Matthieu Anglade, Grégory Lehaut, Benoît Guillon, Julien Gibelin et tous les autres. Je tiens à remercier O. Juillet qui a manifesté sa confiance à mon égard et m'a permis de donner des colles en CUPGE, ce qui fût une fabuleuse expérience. Je remercie aussi François Mauger du LPC pour son écoute, son soutien inconditionnel et ses précieux conseils ainsi que Yves Lemièrre pour son soutien. Je souhaite aussi remercier des enseignants-chercheurs qui ont participé activement à ma formation me menant vers la voie de la Recherche en physique au travers d'une thèse et qui m'ont tout particulièrement marqué par leur gentillesse, leur passion dans leur travail de chercheur et leur pédagogie : Isabelle Bouchoule, Antoine Browaey, François Marquier, Jean-Christophe Pouilly, Lamri Adoui, Gaëtan Caldara. Merci à Aisling et Max S de m'avoir poussé à continuer dans la recherche lorsque j'étais en stage au laboratoire Charles Fabry.

Cette thèse n'aurait jamais vu le jour sans le soutien indéfectible d'un grand nombre de personnes de mon entourage. Je remercie Julie (mention spéciale pour les chouettes soirées passées à Caen pour décompresser!), Philippe et Patrick pour leurs encouragements, leur soutien et leurs conseils. Je remercie les amis doctorants du LPC avec qui j'ai passé de bons moments : Belen, Pierrick (merci pour les cafés, les leçons de guitare et l'aide pour certaines figures!), Edgard, Thomas, Joël, Alexandre. Merci, Cyril, pour ton soutien. Je remercie aussi très vivement Alex Leprévost, Lauren, Nicolas C, Farah, Cesare, Vivien, Florent S pour leurs encouragements et les soirées sympas autour d'une bière (ou plusieurs, évidemment!). Je remercie les doctorants, stagiaires et post-doc du CRISMAT avec qui j'ai passé de bons moments en leur compagnie : Antoine H, Félicien, Yassine, Clarisse, Florent P, Rodolphe, Evan, Gabi, Guillaume, Maxime L, Radia, Nahed, Marie D, Laura, Jean-Baptiste, Jonathan, Abdel, Cédric, Audric, Deepak, Maria, Aïmane, Christophe, Jennifer et bien d'autres... Je remercie vivement les amis de la Colloc' : Valentin & Elisa, Quentin & Pauline, Tim & Emilie, Guillaume & Clémence, Hadrien & Lu-

cile et Florentin pour m'avoir toujours accueilli à bras ouverts dans leur maison où nous avons bien profité et discuté de la Recherche. Merci à Louis de son accueil cherbourgeois et de son amitié durant nos études de physique. Merci à l'ensemble de mes amis de Paris qui m'ont toujours accueilli avec bonheur chez eux durant ces trois ans et avec qui j'ai toujours passé des moments extra-ordinaires : Antoine B (mention spéciale pour les discussions de physique théorique en plein festival ! Je te souhaite le meilleur pour ton post-doc aux states !), Julien, Émile, Jérémie, Baptiste, Pierre, Eloi, Mohammed (Merci Mohammed pour ton accueil lorsque je devais me rendre à Aachen le lendemain). Merci à Fabienne et Bruno pour leurs encouragements. Merci à Joseph, avec qui je suis resté ami depuis la prépa, pour nos discussions et nos partages d'expériences. Je ne peux évidemment oublier de remercier Ingrid, qui, plus que personne, m'a soutenu et encouragé durant ces années de thèse et qui me témoigne une amitié sincère, je te remercie pour tout (merci aussi pour ton aide à la relecture !). Merci à Pauline F pour m'avoir aidé à la relecture de l'intro'. Merci à Julia et JB dont j'ai fait la connaissance au moment de commencer à rédiger le manuscrit, et qui m'ont accompagné le soir à la BU et m'ont motivé à m'arracher jusqu'au bout.

Je tiens enfin à remercier évidemment mes parents et mes frères qui m'ont soutenu au cours de ces années difficiles. Je remercie, tout particulièrement, ma mère qui m'a aidé de son mieux à corriger l'orthographe du manuscrit en très peu de temps. Je remercie aussi mes grands parents, en particulier mon grand-père paternel, Stratis, qui m'a transmis, depuis mon plus jeune âge, le goût de l'instruction. Merci à ma marraine Anne-Catherine des mots de soutien. Je remercie mon cousin Florent et sa compagne Gwen qui m'ont accueilli chez eux et avec qui on se marre toujours autant. Merci à mes amis de longue date : Nicolas F de m'avoir initié à l'art de la débrouille en rando' et de m'avoir encouragé au cours de cette thèse, à Victor de m'avoir redonné le goût du Tennis. Merci à Adélaïde, Beber et Matt. Et Puis, je ne peux oublier Cheyenne, Mathieu, Nico et Simon que je remercie sincèrement pour leur amitié indéfectible et leur soutien pendant cette thèse. Enfin, j'ai une pensée émue, pour Madame Simon, qui m'a accueilli chez elle très chaleureusement, toujours avec le sourire, avec qui j'ai toujours eu de belles discussions et qui a beaucoup participé à la réussite de quatre de mes années d'étude. Je la remercie infiniment pour tout ce qu'elle a fait pour moi et j'en garde le meilleur souvenir. Je dédie ma thèse à sa mémoire.

J'affirme et j'atteste être l'auteur de ce manuscrit dans son intégralité tant sur le fond que sur la forme. Les idées originales que j'ai développées sous la direction du Pr. Raymond Frésard sont présentées et illustrées à la lumière d'un grand nombre de résultats obtenus et validés au cours du temps par la communauté scientifique dont j'ai systématiquement fait référence aux auteurs au travers des citations d'articles. Les auteurs des quelques figures empruntées et utiles à l'exposé de cette thèse sont systématiquement cités dans la légende associée.



*Les hommes marchent par des  
chemins divers. Qui les suit et  
les compare verra naître  
d'étranges figures.*

---

Novalis  
(*Les disciples à Saïs*)



# Table des matières

<b>Remerciements</b>	<b>iii</b>
<b>Introduction</b>	<b>1</b>
<b>1 Généralités sur les cuprates supraconducteurs</b>	<b>9</b>
1.1 Introduction . . . . .	9
1.2 Structure cristalline et familles de quelques cuprates . . . . .	9
1.2.1 Les cuprates supraconducteurs YBaCuO . . . . .	13
1.2.2 Les cuprates supraconducteurs au bismuth . . . . .	14
1.2.3 Les cuprates supraconducteurs au thallium . . . . .	15
1.2.4 Les cuprates supraconducteurs au mercure . . . . .	16
1.2.5 Les cuprates supraconducteurs monocouches au lanthane . . . . .	17
1.3 Une brève description du diagramme des phases générique des cuprates . . . . .	19
1.4 Les savoirs établis sur la structure électronique du composé LSCO . . . . .	21
1.5 Mesures ARPES de la surface de Fermi 2D du composé LSCO . . . . .	28
1.6 Conclusion . . . . .	30
<b>2 Vers une modélisation tridimensionnelle étendue des cuprates supraconducteurs au lanthane</b>	<b>31</b>
2.1 Introduction . . . . .	31
2.2 Méthode et modèle de liaisons fortes . . . . .	37
2.2.1 Introduction . . . . .	37
2.2.2 Formulation de la méthode . . . . .	38
2.3 Modèle d'Emery et autres modèles microscopiques de liaisons fortes . . . . .	45
2.3.1 Modèle à trois bandes d'Emery . . . . .	46
2.3.2 Autres modèles microscopiques de liaisons fortes : vers un modèle 3D . . . . .	48
2.4 Conclusion . . . . .	51
<b>3 Construction d'un modèle de liaisons fortes 3D pour le cuprate supraconducteur LSCO</b>	<b>53</b>
3.1 Introduction . . . . .	53
3.2 Construction du modèle étendu 3D de liaisons fortes faisant intervenir plusieurs orbitales . . . . .	54
3.2.1 Introduction . . . . .	54
3.2.2 Construction du Hamiltonien à plusieurs bandes . . . . .	54
3.2.3 Intégrales de saut dans le plan $\text{CuO}_2$ . . . . .	57

3.2.4	Intégrales de saut en-dehors du plan $\text{CuO}_2$ . . . . .	62
3.3	Résultats et discussion . . . . .	67
3.3.1	Structure électronique et comparaison à la DFT . . . . .	67
3.3.2	Approche analytique : origine microscopique des amplitudes de saut effectives à partir de la réduction du Hamiltonien à plusieurs bandes . . . . .	71
3.3.3	Approche numérique : le rôle des paramètres microscopiques .	83
3.3.4	Approche numérique : paramètres effectifs microscopiques op- timaux . . . . .	90
3.3.5	Surface de Fermi et densité d'états du modèle . . . . .	92
3.4	Conclusion . . . . .	97
<b>4</b>	<b>Étude des instabilités magnétiques du modèle effectif 3D à une seule bande</b> . . . . .	<b>101</b>
4.1	Introduction . . . . .	101
4.2	Le rôle important de la géométrie de la surface de Fermi . . . . .	103
4.3	Étude des instabilités magnétiques de notre modèle en couplage faible	105
4.3.1	Le cas des électrons indépendants . . . . .	105
4.3.2	Le cas des électrons corrélés . . . . .	110
4.4	Conclusion . . . . .	120
	<b>Conclusions générales et perspectives</b> . . . . .	<b>123</b>
<b>A</b>	<b>Formulation de Lindgren de la théorie des perturbations de Rayleigh- Schrödinger</b> . . . . .	<b>127</b>
	<b>Bibliographie</b> . . . . .	<b>131</b>
	<b>Communications scientifiques</b> . . . . .	<b>147</b>
A.1	Articles scientifiques . . . . .	147
A.2	Posters et séminaire . . . . .	147

# Introduction

La supraconductivité est sans aucun doute l'un des phénomènes physiques les plus fascinants. Il s'agit d'une phase de la matière au sein de laquelle la résistance électrique d'un matériau s'annule entièrement en dessous d'une certaine température critique de transition et où le matériau en question aura tendance à expulser entièrement les champs magnétiques (effet Meissner). Il s'agit d'un phénomène quantique macroscopique qui a attiré l'attention d'un très grand nombre de physiciens et ingénieurs depuis sa découverte en 1911 par Heike Kamerlingh Onnes à Leiden dans le mercure métallique en dessous de 4.15 Kelvin (K). A cette époque, se jouait alors une véritable compétition dans le but de développer des techniques permettant de refroidir les matériaux vers des températures de plus en plus basses (c'est en 1908 que Kamerlingh Onnes liquéfie l'hélium pour la première fois [1]). Le transport du courant électrique sans dissipation, c'est-à-dire sans perte d'énergie par effet Joule, dans les systèmes métalliques est l'une des manifestations les plus spectaculaires de la cohérence quantique des systèmes à N-corps à l'échelle macroscopique et apparaît alors comme l'avatar de l'un des vieux rêves de l'humanité de maîtriser, un jour, le mouvement perpétuel. La supraconductivité nous permet alors d'imaginer un grand nombre d'applications pouvant potentiellement bouleverser notre mode de vie [2, 3, 4]. Cependant, dans la majorité des matériaux où elle a été découverte, la supraconductivité apparaît vers des températures cryogéniques de l'ordre du zéro absolu (-273.15°C), ce qui ne lui permet pas d'être facilement applicable dans la vie quotidienne. Cependant, en janvier 1986, sur la base de travaux de synthèse chimique qui ont été réalisés cinq années auparavant à Caen par l'équipe de B. Raveau [5], deux chercheurs du laboratoire d'IBM à Zurich, K. A. Müller et J. G. Bednorz, refroidissent pour la première fois l'une des céramiques à base d'oxydes de cuivre synthétisée par l'équipe Caennaise en dessous de 35 K : ils observent alors une suppression totale de la résistivité pour une température critique jusqu'alors jamais atteinte [6] (voir Fig. 1). Ils venaient de découvrir la supraconductivité à haute température critique ( $T_c$ ), ce qui leur vaudra le prix Nobel de physique l'année suivante [7]. Jusqu'alors, la température critique maximale de transition était observée dans des alliages métalliques de type  $Nb_3Ge$  et était limitée à 23.2 K [8, 9]. Cette découverte déclenche alors une véritable course effrénée à la synthèse de nouveaux composés céramiques à base d'oxydes de cuivre que l'on appelle communément *cuprates supraconducteurs* et présentant de la supraconductivité dont les  $T_c$  atteignent des valeurs beaucoup plus élevées [10]. Dans les mois qui suivent, une  $T_c$  de 40 K a donc été atteinte dans les composés La-Ba-Cu-O massifs [11, 12] puis, en 1987, un grand bond en avant a été réalisé par l'équipe de Wu *et al.* [13] mettant en évidence une  $T_c$  atteignant 93 K dans le composé  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  dépassant ainsi la symbo-

lique température d'ébullition de l'azote liquide (77 K) rendant l'idée d'applications technologiques possible. Dans les vingt années suivantes, une très large gamme de cuprates supraconducteurs a été synthétisée augmentant ainsi la  $T_c$  autour de 140 K à pression ambiante (par exemple, dans le composé  $\text{HgBa}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{8+x}$  [14]). En vingt-cinq années de recherche, plus de cent mille articles ont été publiés sur ce sujet [15] et l'étude de ces nouveaux matériaux supraconducteurs a constitué un véritable élan dans le développement et l'amélioration de méthodes théoriques comme, par exemple, la théorie du champ moyen dynamique (DMFT) [16, 17], les méthodes Monte Carlo quantiques variationnelles [18, 19] ou à chemins contraints [20], la méthode de champ moyen enchevêtré par les symétries [21, 22], le groupe de renormalisation fonctionnelle [23] ou encore la méthode des bosons esclaves [24, 25]. De plus, des techniques expérimentales de pointe comme la spectroscopie de photoémission résolue en angle (ARPES) ont été améliorées et ont pu être appliquées à beaucoup d'autres champs de recherche concernant l'élaboration de nouveaux matériaux corrélés et l'exploration de leurs propriétés physiques (voir, par exemple, les Refs. [26, 27, 28]). Signalons, par ailleurs, qu'en 2007 une nouvelle classe de supraconducteurs à haute température critique à base de fer appelés *pnictures* a été découverte. Cependant, en raison de leur découverte récente, de leur faible température critique ( $T_c \simeq 55$  K) et de leur toxicité, ces matériaux ne trouvent pas un grand intérêt pratique [29]. Enfin, très récemment (2019), deux groupes de chercheurs publient des résultats annonçant avoir trouvé de la supraconductivité à très haute  $T_c$  pouvant atteindre jusqu'à 280 K (à très haute pression  $\sim 200$  GPa, cependant) après avoir synthétisé des hydrures de lanthane [30, 31].

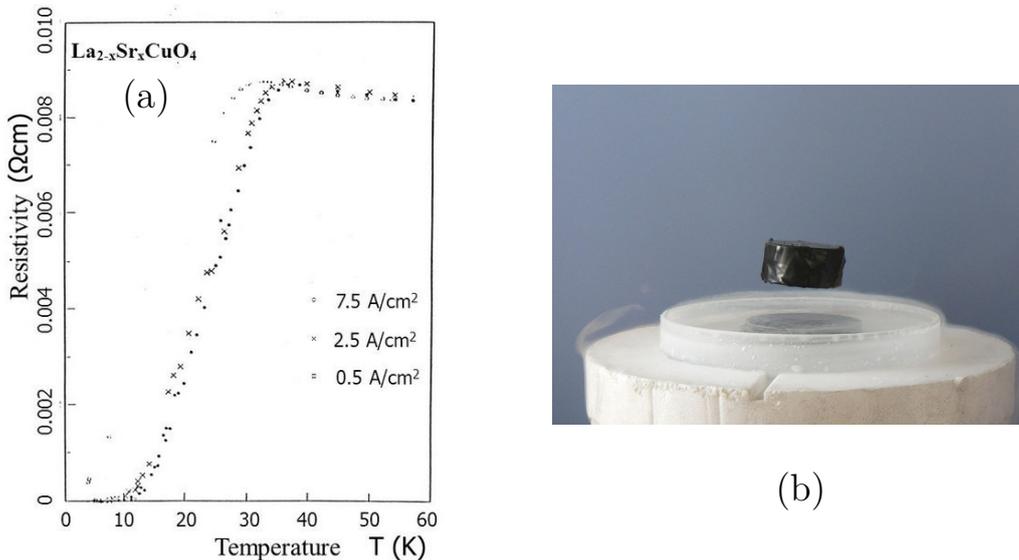


FIGURE 1 – (a) Disparition de la résistivité du composé cuprate  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$  (figure reproduite de l'article de K. A. Müller et J. G. Bednorz [6]). (b) Lévitiation d'un matériau supraconducteur sous l'effet d'un champ magnétique qui est expulsé du matériau (figure issue de Wikipédia).

Concernant l'explication théorique du phénomène de supraconductivité, celle-ci semblait avoir été scellée dans les années 1950 successivement d'un point de vue phé-

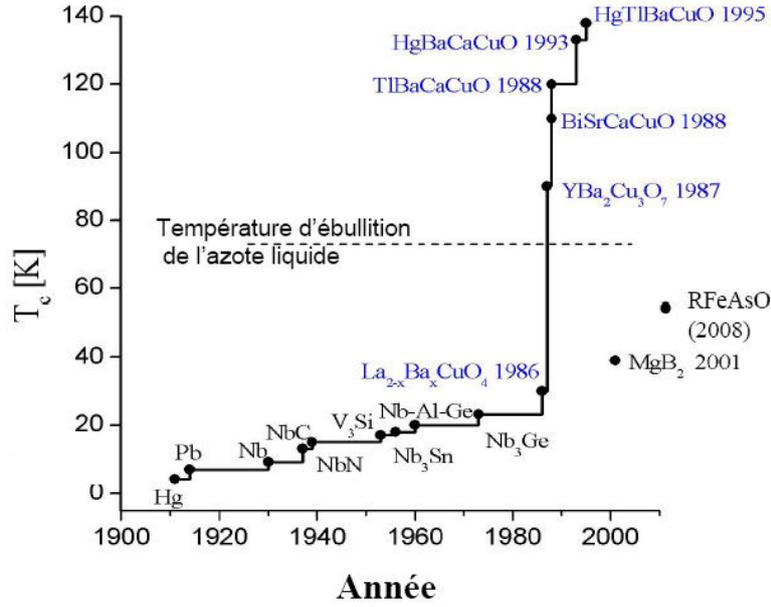


FIGURE 2 – Depuis la découverte de la supraconductivité à haute  $T_c$  dans les cuprates en 1986, une course aux nouveaux supraconducteurs aux  $T_c$  de plus en plus élevées s’est déclenchée dans la communauté scientifique (figure reproduite de la référence A. Georges [32]).

noménologique par Ginzburg et Landau [33], puis du point de vue microscopique par Bardeen, Cooper et Schrieffer (BCS) stipulant que les modes de vibration du réseau cristallin (les phonons) génèrent une interaction effective attractive entre les électrons s’appariant, dès lors, sous forme de paires (de Cooper) et se déplaçant en phase de manière collective [34, 35]. Cependant, ce mécanisme d’appariement des électrons suivi de l’émergence d’une phase superfluide par la condensation de ces paires dans le même état quantique se réalise à partir d’un état métallique et les températures critiques attendues prédites par la théorie BCS ne dépassent que de quelques Kelvin le zéro absolu. Ainsi, la découverte de Bednorz et Müller remet complètement en cause ce paradigme et la supraconductivité à haute  $T_c$  des cuprates trouverait son origine ailleurs et serait non-conventionnelle. En effet, les cuprates sont d’excellents isolants (antiferromagnétiques) lorsqu’ils ne sont pas dopés (composés parents). C’est dès qu’ils sont légèrement dopés en trous ou en électrons que l’ordre antiferromagnétique à longue portée est détruit progressivement au profit de l’émergence de la phase supraconductrice, ce à quoi on ne pourrait difficilement s’attendre compte tenu du fait que le magnétisme et la supraconductivité sont des instabilités en compétition [36]. Les cuprates font, en fait, partie de la famille des matériaux à fortes corrélations électroniques. Il s’agit de matériaux pour lesquels une description en termes de fonctions d’onde à particules indépendantes échoue. C’est une situation rencontrée dans les matériaux à bandes étroites dans lesquels les électrons hésitent entre un comportement itinérant du fait de leur énergie cinétique et un comportement localisé à cause de la forte répulsion coulombienne à courte portée existante entre eux. C’est le cas des oxydes de métaux de transition et de terres rares dont les cuprates font partie mais on peut citer aussi, par exemple,

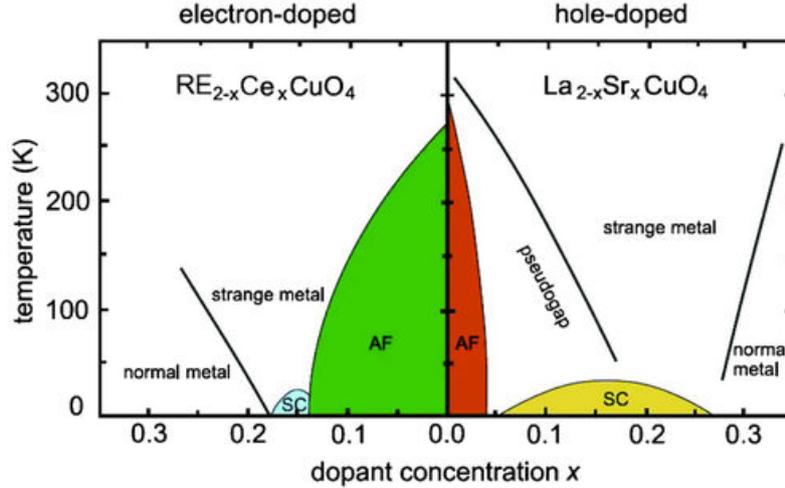


FIGURE 3 – Diagrammes des phases dopage-température générique des cuprates mettant en évidence les deux types de dopage ; à droite, il s’agit des phases apparaissant dès lors que le composé est dopé en trous (ici,  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ ) et à gauche, celles apparaissant lorsque le composé cuprates est dopé en électrons (ici,  $\text{RE}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ , où RE désigne une terre rare). On observe la phase antiferromagnétique (AF) en-dessous de la température de Néel  $T_N$ , la supraconductivité (SC) en-dessous de la température critique  $T_c$ , la phase pseudogap (PG) en dessous de la température  $T^*$ , et le régime métallique (FL) pour les grands dopages. On observe immédiatement l’asymétrie particule-trou très forte en dopage au travers des différences importantes avec la phase antiferromagnétique de chaque côté, ainsi que la phase supraconductrice. Figure reproduite de la référence D. J. Scalapino [41].

les nickelates, les oxydes de vanadium ou encore les delafossites dont les propriétés macroscopiques de transport électronique et magnétique dépendent aussi des fortes corrélations électrons-électrons. Cependant, les systèmes de fermions en interaction sont difficiles à appréhender théoriquement. L’alternative numérique évidente consistant à diagonaliser exactement le Hamiltonien à N-corps se heurte, en effet, à une croissance exponentielle de l’espace des états et seules de petites cellules constituées d’une vingtaine de sites peuvent être traitées par les ressources informatiques actuelles. Ainsi, un axe central de la recherche actuelle sur ces systèmes quantiques consiste donc à développer de nouvelles approches efficaces tant analytiques que numériques visant à approximer au mieux l’état fondamental du Hamiltonien à N-corps et à essayer de reproduire le plus fidèlement possible le diagramme de phases des cuprates afin de comprendre l’origine microscopique de la supraconductivité non-conventionnelle et d’autres propriétés exotiques.

Compte tenu de leur structure cristallographique et des différentes orbitales impliquées, la structure électronique des cuprates est complexe [37]. Dès lors, avant toute mise en place d’un traitement théorique des corrélations électroniques en couplage faible ou en couplage fort, nous avons entrepris, dans le cadre de cette thèse de revisiter la modélisation de la structure des bandes d’énergie des cuprates supraconducteurs monocouches à base de lanthane (composé parent  $\text{La}_2\text{CuO}_4$ ). Comme toutes les familles de cuprates, celui-ci est composé d’une structure lamellaire dont les plans de conduction formés d’ions cuivre et d’ions oxygène ( $\text{CuO}_2$ ) sont séparés successivement par des couches dites “réservoirs de charges” constituées, ici, par

des ions  $\text{La}^{3+}$ . L'une des singularités de ces cuprates monocouches, réside dans la structure électronique où une seule bande croise l'énergie de Fermi. Dans le composé stœchiométrique  $\text{La}_2\text{CuO}_4$ , il n'y a qu'un seul électron par site de cuivre occupant la bande  $3d_{x^2-y^2}$  et la bande de conduction est ainsi demi-remplie. La théorie des bandes prédit alors un état métallique mais c'est un état isolant antiferromagnétique qui est observé.  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  peut donc être décrit comme étant un isolant de Mott compte tenu des fortes corrélations électroniques et celui-ci est, en outre, bien modélisé par le Hamiltonien de Heisenberg [38]. Expérimentalement, une relation de dispersion bidimensionnelle des ondes de spin est observée et il est tentant de ne se focaliser que sur un seul plan [39]. Il est possible de doper en trous les plans  $\text{CuO}_2$  du composé parent au travers d'une substitution d'un ion  $\text{La}^{3+}$  par un ion  $\text{Ba}^{2+}$  ou  $\text{Sr}^{2+}$  au sein duquel la densité de trous correspond, à priori, à la concentration en Ba (Sr). Brièvement, à partir d'un dopage en trous de l'ordre de 5% (régime sous-dopé), une phase supraconductrice dont le paramètre d'ordre est de symétrie d'onde  $d$  émerge et celle-ci est entrelacée avec des ondes de densité de spin et des ondes de densité de charge [40]. La  $T_c$  atteint son maximum pour un dopage optimal en trous de 16%, puis au delà d'un dopage de l'ordre de 30%, l'ordre de paires à longue portée disparaît totalement au profit d'une phase liquide de Fermi (voir Fig. 3). L'un des défis actuels consiste à comprendre théoriquement l'origine de l'émergence de ces phases exotiques. En particulier, le mécanisme microscopique conduisant à l'appariement des électrons en paires de Cooper n'est, à ce jour, pas encore élucidé et ne fait l'objet d'aucun consensus. Parmi l'ensemble des divers scénarios envisagés, les fluctuations antiferromagnétiques de spin sont suspectées de jouer un rôle crucial sur l'émergence du dôme supraconducteurs [41] comme cela a déjà été observé expérimentalement pour d'autres supraconducteurs non conventionnels comme par exemple, les fermions lourds [15, 42] ou les pnictures [29]. Ainsi, dans le but d'étudier ces différents aspects physiques, un point de départ naturel consiste à proposer un modèle d'électrons sur réseau pertinent tenant compte des interactions entre les électrons, de la structure électronique et de la structure cristallographique du matériau étudié. Un modèle générique consiste à écrire un Hamiltonien comprenant un terme d'énergie cinétique  $\hat{T}$  et un terme d'interaction  $\hat{U}$  tel que  $\hat{H} = \hat{T} + \hat{U}$ . Ainsi, la détermination de ces termes de façon adéquate et réaliste permet de construire un modèle pertinent pour les cuprates supraconducteurs. En particulier, l'énergie cinétique  $\hat{T}$  repose sur l'hybridation des orbitales manifestement actives. C'est en 1987 que, deux théoriciens reconnus, V. J. Emery et C. M. Varma ont proposé un modèle de liaisons fortes pour les plans  $\text{CuO}_2$  des cuprates fondé sur la prise en compte des orbitales  $3d_{x^2-y^2}$  de l'ion cuivre et des ions oxygène  $2p_x, 2p_y$  [43, 44]. Il s'agit d'un modèle bidimensionnel (2D) à trois bandes dont une seule croise l'énergie de Fermi et se trouve, dès lors, être la bande de conduction active au niveau de Fermi comme cela avait été observé au travers des premiers résultats obtenus par la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) [45]. En outre, les amplitudes de saut des électrons vers les différents voisins les plus proches sur le réseau 2D d'ions cuivre permet de rendre compte de cette bande de conduction par simplification du modèle en négligeant les deux autres bandes. Par ailleurs, par souci de simplification, le terme d'interaction  $\hat{U}$  est restreint à la seule répulsion des électrons sur site comme l'avaient fait auparavant Hubbard, Gutzwiller et Kanamori dans leurs études

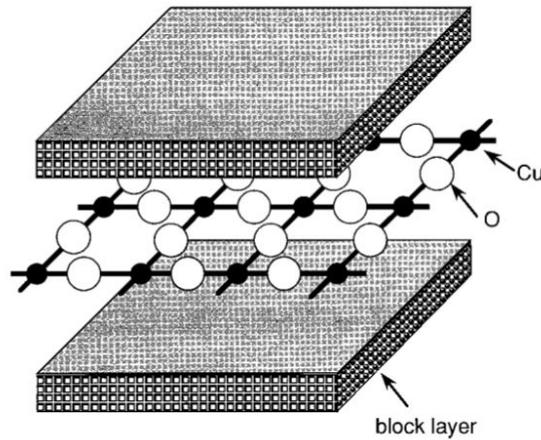


FIGURE 4 – Représentation des plans de conduction  $\text{CuO}_2$  intercalés entre les couches isolantes (figure reproduite de la référence Imada *et al.* [56]).

du ferromagnétisme itinérant [46, 47, 48]. P. W. Anderson a donc proposé, en 1987, le modèle de Hubbard sur réseau carré comme modèle minimal à basse énergie des cuprates [49], qui, au demi-remplissage et pour de fortes interactions, s'identifie au modèle de Heisenberg décrivant bien les composés parents non-dopés. Depuis lors, plusieurs méthodes d'approximation de l'état fondamental du modèle de Hubbard ont été développées et mises en œuvre [22, 21, 50, 51, 52, 53, 54]. Cependant, les résultats numériques ne sont pas convaincants au regard du diagramme des phases expérimental.

Afin de pallier ces carences, nous avons entrepris au cours de cette thèse, l'extension de la partie cinétique du modèle de Hubbard puisque la structure électronique semble jouer un rôle beaucoup plus important que ce qui avait été envisagé jusqu'à présent [55]. A l'origine de ce travail, nous nous sommes intéressés aux publications des auteurs Markiewicz *et al.* [57] et M. R. Norman [58], au sein desquelles des amplitudes de saut non-négligeables à bien plus longue portée dans les plans que ce qui est habituellement admis ont été nécessaires afin de décrire les surfaces de Fermi du composé  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$  (LSCO) obtenues par des mesures ARPES et par des calculs DFT où des couplages inter-couches se sont, de plus, avérés indispensables. Les modèles effectifs à une bande invoqués dans ces articles sont construits de façon purement phénoménologique et aucune explication concernant l'origine microscopique des sauts à longue portée inhabituels des électrons n'est évoquée nulle part, après une recherche intense dans la littérature. Nous avons donc trouvé pertinent d'essayer de comprendre l'origine microscopique des sauts des électrons dans de tels modèles effectifs au travers de la construction d'un modèle de liaisons fortes faisant intervenir les orbitales pertinentes du matériau. En effet, les orbitales des ions oxygène appartenant aux plans et en-dehors des plans se recouvrent de façon importante et doivent, dès lors, jouer un rôle considérable. Nous cherchions à savoir si un lien pouvait être fait entre les amplitudes de saut intra-plan inhabituellement élevées à longue portée que nous ne parvenions pas à expliquer microscopiquement dans un modèle purement 2D et celles émergeant du couplage inter-couche qui donnerait alors au modèle une nature tridimensionnelle. De plus, un faisceau d'indices concordants

comme la corrélation de la  $T_c$  avec le nombre de plans  $\text{CuO}_2$  par maille élémentaire, la réduction forte de l'anisotropie de la résistivité avec le dopage en trous, la faible distance inter-couche due à la structure tétragonale centrée, indiquait clairement que la troisième dimension ne devait pas être négligée dans une modélisation réaliste. Nous avons alors acquis la conviction profonde que nous allions dans la bonne direction le jour où l'équipe de J. Chang de l'université de Zurich a mis en évidence, pour la première fois au travers de mesures ARPES de haute résolution, le caractère tridimensionnel important des surfaces de Fermi des cuprates supraconducteurs monocouches à base de lanthane [59] (août 2018). Le voile concernant la dispersion perpendiculaire aux plans  $\text{CuO}_2$  était levé expérimentalement et les données ont été analysées au travers du modèle tridimensionnel proposé par Markiewicz *et al.* [57]. Outre l'interprétation des origines microscopiques des amplitudes de saut, nous montrons, au cours de cette thèse, que notre modèle multi-bandes contient et étend le modèle effectif de Markiewicz *et al.* [57] en complément du modèle d'Emery, de façon à reproduire encore plus fidèlement la dispersion de la bande de conduction parallèlement et perpendiculairement aux plans  $\text{CuO}_2$  obtenue en DFT. Nous calculons alors numériquement la transformée de Fourier de la bande de conduction exacte issue de la diagonalisation numérique de la matrice Hamiltonienne à un corps afin de déterminer les différentes amplitudes de saut décrivant exactement la bande de conduction du modèle et formant ainsi un nouveau modèle effectif à une bande. A l'issue de ce travail, nous calculons alors les surfaces de Fermi tridimensionnelles de notre modèle qui apparaissent alors comme très comparables en taille et en forme à celles qui ont été observées très récemment expérimentalement [59] et dont nous apportons ainsi une interprétation théorique. Dans la suite de ce travail, nous avons jugé pertinent d'amorcer une étude des propriétés physiques du modèle en présence des interactions à commencer par l'étude des instabilités magnétiques en fonction du dopage en trous. En effet, le rôle que peuvent jouer les fluctuations magnétiques sur l'émergence de la supraconductivité à haute température critique est au cœur des recherches expérimentales comme en témoignent les mises en évidence expérimentales d'ondes de densité de spin incommensurables dans LSCO [60, 61, 62, 63, 64, 65].

Le premier chapitre de cette thèse 1 est consacré à une présentation globale et détaillée des généralités établies sur les cuprates supraconducteurs. Nous présentons brièvement les diverses familles de cuprates, les grands régimes du diagramme des phases, les faits établis concernant leur structure électronique dont nous évoquons l'exploration au travers de la technique expérimentale de spectroscopie de photoémission résolue en angle (ARPES). Ce chapitre permet, par ailleurs, de mettre en avant certaines particularités des cuprates indiquant l'importance des couplages inter-couche. C'est au cours du second chapitre 2, que nous présentons de façon détaillée et structurée les motivations qui nous ont poussés à construire un modèle de liaisons fortes tridimensionnel (3D), le formalisme de base de la méthode des liaisons fortes ainsi qu'un bref état de l'art sur les différents modèles microscopiques préexistants essentiellement bidimensionnels (2D) pour les cuprates supraconducteurs. Le troisième chapitre 3 est consacré à la construction du modèle de liaisons fortes multi-bandes ainsi qu'à sa réduction à une seule bande effective où nous déterminons numériquement les paramètres microscopiques de saut, les surfaces de Fermi que nous pouvons comparer à l'expérience ainsi que la densité d'états qui

apparaît, aussi, fortement modifiée par la troisième dimension. Enfin, le quatrième et dernier chapitre 4 propose une étude des instabilités magnétiques du modèle de Hubbard que nous avons ainsi étendu au travers de l'approche en couplage faible à l'approximation de la phase aléatoire communément appelée RPA. Nous montrons que, contrairement au modèle de Hubbard purement 2D, notre modèle met en exergue un nombre important d'ordres magnétiques incommensurables en compétition dans la direction perpendiculaire aux plans  $\text{CuO}_2$  et tout particulièrement dans la zone de dopage correspondant expérimentalement à l'émergence du dôme supraconducteur et des instabilités de spin et de charge associées. Cette thèse présente, à la fin, l'ensemble des conclusions globales de chacun des chapitres ainsi que les perspectives intéressantes octroyées par la *mise sur pied* du modèle de liaisons fortes tridimensionnel au cœur de cette thèse.

# Chapitre 1

## Généralités sur les cuprates supraconducteurs

### 1.1 Introduction

Au cours de ce chapitre, nous présentons brièvement et globalement les généralités et savoirs établis sur les cuprates supraconducteurs qui se séparent en plusieurs sous-familles. Nous présentons leur structure cristalline générique ainsi que les différences existantes d'une sous-famille de cuprates à une autre. En particulier, nous nous focalisons sur une description plus détaillée de la sous-famille de cuprates monocouches à base de lanthane qui nous intéresse au cours de cette thèse. Le diagramme des phases générique établi pour les cuprates supraconducteurs est aussi présenté dans sa globalité. Nous réalisons aussi une présentation de la structure électronique de ces matériaux particuliers ainsi que la façon dont celle-ci a été appréhendée du point de vue de la modélisation. Enfin, nous clôturons ce chapitre sur une brève présentation de la méthode expérimentale ARPES qui a été appliquée à ces cuprates afin d'en extraire des informations sur les états électroniques et la surface de Fermi.

### 1.2 Structure cristalline et familles de quelques cuprates

Les cuprates supraconducteurs forment une grande famille de matériaux divisée en plusieurs autres sous-familles. Cependant, malgré cela, l'ensemble des cuprates partagent quelques propriétés génériques au niveau de leur structure. En effet, l'élément structural le plus important et commun à tous les cuprates est sans aucun doute la présence de plans constitués d'atomes de cuivre et d'oxygène. Les atomes d'oxygène se situent entre les atomes de cuivre formant un réseau carré. Ces plans à base d'oxydes de cuivre formés par les successions de plaquettes  $\text{CuO}_2$  sont alors empilés les uns au-dessus des autres et séparés par des couches atomiques isolantes (voir Fig. 4) [66]. Celles-ci, étant formées par des oxydes de terre rare, jouent le rôle de réservoir de charges permettant alors de céder ou de capturer des électrons appartenant aux plan  $\text{CuO}_2$ . C'est en modifiant la composition ainsi que la concentration de ces couches isolantes que l'on peut doper les plans  $\text{CuO}_2$  en trous ou en électrons

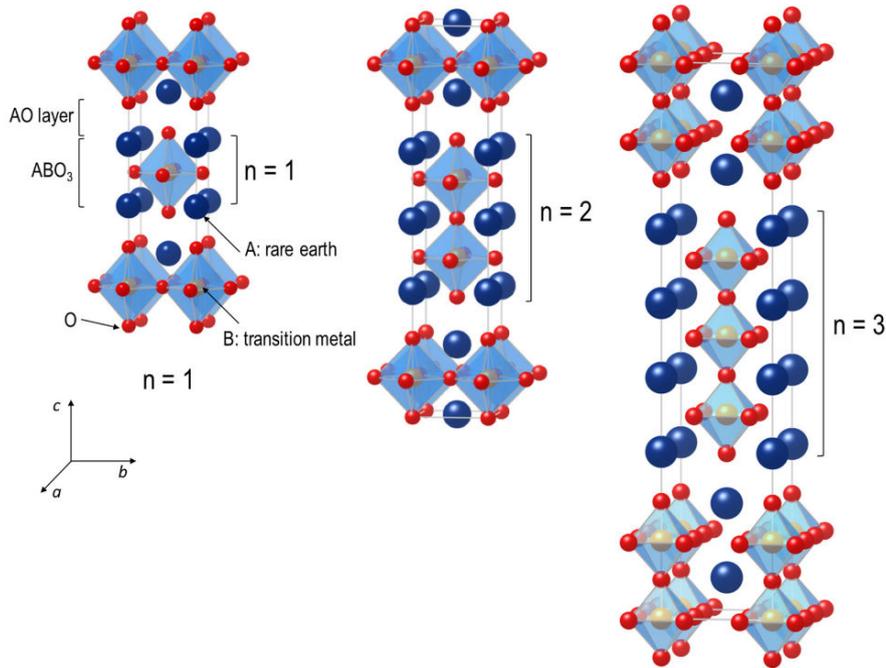


FIGURE 1.1 – Illustration de la structure cristalline des membres de la série de Ruddlesden–Popper de type  $R_{n+1}M_nO_{3n+1}$  pour  $n = 1, 2$  et  $3$ . Le nombre  $n$  désigne le nombre de couches d’octaèdres séparées par les couches RO (la figure est reproduite de la référence D. Lee *et al.* [67]).

(voir Fig. 3). Il est souvent admis que, compte tenu de la présence de ces couches isolantes, les plans  $\text{CuO}_2$  sont faiblement couplés entre eux et les cuprates sont alors considérés comme des matériaux quasi-bidimensionnels. En conséquence de cela, une forte anisotropie au niveau des propriétés comme le transport électronique est observée au travers des rapports de résistivités mesurées dans le plan  $ab$   $\rho_{ab}$  et dans la direction  $c$  perpendiculaire aux plans  $\rho_c$ . En outre, les auteurs ont mis en évidence, au travers de la réduction de  $\rho_c$  et de  $\rho_c/\rho_{ab}$ , une transition vers un transport de deux vers trois dimensions dans la région normale du diagramme des phases à haute température du cuprate LSCO sur-dopé en trous [68] (voir Fig. 1.2).<sup>1</sup> Les études des propriétés physiques concernant le transport ou le magnétisme se focalisent ainsi essentiellement dans ces plans [66, 26] où il est donc très généralement suspecté que les mécanismes microscopiques clés à l’origine des phases exotiques observées dans des régimes sous-dopés en trous comme la supraconductivité non-conventionnelle, les ondes de densités de spin et de charge ou le pseudo-gap dans ces matériaux sont éventuellement connectés et trouvent leur explication au sein même de ces plans  $\text{CuO}_2$  [127].

Les cuprates ne font pas partie de la famille des perovskites cubiques. En effet, il faut rappeler que les matériaux à structure de perovskite parfaite de symétrie cubique de type  $\text{RMO}_3$  où  $M$  est un ion métal de transition et  $R$  est un cation de terre rare comme, par exemple  $\text{SrVO}_3$ , présentent un arrangement d’octaèdres

<sup>1</sup>A noter qu’une étude plus récente met en évidence un résultat similaire pour le cuprate co-dopé Nd-LSCO [97].

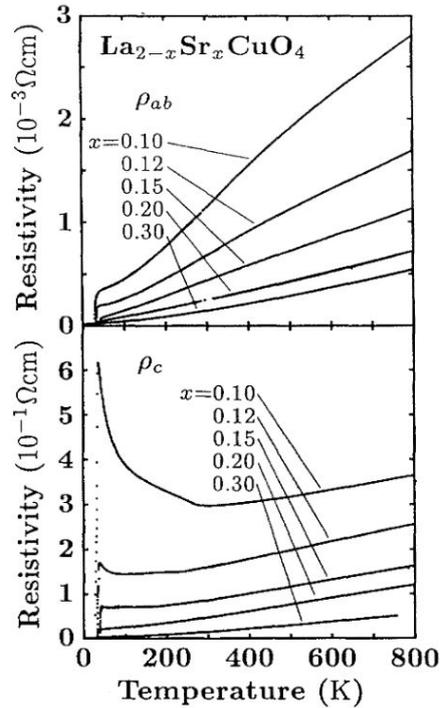


FIGURE 1.2 – Résistivité intra-plan  $\rho_{ab}$  et inter-plan  $\rho_c$  du composé LSCO en fonction de la température pour différents dopages en trous. La figure est reproduite de la référence Nakamura *et al.* [68].

dans lesquels le métal de transition se trouve au centre et six ions oxygène forment les sommets des octaèdres qui sont intercalés au sein d'un réseau cubique dont les nœuds sont formés par les ions de terre rare. En revanche, les cuprates, pour les plus simples d'entre-eux comme  $\text{La}_2\text{CuO}_4$ , sont des descendants de ces matériaux puisqu'ils font partie de la série de Ruddlesden-Popper  $\text{R}_{n+1}\text{M}_n\text{O}_{3n+1}$  consistant à répéter le motif structural constitué d'un octaèdre d'ions oxygène formant ainsi un feuillet où une couche d'un autre oxyde est intercalée entre ces feuillets. Les atomes de cuivre peuvent, aussi, pour d'autres sous-familles de cuprates, être environnés par des ions oxygène formant des pyramides ou encore simplement des carrés toujours séparés par les couches réservoirs de charges. Ces matériaux sont donc toujours lamellaires et de symétrie tétragonale ou orthorhombique parfois centrée <sup>2</sup> comme nous allons le voir puisque nous présentons brièvement les cinq grandes sous-familles de cuprates ci-dessous (voir Tableau 1.1).

<sup>2</sup>Dans la suite de ce travail de thèse, par souci de simplification, nous noterons la structure cristalline tétragonale centrée par BCT.

TABLEAU 1.1 – Résumé de la structure cristalline, des paramètres de maille et de la  $T_c^{max}$  de quelques cuprates supraconducteurs [69].

Composé	Structure cristallographique	Paramètres de maille ( $\text{Å}$ )	$T_c^{max}$ (K)
$\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ (La-214)	BCT	$a = b = 3.78; c = 13.18$	37.5
$\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ (Y-123)	Orthorhombique	$a = 3.82; b = 3.88; c = 11.7$	90
$\text{BiSr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$ (Bi-2212)	BCT	$a = b = 5.4; c = 30.89$	95
$\text{BiSr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10}$ (Bi-2223)	BCT	$a = b = 3.8; c = 37.4$	110
$\text{TlBa}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_9$ (Tl-1223)	Tétraгонаle simple	$a = b = 3.85; c = 15.9$	120
$\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{CuO}_6$ (Tl-2201)	BCT	$a = b = 5.46; c = 23.24$	90
$\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$ (Tl-2212)	BCT	$a = b = 3.86; c = 29.3$	112
$\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10}$ (Tl-2223)	BCT	$a = b = 3.85; c = 35.9$	125
$\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{Ca}_3\text{Cu}_4\text{O}_{12}$ (Tl-2234)	BCT	$a = b = 3.85; c = 37.4$	119
$\text{HgBa}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_8$ (Hg-1223)	Tétraгонаle simple	$a = b = 3.85; c = 15.9$	133
$\text{HgBa}_2\text{Ca}_3\text{Cu}_4\text{O}_{10}$ (Hg-1234)	Tétraгонаle simple	$a = b = 3.85; c = 19$	127

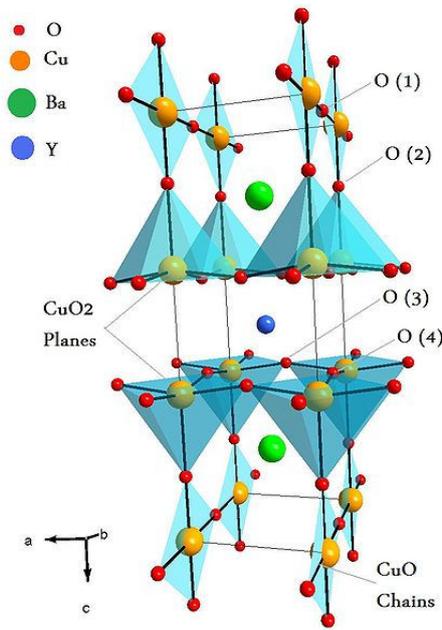


FIGURE 1.3 – Structure cristalline de  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ . Les chaînes Cu-O sont complètement remplies (figure issue de Wikipédia).

### 1.2.1 Les cuprates supraconducteurs $\text{YBaCuO}$

En 1987, l'équipe de M. K. Wu à l'université de Houston découvre le composé cuprate YBCO ( $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ ) (oxyde de cuivre d'yttrium et de barium) dont la  $T_c$  atteint 93 K [13]. Ce composé est à symétrie orthorhombique et possède deux feuillets  $\text{CuO}_2$  dans le plan  $ab$  par cellule élémentaire séparés par des plans d'Yttrium et de Barium ainsi que des chaînes Cu-O le long de l'axe  $b$  qui jouent le rôle de réservoirs de charges (voir Fig. 1.3). Contrairement aux cuprates à base de lanthane, les plans sont constitués à partir de pyramides formées par les ions oxygène localisés aux sommets et où se trouve l'ion cuivre au centre. Ce composé comporte, par ailleurs, des chaînes  $\text{CuO}_3$  partageant un atome d'oxygène avec les plaquettes  $\text{CuO}_4$ , ce qui doit nécessairement compliquer un travail de modélisation, par exemple, puisque la structure électronique s'en trouve affectée. Ainsi, seules les chaînes sont, en effet, affectées en faisant varier la concentration en ions oxygène  $y$  du composé. Celles-ci peuvent donc échanger des porteurs de charges avec les plaquettes  $\text{CuO}_2$  et ainsi doper ces derniers afin que le matériau devienne supraconducteur. Il faut noter que, non-dopé, ce composé est tétragonal mais lorsque la concentration en oxygène est modifiée les paramètres de maille le sont aussi puisque l'axe  $b$  devient légèrement plus grand que l'axe  $a$ . La structure devient donc orthorhombique à un dopage de 4%. Il est important de noter que la quantité d'ions oxygène n'est pas connectée linéairement à la quantité de trous par atome de cuivre injecté dans les plans  $\text{CuO}_2$ . Ainsi, pour une concentration en oxygène donnée, la qualité de l'ordre des ions oxygène peut varier dans les chaînes et avoir un impact significatif sur le dopage. Enfin, ce composé a démontré son intérêt pratique puisqu'il est utilisé pour faire des câbles supraconducteurs géants dans des réseaux électriques [90, 69].

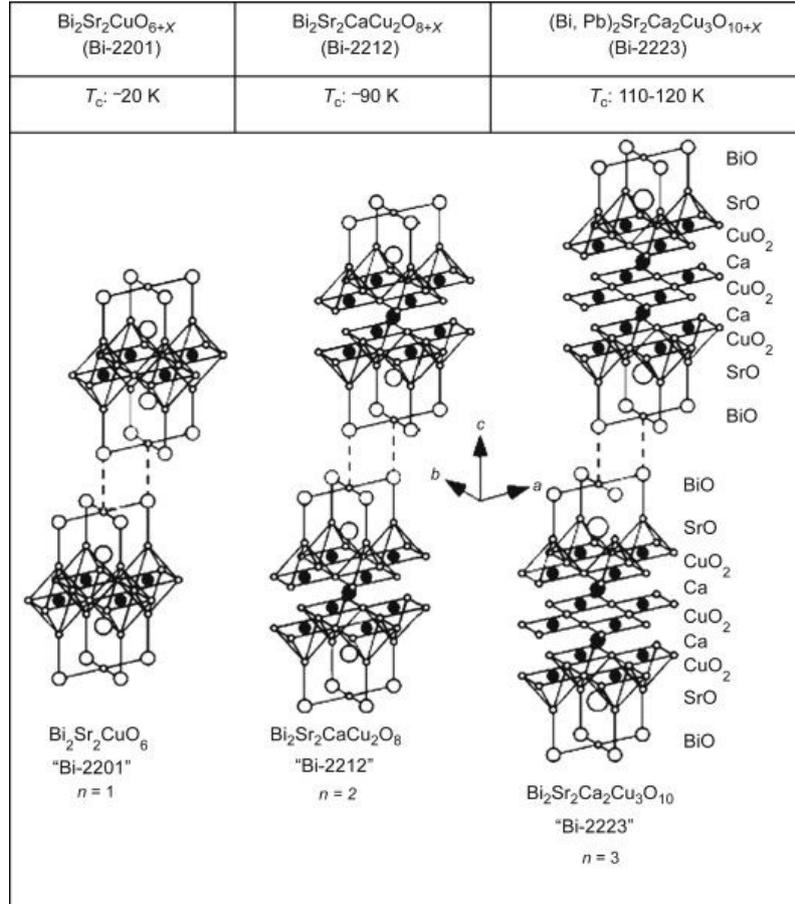


FIGURE 1.4 – Structures cristallines tétraogonales centrées des composés cuprates à base de bismuth constitués de un à trois plans par maille élémentaire (Bi-2201, Bi-2212, Bi-2223, de gauche à droite, respectivement). Dans la direction perpendiculaire aux plans  $\text{CuO}_2$ , les mailles élémentaires se trouvent décalées de  $(a/2, a/2, 0)$ . Figure reproduite de la référence J.-I. Shimoyama [77].

## 1.2.2 Les cuprates supraconducteurs au bismuth

Dès 1987, Michel *et al.* [91] ont découvert de la supraconductivité entre 7 et 22 K dans le matériau de type Bi-Sr-Cu-O. Mais en 1988, Maeda *et al.* [92] ont additionné des ions Ca conduisant à l'observation d'une phase supraconductrice atteignant une température de transition de 110 K dans le composé massif Bi-Sr-Ca-Cu-O. Ces matériaux peuvent être vus comme des empilements de couches de  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$  dans la direction selon l'axe  $c$ . L'une des caractéristiques principales est la présence d'un couple de plans Bi-O par maille élémentaire séparés de 3 Å et dont chaque couple est décalé dans la direction diagonale impliquant un décalage des mailles élémentaires et donc des plans  $\text{CuO}_2$  qui y sont associés (voir Fig. 1.4) [69]. Cette anisotropie est une conséquence de la structure tétraogonale centrée (BCT). Ces composés peuvent être synthétisés avec un, deux ou trois plans  $\text{CuO}_2$  par maille élémentaire dont la formule générale pour  $n$  plans est donnée par  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_y$  ( $n = 1, 2$  et  $3$ ). Ces composés ont fait l'objet d'un grand nombre d'études et présentent des températures critiques bien plus élevées que le composé YBCO puisqu'une  $T_c$  de l'ordre

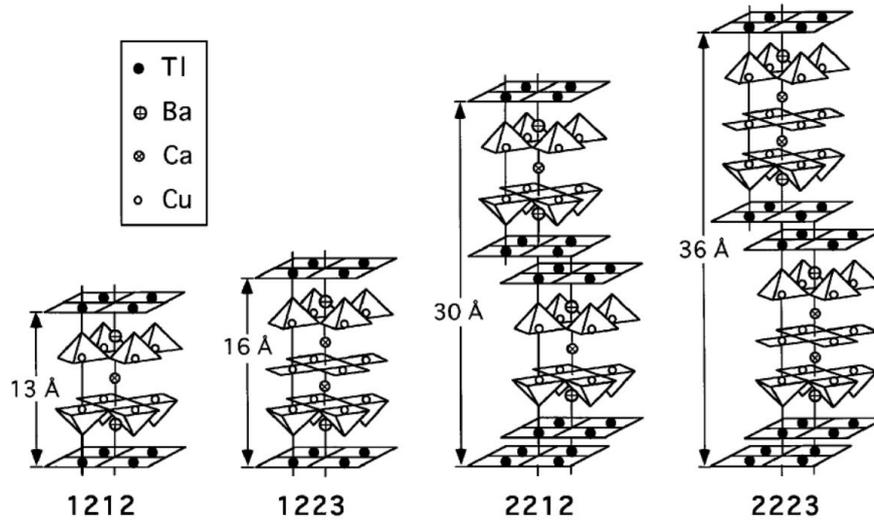


FIGURE 1.5 – Structures cristallines des composés cuprates à base de thallium. De gauche à droite : les composés sont formés par une couche Tl-O entre deux binômes de plans CuO<sub>2</sub> (Tl-1212) ou deux trinômes de plans CuO<sub>2</sub> (Tl-1223) et par deux couches Tl-O entre deux binômes de plans CuO<sub>2</sub> (Tl-2212) ou deux trinômes de plans CuO<sub>2</sub> (Tl-2223). Les deux premiers sont à symétrie tétragonale simple tandis que les deux autres sont de symétrie BCT où les binômes ou trinômes de plans CuO<sub>2</sub> dans la direction perpendiculaire aux plans CuO<sub>2</sub> sont décalés de  $(a/2, a/2, 0)$ . Figure reproduite de la référence Siegal *et al.* [85].

de 100 K a été mise en évidence dans le composé à trois plans Bi-2223 [93].

### 1.2.3 Les cuprates supraconducteurs au thallium

Les oxydes de cuivre supraconducteurs à base de thallium Tl-Ba-Ca-Cu-O (TBCO) ont été découverts en 1988 par Sheng et Hermann [94]. Ils figurent parmi les cuprates supraconducteurs ayant les  $T_c$  les plus élevées à pression ambiante [69]. Ces composés sont aussi formés de feuillets d'octaèdres dont les ions oxygène sont localisés au niveau des sommets et forment ainsi les plans CuO<sub>2</sub> séparés par des couches isolantes constituées par les ions Ba, Ca, Tl et O (voir Fig. 1.5). Ces composés Tl sont très proches en structure des composés au Bi évoqués précédemment et présentent aussi la possibilité d'avoir plusieurs plans CuO<sub>2</sub> par maille élémentaire qui sont dans certains cas elles-mêmes décalées dans la direction diagonale et situées au-dessus les unes des autres : la structure est BCT ou tétragonale simple. Il existe une première série de composés à base de Tl contenant un seul plan Tl-O (tétragonale simple) et dont la formule générale est donnée par  $TlBa_2Ca_{n-1}Cu_nO_{2n+3}$  [95] tandis qu'une seconde série contient deux plans Tl-O (BCT) et la formule pour  $n = 1, 2$ , et 3 plans CuO<sub>2</sub> est donnée par  $Tl_2Ba_2Ca_{n-1}Cu_nO_{2n+4}$ . Il n'y a qu'un seul plan CuO<sub>2</sub> dans la maille élémentaire du composé  $Tl_2Ba_2CuO_6$  (Tl-2201) tandis que dans le composé  $Tl_2Ba_2CaCuO_9$  (Tl-2212), il y a deux plans CuO<sub>2</sub> séparés par un réseau d'ions Ca. De façon similaire à la structure de  $Tl_2Ba_2CuO_6$ , les deux couches Tl-O se situent après les couches Ba-O du point de vue d'un couple de plans CuO<sub>2</sub>

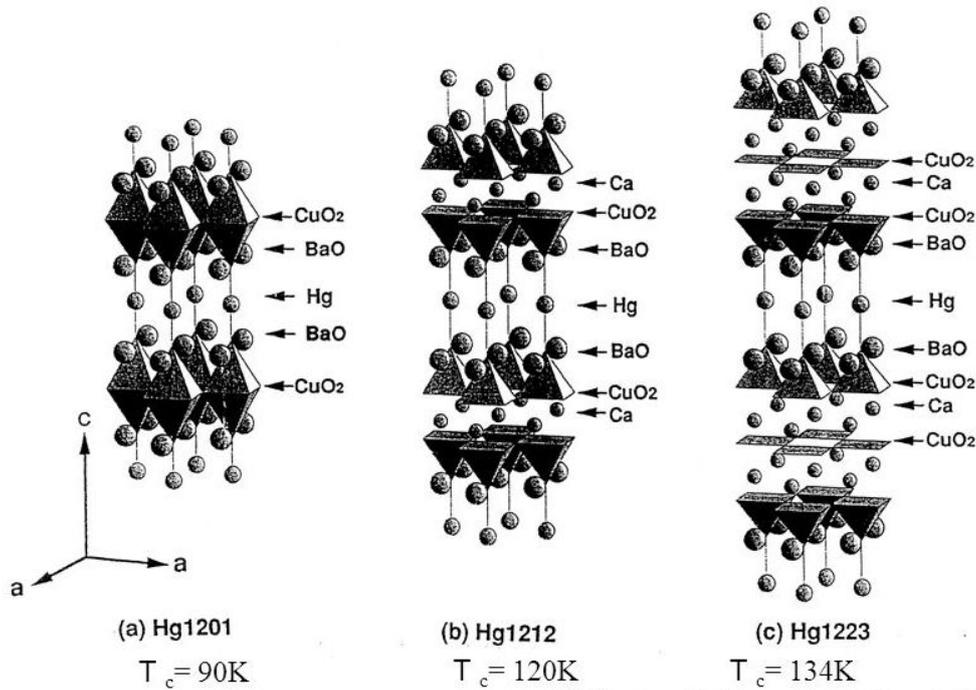


FIGURE 1.6 – Structures cristallines des composés cuprates à base de mercure dont les structures multi-plans (de un à trois, de gauche à droite, respectivement) par maille élémentaire sont tétragonales simples. Figure reproduite de la référence L. Chapman [78].

(voir Fig. 1.5). Dans le composé  $\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10}$  (Tl-2223), il y a trois plans  $\text{CuO}_2$  par maille. Il est important de noter que dans les composés à base de Tl, la  $T_c$  a tendance à augmenter avec le nombre de plans  $\text{CuO}_2$  par maille. En revanche, celle-ci décroît, au-delà de quatre plans dans  $\text{TlBa}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+3}$  et au-delà de trois plans dans les composés  $\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+4}$  [94]. On voit donc apparaître, ici, le reflet de l'importance de la troisième dimension sur les propriétés de transport et, en particulier, la supraconductivité.

### 1.2.4 Les cuprates supraconducteurs au mercure

Les cuprates supraconducteurs à base de mercure ont été, pour la première fois, synthétisés par Putilin *et al.* [86]. Leur structure est systématiquement tétragonale simple.  $\text{HgBa}_2\text{RCu}_2\text{O}_{6+x}$  (Hg-1212 où R est un élément de terre rare) possède une structure similaire à celle du Tl-1212 qui possède un plan Tl-O et deux plans  $\text{CuO}_2$  par maille élémentaire et dont la  $T_c$  est de 85 K [87]. Mais en dépit de ces ressemblances, Hg-1212 n'est pas supraconducteur [69]. En revanche, le composé  $\text{HgBa}_2\text{CuO}_{4+x}$  (Hg-1201) dont la structure est similaire à Tl-1201 (tétragonale simple) avec un seul plan  $\text{CuO}_2$  par maille élémentaire est supraconducteur avec une  $T_c$  de 94 K [88]. De plus, en remplaçant le cation de terre rare R par  $\text{Ca}^{2+}$  dans Hg-1212, le composé  $\text{HgBa}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{6+x}$  montre une  $T_c$  avoisinant 120 K [89]. C'est en 1993 que Schilling *et al.* [14] ont découvert les composés  $\text{HgBa}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{8+x}$  (avec trois plans  $\text{CuO}_2$  par maille élémentaire) et  $\text{HgBa}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$  (avec deux plans  $\text{CuO}_2$  par maille élémentaire) dont la  $T_c$  se situe au delà de 130 K (voir Fig. 1.6).

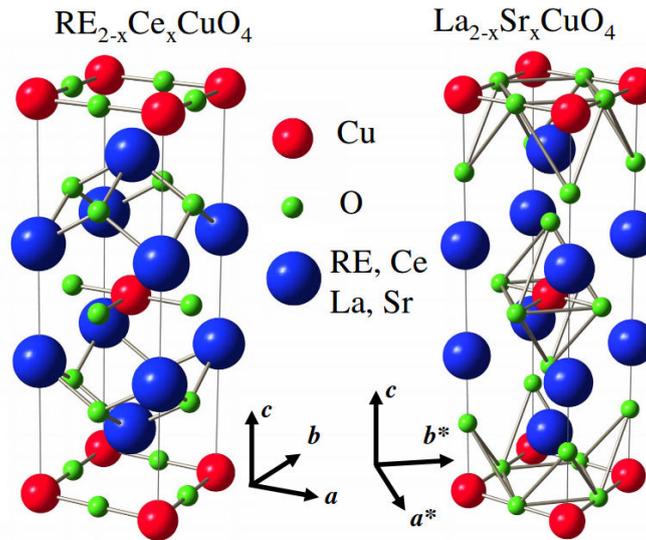


FIGURE 1.7 – Comparaison des structures cristallines du cuprate dopé en électron  $R_{2-x}Ce_xCuO_4$  et son homologue dopé en trous LSCO. R désigne une terre rare comme, par exemple, Nd, Pr, Sm, ou Eu. Figure reproduite d’après la référence Armitage *et al.* [70].

### 1.2.5 Les cuprates supraconducteurs monocouches au lanthane

Dans le cadre de cette thèse, nous nous intéressons au cuprate supraconducteur  $La_{2-x}Sr_xCuO_4$  (LSCO) ayant la structure la plus simple et faisant partie de la série  $n = 1$  de Ruddlesden-Popper [66]. Celui-ci, en particulier, peut être dopé en trous assez simplement et avec un fort degré de confiance sur une large gamme (jusqu’à  $x \simeq 45\%$ ). Le composé parent est  $La_2CuO_4 \equiv CuO_2 + (LaO)_2$  qui indique que les plans  $CuO_2$  sont séparés successivement par deux couches  $LaO$  et sont distants d’environ  $6.57 \text{ \AA}$  (voir Fig. 1.7). En effet, les plans  $CuO_2$ , dont les sites de cuivre forment un réseau carré, sont formés à partir d’un assemblage sous forme de couches d’octaèdres  $CuO_6$  dont les ions oxygène occupent les sommets. Les ions oxygène situés au dessus et en dessous de chaque ion cuivre sont appelés les oxygènes *apicaux* et sont naturellement en dehors des plans  $CuO_2$  (contrairement aux cuprates de la même famille de type  $Nd_2CuO_4$  (NCCO) qui ne possèdent pas d’ions d’oxygène apicaux et dont les plans sont formés uniquement à partir de plaquettes  $CuO_2$ , voir Fig. 1.7). Les plans  $CuO_2$  s’empilent selon l’axe  $c$  (distants de  $c/2$  et décalés de  $(a/2, a/2, 0)$  compte tenu de la structure BCT) et sont intercalés par des couches réservoirs de charges isolantes constituées de  $(La,Sr)O$ . En effet, il suffit de modifier la stœchiométrie du composé en substituant des ions situés dans ces couches afin de modifier la densité des porteurs de charge dans les plans  $CuO_2$  [69]. On peut ainsi doper en trous le composé parent  $La_2CuO_4$  en remplaçant partiellement des ions  $La^{3+}$  par des ions  $Sr^{2+}$  ou  $Ba^{2+}$ . De façon similaire, il est important de noter que compte tenu de l’absence d’ions oxygène apicaux réduisant fortement la répulsion coulombienne, le composé  $Nd_2CuO_4$  peut être dopé avec des électrons en substituant  $Nd^{3+}$  par du  $Ce^{4+}$ . Notons que l’asymétrie entre les deux diagrammes des phases

pour ces deux composés est saisissante et nous pousse, dès lors, à imaginer que l'oxygène apical puisse jouer un rôle important sur la structure électronique des cuprates et la physique qui en découle (voir la Fig 3).

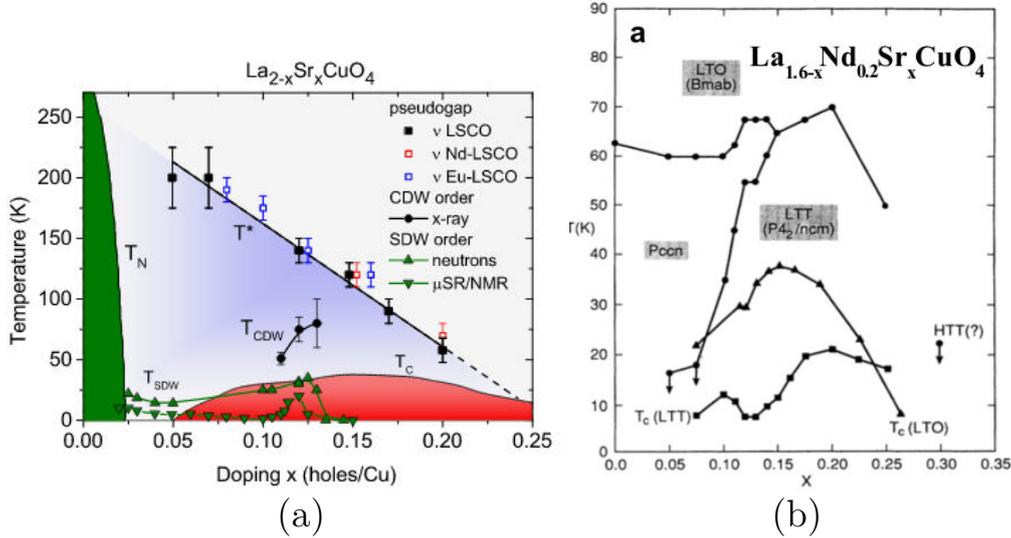


FIGURE 1.8 – (a) Diagramme des phases expérimental récent du composé LSCO où sont notamment indiqués les résultats obtenus sur les mesures par diffusion neutrons et muons concernant la gamme de dopage sur laquelle sont détectées les ondes de densité de spin et de charge (figure reproduite d’après la référence Croft *et al.* [101]). (b) Diagramme des phases expérimental du composé co-dopé Nd-LSCO où les valeurs de  $T_c$  sont indiquées en carrés pleins (figure reproduite de la référence Crawford *et al.* [114]).

Il est, par ailleurs, important de souligner que LSCO possède deux phases structurales : une phase tétragonale à haute température (HTT) et une phase orthorhombique à basse température (LTO). Au sein de la phase tétragonale, les paramètres de maille sont donnés par :  $a = 3.78 \text{ \AA}$  et  $c = 13.18 \text{ \AA}$ . Au moment de la transition structurale, l’octaèdre  $\text{CuO}_6$  subit une fine inclinaison d’environ  $4^\circ$  dans la direction (110) qui a pour conséquence de modifier les paramètres de maille où  $a = 5.35 \text{ \AA}$  et  $b = 5.40 \text{ \AA}$  ce qui modifie la structure sous la forme orthorhombique [96]. En conséquence, les deux ions oxygène du plan  $\text{CuO}_2$  sont déplacés au-dessus et en-dessous du plan, formant alors des zig-zag le long des liaisons Cu-O. Une telle modification de structure implique forcément un impact sur la structure électronique qui pourrait donner lieu à une étude intéressante en termes de modélisation. Cependant, dans le cadre de cette thèse nous nous sommes focalisés, en premier lieu, sur une étude dans le cas le plus aisé correspondant à la structure tétragonale centrée. Enfin, il est important de signaler qu’il est possible de co-doper le composé LSCO par d’autres éléments de terre rare pour donner  $\text{La}_{2-x-y}\text{RE}_y\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ . Les plus connus et étudiés sont les cuprates  $\text{La}_{2-x-y}(\text{Eu},\text{Nd})_y\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ . Le fait de co-doper implique plusieurs modifications dont l’apparition d’une nouvelle transition structurale ainsi qu’un fort changement du diagramme de phase (voir Fig. 1.8) par rapport à LSCO où la supraconductivité est, par exemple, très réduite au dopage 1/8 possiblement

liée à l'apparition de rayures magnétiques entrelacées avec un ordre de charge et observées expérimentalement (stripes) [150, 160, 102].

### 1.3 Une brève description du diagramme des phases générique des cuprates

L'ensemble des cuprates supraconducteurs possède un diagramme des phases similaire à celui représenté sur la Fig. 3 dans le cas du LSCO ou du NCCO. On note immédiatement l'asymétrie électron/trou. Au demi-remplissage (c'est-à-dire, lorsqu'il n'y a un seul électron par site de cuivre), qu'il soit dopé en trous ou en électrons, le cuprate est un isolant possédant un ordre antiferromagnétique à longue portée qui peut être bien décrit par le Hamiltonien de Heisenberg représentant les interactions entre deux électrons (ou trous de spin 1/2) sur deux sites voisins [38]. Cependant, du côté dopé en trous, l'ordre antiferromagnétique disparaît rapidement aux alentours d'une concentration en trous de  $\delta = 3\%$  à  $5\%$ . Quasiment immédiatement après la disparition de l'antiferromagnétisme, le composé devient brièvement isolant puis l'ordre supraconducteur en onde-d apparaît pour des dopages en trous allant de  $\delta = 6\%$  à  $30\%$  et où le dopage optimal pour lequel la température critique de transition  $T_c$  est maximale et située à  $\delta = 16\%$ . Du côté dopé en électrons, l'antiferromagnétisme est beaucoup plus robuste et survit jusqu'au dopage  $\delta = 14\%$  au delà de la concentration pour laquelle la phase supraconductrice apparaît ( $\sim 12\%$ ). Une explication de cette asymétrie pourrait être donnée par un terme de saut des électrons vers les sites de cuivre aux seconds plus proches voisins que l'on note  $t'$ . Celui-ci, selon son signe et sa valeur, favoriserait l'ordre antiferromagnétique dans les systèmes dopés en électrons [103] et l'appariement en onde-d dans les systèmes dopés en trous. De plus, il a été montré par Pavarini *et al.* que ce terme de sauts aux seconds plus proches voisins est directement corrélé à la valeur que prend la  $T_c$  (plus l'amplitude de  $t'$  est élevée et plus la  $T_c$  augmente) [55]. Cependant, aucun lien de causalité n'a été clairement établi pour expliquer cela mais il semble que les ions oxygènes apicaux présents dans les cuprates dopés en trous joueraient un rôle déterminant. Enfin, il est important de noter qu'il est maintenant admis que plusieurs ordres coexistent et s'entrelacent [128, 40] dans ces matériaux comme, par exemple, un ordre magnétique et un ordre de charge manifestés sous la forme de régions antiferromagnétiques (ou spirales) de phases opposées séparées périodiquement par des rubans de charges : ce sont les "stripes". Ces stripes sont plus ou moins marquées selon le composé. Ainsi dans le composé  $\text{La}_{1.6-x}\text{Nd}_{0.4}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$  (avec  $x = 0.12$ ), une stripe magnétique demi-remplie de période  $4a$  (où  $a$  est le pas du réseau) a formellement été identifiée par Tranquada *et al.* [150, 160]. En revanche dans le composé  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$  aucune stripe n'a été mise en évidence mais uniquement la présence de pics de diffusion neutrons incommensurables traduisant tout de même la présence d'ondes de densité de spins (voir Fig 1.8) [101]. Par ailleurs, l'ordre à longue portée supraconducteur sur le secteur de symétrie d'onde-d semble séparé en deux régions : la région sous-dopée ( $\delta \sim 5\% - 16\%$ ) du diagramme de phase pour laquelle l'ordre de paires s'entrelace avec l'ordre magnétique et l'ordre de charge ainsi que la phase pseudo-gap (suppression partielle de la densité d'états

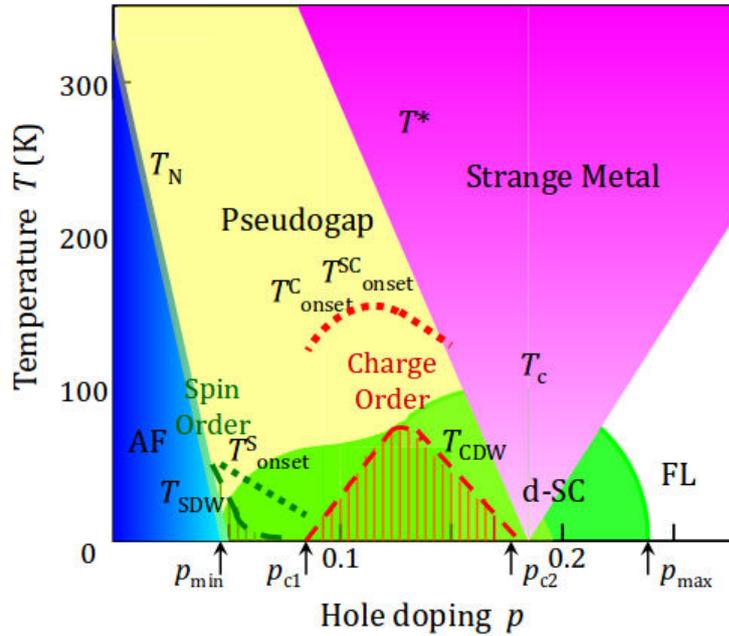


FIGURE 1.9 – Diagramme de phase générique pour les cuprates dopés en trous (figure reproduite de la référence Keimer *et al.* [129]).

au niveau de Fermi). On observe, de plus, une seconde région sur-dopée ( $\delta \sim 16\%$  -  $30\%$ ) pour laquelle la supraconductivité est progressivement détruite au profit de l'émergence d'une phase liquide de Fermi (voir Figs.(3,1.9)). Toutefois, notons que la question de l'éventuelle présence d'un ordre magnétique qui pourrait expliquer la destruction de la supraconductivité dans ce domaine n'est pas très bien élucidée. Certains auteurs ont argumenté en faveur de la présence de pics de susceptibilité ferromagnétique en conséquence des effets de bande en régime sur-dopé dans le LSCO [104, 105]. Cependant, ce scénario semble réfuté par les travaux expérimentaux de Wu *et al.* [106] ne détectant aucun ferromagnétisme au voisinage de la transition supraconducteur-métal à  $\delta = 27\%$ . Il est donc généralement admis que ce régime sur-dopé du dôme supraconducteur est paramagnétique. Notons, par ailleurs, que l'existence d'un point critique quantique en régime sur-dopé (vers  $\delta \sim 0.20\%$ ) traduisant la fin de la phase magnétique ordonnée (onde de densité de spin) à  $T = 0$  vers une phase "métal étrange" est très discutée théoriquement et semble de plus en plus faire consensus expérimentalement et pourrait indiquer un très fort point commun entre les cuprates et les fermions lourds, les supraconducteurs organiques ou à base de fer dans lesquels la supraconductivité émerge à proximité d'un ordre magnétique en onde de densité de spin [72, 130, 98, 42, 15, 71].

En définitive, le diagramme de phase des cuprates représente un défi car il remet en cause trois paradigmes centraux de la physique du solide (voir Randeria *et al.* [38]). Premièrement, le composé parent non-dopé met en échec, comme nous le verrons, la théorie des bandes puisque les fortes corrélations coulombiennes donnent naissance à un isolant contrairement à l'état métallique attendu. Deuxièmement, la phase normale (non-supraconductrice) contient une phase "pseudo-gap" mystérieuse

[107, 108, 130] en dessous d’une certaine température  $T^*$  en régime sous-dopé et une phase “métal étrange” à haute température en régime sur-dopé (voir Fig. 1.9). En effet, la résistance de Hall croît linéairement avec la température  $T$  [109] alors que dans le cadre de la théorie de Landau des liquides de Fermi, celle-ci doit être fonction de  $T^2$ . La théorie conventionnelle des métaux est donc mise en défaut. Enfin, la phase supraconductrice qui présente de l’appariement d’électrons dans l’état singulet de spin et de symétrie d’onde-d par rapport à la symétrie isotrope d’onde-s habituelle dans le cas conventionnel (la présence de nœuds dans le gap ainsi que la dépendance angulaire de celui-ci  $\Delta(\mathbf{k}) \simeq \Delta_0 (\cos(k_x a) - \cos(k_y a))$ ) sont des faits établis expérimentalement [99, 223, 110, 111, 112]) ne peut être décrite par la théorie BCS. En effet, la très faible longueur de cohérence, la densité superfluide très faible devant le gap d’énergie d’appariement et de plus, l’insensibilité de la phase supraconductrice au désordre sont des arguments en faveur du fait que la supraconductivité ne peut pas être décrite par un état BCS en ce qui concerne le régime sous-dopé du diagramme de phase. Le régime sur-dopé limitrophe d’une phase liquide de Fermi est, en revanche, sujet à controverse et la pertinence de l’approche de champ moyen BCS dans ce régime n’est toutefois pas exclue [113].

## 1.4 Les savoirs établis sur la structure électronique du composé LSCO

L’objectif de cette thèse a évolué petit à petit vers la nécessité de revisiter la modélisation de la structure électronique du composé LSCO dont nous explicitons les lacunes des modèles préexistants dans le chapitre (2). En outre, les éléments constituant ce composé ont les configurations électroniques suivantes : Cu : [Ar](3d)<sup>10</sup>(4s)<sup>1</sup> ; La : [Xe](5d)(6s)<sup>2</sup> ; O : [He](2s)<sup>2</sup>(2p)<sup>4</sup> ; Sr : [Kr](5s)<sup>2</sup>. L’oxygène est dans un état de valence O<sup>2-</sup> et complète sa couche p. Le lanthane perd trois électrons (deux électrons s et un électron d) le conduisant dans la configuration de couche fermée stable La<sup>3+</sup>. Les atomes de cuivre, quand à eux, perdent deux électrons, celui faiblement lié de la couche 4s et un électron de la couche 3d, le conduisant dans l’état de valence Cu<sup>2+</sup> : 3d<sup>9</sup>. Cela permet ainsi de conserver l’électro-neutralité et ainsi la couche 3d<sub>x<sup>2</sup>-y<sup>2</sup></sub> du cuivre est demi-remplie par un seul électron restant. Par ailleurs, chaque atome de cuivre du plan de conduction possède, dans la direction c, deux atomes d’oxygène O<sub>z</sub> appartenant à la couche réservoir de charge : il s’agit des atomes d’oxygène apicaux. Ceux-ci semblent jouer un rôle fondamental sur la structure électronique des cuprates. Leur rôle ne fait pas l’objet d’un consensus et continue à faire l’objet de recherches très récentes [231, 233]. Comme dans les structures de perovskite, les atomes de cuivre sont entourés par des atomes d’oxygène constituant un octaèdre. Cependant, dans La<sub>2</sub>CuO<sub>4</sub>, celui-ci est allongé dans la direction c. La distance Cu – O<sub>ap</sub> (d<sub>Cu-O<sub>ap</sub></sub>) est de 2.42 Å tandis que la distance cuivre - oxygène du plan CuO<sub>2</sub> est de 1.89 Å. A l’issue d’une telle élongation, le champ cristallin lève la dégénérescence de l’orbitale 3d<sup>9</sup> du cuivre en deux niveaux : le doublet e<sub>g</sub> et le triplet t<sub>2g</sub>. Or l’élongation a pour conséquence de lever la dégénérescence de ces deux niveaux en d’autres sous-niveaux représentés sur la Fig. 1.10. Ainsi le niveau e<sub>g</sub> se sépare en deux niveaux {d<sub>x<sup>2</sup>-y<sup>2</sup></sub>, d<sub>3z<sup>2</sup>-r<sup>2</sup></sub>} et l’orbitale t<sub>2g</sub> de plus basse éner-

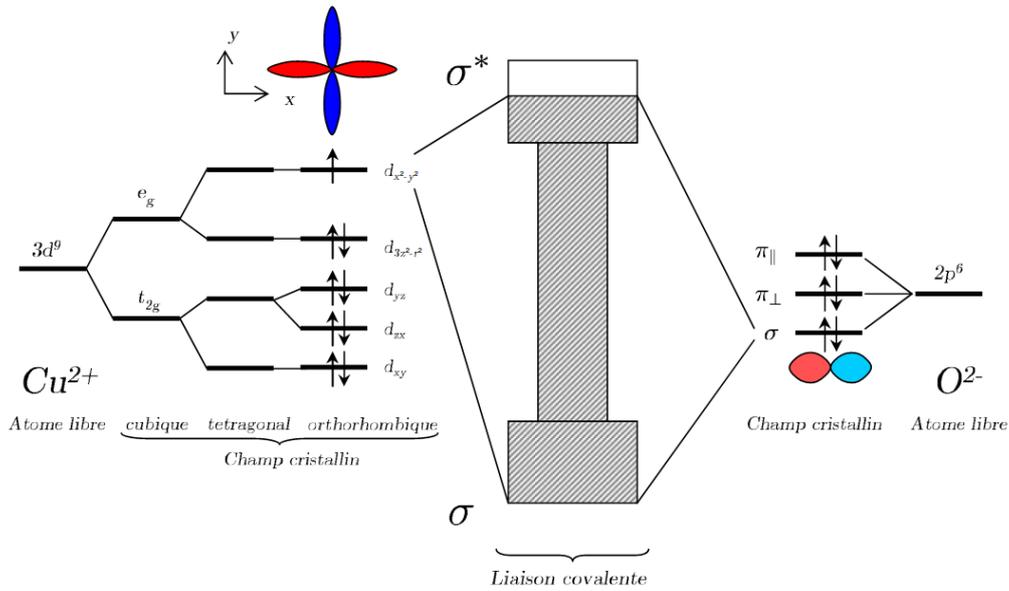


FIGURE 1.10 – Représentation schématisée de la levée de dégénérescence des orbitales atomiques 3d du cuivre et 2p des ions oxygène du plan CuO<sub>2</sub> sous l'effet du champ cristallin. L'hybridation des orbitales 3d<sub>x<sup>2</sup>-y<sup>2</sup></sub> du cuivre et 2p<sub>σ</sub> des ions oxygène est représentée au centre. La figure est reproduite d'après la référence M. Le Tacon [79].

gie se sépare en trois niveaux  $\{d_{xy}, d_{xz}, d_{yz}\}$ . L'orbitale  $d_{3z^2-r^2}$  qui est complète, est abaissée en énergie par rapport à l'orbitale  $d_{x^2-y^2}$  et il ne reste qu'un électron et un trou dans cette dernière qui est alors demi-remplie. Ainsi, avec une telle couche 3d incomplète, on s'attendrait à ce que le composé La<sub>2</sub>CuO<sub>4</sub> soit métallique avec une bande de conduction demi-remplie. En réalité, ce matériau est justement un isolant de Mott antiferromagnétique avec une température de Néel  $T_N \simeq 280K$  (voir Fig. 3). Pour cela, on se réfère aux travaux de Uchida *et al.* [115] mettant en évidence expérimentalement le caractère isolant du composé avec un gap d'environ 2 eV comparés aux calculs de DFT réalisés par Mazin *et al.* [118] mettant en avant la prédiction d'un état métallique (voir la Fig. 1.11). Ces résultats constituent une preuve expérimentale des fortes corrélations électroniques dans les plans CuO<sub>2</sub> des cuprates.

Les fortes corrélations électroniques dans les plans induites par le magnétisme localisé et la forte répulsion coulombienne sont à l'origine du caractère isolant des cuprates. La DFT (LDA) ne prend pas en compte ces corrélations puisqu'elle traite les électrons comme étant indépendants. Cependant, ces fortes corrélations qui ont tendance à localiser les électrons sont directement en compétition avec l'énergie cinétique des électrons qui a tendance à les délocaliser. En effet, dans les plans CuO<sub>2</sub>, les ions ne sont pas isolés les uns des autres et leurs orbitales possèdent justement des recouvrements non-négligeables traduits par des amplitudes de saut qu'il faut expliciter. On constate d'abord une forte covalence entre les orbitales du cuivre et les orbitales 2p des ions oxygène comme explicité sur le schéma représentant les niveaux d'énergie modifiés par leur environnement (voir la Fig. 1.10). Tout au long de notre travail de modélisation, nous considérons qu'il n'y a qu'une seule bande active

au niveau de Fermi formée par l'orbitale  $3d_{x^2-y^2}$ . En effet, cette orbitale forme de très bonnes liaisons covalentes dans les plans avec les orbitales  $2p_x$  et  $2p_y$  des sites d'ions oxygène premiers voisins (voir Fig. 1.13). On s'attend donc à ce qu'il se forme un état liant, anti-liant et un état non-liant. L'état liant est profond en énergie et stabilisé et l'état anti-liant, plus haut en énergie est partiellement occupé par un électron et cet état croise le niveau de Fermi (voir la Fig. 1.11(b) issue des calculs de Mattheiss *et al.* [45] montrant que la bande de conduction du cuivre  $3d_{x^2-y^2}$  est la seule bande active à l'énergie de Fermi  $\epsilon_F$ ). Il est important de noter ici que, malgré sa notoriété et son caractère établi, l'hypothèse à une bande et sa pertinence font actuellement débat. En effet, certains auteurs comme par exemple Jang *et al.* [216] ou encore Sakakibara *et al.* [225] argumentent en faveur du fait qu'il y aurait deux bandes actives à l'énergie de Fermi ( $3d_{x^2-y^2}$  et  $3d_{3z^2-r^2}$ ) à prendre en compte afin de décrire correctement la structure électronique des cuprates à base de lanthane (LSCO) qui pourraient être à l'origine de l'explication de la faible  $T_c$  de cette famille de cuprates. En effet, compte tenu des oxygène apicaux peu éloignés du plan  $\text{CuO}_2$ , la levée de dégénérescence (différence d'énergie  $\Delta_{eg}$  entre ces deux niveaux) serait peu élevée et il faudrait alors prendre en compte deux bandes actives au niveau de Fermi conduisant à décrire les composés à base de lanthane au travers d'un modèle de Hubbard à deux bandes. De plus, l'oxygène apical étant proche du plan, l'hybridation du niveau  $3d_{3z^2-r^2}$  avec la bande  $2p_z$  pourrait être directement corrélée avec la température critique de transition  $T_c$  qui aurait tendance à être fortement réduite avec l'hybridation. Ceci impliquerait que la bande  $3d_{3z^2-r^2}$  ne serait donc pas propice à l'épanouissement de la supraconductivité [224, 233]. Il est important de noter tout de même que malgré les faits évoqués ci-dessus, la différence des niveaux d'énergie (excitations dd) de la bande  $\text{Cu}3d^9$  séparés par l'élongation tétragonale a pu être déterminée expérimentalement au travers de techniques de diffusion de rayons X [116] montrant des niveaux relativement assez éloignés. Dans le cas de  $\text{La}_2\text{CuO}_4$ , la différence d'énergie entre l'état  $d_{x^2-y^2}$  et  $d_{3z^2-r^2}$  est de 1.7 eV, entre l'état  $d_{x^2-y^2}$  et  $d_{xy}$  est de 1.8 eV et est de l'ordre de 2.1 eV avec les niveaux d'énergie  $d_{xz}$  et  $d_{yz}$  qui sont quasi-dégénérés malgré l'élongation de l'octaèdre [116, 117].

Ainsi, si l'on considère uniquement la partie cinétique du Hamiltonien décrivant l'hybridation des orbitales  $3d_{x^2-y^2}$  et  $2p_{x,y}$ , cela conduirait logiquement à un système métallique tel que ce qui est attendu et observé théoriquement (voir Fig.1.11). Néanmoins, comme observé expérimentalement, ces composés à base de lanthane sont des isolants antiferromagnétiques démontrant une importante localisation des électrons à cause d'une forte répulsion coulombienne électron-électron  $U$  présumée très écrantée sur les sites de cuivre et grande devant la largeur de bande  $W$  (8t dans le cas du réseau carré). En conséquence, la bande de conduction est en fait séparée par le gap optique  $U$  en une bande supérieure haute en énergie et une bande basse qui sont respectivement vide et remplie au demi-remplissage. Ce type de matériau correspond à un isolant de Mott-Hubbard (voir la Fig. 1.12). C'est P. W. Anderson qui, en 1987, est le premier à proposer l'idée que l'essentiel de la physique des fortes corrélations des cuprates serait contenu dans le modèle de Hubbard à une seule bande sur le réseau carré [49]. En effet, l'hybridation des orbitales des ions cuivre et des ions oxygène voisins dans les plans  $\text{CuO}_2$  peut se décrire au travers d'une seule bande de conduction effective sur un réseau carré décrite par un unique

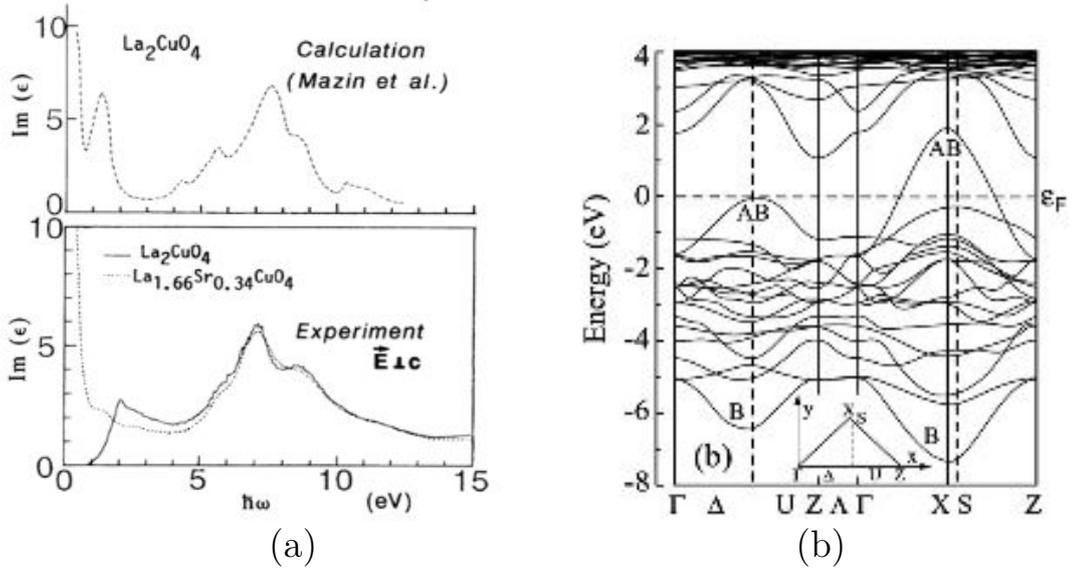


FIGURE 1.11 – (a) Partie imaginaire de la permittivité diélectrique directement reliée à la partie réelle de la conductivité  $\sigma(\omega)$  montrant les différences entre les résultats expérimentaux (traits pleins) [115] et théoriques (traits pointillés) [118] (figure reproduite d’après la référence Uchida *et al.* [115]). (b) Structure des bandes obtenue par calculs DFT (LDA) montrant une seule bande croisant l’énergie de Fermi et prédisant un état métallique (figure reproduite d’après la référence Mattheiss *et al.* [45]).

terme d’énergie cinétique : l’amplitude de saut  $t_{ij} = -t$  aux plus proches voisins et divisée en une bande de Hubbard supérieure et inférieure par le terme de répulsion coulombienne  $U$  :

$$\hat{H}_{Hubbard} = -t \sum_{\langle i,j \rangle, \sigma} \hat{c}_{i,\sigma}^\dagger \hat{c}_{j,\sigma} + U \sum_i \hat{n}_{i,\uparrow} \hat{n}_{i,\downarrow} \quad (1.1)$$

Ce Hamiltonien est écrit dans le langage de la seconde quantification où  $\hat{c}_{i,\sigma}^\dagger$  ( $\hat{c}_{i,\sigma}$ ) crée (annihile) un électron ou un trou sur le site  $i$  de spin  $\sigma$  et vérifie les relations d’anti-commutation canoniques,  $\langle i, j \rangle$  traduit les sites plus proches voisins sur lesquels les électrons peuvent sauter et  $\hat{n}_{i,\sigma} = \hat{c}_{i,\sigma}^\dagger \hat{c}_{i,\sigma}$  est l’opérateur nombre d’électrons. Ainsi, dans la limite de couplage fort  $U \gg t$  au demi-remplissage, le modèle de Hubbard admet un ordre antiferromagnétique à longue portée (les spins anti-parallèles sur les sites plus proches voisins correspondent à la configuration la plus favorable en énergie à cause du principe de Pauli) et l’on comprend sa capacité à décrire l’aspect isolant antiferromagnétique des composés parents. Par ailleurs, il est très souvent accepté que dans le but de capturer la physique de basse énergie d’un tel isolant de Mott dopé en trous, il est nécessaire de projeter le Hamiltonien de Hubbard sur le sous-espace privé de la double occupation des sites au travers de la transformation de Schrieffer-Wolf [120, 121, 122] : c’est la limite où  $U \gg t$ . Après élimination des états doublement occupés, on obtient ainsi le Hamiltonien effectif du modèle “t-J”

[120] :

$$\hat{H}_{t-J} = -t \sum_{\langle i,j \rangle, \sigma} \hat{c}_{i,\sigma}^\dagger \hat{c}_{j,\sigma} + J \sum_{\langle i,j \rangle} \left( \hat{\mathbf{S}}_i \cdot \hat{\mathbf{S}}_j - \frac{\hat{n}_i \hat{n}_j}{4} \right), \quad (1.2)$$

où l'opérateur de création (d'annihilation)  $\hat{c}_{j,\sigma}^\dagger$  ( $\hat{c}_{j,\sigma}$ ) agit sur l'espace de sous-espace de Hilbert où la double occupation est interdite (l'opérateur ne permet de sauts d'électrons que si le site final est vide) :  $\hat{c}_{j,\sigma}^\dagger = \hat{c}_{j,\sigma}^\dagger (1 - \hat{n}_{j,-\sigma})$  et  $\hat{n}_{j,\sigma} = \hat{n}_{j,\sigma} (1 - \hat{n}_{j,-\sigma})$ .  $J = 4t^2/U$  est la constante de couplage d'échange antiferromagnétique et  $\hat{\mathbf{S}}_i$  est l'opérateur de densité de spin. Il est important de noter qu'au cours du développement dans la limite du couplage fort, l'Eq. (1.2) doit contenir, en principe, un terme en plus qui est du même ordre de grandeur que le terme d'interaction d'échange ( $t^2/U$ ). Il s'agit du terme que l'on appelle le terme à trois sites [236, 80, 81, 83, 82] s'écrivant comme :

$$\hat{H}_{3s} = -\frac{J}{4} \sum_{\substack{\langle i,j \rangle, \langle i,j' \rangle, \\ j \neq j', \sigma}} \left( \hat{c}_{j',\sigma}^\dagger \hat{n}_{i,-\sigma} \hat{c}_{j,\sigma} - \hat{c}_{j',\sigma}^\dagger \hat{c}_{i,-\sigma} \hat{c}_{i,\sigma} \hat{c}_{j,-\sigma} \right). \quad (1.3)$$

Le fait d'ajouter ce terme au Hamiltonien t-J permet de déterminer le développement correct au second ordre du modèle de Hubbard dans la limite de couplage fort. Cependant, au demi-remplissage, le système antiferromagnétique est gouverné par le Hamiltonien de Heisenberg  $\hat{H} = J \sum_{\langle i,j \rangle} \hat{\mathbf{S}}_i \cdot \hat{\mathbf{S}}_j$  et le terme à trois sites est alors très souvent ignoré. Cependant, le terme à trois sites décrit des mécanismes effectifs de saut d'électrons à longue portée et favorise la persistance de corrélations entre les spins dans des modèles de la forme t-J dopés en trous. En outre, de récentes études ont montré l'importance de la prise en compte de tels processus de saut à longue portée corrélés dans la description du magnétisme des cuprates [84].

Comme on l'a mentionné ci-dessus, les cuprates supraconducteurs sont souvent décrits comme étant des isolants de Mott-Hubbard. En effet, dans le cas des cuprates, le prix à payer en énergie pour que les charges puissent se mouvoir n'est pas la forte répulsion coulombienne sur les sites de cuivre. Il s'agit, en fait, de la différence entre les énergies sur site des orbitales de cuivre Cu :  $3d_{x^2-y^2}$  et d'oxygène O :  $2p_{x,y}$  : c'est le gap de transfert de charge  $\Delta_{pd} = \epsilon_d - \epsilon_p$  et d'après la classification de Zaanen-Sawatsky-Allen [119], les cuprates sont des isolants de transfert de charges. Plus précisément, dans le cas de l'isolant de Mott, s'il y a  $n$  électrons dans la bande  $3d$  pour un site  $i$  dénoté  $d_i^n$  alors une excitation de Mott traduite par le gain d'une énergie de Coulomb  $U$  pour un électron afin de passer de la bande de Hubbard inférieure vers la bande de Hubbard supérieure sur un site  $j$  est notée :  $d_i^n d_j^n \rightarrow d_i^{n-1} d_j^{n+1}$  (voir Fig. 1.12). A contrario dans le cas de l'isolant de transfert de charge, une excitation se traduit par un trou dopé résidant sur la bande de transfert de charges construite par les orbitales  $2p$  des oxygènes. Les trous sont essentiellement localisés sur les sites d'oxygène et les électrons sur les sites de cuivre ont alors gagné l'énergie  $\Delta_{pd}$  (voir Fig.1.12). Une excitation de transfert de charge d'énergie  $\Delta_{pd}$  est dénotée :  $d_i^n \rightarrow d_i^{n+1} \underline{L}$  où  $\underline{L}$  traduit un trou injecté sur le site ligand L (un oxygène, ici). Cependant, dans le cas des cuprates, l'énergie de transfert de charge Cu-O désignée par  $\Delta_{pd}$  est plus faible que la répulsion coulombienne  $U_d$  sur site de cuivre et le gap optique correspond, dès lors, à  $\Delta_{pd}$  plutôt qu'à  $U$  : ce qui explique pourquoi

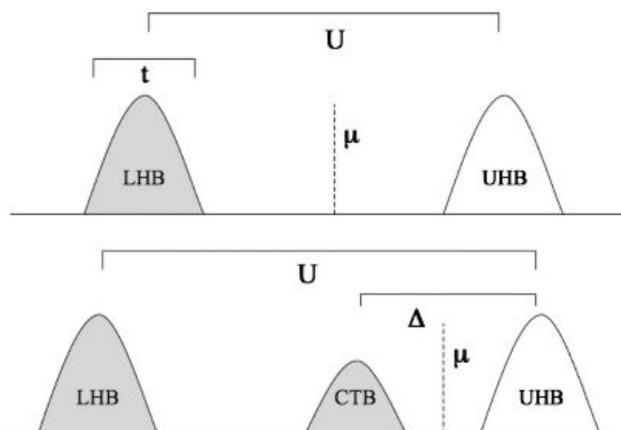


FIGURE 1.12 – Représentation schématique des densités d'états correspondant aux structures de bandes d'un isolant de Mott-Hubbard et d'un isolant de transfert de charges. Le schéma du dessus représente une bande de Hubbard inférieure remplie et la bande de Hubbard supérieure vide; décrit ainsi le modèle de Hubbard à une bande où, au demi-remplissage, le potentiel chimique se situe au milieu du gap de Mott. Le second représente les bandes d'un isolant de transfert de charges où l'on voit que le gap de transfert de charges  $\Delta$  est inférieur à  $U$  et que la bande de transfert de charges peut être perçue comme une bande Hubbard inférieure effective. La figure est reproduite d'après la référence Armitage *et al.* [70].

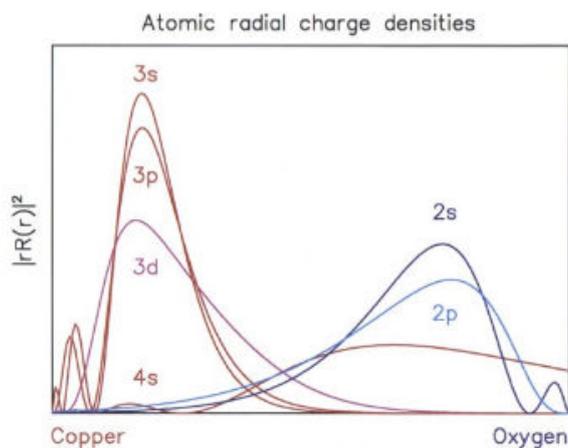


FIGURE 1.13 – Illustration de la densité radiale de charge des différentes orbitales le long d'une liaison Cu-O. On voit que le recouvrement des orbitales 3d et 2p est important ainsi que celui des orbitales 4s et 2p. Cette figure est reproduite de la référence J. M. Tranquada [160].

ces matériaux sont classés parmi les isolants de transfert de charges (voir la figure Fig. 1.12) [119].

Le composé dopé LSCO doit donc être décrit par un Hamiltonien multi-bandes qui, dans l'approche des liaisons fortes, prend en compte les bandes proches du potentiel chimique formées par l'hybridation des orbitales d du cuivre et p des ions

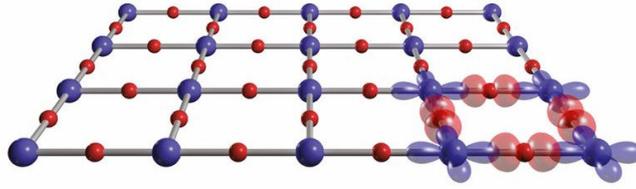


FIGURE 1.14 – Illustration graphique d’un plan  $\text{CuO}_2$  où les lobes des orbitales  $3d_{x^2-y^2}$  se recouvrent avec les orbitales  $2p_{\sigma}$  des ions oxygène. Figure reproduite de la référence Wu *et al.* [106].

oxygène. Si on les considère toutes, il y a dix-sept bandes (cinq pour le cuivre et douze pour l’oxygène) comme mis en exergue en LDA par Mattheiss [45] (voir Fig. 1.11). Or si l’on se réfère à la partie radiales des orbitales décrivant l’extension de la densité de charge, on voit qu’il y a un recouvrement significatif entre les orbitales  $\text{Cu} : 3d_{x^2-y^2}$  et  $\text{O} : 2p_{x,y}$  conduisant à la forte hybridation intra-planaire (voir la Figs. (1.14,1.13)). Ces deux bandes des oxygène étant les plus proches de la bande  $3d_{x^2-y^2}$  croisant le niveau de Fermi, Emery et Varma [43, 44] ont donc proposé un modèle de Hubbard étendu faisant intervenir trois bandes afin de décrire la structure électronique des cuprates. Ce modèle prend en compte les termes décrivant les processus de saut des électrons, les répulsions coulombiennes sur les sites de cuivre  $U_d$  et sur les sites d’oxygène  $U_p$ , la répulsion coulombienne inter-site  $V_{pd}$  et enfin le gap de transfert de charge  $\Delta_{pd}$  (nous présentons ce modèle dans le chapitre suivant 2). A cause de son caractère multi-bandes incluant beaucoup de degrés de liberté, le modèle d’Emery est très compliqué à traiter. C’est en 1988 que Zhang et Rice ont proposé d’intégrrer les bandes des oxygène (éliminer les degrés de liberté de haute énergie) de manière à se ramener à un modèle effectif de basse énergie de Hubbard à une seule bande [234]. Comme explicité sur la figure Fig. 1.12, la bande 2p de l’oxygène<sup>3</sup> peut jouer le rôle d’une bande de Hubbard inférieure effective et dès lors, le gap de transfert de charge  $\Delta_{pd}$  joue le rôle d’un gap de Mott effectif.  $\Delta_{pd}$  est sensiblement plus faible que  $U_d$  ce qui confère aux cuprates d’être dans un régime de couplage intermédiaire (dans le cadre du modèle de Hubbard :  $U \sim W$  où  $W$  est la largeur de bande) ce qui est corroboré par les Refs. [123, 124]. Un tel système apparaît comme un isolant de Mott-Hubbard effectif que l’on peut doper et est décrit par le modèle de Hubbard à une bande donné par l’équation Eq. (1.1) dont l’amplitude de saut effective entre deux sites de cuivre plus proches voisins  $t$  est de l’ordre de  $t \sim t_{pd}^2/\Delta_{pd}$  où  $t_{pd}$  est l’intégrale de saut de type  $\sigma$  entre les ions cuivre et oxygène plus proches voisins. Dès lors, on comprend pourquoi le modèle minimal très étudié afin de capturer la phénoménologie du diagramme de phase des cuprates est le modèle de Hubbard 2D à une bande sur le réseau carré [125].

---

<sup>3</sup>D’après les travaux de Zhang et Rice, un trou situé sur le site d’oxygène et un trou situé sur le site de cuivre favorisent la formation d’un état singulet qui conduit à la formation d’une bande qui est la plus proche de la bande 3d. C’est cette bande “singulet de Zhang-Rice” qui joue le rôle de bande de Hubbard inférieure. Lors du dopage, les trous se localisent sur les sites d’oxygène de façon à former le singulet.

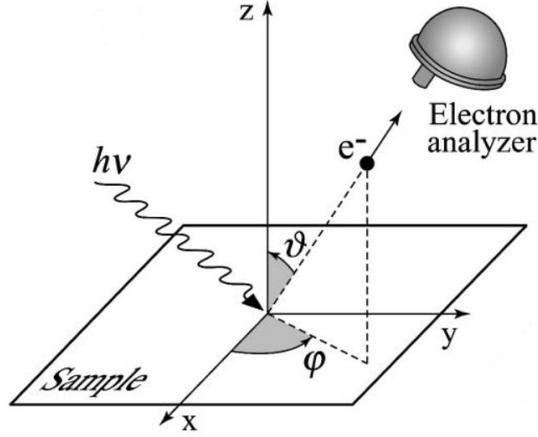


FIGURE 1.15 – Illustration de la géométrie d’une expérience ARPES dans laquelle la direction d’émission du photo-électron est paramétrée par les angles polaire ( $\theta$ ) et azimutal ( $\phi$ ). La figure est reproduite de la référence Damascelli *et al.* [26].

## 1.5 Mesures ARPES de la surface de Fermi 2D du composé LSCO

Dans cette sous-section nous explicitons très brièvement l’importance des mesures de spectroscopie de photoémission résolue en angle (ARPES) sur les cuprates [26]. Cette méthode expérimentale trouve son origine dans l’effet photoélectrique observé pour la première fois par Hertz [272] en 1887 puis expliqué théoriquement par Einstein en 1906 [273]. Lorsqu’on éclaire un matériau, compte tenu de la nature quantique de la lumière, l’énergie d’un photon peut être transférée à un électron de la surface du solide. Les photoélectrons éjectés du solide possèdent alors l’énergie cinétique :  $E_{kin} = h\nu - \phi - |E_B|$ , où  $\nu$  est la fréquence du photon,  $h$  la constante de Planck,  $\phi$  est le travail de sortie mesurant la barrière de potentiel à la surface du solide et  $E_B$  l’énergie de liaison de l’électron dans le cristal. Ainsi, lorsqu’un faisceau monochromatique de photons (UV par exemple) d’énergie suffisante éclaire une surface plane d’un matériau que l’on souhaite étudier, les électrons sont émis par effet photoélectrique dans le vide et dans toutes les directions. La méthode ARPES consiste à collecter les électrons au travers d’un détecteur qui va analyser le courant des électrons ainsi émis comme une fonction de leur énergie cinétique  $E_{kin}$  (voir la Fig. 1.15) en fonction de leur angle d’émission. Le vecteur d’onde des photoélectrons dans le vide  $\mathbf{K}$  est connu et donné par :  $\mathbf{K} = \sqrt{2mE_{kin}}/\hbar$  où  $m$  est la masse de l’électron. Celui-ci peut être décomposé en ses deux composantes parallèles ( $\mathbf{K}_{\parallel}$ ) et perpendiculaires ( $\mathbf{K}_{\perp}$ ) à la surface de l’échantillon étudié comme :  $\mathbf{K}_{\parallel} = \mathbf{K}_x + \mathbf{K}_y$  et  $\mathbf{K}_{\perp} = \mathbf{K}_z$ . Celles-ci peuvent donc être écrites en termes des angles des coordonnées sphériques (voir Fig. 1.15) :

$$\begin{aligned}\hbar K_x &= \sqrt{2mE_{kin}} \sin(\theta) \cos(\phi) \\ \hbar K_y &= \sqrt{2mE_{kin}} \sin(\theta) \sin(\phi) \\ \hbar K_z &= \sqrt{2mE_{kin}} \cos(\theta).\end{aligned}\tag{1.4}$$

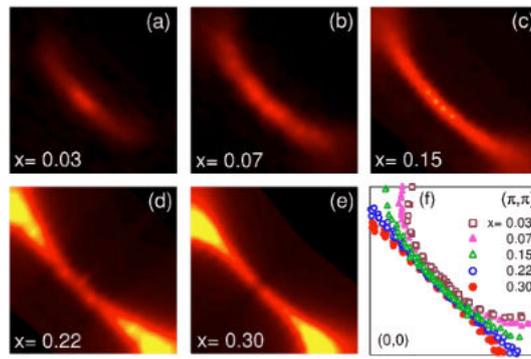


FIGURE 1.16 – Surfaces de Fermi 2D mesurées par ARPES sur des cristaux de LSCO pour différentes valeurs du dopage. Figure reproduite de la référence Yoshida *et al.* [183].

Ainsi, au cours du processus de photoémission et en vertu de la loi de conservation de l'énergie cinétique et de la composante parallèle à la surface du vecteur d'onde d'un électron du cristal  $\mathbf{k}_{\parallel}$  (compte tenu de la symétrie d'invariance par translation dans le plan), il est possible de relier l'énergie cinétique et le vecteur d'onde des photoélectrons avec ceux de l'électron dans le cristal :

$$\hbar\mathbf{k}_{\parallel} = \hbar\mathbf{K}_{\parallel} = \sqrt{2mE_{kin}} \sin(\theta) = \sqrt{2m(h\nu - \phi - |E_B|)} \sin(\theta). \quad (1.5)$$

Cependant, compte tenu de la non-invariance du réseau par translation le long de la direction perpendiculaire à la surface de l'échantillon, la composante perpendiculaire du vecteur d'onde  $\mathbf{k}_{\perp}$  n'est pas conservée et celui-ci est très souvent ignoré dans l'étude des matériaux lamellaires comme les cuprates supraconducteurs où l'hypothèse d'une pure bi-dimensionnalité est très souvent posée et admise comme étant une très bonne approximation. Cela implique que souvent, les mesures ARPES permettent effectivement de reconstruire la relation de dispersion des bandes d'énergie en ayant une excellente connaissance de  $\mathbf{k}_{\parallel}$  mais sans détermination complète du vecteur d'onde  $\mathbf{k}$  des électrons dans le cristal. Ainsi, la méthode ARPES a permis de mesurer la dispersion des états électroniques proches du niveau de Fermi dans un certain nombre de cuprates supraconducteurs [26, 185, 183, 184, 102, 73]. En particulier, cette approche expérimentale a permis également de déterminer les cartes de la surface de Fermi dans la zone de Brillouin du réseau carré pour différentes valeurs du dopage à partir de la mesure de  $E(\mathbf{k}_{\parallel})$ . Dans le cas du composé LSCO, des mesures avaient été réalisées en 2006 par Yoshida *et al.* [183]. Pour de faibles dopages la surface de Fermi est centrée autour de  $(\pi/a, \pi/a)$  où des arcs apparaissent tandis qu'au delà de  $x = 0.22$  (régime sur-dopé), la surface de Fermi se referme autour de  $(0, 0)$ . Celle-ci est purement 2D et ce changement correspond au passage d'une surface de Fermi de type trou à une surface de Fermi de type électron (voir Fig. 1.16) [74]. Cependant, comme cela avait été proposé théoriquement au début des années 2000, la dispersion perpendiculaire aux plans  $\text{CuO}_2$  dans les cuprates n'est pas si négligeable et doit avoir un impact sur les mesures ARPES [75, 57]. C'est en août 2018 que la surface de Fermi 3D des cuprates supraconducteurs à base de lanthane a été mise en évidence au travers de mesures ARPES avec des rayons X par Horio *et al.* [59].

## 1.6 Conclusion

Au cours de ce chapitre, nous avons présenté dans la section 1.2 globalement les caractéristiques structurales communes aux familles de cuprates ainsi que les différences existantes entre elles au travers de descriptions référencées. Nous avons aussi présenté brièvement dans la section 1.3 les différents régimes du diagramme des phases générique à l'ensemble des cuprates supraconducteurs ainsi que les questions qu'il pose. Puis, nous avons présenté globalement la structure électronique ainsi que sa première modélisation pour les cuprates monocouches à base de lanthane dans la section 1.4. Enfin, nous avons terminé dans la section 1.5 sur une présentation globale de l'utilité de la méthode expérimentale ARPES ayant permis de mesurer la surface de Fermi des composés comme LSCO. Nous avons, en particulier, rappelé le fait que la  $T_c$  est corrélée avec le nombre de plans  $\text{CuO}_2$  empilés par maille élémentaire dans les cuprates au thallium et au bismuth, par exemple. De plus, nous avons évoqué l'importance suspectée des orbitales des ions oxygène apicaux évoquée par certains auteurs dans la physique des cuprates et dont les recouvrements ne sont pas négligeables dans une structure de type BCT comme LSCO où deux plans  $\text{CuO}_2$  successifs ne sont séparés que de  $6.6 \text{ \AA}$ . Nous avons aussi fait remarquer l'observation expérimentale de la réduction de l'anisotropie de la résistivité avec le dopage en trous dans LSCO. En outre, la modélisation de la structure électronique telle que présentée ci-dessus est purement bidimensionnelle, mais on sait que le théorème de Mermin-Wagner affirme qu'il ne peut pas s'établir d'ordres à longue portée dans les systèmes 1D et 2D à température finie [126]. Les cuprates supraconducteurs sont donc, *a minima*, des matériaux quasi-2D et un modèle tridimensionnel pourrait s'avérer utile pour de futures études. Nous présentons dans le prochain chapitre les motivations nous conduisant à faire un modèle 3D pour le cuprate supraconducteur LSCO.

# Chapitre 2

## Vers une modélisation tridimensionnelle étendue des cuprates supraconducteurs au lanthane

### 2.1 Introduction

Les oxydes de métaux de transition sont le siège d'une grande diversité de propriétés physiques fonctionnelles liées à leur structure : la supraconductivité à haute température critique [6, 66, 127, 128, 129, 130], la magnétorésistance colossale observée dans les manganites [131, 132, 133, 134], et les oxydes conducteurs transparents [135, 136]. Une série complète de matériaux prometteurs pour les applications thermoélectriques a, de plus, été découverte [137, 138, 139, 140, 141, 142, 143]. Par ailleurs, ces matériaux abritent aussi des phénomènes fascinants tels que la supraconductivité à l'interface de deux isolants [144], ou encore des transitions métal-isolant particulières observées dans les sesquioxides de Vanadium [145, 146, 147, 148]. L'ensemble de ces phénomènes confère à ces systèmes corrélés un intérêt de premier plan afin de les étudier d'un point de vue théorique et représente ainsi un véritable défi. Une telle tâche implique la détermination d'un modèle microscopique approprié contenant les degrés de liberté pertinents. Dans une certaine mesure, la modélisation des cuprates supraconducteurs monocouches apparaît comme étant la moins complexe à réaliser compte tenu du fait qu'il n'y a, dans ce cas précis, qu'une seule bande croisant l'énergie de Fermi. En conséquence, le modèle de Hubbard sur réseau carré Eq. (1.1) est souvent considéré comme étant le modèle effectif de basse énergie approprié afin de décrire la physique des cuprates supraconducteurs [49]. Ce modèle a été étudié par toute une gamme d'approches, mais en l'état actuel, il reste juste de dire qu'une théorie unanimement acceptée pour les cuprates supraconducteurs et plus généralement pour les oxydes fortement corrélés, est encore à venir. Ci-dessous, nous reprenons certaines informations importantes présentées plus en détail dans le chapitre précédent 1 afin d'affiner le contexte dans lequel nous formulons notre raisonnement.

Dans le but de mettre en place un modèle générique applicable à la plupart des

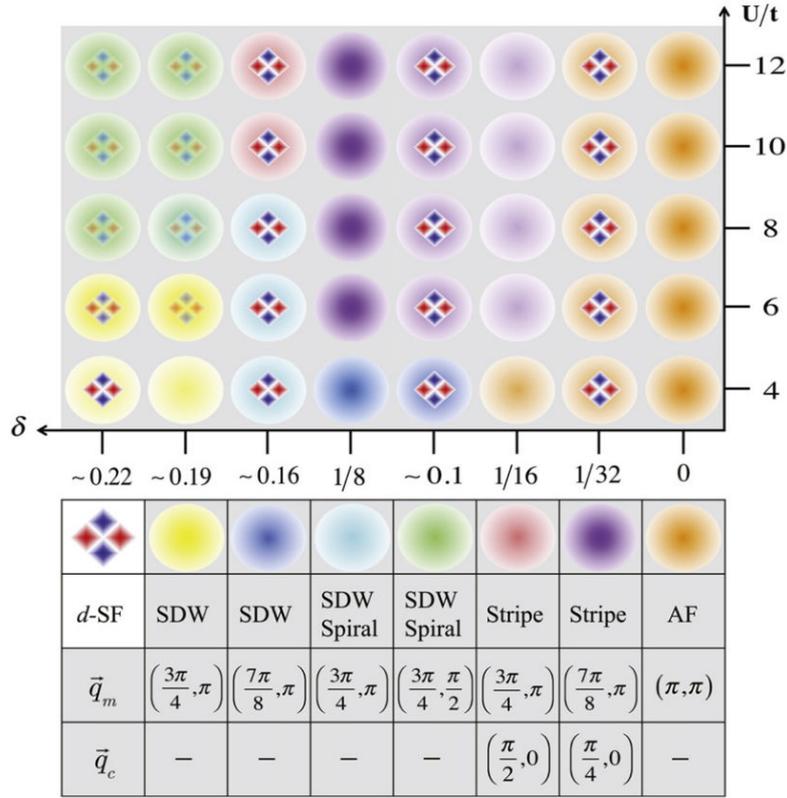


FIGURE 2.1 – Diagramme des phases du modèle de Hubbard bidimensionnel  $t$ - $U$  sur réseau carré (cellule de taille  $16 \times 4$ ) obtenu par la méthode SEMF et qui a permis de capturer quelques aspects du diagramme des phases expérimental des cuprates supraconducteurs (reproduit de la référence Leprévost *et al.* [21, 22]). En particulier, un ordre à longue portée antiferromagnétique est détecté au demi-remplissage. Des corrélations de paires en onde- $d$  à longue portée entrelacées avec des ondes de densité de spin sont détectées pour certaines valeurs du dopage en trous. Cependant, la présence d’une phase superfluide est non-systématique sur la gamme de dopage en trous  $\delta \simeq 0 - 0.22$ . Une stripe magnétique (régions antiferromagnétiques de phases opposées séparées périodiquement par des rivières de trous) est, par ailleurs, détectée au dopage  $\delta = 0.125$  comme expérimentalement pour certains cuprates mais dont la longueur d’onde de l’ordre de charge est de  $8a$  où  $a$  est le pas du réseau.

cuprates supraconducteurs, P. W. Anderson a suggéré de se focaliser uniquement sur une modélisation des couches  $\text{CuO}_2$  communes à cette famille de matériaux. En outre, il a proposé de simplifier le terme à un corps du Hamiltonien en ne retenant que les sauts d’électrons aux plus proches voisins sur le réseau carré formé par les ions cuivre (Cu) [49]. Il a également suggéré de supposer que l’interaction de Coulomb est complètement écrantée et que celle-ci ne permet de retenir que le terme d’interaction locale (Hubbard) entre les électrons  $3d_{x^2-y^2}$  formant l’unique bande croisant l’énergie de Fermi. Les efforts intenses consacrés à l’étude du modèle de Hubbard bidimensionnel (2D) résultant ont montré que celui-ci était en mesure de capturer globalement la phénoménologie du diagramme des phases des cuprates [149, 21, 22, 54, 53, 50] (comme en témoigne le diagramme des phases obtenu par A.

Leprévost au travers de la méthode de champ moyen enchevêtré par les symétries (Fig. 2.1). Cependant, tous ces efforts n'ont pas permis de mettre en évidence un ordre de paires en onde-d à longue portée systématique dans la région de dopage en trous d'intérêt (du régime sous-dopé du diagramme des phases  $\delta \simeq 5\%$  jusqu'au régime sur-dopé  $\delta \simeq 27\%$  où  $\delta$  représente le dopage en trous d'une bande demi-remplie). De plus, une rayure magnétique (stripe) est détectée numériquement au dopage 1/8 et semble être reliée à l'anomalie observée pour ce dopage [21, 22, 53, 160, 102] (disparition de la supraconductivité observée expérimentalement dans le composé  $\text{La}_{1.875}\text{Ba}_{0.125}\text{CuO}_4$  comme en témoigne la Fig. 2.2). Notons ici que des inhomogénéités de charge dont la longueur d'onde est située entre  $3a$  et  $7a$  où  $a$  est le pas du réseau ont été observées expérimentalement dans plusieurs familles de cuprates pour  $0.05 \leq \delta \leq 0.20$  [150, 62, 151, 152, 153, 154, 155, 156, 157, 158, 159]. En particulier, la longueur d'onde en charge détectée dans les cuprates monocouches à base de lanthane est de  $4a$  [150] (une telle observation a aussi été réalisée dans le cuprate au bismuth Bi-2212 [159]). Cependant, la période spatiale en charge calculée pour cette

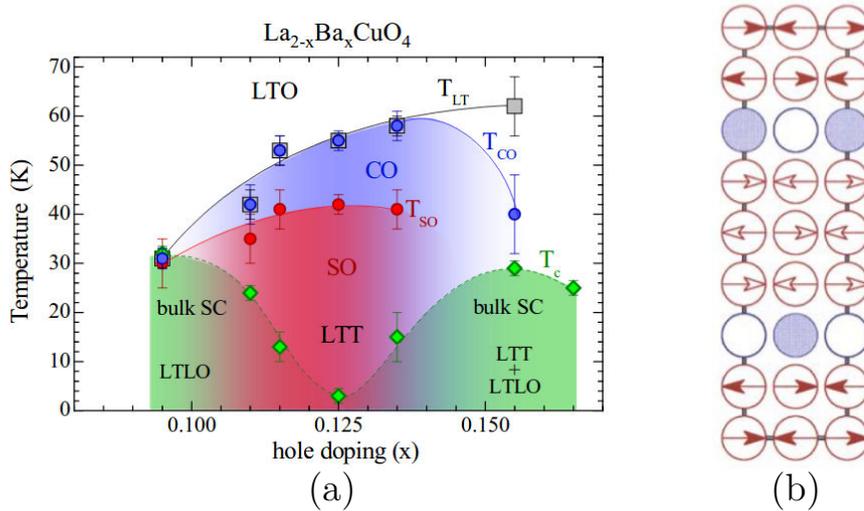


FIGURE 2.2 – (a) Diagramme des phases expérimental du composé  $\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuO}_4$  dans le plan température - dopage en trous (reproduit de la référence Hücker *et al.* [164]). Les mesures ont été réalisées par diffraction de rayons X et diffraction des neutrons et ont permis d'obtenir les  $T_c$  de la supraconductivité dans le matériau massif,  $T_{co}$  de l'ordre de charge et  $T_{so}$  de l'ordre de spin. A basse température, la supraconductivité et les ordres de charge et de spin coexistent pour  $0.095 \leq x \leq 0.135$ . (b) Illustration des rayures antiferromagnétiques de période  $4a$  détectées dans certains cuprates où  $a$  est le pas du réseau (reproduit de la référence Tranquada *et al.* [150]).

rayure magnétique après approximation de l'état fondamental au dopage 1/8 est deux fois plus grande ( $8a$ ) que celle qui est observée expérimentalement ( $4a$ ) [150]. Cet échec pourrait éventuellement provenir d'une simplification trop importante du modèle. Une solution possible suggérée consiste à faire une extension du modèle de Hubbard 2D à une bande et il a été, en outre, montré numériquement qu'inclure les sauts des électrons aux seconds sites plus proches voisins (avec l'amplitude de saut  $t'$ ) permet de corriger la période spatiale de la stripe magnétique [161, 162, 52, 163] (voir la Fig. 2.3). On peut donc affirmer que la physique contenue dans le modèle de

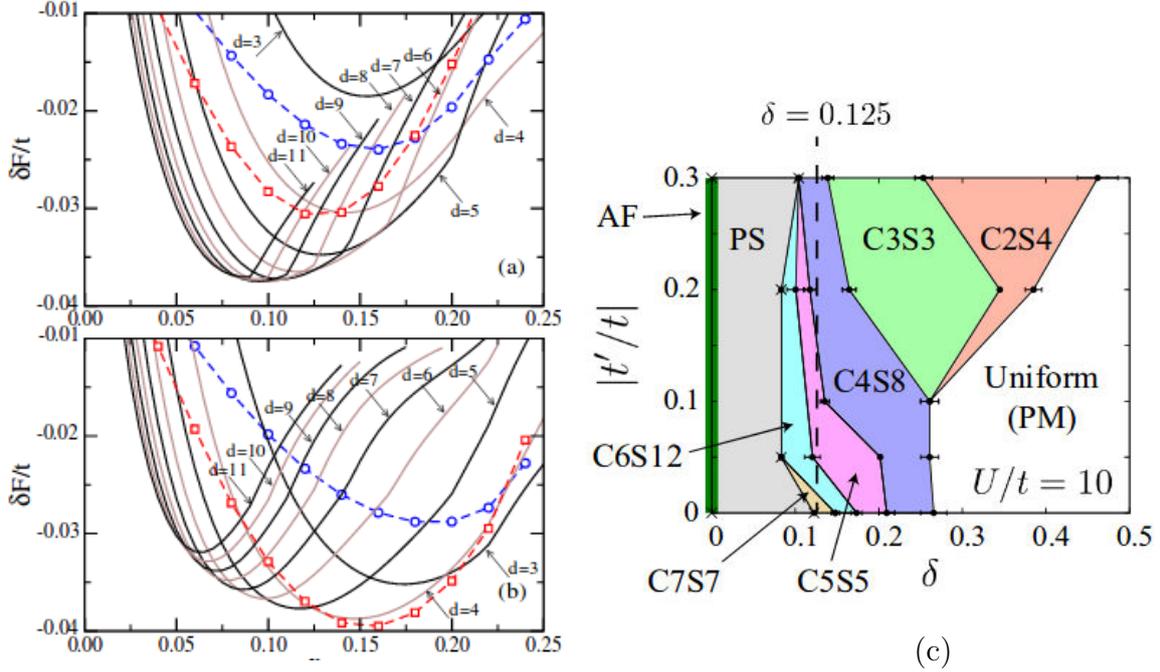


FIGURE 2.3 – (a) et (b) (reproduites de la référence Raczkowski *et al.* [162]) : gain d'énergie libre  $\delta F$  de la phase rayure magnétique par rapport à la phase antiferromagnétique en fonction du dopage en trous  $x$  pour le modèle de Hubbard  $t - t' - U$  avec  $U = 12t$  pour  $t' = 0$  (a) et  $t' = -0.15$  (b). Les parois de domaine sont séparées par 3,...,11 pas du réseau. On constate que  $t'$  favorise énergétiquement l'émergence de la stripe de période  $4a$  au dopage  $1/8$ . (c) Figure du diagramme des phases magnétiques dans le plan  $|t'/t| - \delta$  obtenu récemment par Ido *et al.* [52] montrant que le  $t' \simeq -0.1t$  usuel pour les cuprates monocouches au lanthane corrige la période de la stripe magnétique par rapport au modèle  $t$ - $U$ .

Hubbard est très sensible à la forme même du terme à un corps du Hamiltonien. Ceci est d'autant plus marqué depuis que les très récents calculs par la méthode Monte-Carlo variationnelle en couplage fort ont montré que le rôle de  $t'$  était de détruire les corrélations de paires en onde- $d$  [52] (Fig. 2.4). De telles conclusions apparaissent en fort contraste avec l'étude en théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) effectuée par Pavarini *et al.* qui a montré empiriquement qu'un  $t'$  élevé était corrélé avec une température critique maximale de transition vers l'état supraconducteur  $T_c^{max}$  élevée pour chaque famille de composés cuprates supraconducteurs (voir Fig. 2.4). En particulier, notons ici que le rôle de possibles termes de saut d'électrons à longue portée ainsi que leurs relations entretenues avec les orbitales des ions oxygène ont reçu une attention de degré moindre.

Indépendamment de la forme du terme d'interaction conduisant, *in fine*, à la supraconductivité, le terme à un corps du Hamiltonien présente un intérêt en soi pour plusieurs raisons. Premièrement, du point de vue expérimental, il a été établi il y a longtemps que la température de transition supraconductrice  $T_c$  est assez sen-

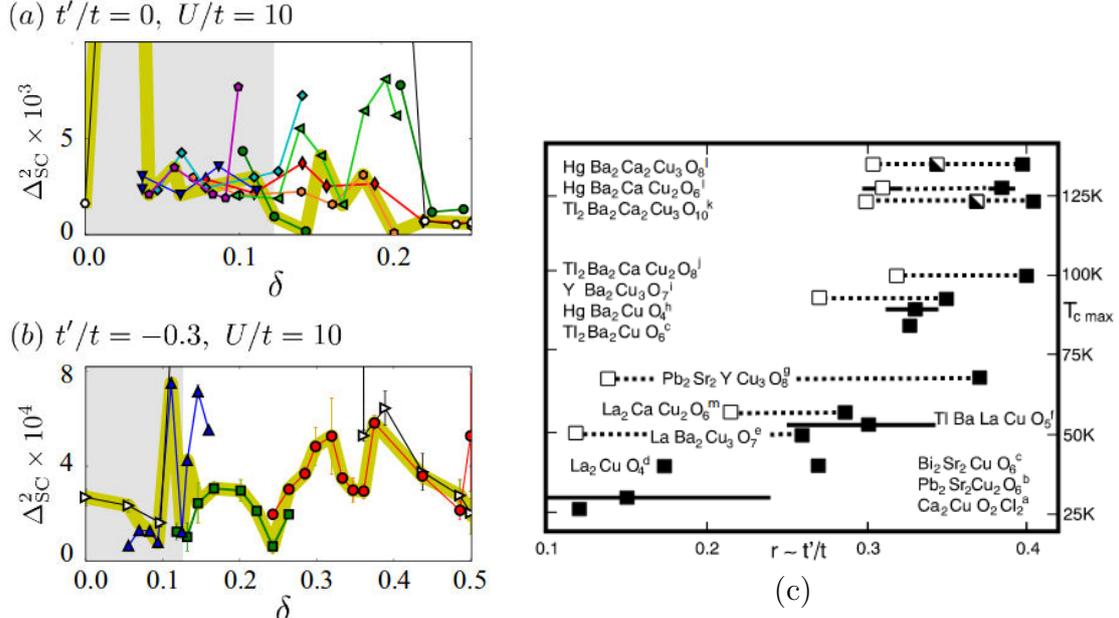


FIGURE 2.4 – (a) et (b) (reproduites de la référence Ido *et al.* [52]) : paramètre d'ordre supraconducteur en onde-d en fonction du dopage en trous  $\delta$  calculé pour le modèle  $t-t'-U$  et  $U/t = 10$ . La supraconductivité est évanescente et déjà peu marquée dans le cas où  $t' = 0$  mais celle-ci est considérablement réduite en incluant  $t'$ . (c) : figure reproduite de la référence Pavarini *et al.* [55] montrant une corrélation entre  $t'/t$  et  $T_c^{max}$ .

sible à la structure même de l'échantillon étudié, ce qui est principalement reflété au travers des termes de saut des électrons. Par exemple, la température critique dans le composé massif  $\text{La}_{1.9}\text{Sr}_{0.1}\text{CuO}_4$  est de 25 K [165] tandis qu'elle atteint 49 K dans un échantillon sous la forme d'un film mince [166, 167]. Deuxièmement, connaître le bon jeu de paramètres d'entrée du terme d'énergie cinétique du Hamiltonien compte tenu de ce qui est établi sur la structure électronique du matériau étudié peut, s'avérer être utile afin de mettre en place des simulations numériques, et en particulier lorsqu'il s'agit d'étudier des Hamiltoniens effectifs de basse énergie comme le modèle de Hubbard à une bande. De façon alternative, on peut se demander si la supraconductivité exotique plutôt faible détectée dans le modèle de Hubbard répulsif  $t - U$  [50, 51, 21, 22, 52] persiste lorsque des termes de saut d'électrons à plus longue portée sont pris en compte. Troisièmement, comprendre l'origine microscopique des amplitudes de saut variées contribuant à l'énergie cinétique du modèle effectif représente un intérêt important. En effet, comment les modèles effectifs fondés uniquement sur une prise en compte des orbitales des couches  $\text{CuO}_2$  peuvent-ils être comparés aux modèles prenant en compte la troisième dimension ? Quatrièmement, la réduction des modèles multi-bandes sous la forme de modèles effectifs à une seule bande est souvent issue d'un traitement perturbatif [234, 236, 237]. Pourtant, la proximité relative des niveaux d'énergie  $\text{Cu} : 3d_{x^2-y^2}$  et  $\text{O} : 2p$  empêche ce genre de traitement de converger rapidement et, dès lors, une procédure alternative à celle consistant à intégrer (éliminer) les degrés de liberté de haute énergie pourrait s'avérer précieuse. Enfin, cinquièmement, les mesures de la surface de Fermi en ARPES réalisées par Horio *et al.* [59] ne peuvent pas être interprétées par un modèle de

Hubbard sur réseau carré ou cubique. Celles-ci doivent être analysées à la lumière de la structure BCT du composé étudié comme LSCO.

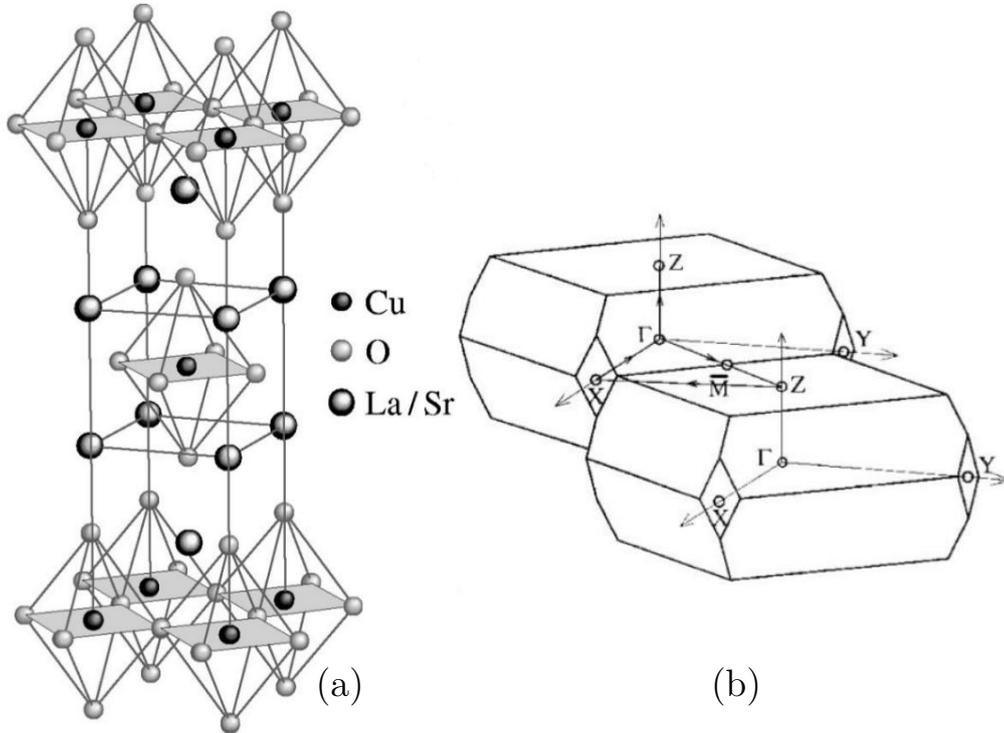


FIGURE 2.5 – (a) Structure cristallographique tétragonale centrée (BCT) du cuprate supraconducteur  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$  (LSCO). (b) Zone de Brillouin tridimensionnelle associée (BCT). Figures reproduites de la référence Damascelli *et al.* [26].

Au cours de ce travail de thèse, nous proposons de réexaminer l’influence des ions oxygène du plan ainsi que des ions oxygène apicaux sur la structure électronique avec une attention particulière à la forme du couplage inter-plan (ou inter-couche). Plus spécifiquement, nous nous focalisons sur l’exemple des cuprates supraconducteurs monocouches  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$  (LSCO) [6] présentés dans la section 1.2.5 du chapitre 1. Leur structure cristallographique tétragonale centrée (BCT) [5] est explicitement prise en compte (voir Fig. 2.5). Dans ce contexte, nous négligeons toutes les orbitales 3d du cuivre sauf l’orbitale  $\text{Cu} : 3d_{x^2-y^2}$  de telle sorte que le modèle effectif de basse énergie sous-jacent demeure un modèle de Hubbard à une bande. Cependant, compte tenu de la structure BCT, nous retiendrons les six orbitales  $\text{O} : 2p$  des oxygènes pertinentes ayant un impact important sur la bande de conduction. L’orbitale 4s du cuivre ( $\text{Cu} : 4s$ ) souvent invoquée est aussi incorporée à notre modèle [55, 168, 169, 170, 171].

Au cours de ce chapitre, nous faisons une courte présentation globale de la méthode des liaisons fortes et présentons brièvement l’intérêt de réaliser un modèle de liaisons fortes fondé sur une reproduction de la structure des bandes d’énergie obtenues en DFT. Dans la suite, nous faisons une courte revue des différents modèles microscopiques préexistants et nous présentons, en particulier, le travail de modé-

lisation pour LSCO réalisé par Markiewicz *et al.* [57] sur la base de leurs propres calculs DFT (LDA). Nous finissons par une revue rapide des résultats expérimentaux très récents obtenus par Horio *et al.* [59] mettant en évidence pour la première fois le caractère tridimensionnel de la surface de Fermi des cuprates supraconducteurs monocouches à base de lanthane.

## 2.2 Méthode et modèle de liaisons fortes

### 2.2.1 Introduction

La méthode des liaisons fortes est sans doute la plus simple approche quantique permettant de décrire la structure électronique des molécules et des solides [174, 175, 176, 177, 178]. Cette méthode d'approximation consiste à approcher la fonction d'onde d'un électron comme une combinaison linéaire d'orbitales atomiques. Bien que moins précise que les calculs de structure électronique par la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT) très utilisée en chimie et en science des matériaux, la description des bandes d'énergie par la méthode des liaisons fortes est très populaire et permet d'analyser et d'interpréter de façon transparente et naturelle les processus de sauts des électrons au travers des différentes hybridations des orbitales au sein de la maille élémentaire du matériau ainsi étudié. Par ailleurs, les calculs de liaisons fortes présentent aussi le grand avantage de réduire considérablement le temps des calculs numériques par rapport à des méthodes de calculs de structure électronique plus sophistiquées tout en permettant de produire des résultats qualitatifs et quantitatifs corrects sur de très grosses cellules. Il s'agit donc d'une méthode efficace et intuitive. Cette méthode de calcul a connu, ces dernières années, un fort regain d'intérêt avec l'explosion des études de nanostructures de graphène et l'intérêt grandissant pour les calculs de transport électronique [179].

Historiquement introduite par Slater et Koster [174], la méthode des liaisons fortes permet, à l'origine, de construire un modèle semi-empirique de la structure électronique d'un matériau, au travers de laquelle les éléments de matrice du Hamiltonien issus du recouvrement entre les orbitales sont traités comme des paramètres ajustables permettant de décrire (*fitter*) les résultats expérimentaux ou les structures de bandes issues de calculs plus sophistiqués comme la DFT dans l'approximation de la densité locale (calculs *ab-initio*). Le Hamiltonien du système étudié va ainsi dépendre d'un jeu de paramètres restreint : les niveaux d'énergie et les intégrales de saut des électrons. Cette méthode a été particulièrement utilisée pour l'étude des oxydes de métaux de transition [180, 181]. Un modèle de liaisons fortes décrivant la structure électronique du matériau d'intérêt est souvent utilisé par les expérimentateurs dans le but d'analyser précisément leurs données et de les interpréter. Par exemple, la forme de la surface de Fermi jouant un rôle crucial sur les propriétés physiques des cuprates ou des ruthénates est souvent reproduite grâce à un modèle de liaisons fortes. Une relation de dispersion déterminée en accord avec les orbitales pertinentes du matériau en question a donc permis, par exemple, de *fitter* les surfaces de Fermi des composés suivants :  $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4-\delta}$  [182],  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$  [183, 184, 58],  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$  [185],  $\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{CuO}_{6+\delta}$  [186] ou encore  $\text{Sr}_2\text{RuO}_4$  [187, 188]. Cependant, au fil des années, les recherches ont permis de consolider le socle théorique

de la méthode puisque les travaux de Harris et Foulkes [189, 190] ont montré que le formalisme des liaisons fortes peut être retrouvé et justifié à partir de la DFT. Ainsi, cette méthode a été reconnue par la communauté et appliquée avec succès pour décrire la structure électronique du graphène par exemple [194, 195] mais aussi pour paramétrer la structure des bandes obtenues au travers des calculs *ab initio* pour ce même matériau [196]. De plus, la méthode des liaisons fortes a aussi été appliquée pour paramétrer la structure des bandes obtenues par des calculs DFT pour les supraconducteurs à haute  $T_c$  à base de fer (pnictures) [197, 198]. Un Hamiltonien de liaisons fortes réaliste peut ensuite être utilisé afin de réaliser des calculs de susceptibilités afin d'étudier, par exemple, les instabilités magnétiques, de charge ou supraconductrices d'un matériau.

La méthode des liaisons fortes est une méthode standard qui fait partie du socle de connaissances données aux étudiants en physique générale et est donc extrêmement enseignée dans les universités compte tenu des succès évoqués précédemment. Dans la suite, nous formulons les bases théoriques de cette méthode dans la sous-section 2.2.2 en nous inspirant très largement des Refs. [191, 192, 193]. En ce sens, nous n'inventons rien et l'objectif de cette sous-section 2.2.2 est de présenter des bases théoriques très connues et admises de façon à aider à la pédagogie de ce présent manuscrit et à expliciter l'origine de nos associations d'idées. Ci-dessous, nous présentons alors brièvement la formulation générale de la méthode des liaisons fortes en fondant notre formulation sur la base de l'article de Barreteau *et al.* [193]. Ceci nous permet alors de poser les bases théoriques nous permettant ensuite de construire notre modèle de liaisons fortes pour le cuprate LSCO constituant le travail original au cœur de cette thèse.

## 2.2.2 Formulation de la méthode

Dans leur article, Barreteau *et al.* [193] indiquent que contrairement au modèle du Jellium des électrons libres où la délocalisation des électrons est décrite par des fonctions d'onde planes, l'approximation des liaisons fortes consiste à décrire les états électroniques au travers des fonctions de Bloch qui sont développées sur la base de fonctions d'onde atomiques localisées. C'est pour cela que la méthode des liaisons fortes s'applique, en principe, aux systèmes pour lesquels les électrons de valence sont décrits par des fonctions d'onde atomiques localisées. Celles-ci se recouvrent alors faiblement avec celles de leurs atomes voisins.

Toutes les méthodes de structure électronique nécessitent le calcul des fonctions d'onde à un électron  $\psi(\mathbf{r})$  solution de l'équation de Schrödinger à l'approximation de champ moyen (approximation où chaque électron se déplace indépendamment dans le potentiel effectif  $V_{\text{eff}}(\mathbf{r})$  créée par les ions et les autres électrons) :

$$\left( -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{\text{eff}}(\mathbf{r}) \right) \psi(\mathbf{r}) = E\psi(\mathbf{r}) \quad (2.1)$$

Une telle équation différentielle peut se résoudre soit par des méthodes de discrétisation ou bien en exprimant les fonctions d'onde à un électron comme une combinaison linéaire de fonctions de base permettant de reformuler l'équation de Schrödinger sous une forme matricielle.

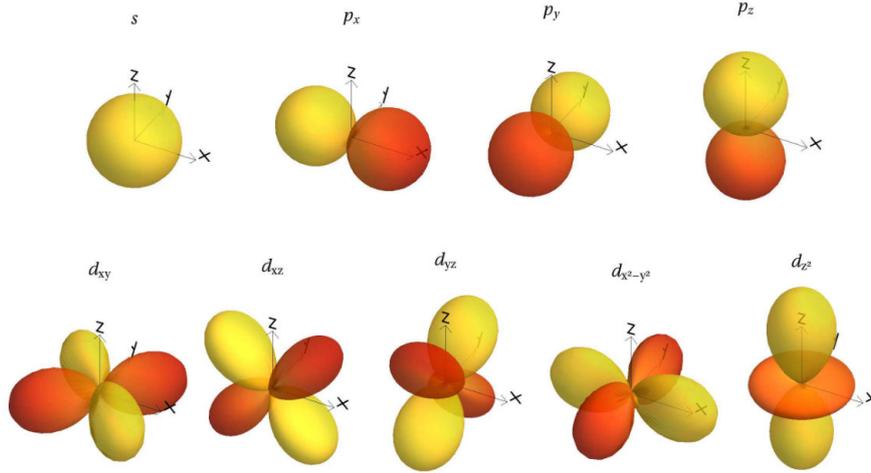


FIGURE 2.6 – La base des orbitales atomiques s, p et d (figure reproduite de la référence G. Autès [199]).

### 2.2.2.1 Electron dans le potentiel cristallin

Si l'on considère un système constitué d'un réseau régulier d'atomes séparés de telle sorte que leurs orbitales atomiques possèdent de faibles recouvrements alors, les états électroniques sont bien représentés par les orbitales atomiques localisées  $\phi_n(\mathbf{r})$ . Ces fonctions d'onde à un corps sont solutions de l'équation de Schrödinger permettant de déterminer le spectre discret de chaque atome :

$$H^a(\mathbf{R})\phi_n(\mathbf{r} - \mathbf{R}) = \epsilon_n^a\phi_n(\mathbf{r} - \mathbf{R}) , \quad (2.2)$$

avec

$$H^a(\mathbf{R}) = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V^a(\mathbf{r} - \mathbf{R}) , \quad (2.3)$$

où l'indice  $n$  indique les nombres quantiques pertinents comme le nombre quantique principal, le moment angulaire et le spin.  $H^a(\mathbf{R})$  est le Hamiltonien d'un atome localisé à la position  $\mathbf{R}$  (on considère ici le cas où il n'y a qu'un seul atome par maille élémentaire),  $V^a$  est le potentiel atomique. Le potentiel effectif vu par un électron dans le cristal est noté  $V_{\text{eff}}$ . Celui-ci est symétrique par rotation et supposé être une superposition de contributions sphériques de courte-portée centrées sur chaque atome et dont les calculs DFT pour les solides ou les molécules ont montré qu'il s'agissait d'une bonne approximation :

$$V_{\text{eff}}(\mathbf{r}) \simeq \sum_n V^a(\mathbf{r} - \mathbf{R}_n) . \quad (2.4)$$

On note que la sommation se fait sur tous les vecteurs du réseau cristallin  $\mathbf{R}_n$ . On sait que le potentiel cristallin est périodique compte tenu de la périodicité du réseau. Le potentiel peut donc être généralisé au cas de quelques atomes formant la maille élémentaire du réseau. On écrit alors [193] :

$$V_{\text{eff}}(\mathbf{r}) \simeq \sum_{i,n} V_{i,n}^a(\mathbf{r} - \mathbf{R}_n - \boldsymbol{\tau}_i) , \quad (2.5)$$

où la somme sur  $i$  se fait sur l'ensemble des  $N^a$  atomes de la maille élémentaire (voir Fig. 2.8). Dans la suite, les auteurs [193] ont proposé de simplifier l'écriture du potentiel en l'écrivant dans le formalisme des opérateurs sous la forme  $\hat{V} = \sum_{i,n} \hat{V}_{i,n}^a$ . En appelant  $\hat{\mathcal{T}}$  l'opérateur d'énergie cinétique, l'opérateur Hamiltonien à un corps s'écrit alors :

$$\hat{H} = \hat{\mathcal{T}} + \hat{V} , \quad (2.6)$$

### 2.2.2.2 Combinaison linéaire d'orbitales atomiques

La fonction d'onde atomique  $\phi_{i,\mu}$  pour un atome  $i$  est solution de l'équation de Schrödinger :

$$\left( \hat{\mathcal{T}} + \hat{V}_i^a \right) \phi_{i,\mu}^a = \epsilon_{i,\mu}^a \phi_{i,\mu}^a . \quad (2.7)$$

Les fonctions d'onde des électrons de valence incluent habituellement plus d'un type d'orbitales atomiques. Ainsi, l'indice  $\mu$  ( $=1, \dots, N^{orb}$  où  $N^{orb}$  est le nombre d'orbitales considérées) se réfère à la symétrie de la partie angulaire des orbitales  $s$ ,  $p_x$ ,  $p_y$ ,  $p_z$ ,  $d_{xy}$ ,  $d_{yz}$ ,  $d_{xz}$ ,  $d_{x^2-y^2}$ ,  $d_{z^2}$  (voir Fig. 2.6) [193] :

$$\phi_{i,\mu}(\mathbf{r}) = \mathcal{R}_{i,\mu}(r) \bar{\mu}(\hat{r}) . \quad (2.8)$$

Ici, les notations  $\mathcal{R}_{i,\mu}(r)$  et  $\bar{\mu}(\hat{r})$  représentent, respectivement, les parties radiale et angulaire (où  $\hat{r}$  représente les coordonnées du vecteur  $\mathbf{r}$  selon les différents axes  $x$ ,  $y$  et  $z$  choisis) de l'orbitale atomique considérée. Afin de simplifier les notations pour la suite de cette présentation de la méthode des liaisons fortes, nous reprenons le choix (réalisé par les auteurs [193]) d'écrire l'orbitale atomique d'un atome  $i$  situé dans la maille élémentaire  $n$  avec la notation de Dirac  $\phi_{i,\mu}^a(\mathbf{r} - \mathbf{R}_n - \boldsymbol{\tau}_i) = \langle \mathbf{r} | i, n, \mu \rangle$  où  $|i, n, \mu\rangle$  est le ket associé à l'orbitale atomique. Supposer que l'espace de Hilbert restreint à la base des orbitales atomiques est suffisant pour décrire l'espace des états du système constitue l'idée centrale de l'approximation des liaisons fortes. Cette idée permet alors de donner une bonne approximation des fonctions d'onde électroniques solutions de l'équation de Schrödinger au sein du cristal. Les états quantiques propres du système peuvent, dès lors, être écrits sous la forme d'une combinaison linéaire d'orbitales atomiques :

$$|\psi\rangle = \sum_{i,n,\mu} c_{i,n,\mu} |i, n, \mu\rangle . \quad (2.9)$$

Il est important de noter que bien que les orbitales atomiques forment une base des états approximée pour les électrons de valence, celle-ci n'est, cependant, pas forcément orthonormée. En effet, l'intégrale de recouvrement des orbitales qui jouera un rôle très important (mesure l'interpénétration de deux orbitales atomiques) dans notre modélisation est définie par le produit scalaire de deux fonctions d'onde atomiques localisées sur différents sites atomiques [193] :

$$S_{i,n,j,m}^{\mu,\mu'} = \langle i, n, \mu | j, m, \mu' \rangle , \quad (2.10)$$

où  $n$  et  $m$  désignent deux mailles élémentaires distinctes,  $i$  et  $j$  deux atomes distincts et  $\mu$  et  $\mu'$  deux orbitales atomiques distinctes.

### 2.2.2.3 Intégrales à un, deux et trois centres

Comme les auteurs [193], écrivons maintenant les différents éléments de matrice du Hamiltonien dans cette base d'orbitales atomiques :

$$H_{i,n,j,m}^{\mu,\mu'} = \langle i, n, \mu | \hat{H} | j, m, \mu' \rangle = \langle i, n, \mu | \hat{\mathcal{T}} + \sum_{i,n} \hat{V}_{i,n}^a | j, m, \mu' \rangle, \quad (2.11)$$

en utilisant l'Eq. (2.7), les termes diagonaux ou termes sur site (intra-atomiques) s'écrivent :

$$\epsilon_{i,n,\mu} = \langle i, n, \mu | \hat{H} | i, n, \mu' \rangle = \epsilon_{i,\mu}^a \delta_{\mu,\mu'} + \langle i, n, \mu | \sum_{(j,m) \neq (i,n)} \hat{V}_{j,m}^a | i, n, \mu' \rangle, \quad (2.12)$$

où le premier terme (terme à un centre) correspond au niveau d'énergie des orbitales atomiques : lorsque l'on considère une base d'orbitales de type *spd*, il y a alors trois niveaux distincts pour chaque type d'orbitales :  $\epsilon_s$ ,  $\epsilon_p$  et  $\epsilon_d$ . De plus, le second terme (terme à deux centres) de caractère purement électrostatique est appelé l'intégrale de champ cristallin. Celui-ci dépend de la position relative de deux atomes différents et décrit comment les éléments de matrice du Hamiltonien pris entre deux orbitales centrées sur l'atome  $i$  sont affectés par le potentiel de l'atome  $j$ . Comme on peut le constater, le terme additionnel pour  $\mu = \mu'$  a pour conséquence de décaler le niveau d'énergie. Souvent, les effets du champ cristallin sont négligés mais, dans notre cas, une telle approximation ne peut être faite compte tenu de l'élongation de l'octaèdre  $\text{CuO}_6$  levant la dégénérescence des niveaux  $e_g$  et  $t_{2g}$  (voir Fig. 1.10).

De la même façon, les éléments hors-diagonaux de la matrice Hamiltonienne obtenus pour  $(i, n) \neq (j, m)$  peuvent être séparés en deux contributions : une contribution à un centre et une autre à trois centres. Ces éléments de matrice s'écrivent [193] :

$$\begin{aligned} \langle i, n, \mu | \hat{H} | j, m, \mu' \rangle &= \epsilon_{j,\mu'}^a S_{i,n,j,m}^{\mu,\mu'} + \langle i, n, \mu | \hat{V}_{i,n}^a | j, m, \mu' \rangle \\ &+ \langle i, n, \mu | \sum_{\substack{(l,q) \neq (i,n) \\ (l,q) \neq (j,m)}} \hat{V}_{l,q}^a | j, m, \mu' \rangle. \end{aligned} \quad (2.13)$$

Les deux premières contributions correspondent aux intégrales à deux centres et dominant largement la troisième contribution (terme à trois centres), qui, tout comme le terme de champ cristallin, est très souvent négligée. Dans le cadre de ce travail de thèse, nous ignorons toutes les intégrales à trois centres. Le Hamiltonien du système exprimé dans la base des liaisons fortes dépendra alors uniquement des niveaux d'énergie des orbitales (termes à un centre) et des termes à deux centres formant les éléments hors-diagonaux de la matrice Hamiltonienne. Ces derniers sont appelés *intégrales de saut* (ou amplitudes de saut) que l'on note  $t_{i,n,j,m}^{\mu,\mu'} \equiv t_{\mu,\mu'}$ . Ces paramètres sont des ingrédients de première importance dans les modèles de liaisons fortes puisque qu'ils permettent de mesurer, en effet, la capacité d'un électron à *sauter* d'un atome à un autre (au sein de la même maille élémentaire ou de l'une à l'autre) et dont l'amplitude décroît rapidement avec la distance entre les sites voisins. Ces intégrales de saut sont responsables de la formation des bandes d'énergie et dépendent du vecteur  $\mathbf{R}_{ij} = \mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j$  entre les atomes localisés en  $i$  et  $j$  considérés. Afin de limiter le nombre de voisins par atome, l'approximation souvent utilisée

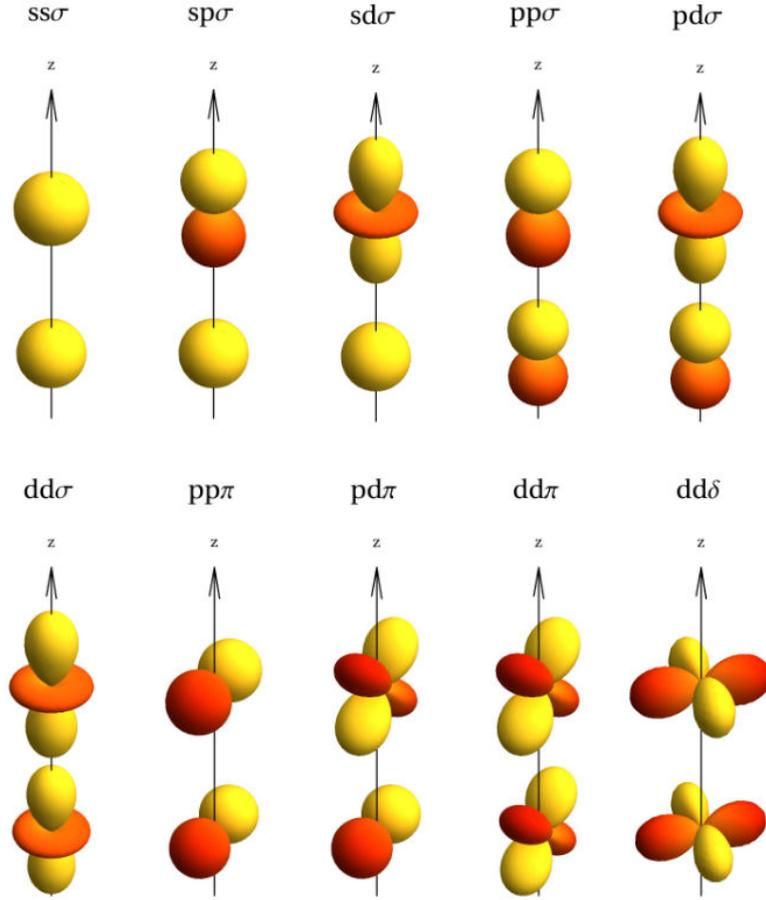


FIGURE 2.7 – Intégrales de saut de Slater-Koster (figure reproduite de la référence G. Autès [199]).

consiste à fixer un rayon de coupure  $R_c$  au delà duquel les intégrales de saut sont considérées comme nulles. Il est important de noter que les intégrales de saut entre deux sites connectés par un vecteur d'orientation arbitraire peuvent s'écrire comme une combinaison linéaire d'intégrales de saut de type  $\sigma$  et de type  $\pi$  définies simplement dans le cas où la liaison  $ij$  est orientée selon l'axe- $z$  [193] :  $ss\sigma$ ,  $sp\sigma$ ,  $sd\sigma$ ,  $pp\sigma$ ,  $pp\pi$ ,  $pd\sigma$ ,  $pd\pi$ ,  $dd\sigma$ ,  $dd\pi$ ,  $dd\delta$ . Ces intégrales de saut, à la base des modèles de liaisons fortes, sont les paramètres de Slater-Koster [174] et décroissent avec la distance inter-atomique (voir Fig. 2.7).

#### 2.2.2.4 Etats de Bloch et matrice Hamiltonienne dans l'espace de Fourier

Au sein d'un cristal périodique, les états de Bloch diagonalisant le Hamiltonien du système s'écrivent sous la forme :

$$|\psi_{i,\mu}(\mathbf{k})\rangle = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_n e^{i\mathbf{k}\cdot(\mathbf{R}_n+\boldsymbol{\tau}_i)} |i, n, \mu\rangle, \quad (2.14)$$

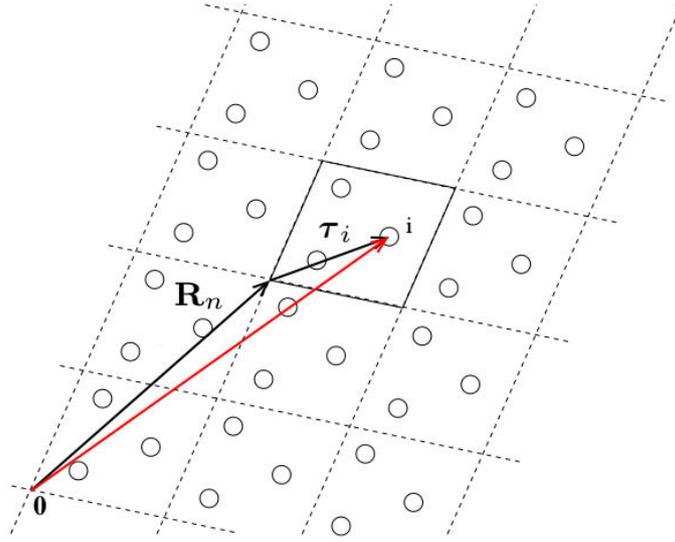


FIGURE 2.8 – Illustration schématique du réseau de Bravais où le vecteur  $\mathbf{R}_n$  localise la maille élémentaire  $n$  et le vecteur  $\boldsymbol{\tau}_i$  localise un atome  $i$  dans cette maille (figure adaptée de la référence G. Autès [199]).

où les conditions aux bords périodiques de Born-von Karman sont appliquées et où  $\mathbf{k}$  est un vecteur du réseau réciproque et  $N$  correspond au nombre de mailles élémentaires dans le cristal. Les états propres  $|\psi^{(\eta)}(\mathbf{k})\rangle$  du Hamiltonien de liaisons fortes s'écrivent sous la forme d'une combinaison linéaire d'états de Bloch [193] :

$$|\psi^{(\eta)}(\mathbf{k})\rangle = \sum_{i,\mu} \mathcal{C}_{i,\mu}^{(\eta)}(\mathbf{k}) |\psi_{i,\mu}(\mathbf{k})\rangle. \quad (2.15)$$

Les coefficients  $\mathcal{C}_{i,n,\mu}^{(\eta')}$  et  $\mathcal{C}_{i,\mu}^{(\eta)}(\mathbf{k})$  sont reliés par l'expression :

$$\mathcal{C}_{i,n,\mu}^{(\eta')} = \frac{1}{\sqrt{N}} \mathcal{C}_{i,\mu}^{(\eta)}(\mathbf{k}) e^{i\mathbf{k}\cdot(\mathbf{R}_n + \boldsymbol{\tau}_i)} \quad (2.16)$$

où chaque état propre indicé à l'origine par  $\eta'$  est, dorénavant, désigné par un indice de bande  $\eta$  (allant de 1 à  $N^a N^{orb}$ ) et un vecteur d'onde  $\mathbf{k}$ . Les éléments de matrice du recouvrement des orbitales peuvent alors s'écrire [193] :

$$S_{i,j}^{\mu,\mu'}(\mathbf{k}) = \langle \psi_{i,\mu}(\mathbf{k}) | \psi_{j,\mu'}(\mathbf{k}) \rangle = \sum_m e^{i\mathbf{k}\cdot(\mathbf{R}_m + \boldsymbol{\tau}_j - \boldsymbol{\tau}_i)} \langle i, n = 0, \mu | j, m, \mu' \rangle, \quad (2.17)$$

et de façon similaire, les éléments de matrice de la matrice Hamiltonienne de taille  $N^a N^{orb} \times N^a N^{orb}$  s'écrivent [193] :

$$H_{i,j}^{\mu,\mu'}(\mathbf{k}) = \langle \psi_{i,\mu}(\mathbf{k}) | \hat{H} | \psi_{j,\mu'}(\mathbf{k}) \rangle = \sum_m e^{i\mathbf{k}\cdot(\mathbf{R}_m + \boldsymbol{\tau}_j - \boldsymbol{\tau}_i)} \langle i, n = 0, \mu | \hat{H} | j, m, \mu' \rangle. \quad (2.18)$$

### 2.2.2.5 Résolution de l'équation de Schrödinger et bandes d'énergie

Comme indiqué par les auteurs [193], l'équation de Schrödinger écrite pour un état quantique donné au sein d'un cristal périodique par Eq. (2.15) conduit à l'équa-

tion matricielle de la forme :

$$H(\mathbf{k})\mathcal{C}^{(\eta)}(\mathbf{k}) = E_\eta(\mathbf{k})S(\mathbf{k})\mathcal{C}^{(\eta)}(\mathbf{k}) \quad (2.19)$$

où  $H(\mathbf{k})$  et  $S(\mathbf{k})$  sont, respectivement, les matrices Hamiltonienne et de recouvrement dépendantes en  $\mathbf{k}$  et où  $\mathcal{C}^{(\eta)}(\mathbf{k})$  est le vecteur construit à partir des coefficients  $\mathcal{C}_{i,\mu}^{(\eta)}$ . Il s'agit d'une équation aux valeurs propres généralisées qui nécessite d'être résolue pour  $N_{\mathbf{k}}$  vecteurs d'onde  $\mathbf{k}$  répartis sur toute la zone de Brillouin. La résolution de l'équation de Schrödinger pour l'ensemble du cristal périodique se réduit donc à la résolution de  $N_{\mathbf{k}}$  équations de Schrödinger dans une maille élémentaire du réseau cristallin. L'ensemble des valeurs propres obtenues  $E_\eta(\mathbf{k})$  constitue la structure des bandes du cristal pour l'ensemble des vecteurs d'onde  $\mathbf{k}$  de la zone de Brillouin. Dans le cadre de ce travail de thèse, nous calculons les bandes d'énergie en suivant la procédure que nous venons de décrire.

### 2.2.2.6 Modèle de liaisons fortes dans le langage de la seconde quantification

La formulation de la détermination de la structure des bandes d'énergie des électrons par la méthode des liaisons fortes peut être réalisée très simplement dans le langage de la seconde quantification. Le modèle de liaisons fortes développé au long de ce manuscrit est explicité dans ce formalisme permettant une interprétation intuitive des sauts d'électrons. Pour ce faire, nous nous sommes inspirés du livre de J. W. Negele et H. Orland [200] ainsi que du cours de Y. Castin [201] à consulter pour plus de détails. Considérons les opérateurs fermioniques de création et d'annihilation d'un électron sur une orbitale donnée d'un atome (un site)  $i$  localisé en  $\mathbf{R}_i$  et de spin  $\sigma$ , respectivement :  $\hat{c}_{i,\sigma}^\dagger$  et  $\hat{c}_{i,\sigma}$ . Pour des raisons de simplification de l'exemple présenté ici, nous nous restreignons au cas où une seule orbitale est mise en jeu. Introduisons le Hamiltonien suivant :

$$\hat{\mathcal{H}} = \sum_{i,\sigma} \epsilon_0 \hat{c}_{i,\sigma}^\dagger \hat{c}_{i,\sigma} + \sum_{i,j} t_{i,j} \hat{c}_{i,\sigma}^\dagger \hat{c}_{j,\sigma}, \quad (2.20)$$

où les coefficients  $t_{i,j} = t_{j,i}$  sont réels et traduisent les éléments de matrice de saut d'électrons puisque  $\hat{c}_{i,\sigma}^\dagger \hat{c}_{j,\sigma}$  annihile un électron sur le site  $\mathbf{R}_j$  et crée un électron sur le site  $\mathbf{R}_i$  : de cette manière, un électron "saute" de l'orbitale située en  $\mathbf{R}_j$  à l'orbitale située en  $\mathbf{R}_i$ . Ce Hamiltonien représente alors l'énergie cinétique des électrons. On peut diagonaliser ce Hamiltonien en utilisant les transformées de Fourier des opérateurs de création et d'annihilation afin de passer de l'espace réel à l'espace réciproque :

$$\hat{c}_{i,\sigma}^\dagger = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{k},\sigma} \hat{c}_{\mathbf{k},\sigma}^\dagger e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}_i}, \quad \hat{c}_{i,\sigma} = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{k},\sigma} \hat{c}_{\mathbf{k},\sigma} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}_i}, \quad (2.21)$$

où  $\hat{c}_{\mathbf{k},\sigma}^\dagger$  ( $\hat{c}_{\mathbf{k},\sigma}$ ) crée (annihile) un électron dans un état de Bloch de vecteur d'onde  $\mathbf{k}$  et de spin  $\sigma$ . Remplacer les expressions de l'Eq. (2.21) dans le Hamiltonien Eq. (2.20) conduit à sa diagonalisation :

$$\hat{\mathcal{H}} = \sum_{\mathbf{k},\mathbf{k}',\sigma} \left[ \frac{1}{N} \sum_i \epsilon_0 e^{i(\mathbf{k}-\mathbf{k}')\cdot\mathbf{R}_i} + \frac{1}{N} \sum_{i,j} t_{i,j} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}_j - i\mathbf{k}'\cdot\mathbf{R}_i} \right] \hat{c}_{\mathbf{k},\sigma}^\dagger \hat{c}_{\mathbf{k},\sigma} = \sum_{\mathbf{k},\sigma} E(\mathbf{k}) \hat{c}_{\mathbf{k},\sigma}^\dagger \hat{c}_{\mathbf{k},\sigma} \quad (2.22)$$

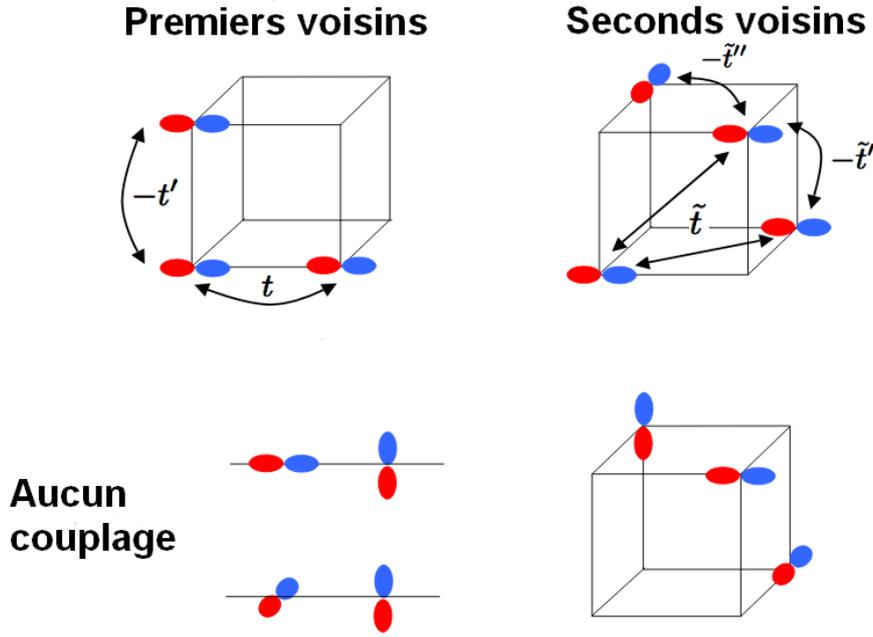


FIGURE 2.9 – Exemple d’une illustration des différentes configurations de couplage entre les orbitales  $p$  pour les premiers et seconds sites plus proches voisins. Les orbitales  $p$  sont représentées par les lobes de couleur dont le bleu traduit la valeur positive de la fonction d’onde et le rouge, la valeur négative. Dans le cas des orbitales  $p$  des sites plus proches voisins, les liaisons de type  $\pi$  et de type  $\sigma$  sont représentées. Pour des raisons de symétrie, il n’y a aucun couplage entre les orbitales  $p$  (sur les deux dessins du dessous). Figure adaptée de la référence M. Sigrist [192].

où  $\hat{c}_{\mathbf{k},\sigma}^\dagger \hat{c}_{\mathbf{k},\sigma} = \hat{n}_{\mathbf{k},\sigma}$  est l’opérateur nombre d’occupation pour les électrons. La relation de dispersion  $E(\mathbf{k})$  de la bande d’énergie obtenue pour une orbitale donnée est la même que celle obtenue par Eq. (2.19). Dans la suite, nous adopterons l’écriture intuitive des Hamiltoniens de liaisons fortes dans l’espace réel comme Eq. (2.20) afin de décrire le comportement des électrons.

### 2.3 Modèle d’Emery et autres modèles microscopiques de liaisons fortes

L’objectif de ce travail de thèse consiste à proposer un point de départ dans le but de décrire la physique de basse énergie des cuprates supraconducteurs monocouches à base de lanthane ( $\text{La}_2\text{CuO}_4$  comme composé parent). Notre modèle, déterminé au cours de ce travail, va au delà du populaire modèle de liaisons fortes à trois bandes d-p (modèle d’Emery) proposé quasiment simultanément, peu de temps après la découverte des cuprates, par Emery [43], Varma [44] et Loktev [202] que nous résumons ci-dessous et qui nous servira de base de comparaison. En conséquence de son caractère bidimensionnel (puisque ce modèle n’est fondé que sur la prise en compte de trois orbitales du plan  $\text{CuO}_2$ ), le modèle d’Emery n’implique alors aucune dispersion le long de la direction perpendiculaire aux plans  $\text{CuO}_2$ . Ceci apparaît en

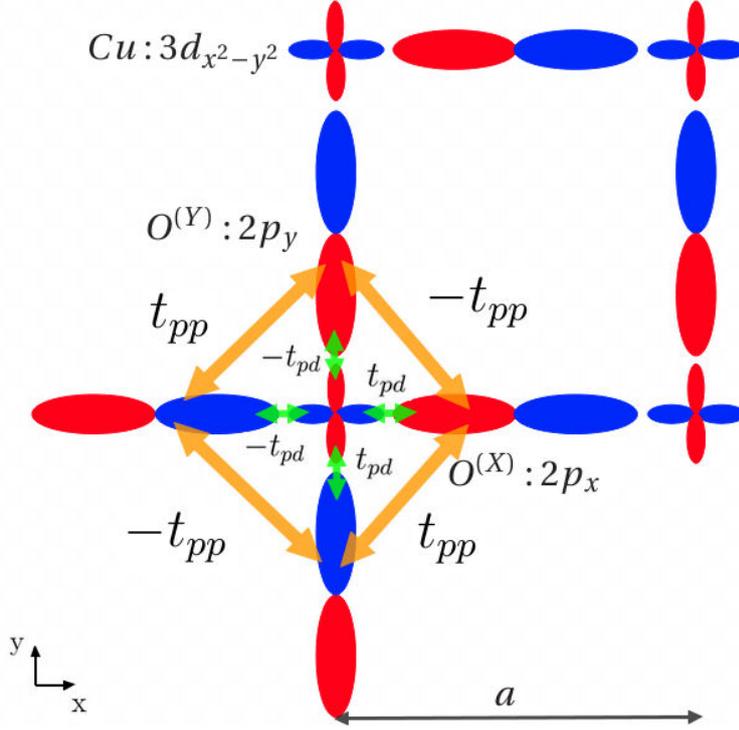


FIGURE 2.10 – Illustration des couplages entre les orbitales  $3d_{x^2-y^2}$ ,  $2p_x^{(X)}$  et  $2p_y^{(Y)}$  retenues dans le modèle à trois bandes dans le plan  $\text{CuO}_2$ .

fort contraste par rapport aux calculs DFT réalisés pour les composés 3D [57, 203].

### 2.3.1 Modèle à trois bandes d’Emery

Au cours de ce travail, nous considérons les cuprates monocouches exhibant une structure tétragonale centrée (voir Fig. 2.5), et nous ignorons certains aspects structuraux comme, par exemple, la distorsion orthorhombique. Dans l’espace réel, le terme à un corps entrant dans le modèle d’Emery à trois bandes s’écrit :

$$\hat{H}_E^{(0)} = \epsilon_d \sum_{\mathbf{i}, \sigma} \hat{n}_{\mathbf{i}, \sigma}^d + \epsilon_p \left( \sum_{\mathbf{j}, \sigma} \hat{n}_{\mathbf{j}, \sigma}^{(X)} + \sum_{\mathbf{l}, \sigma} \hat{n}_{\mathbf{l}, \sigma}^{(Y)} \right) + \hat{T}_{pd} + \hat{T}_{pp}, \quad (2.23)$$

avec

$$\begin{aligned} \hat{T}_{pd} &= t_{pd} \sum_{\mathbf{i}, \sigma} \hat{d}_{\mathbf{i}, \sigma}^\dagger \left( \hat{p}_{x, \mathbf{i} + \frac{a}{2} \mathbf{e}_x, \sigma}^{(X)} - \hat{p}_{x, \mathbf{i} - \frac{a}{2} \mathbf{e}_x, \sigma}^{(X)} - \hat{p}_{y, \mathbf{i} + \frac{a}{2} \mathbf{e}_y, \sigma}^{(Y)} + \hat{p}_{y, \mathbf{i} - \frac{a}{2} \mathbf{e}_y, \sigma}^{(Y)} \right) + h.c. \text{ et,} \\ \hat{T}_{pp} &= t_{pp} \sum_{\mathbf{i}, \sigma} \hat{p}_{x, \mathbf{i} + \frac{a}{2} \mathbf{e}_x, \sigma}^{(X)\dagger} \left( \hat{p}_{y, \mathbf{i} - \frac{a}{2} \mathbf{e}_y, \sigma}^{(Y)} - \hat{p}_{y, \mathbf{i} + \frac{a}{2} \mathbf{e}_y, \sigma}^{(Y)} \right) \\ &\quad + \hat{p}_{x, \mathbf{i} - \frac{a}{2} \mathbf{e}_x, \sigma}^{(X)\dagger} \left( \hat{p}_{y, \mathbf{i} + \frac{a}{2} \mathbf{e}_y, \sigma}^{(Y)} - \hat{p}_{y, \mathbf{i} - \frac{a}{2} \mathbf{e}_y, \sigma}^{(Y)} \right) + h.c., \end{aligned} \quad (2.24)$$

où  $\mathbf{i} \equiv \mathbf{R}_i$  est la position du site de cuivre Cu sur une plaquette  $\text{CuO}_2$  du réseau de Bravais. Le paramètre de maille  $a$  est la plus courte distance Cu-Cu, et  $\hat{d}_{\mathbf{i}, \sigma}^\dagger$  est l’opérateur de création d’un électron avec le spin  $\sigma = (\uparrow, \downarrow)$  sur l’orbitale  $\text{Cu} : 3d_{x^2-y^2}$  sur le site  $\mathbf{i}$  avec l’énergie sur site  $\epsilon_d$  et l’occupation  $\hat{n}_{\mathbf{i}, \sigma}^d$ . Les deux orbitales des ions

CHAPITRE 2. VERS UNE MODÉLISATION TRIDIMENSIONNELLE  
ÉTENDUE DES CUPRATES SUPRACONDUCTEURS AU LANTHANE

oxygène O :2p sont incarnées dans le modèle au travers des opérateurs de création  $\hat{p}_{x,\mathbf{j},\sigma}^{(X)\dagger}$  ( $\mathbf{j} \equiv \mathbf{R}_i + a\mathbf{e}_x/2$ ), et  $\hat{p}_{y,\mathbf{l},\sigma}^{(Y)\dagger}$  ( $\mathbf{l} \equiv \mathbf{R}_i + a\mathbf{e}_y/2$ ). L'énergie sur les sites des ions oxygène est notée  $\epsilon_p$  et l'occupation d'une orbitale 2p située en  $\mathbf{j}$  est notée  $\hat{n}_{\mathbf{j},\sigma}^{(X)}$  et  $\hat{n}_{\mathbf{l},\sigma}^{(Y)}$ . La partie cinétique du Hamiltonien Eq. (2.24) est constituée des amplitudes de saut  $t_{pd} = \langle 3d_{x^2-y^2,\mathbf{i}} | \hat{T}_{pd} | p_{x,\mathbf{i}+a\mathbf{e}_x/2}^{(X)} \rangle = -\langle 3d_{x^2-y^2} | \hat{T}_{pd} | p_{y,\mathbf{i}+a\mathbf{e}_y/2}^{(Y)} \rangle$  entre les orbitales  $2p_x^{(X)}$  et  $2p_y^{(Y)}$  des ions oxygène et l'orbitale  $3d_{x^2-y^2}$  du cuivre et l'amplitude de saut entre les orbitales 2p des ions oxygène s'écrit :  $t_{pp} = -\langle p_{x,\mathbf{i}+a\mathbf{e}_x/2}^{(X)} | \hat{T}_{pp} | p_{y,\mathbf{i}+a\mathbf{e}_y/2}^{(Y)} \rangle$ . La forme de la partie cinétique du modèle d'Emery est plus souvent exprimée dans la littérature dans l'espace réciproque. Ainsi, en appliquant la transformée de Fourier sur les Eqs. (2.23) et (2.24), la matrice Hamiltonienne à un corps du modèle à trois bandes d'Emery est donnée par :

$$\mathcal{H}_E^{(0)} = \sum_{\mathbf{k},\sigma} \hat{\Phi}_{\mathbf{k},\sigma}^\dagger \begin{pmatrix} \epsilon_d & 2it_{pd}p_x & -2it_{pd}p_y \\ -2it_{pd}p_x & \epsilon_p & -4t_{pp}p_xp_y \\ 2it_{pd}p_y & -4t_{pp}p_xp_y & \epsilon_p \end{pmatrix} \hat{\Phi}_{\mathbf{k},\sigma} \quad (2.25)$$

avec

$$p_x \equiv \sin\left(\frac{k_x a}{2}\right), \quad p_y \equiv \sin\left(\frac{k_y a}{2}\right), \quad (2.26)$$

où tous les opérateurs de création des électrons sur les orbitales Cu : 3d and O : 2p de vecteur d'onde  $\mathbf{k}$  de spin  $\sigma$  sont rassemblés dans l'opérateur à trois composantes  $\hat{\Phi}_{\mathbf{k},\sigma}^\dagger = (\hat{d}_{\mathbf{k},\sigma}^\dagger, \hat{p}_{x,\mathbf{k},\sigma}^{(X)\dagger}, \hat{p}_{y,\mathbf{k},\sigma}^{(Y)\dagger})$ . Il est, par ailleurs, important de signaler que le modèle d'Emery exprimé entièrement fait intervenir des termes d'interaction de Coulomb et s'écrit dans l'espace réel comme :

$$\hat{H}_E = \hat{H}_E^{(0)} + U_d \sum_{\mathbf{i}} \hat{n}_{\mathbf{i},\uparrow}^d \hat{n}_{\mathbf{i},\downarrow}^d + U_p \sum_{\mathbf{j}} \hat{n}_{\mathbf{j},\uparrow}^p \hat{n}_{\mathbf{j},\downarrow}^p + V_{dp} \sum_{\sigma,\sigma',(\mathbf{i},\mathbf{j})} \hat{n}_{\mathbf{i},\sigma}^d \hat{n}_{\mathbf{j},\sigma'}^p \quad (2.27)$$

où  $U_p$  et  $U_d$  sont respectivement, les interactions de Coulomb répulsives sur les sites de cuivre, sur les sites d'oxygène et  $V_{pd}$  est l'interaction de Coulomb répulsive inter-bande d-p. Au regard de la littérature existante, aucun consensus concernant les valeurs des paramètres ne semble avoir été atteint mais les valeurs typiques calculées en unité de  $t_{pd}$  sont souvent données par :  $\Delta_{pd} = \epsilon_d - \epsilon_p \simeq 2.5 - 3.5t_{pd}$ ,  $t_{pp} \simeq 0.5 - 0.6t_{pd}$ ,  $U_d \simeq 8 - 10t_{pd}$ ,  $V_{pd} \simeq 0.5t_{pd}$  et  $U_p \simeq 3 - 4t_{pd}$  [204, 208, 66, 207, 209] avec  $t_{pd} \simeq 1.3 - 1.5eV$  [43, 208, 207, 55].

Le modèle à trois bandes d'Emery corrélé Eq. (2.27) a fait l'objet de nombreuses études à partir de méthodes variées comme la RPA-Généralisée (GRPA) [210], l'approximation échange-fluctuation (FLEX) [211], ou la méthode Monte-Carlo quantique (QMC) [208, 212, 213]. Cependant, ces méthodes sont tout de même limitées à, par exemple, un traitement uniquement en couplage faible ou à un régime de haute température souvent sur une cellule de petite taille et, de plus, le problème de signe apparaît pour des électrons en interaction. Cependant, les méthodes QMC ont été employées afin de s'affranchir du problème de signe et ont été appliquées au modèle à trois bandes comme, par exemple, la méthode QMC à l'approximation des chemins contraints [214, 215]. En dépit de beaucoup d'efforts, il n'apparaît

aucun consensus parmi ces résultats, en particulier, à propos de l'existence de corrélations de paires en onde-d à longue portée. Les difficultés pour résoudre le modèle d'Emery proviennent essentiellement du fait de son caractère multi-bandes qui augmente considérablement le temps des calculs. Une solution afin de contrevenir à ce problème consiste à réduire le nombre de degrés de liberté du Hamiltonien Eq. (2.25) et ainsi se ramener à un modèle effectif à une bande. Néanmoins, la dispersion de la bande de conduction se retrouve décrite uniquement par les amplitudes de saut aux premiers et seconds plus proches voisins  $t$  et  $t'$  négligeant, dès lors, les sauts à plus longue portée et naturellement les sauts inter-couche.

### 2.3.2 Autres modèles microscopiques de liaisons fortes : vers un modèle 3D

Comme souligné dans la Ref. [216], un Hamiltonien réaliste sans interaction qui peut être implémenté dans un traitement quantique corrélé est crucial dans le but de décrire correctement les propriétés non-conventionnelles mises en exergue par le diagramme des phases des cuprates supraconducteurs (voir Fig. 1.9) [128]. Très tôt (1987), un modèle générique 2D à quatre bandes et restreint à une modélisation des plans  $\text{CuO}_2$  avait été suggéré par Labbé et Bok [217]. En 1995, Andersen *et al.* [168] ont proposé un modèle de liaisons fortes 2D à 8 bandes pour les plans  $\text{CuO}_2$  étendant le modèle d'Emery dans le but de décrire les calculs DFT pour le composé stœchiométrique  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ . Les auteurs ont, pour la première fois, impliqué l'orbitale 4s du cuivre et ont montré, après réduction de la matrice par une approche perturbative, que la forme de la surface de Fermi est entièrement caractérisée par les paramètres de saut intra-plan  $t$ ,  $t' \simeq -0.30t$  et  $t'' \simeq 0.20t$ . Ce jeu de paramètres microscopiques décrivant la bande de conduction est très souvent utilisé comme jeu de paramètres dans le but d'étudier la compétition entre l'antiferromagnétisme et la supraconductivité dans le modèle de Hubbard dopé en trous ou en électrons ainsi étendu comme par exemple dans le cadre des études en cluster-DMFT [149]. Ce jeu de paramètres n'est, cependant, pas générique et représentatif des différentes familles de cuprates supraconducteurs.

Par ailleurs, dans le but d'interpréter et de mettre en lumière leurs résultats de DFT (voir Fig. 2.11), Markiewicz *et al.* [57] ont réalisé une paramétrisation des bandes de conduction par un modèle de liaisons fortes pour plusieurs cuprates supraconducteurs. L'objectif était alors assez nouveau puisqu'il s'agissait de prendre pour la première fois en compte les couplages inter-plan (inter-maille élémentaire) pour les composé monocouches LSCO et NCCO ainsi que le couplage intra-maille élémentaire (entre les deux plans en regard direct l'un vis-à-vis de l'autre) additionnel pour le composé bi-couches Bi-2212. En effet, les amplitudes de saut inter-couche sont responsables de l'émergence d'une dispersion en  $k_z$  finie perpendiculaire aux plans  $\text{CuO}_2$  ainsi que de la séparation en deux bandes de conduction liante et anti-liante dans le composé Bi-2212 qui était déjà largement acceptée par la communauté scientifique [218, 219, 220]. De plus, il avait déjà été prédit théoriquement que les spectres issus des mesures de spectroscopie de photo-émission résolue en angle (ARPES) sur les matériaux quasi-2D comme les cuprates doivent présenter une dépendance en  $k_z$  irréductible et non-négligeable dès lors que la résolution en

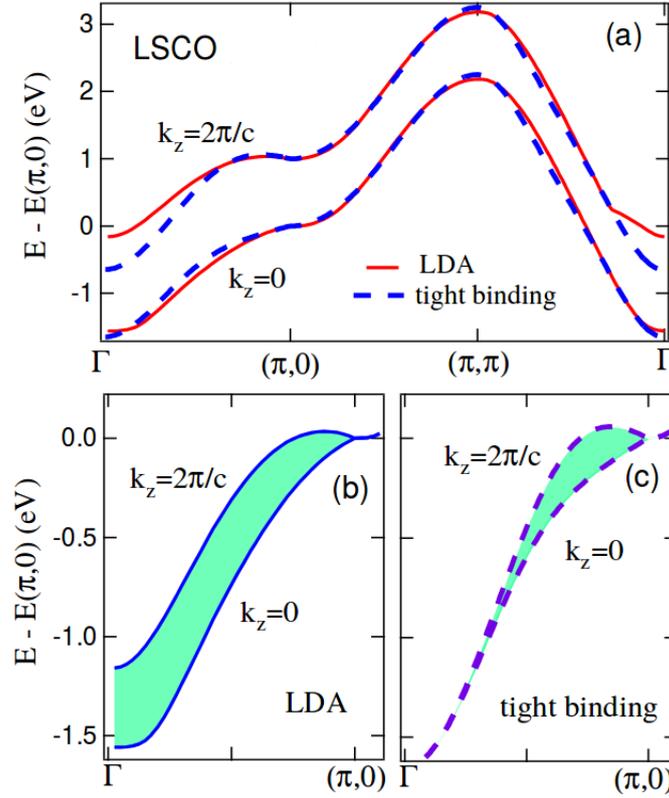


FIGURE 2.11 – Comparaison de la bande de conduction calculée en DFT (LDA) pour LSCO (ligne rouge complète) avec le modèle de liaisons fortes (ligne bleue pointillée) Eq. (2.28) dont les amplitudes de saut sont déterminées afin de reproduire au mieux la bande. (a) Dispersion de la bande de conduction en fonction de  $\mathbf{k}_{\parallel}$  le long de la ligne de symétrie de la zone de Brillouin du réseau carré pour  $k_z = 0$  et  $k_z = 2\pi/c$ . La bande supérieure a été déplacée de 1 eV pour permettre une meilleure lecture. (b) Effet de la dispersion perpendiculaire aux plans  $\text{CuO}_2$  en fonction de  $\mathbf{k}_{\parallel}$  sur la bande obtenue en LDA. (c) Même chose que (b) sauf qu'il s'agit de la bande issue du modèle effectif de liaisons fortes déterminé. Cette figure est reproduite de la référence Markiewicz *et al.* [57].

énergie de ces méthodes expérimentales serait meilleure et suffisante [221]. Ainsi, l'article de 2005 de Markiewicz *et al.* [57] présentait pour la première fois une incorporation des couplages inter-plan et l'impact de la dispersion en  $k_z$  associée sur la bande de conduction. La relation de dispersion à l'approximation des liaisons fortes 2D standard généralement employée  $E(\mathbf{k}) = E(\mathbf{k}_{\parallel})$  décrivant la bande de conduction est, dès lors, complétée par un terme  $E_z(\mathbf{k}_{\parallel}, k_z)$ . Dans cet article, les auteurs réalisent des calculs DFT dans l'approximation de la densité locale (LDA) et déterminent les bandes de conduction des composés LSCO, NCCO et Bi-2212 dopés à la valeur optimale et sur-dopés. A partir de ces résultats, ils ont paramétré la bande de conduction ainsi calculée grâce aux amplitudes de saut des électrons sur le sous-réseau d'ions cuivre. Un tel travail leur a permis d'estimer les amplitudes de saut intra- et inter-plan ainsi que de proposer un modèle phénoménologique effectif tridimensionnel permettant de reproduire la bande de conduction du composé en question dans la zone de Brillouin. La surface de Fermi a aussi été calculée en LDA et comparée au modèle effectif proposé (voir Fig. 2.12). Au cours ce travail de

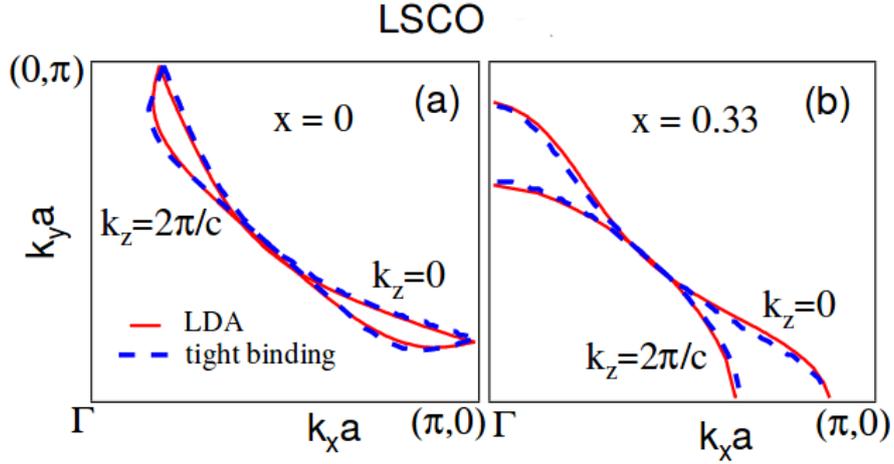


FIGURE 2.12 – Comparaison entre les surfaces de Fermi projetées en fonction de  $\mathbf{k}_{\parallel}$  pour  $k_z = 0$  et  $k_z = 2\pi/c$  obtenues en LDA et obtenues par le modèle effectif de liaisons fortes Eq. (2.28) pour différents dopages en trous : (a)  $x = 0$  et (b)  $x = 0.33$ . Cette figure est reproduite de la référence Markiewicz *et al.* [57].

thèse, nous nous focalisons sur la bande de conduction du composé LSCO dont nous proposons une interprétation de l'origine microscopique du modèle effectif proposé empiriquement par Markiewicz *et al.* (voir Fig. 2.11). Celui-ci s'écrit :

$$E_{3D}(k_x, k_y, k_z) = \epsilon_M + E_{2D}(k_x, k_y) + E_z(k_x, k_y, k_z), \quad (2.28)$$

où la contribution purement 2D s'écrit :

$$\begin{aligned} E_{2D}(k_x, k_y) = & -2t [\cos(k_x a) + \cos(k_y a)] \\ & -4t' \cos(k_x) \cos(k_y) \\ & -2t'' [\cos(2k_x a) + \cos(2k_y a)] \\ & -4t''' [\cos(k_x a) \cos(2k_y a) + \cos(k_y a) \cos(2k_x a)], \end{aligned} \quad (2.29)$$

où  $t$ ,  $t'$ ,  $t''$  et  $t'''$  représentent les intégrales de saut des électrons intra-plan pour les premiers, seconds, troisièmes et quatrièmes plus proches voisins. En ce qui concerne la dispersion en dehors du plan  $\text{CuO}_2$ , Markiewicz *et al.* [57] ont enchevêtré l'ensemble des trois directions de l'espace :

$$E_z(k_x, k_y, k_z) = -2t_z \pi_x \pi_y \pi_z [\cos(k_x a) - \cos(k_y a)]^2 \quad (2.30)$$

où

$$\pi_x \equiv \cos(k_x a/2), \quad \pi_y \equiv \cos(k_y a/2), \quad \pi_z \equiv \cos(k_z c/2), \quad (2.31)$$

et  $t_z$  traduit un paramètre de saut inter-couche. Le décalage de  $(a/2, a/2, 0)$  des plans  $\text{CuO}_2$  successifs est pris en compte au travers du facteur  $\pi_x \pi_y$  [57]. La constante  $\epsilon_M$  fait en sorte d'annuler le terme  $E_{3D}(0, 0, 0)$ . Le jeu de paramètres de saut déterminé pour LSCO par Markiewicz *et al.* est donné par :  $t = 0.43$  eV,  $t'/t = -0.09$ ,  $t''/t = 0.07$ ,  $t'''/t = 0.08$ , et  $t_z/t = 0.12$ . Le paramètre de saut inter-plan est une fraction non-négligeable de l'amplitude de saut aux plus proches voisins  $t$ . De façon contrastée, concernant le composé NCCO, les paramètres déterminés sont :  $t = 0.42$

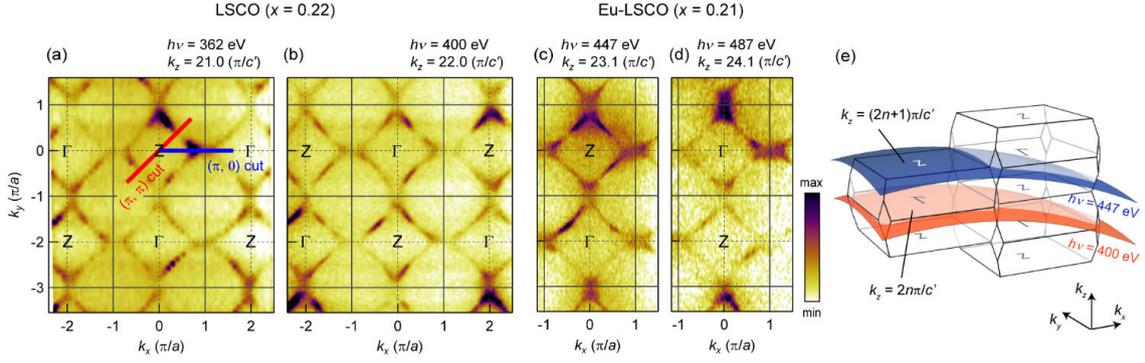


FIGURE 2.13 – (a)(b) Surfaces de Fermi expérimentales projetées dans le plan pour LSCO ( $\delta = 0.22$ ) pour  $k_z = 0$  (b) et  $k_z = 2\pi/c$  (a). (c)(d) Surfaces de Fermi projetées dans le plan pour Eu-LSCO ( $\delta = 0.21$ ) pour  $k_z = 0$  (d) et  $k_z = 2\pi/c$  (c). (e) Représentation de la zone de Brillouin. Figure reproduite de la référence Horio *et al.* [59].

eV,  $t'/t = -0.24$ ,  $t''/t = 0.15$ ,  $t'''/t = 0.02$ , et  $t_z/t = -0.02$  [57]. En effet, contrairement au composé LSCO, NCCO ne possède pas d'ions oxygène apicaux au-dessus et en-dessous de chaque ion cuivre, ce qui peut dès lors être suspecté de jouer un rôle de première importance au moins pour expliquer le couplage inter-plan quasi-nul mais aussi les valeurs complètement différentes des amplitudes de saut intra-plan. Comme nous le verrons dans le prochain chapitre, les ions oxygène apicaux jouent effectivement un rôle crucial sur les paramètres microscopiques de saut. Finalement, notons que très récemment (août 2018), le caractère tridimensionnel (3D) de la surface de Fermi des cuprates monocouches à base de lanthane a été observé pour la première fois au travers de mesures ARPES par rayons X par M. Horio *et al.* [59] (voir Fig. 2.13). Le modèle empirique 3D Eq. (2.28) proposé par Markiewicz *et al.* [57] a, en outre, été utilisé par Horio *et al.* pour ajuster les surfaces de Fermi expérimentales obtenues pour le cuprate LSCO sur-dopé en trous ( $\delta = 0.22$ ). On peut constater que la projection des surfaces de Fermi pour  $k_z$  donné ont des formes et des tailles qui alternent selon qu'elles sont centrées sur  $\Gamma$  ou  $Z$  (aussi remarquable pour le composé Eu-LSCO [59]). Cette importante observation constitue l'une des motivations de ce travail de thèse. Enfin pour conclure cette partie, il est important de noter qu'un modèle de liaisons fortes 3D à quatre bandes a été déterminé par Mishonov *et al.* [170] dans le but d'expliquer l'observation expérimentale de la surface de Fermi 3D dans le composé  $Tl_2Ba_2CuO_{6+\delta}$  [222].

## 2.4 Conclusion

Au cours de ce chapitre, nous avons présenté de manière plus précise les motivations nous poussant à étendre la partie cinétique du modèle de Hubbard Eq. (1.1) en prenant en compte des couplages d'orbitales à plus longue portée et les couplages inter-couche. En particulier, nous avons évoqué la nécessité de réaliser ce travail compte tenu des résultats LDA pour le cuprate supraconducteur LSCO obtenus par Markiewicz *et al.* [57] dont l'interprétation se résume au travers d'un *fit* de la bande de conduction grâce à un modèle de liaisons fortes effectif à une bande proposé

*CHAPITRE 2. VERS UNE MODÉLISATION TRIDIMENSIONNELLE  
ÉTENDUE DES CUPRATES SUPRACONDUCTEURS AU LANTHANE*

---

phénoménologiquement sans explication sur l'origine microscopique des amplitudes de saut. Par ailleurs, nous avons évoqué les récentes mesures ARPES sur le même matériau mettant en évidence expérimentalement, pour la première fois, le caractère tridimensionnel de sa surface de Fermi nous motivant, ainsi, à croire en notre approche. Il est important de noter que le travail expérimental de Horio *et al.* [59] s'inscrit dans un contexte où la recherche sur la nature de la phase pseudo-gap ainsi que l'existence supposée d'un point critique quantique au voisinage d'un dopage en trous  $\delta \simeq 0.18$  dans les cuprates supraconducteurs monocouches à base de lanthane est en pleine effervescence et le rôle que pourrait jouer la nature 3D de ces composés souvent négligée dans les modèles (alors même que la  $T_c^{max}$  augmente avec le nombre de plans par maille élémentaire pour certains cuprates et que l'anisotropie de résistivité décroît fortement avec le dopage) est passé à la loupe [130, 98, 42, 100]. Dans le chapitre suivant, nous amorçons la construction de notre modèle de liaisons fortes tridimensionnel.

# Chapitre 3

## Construction d'un modèle de liaisons fortes 3D pour le cuprate supraconducteur LSCO

### 3.1 Introduction

Après avoir présenté brièvement les bases théoriques de la méthode des liaisons fortes et explicité nos motivations dans le chapitre précédent nous poussant à étendre la modélisation du composé LSCO, nous présentons au cours ce chapitre la construction d'un modèle tridimensionnel multi-bandes de liaisons fortes pour le cuprate supraconducteur monocouche LSCO. En particulier, nous montrons que l'ensemble des orbitales incluses dans le modèle ont une influence non-négligeable sur la dispersion de la bande de conduction. Aussi, nous argumentons que les autres orbitales des ions oxygène qui ont été négligées ne présentent pas d'impact sur la dispersion de la bande de conduction. Dans la deuxième section, nous commençons la discussion des résultats en donnant un jeu de paramètres du modèle de liaisons fortes déterminés et optimisés de façon à ajuster de façon quasi-parfaite la bande de conduction calculée par la DFT par Markiewicz *et al.* [57]. Nous abordons ensuite la procédure permettant de réduire la matrice Hamiltonienne (procédure d'intégration des degrés de liberté) de façon à construire un modèle effectif à une seule bande. Il s'agit de la théorie des perturbations de Rayleigh-Schrödinger dans le formalisme de Lindgren [172, 173] permettant de réduire le Hamiltonien multi-bandes sous la forme d'un Hamiltonien effectif de basse énergie. Nous montrons donc, en premier lieu, que le traitement perturbatif employé converge très lentement vers le résultat exact obtenu numériquement pour des valeurs réalistes du gap de transfert de charges. Cependant, une telle approche nous permet de discuter d'un point de vue qualitatif des différents processus de super-échange d'ordre supérieur contribuant aux intégrales de saut effectives. Ces dernières sont, dès lors, calculées numériquement par l'intermédiaire de la transformation de Fourier de la bande de conduction exacte obtenue par diagonalisation numérique de la matrice Hamiltonienne à un corps. Finalement, nous discutons des particularités de la surface de Fermi calculée pour le modèle 3D ainsi construit et cette surface de Fermi est comparée aux récents résultats expérimentaux obtenus par Horio *et al.* [59] (voir Fig. 2.13). La

densité d'états est également calculée et discutée.

## 3.2 Construction du modèle étendu 3D de liaisons fortes faisant intervenir plusieurs orbitales

### 3.2.1 Introduction

Le but de cette section consiste à mettre en place un modèle de liaisons fortes pour les cuprates monocouches à base de lanthane. Plus spécifiquement, nous essayons de reproduire la dispersion de la bande fondée sur l'orbitale Cu :  $3d_{x^2-y^2}$  le long des principales lignes de symétrie de la zone de Brillouin, y compris celles en-dehors du plan  $\text{CuO}_2$ , telles qu'obtenues par les calculs DFT réalisés par Markiewicz *et al.* [57]. Il existe, à ce jour, une littérature colossale sur le fait que les orbitales du cuivre devraient jouer un rôle crucial sur la supraconductivité à haute température critique [66, 127, 26, 41, 37]. L'ensemble de ces travaux s'est essentiellement concentré sur les orbitales  $3d_{x^2-y^2}$ ,  $3d_{3z^2-r^2}$  et  $4s$  qui se trouvent être les plus proches de l'énergie de Fermi [55, 168, 216, 223, 224, 225, 226]. L'hypothèse consistant à affirmer qu'une forme quelconque du modèle de Hubbard à une seule bande contient les ingrédients clés de la supraconductivité à haute température critique, conduit à négliger entièrement l'orbitale  $3d_{3z^2-r^2}$  (remplie). En effet, celle-ci ne peut pas être simplement intégrée en raison de la forte interaction de ces électrons avec ceux qui peuplent les orbitales  $3d_{x^2-y^2}$ . En d'autres termes, conserver les deux orbitales  $e_g$  résulte inévitablement en un modèle de Hubbard à deux bandes [225, 226]. Par ailleurs, étant donné que l'interaction de ces électrons  $e_g$  avec les électrons de l'orbitale  $4s$  est bien plus faible, l'intégration (élimination de la bande de façon à réduire le modèle sous la forme d'un modèle effectif) de cette dernière orbitale est bien mieux justifiée et nous la prenons explicitement en compte dans notre modèle de liaisons fortes comme cela a déjà été proposé auparavant [55, 168, 169, 170].

### 3.2.2 Construction du Hamiltonien à plusieurs bandes

Nous commençons la construction de notre modèle en prenant en considération les quatre ions oxygène formant un octaèdre environnant un atome de cuivre donné (voir Fig. 2.5) : il y a, respectivement, deux ions oxygène dans le plan  $\text{CuO}_2$  dénotés  $\text{O}^{(X)}$  et  $\text{O}^{(Y)}$  le long des directions  $x$  et  $y$  et ainsi que deux ions oxygène apicaux  $\text{O}^{(a)}$  et  $\text{O}^{(b)}$  localisés, respectivement, au-dessus et en-dessous de chaque ion cuivre. Ceci nous conduit à considérer douze orbitales  $\text{O} : 2p$  presque dégénérées (voir Fig. 3.1). Pourtant, comme nous allons l'aborder ci-dessous, seulement six d'entre elles contribuent de manière significative à la dispersion de la bande  $3d_{x^2-y^2}$ . D'un point de vue de la structure du matériau étudié, les valeurs numériques tabulées des paramètres du réseau cristallin sont données par :  $a = b = 3.78\text{\AA}$  et  $c = 13.18\text{\AA}$  (voir chapitre (1)). Les positions des sites de cuivre et d'oxygène dans une maille élémentaire  $i$  sont données par :

$$\begin{aligned} \mathbf{R}_{\text{Cu}} &= \mathbf{R}_i, \quad \mathbf{R}_{\text{O}^{(X)}} = \mathbf{R}_i + \frac{a}{2}\mathbf{e}_x, \quad \mathbf{R}_{\text{O}^{(Y)}} = \mathbf{R}_i + \frac{a}{2}\mathbf{e}_y, \\ \mathbf{R}_{\text{O}^{(a)}} &= \mathbf{R}_i + d_{\text{Cu-O}_{\text{ap}}}\mathbf{e}_z, \quad \text{et} \quad \mathbf{R}_{\text{O}^{(b)}} = \mathbf{R}_i - d_{\text{Cu-O}_{\text{ap}}}\mathbf{e}_z. \end{aligned} \quad (3.1)$$

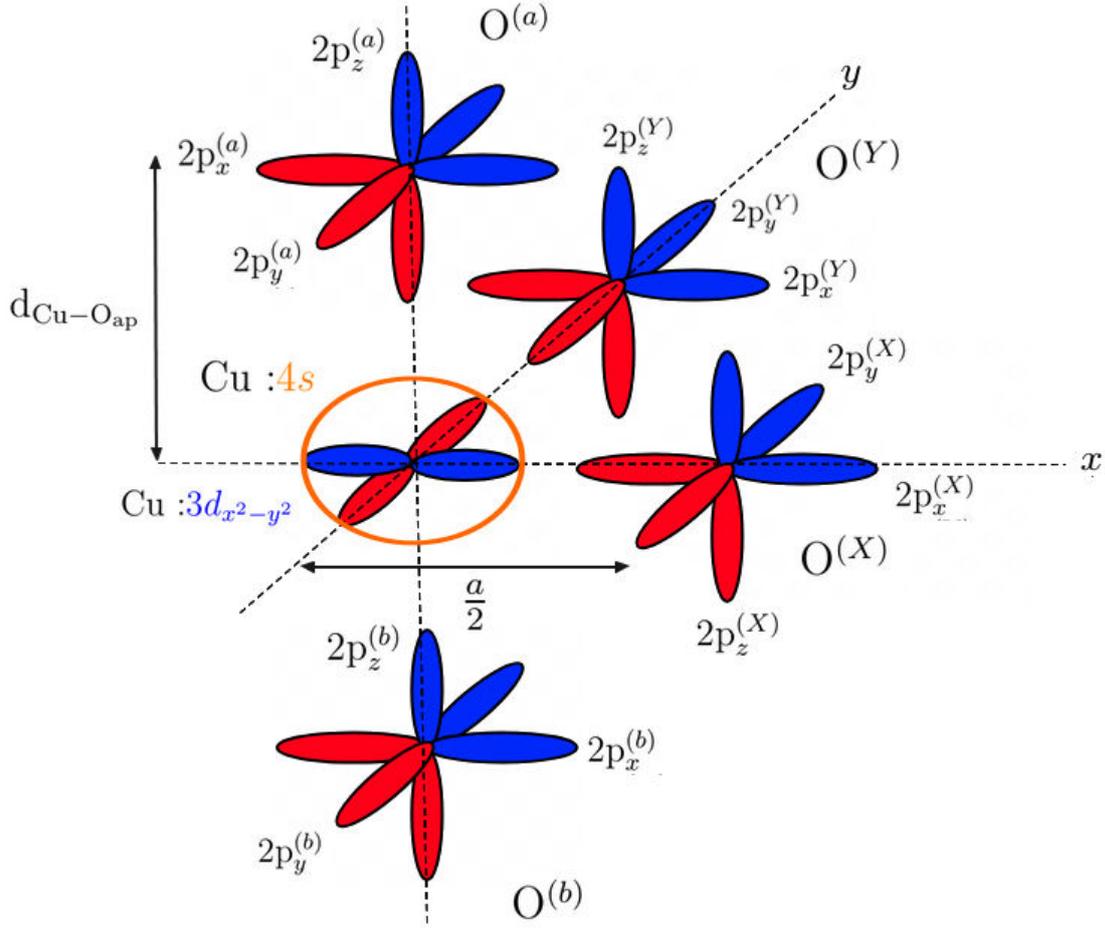


FIGURE 3.1 – Illustration de la maille élémentaire du composé  $\text{La}_2\text{CuO}_4$ . Les deux orbitales du cuivre impliquées dans notre modèle sont illustrées. Les ions oxygène du plan  $O^{(X,Y)}$  et apicaux  $O^{(a,b)}$  sont représentés ainsi que l'ensemble des douze orbitales 2p des ions oxygène. Parmi ces douze orbitales, six d'entre elles ne se couplent pas aux orbitales du cuivre considérées.

La distance  $r \equiv d_{\text{Cu-O}_{\text{ap}}} = 2.42\text{\AA} = 0.64a$  caractérise l'élongation de l'octaèdre. Observons, par ailleurs, ici, que la symétrie du système force toute une série d'amplitudes de saut à s'annuler (voir Fig. 3.1). En particulier, observons que :

$$\langle 3d_{x^2-y^2} | \hat{T} | p_z^{(X,Y)} \rangle = \langle 3d_{x^2-y^2} | \hat{T} | p_{x,y}^{(a,b)} \rangle = 0 \quad (3.2)$$

et

$$\langle 4s | \hat{T} | p_z^{(X,Y)} \rangle = \langle 4s | \hat{T} | p_{x,y}^{(a,b)} \rangle = 0. \quad (3.3)$$

Par conséquent, ces six orbitales des ions d'oxygène jouent, au mieux, un rôle mineur et sont, dès lors, négligées dans la suite de ce travail. En conséquence de cette observation, tout au long de ce travail de modélisation, nous prenons en considération les huit orbitales suivantes :  $\text{Cu} : 3d_{x^2-y^2}$ ,  $\text{Cu} : 4s$ ,  $O^{(X)} : 2p_x^{(X)}$ ,  $O^{(Y)} : 2p_y^{(Y)}$ ,  $O^{(X)} : 2p_y^{(X)}$ ,  $O^{(Y)} : 2p_x^{(Y)}$ ,  $O^{(a)} : 2p_z^{(a)}$ ,  $O^{(b)} : 2p_z^{(b)}$ , dans cet ordre. Le choix que nous avons réalisé peut être justifié par d'autres arguments supplémentaires que l'on peut

trouver dans les références suivantes Refs. [55, 168, 227, 228, 229, 230, 231, 232, 233]. Ces huit orbitales sont désignées par un indice  $\mu$  allant de 1 à 8. Le sous-ensemble impliquant toutes les orbitales exceptée l'orbitale Cu :  $3d_{x^2-y^2}$  est caractérisé par un indice  $\nu$  allant de 2 à 8 (désignant chacune des orbitales du sous-ensemble en question), le sous-ensemble impliquant uniquement les orbitales 2p des ions oxygène dans le plan est caractérisé par un indice  $\kappa$  allant de 3 à 6 (désignant chacune des orbitales du sous-ensemble en question), tandis que le sous-ensemble des orbitales 2p des ions oxygène apicaux est caractérisé par un indice  $\rho$  allant de 7 à 8 (désignant, aussi, chacune des orbitales du sous-ensemble en question). Notre Hamiltonien de liaisons fortes à huit bandes peut donc s'exprimer comme :

$$\hat{\mathcal{H}}_{(8)} = \hat{H}_0 + \hat{T} + \hat{H}_d, \quad (3.4)$$

où  $\hat{H}_0$  représente les énergies sur site des orbitales exprimées relativement à  $\epsilon_d$  qui traduit l'énergie sur site de l'orbitale  $3d_{x^2-y^2}$  et  $\hat{T}$  correspond au terme d'énergie cinétique. En introduisant la transformée de Fourier  $\hat{d}_{\mathbf{k},\sigma}$  de l'opérateur d'annihilation d'un électron sur le site  $i$  avec le spin  $\sigma$  sur l'orbitales  $3d_{x^2-y^2}$  :

$$\hat{d}_{\mathbf{k},\sigma} = \frac{1}{\sqrt{L}} \sum_{\mathbf{k},\sigma} e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}_i} \hat{d}_{i,\sigma}, \quad (3.5)$$

et suivi par les expressions analogues pour les autres orbitales,  $\hat{H}_0$  s'écrit :

$$\hat{H}_0 = \sum_{\mathbf{k},\sigma} \left[ -\Delta_{pd} \sum_{\kappa} \hat{n}_{\mathbf{k},\sigma,\kappa}^p - \Delta_z \sum_{\rho} \hat{n}_{\mathbf{k},\sigma,\rho}^{pz} + \Delta_s \hat{n}_{\mathbf{k},\sigma}^s \right], \quad (3.6)$$

où  $\Delta_{pd} = \epsilon_d - \epsilon_p$ ,  $\Delta_z = \epsilon_d - \epsilon_z$ ,  $\Delta_s = \epsilon_s - \epsilon_d$ . Notons ici que  $\epsilon_p$ ,  $\epsilon_z$  et  $\epsilon_s$  traduisent les énergies sur site des orbitales  $2p_{x,y}^{(X,Y)}$ ,  $2p_z$  et Cu :  $4s$ , respectivement. Les différents opérateurs  $\hat{n}_{\mathbf{k},\sigma,\mu}$  représentent les opérateurs nombre d'occupation des électrons de vecteur d'onde  $\mathbf{k}$  et de spin  $\sigma$  sur une orbitale donnée. Notons aussi que  $L$  traduit la taille du réseau considéré. Lorsque l'on rassemble tous les opérateurs de création des électrons dans l'opérateur de création à huit composantes s'écrivant :

$$\hat{\Psi}_{\mathbf{k},\sigma,\mu}^\dagger = \left( \hat{d}_{\mathbf{k},\sigma}^\dagger, \hat{s}_{\mathbf{k},\sigma}^\dagger, \hat{p}_{x,\mathbf{k},\sigma}^{(X)\dagger}, \hat{p}_{y,\mathbf{k},\sigma}^{(Y)\dagger}, \hat{p}_{y,\mathbf{k},\sigma}^{(X)\dagger}, \hat{p}_{x,\mathbf{k},\sigma}^{(Y)\dagger}, \hat{p}_{z,\mathbf{k},\sigma}^{(a)\dagger}, \hat{p}_{z,\mathbf{k},\sigma}^{(b)\dagger} \right), \quad (3.7)$$

alors l'opérateur d'énergie cinétique peut être écrit comme :

$$\hat{T} = \sum_{\mathbf{k},\sigma} \sum_{\mu,\mu'} t_{\mathbf{k}}^{\mu,\mu'} \hat{\Psi}_{\mathbf{k},\sigma,\mu}^\dagger \hat{\Psi}_{\mathbf{k},\sigma,\mu'}. \quad (3.8)$$

Ici,  $t_{\mathbf{k}}^{\mu,\mu'}$  est l'intégrale de saut dans l'espace des vecteurs d'onde (de Fourier) entre l'orbitale  $\mu$  et l'orbitale  $\mu'$ . Finalement, nous avons :

$$\hat{H}_d = \epsilon_d \sum_{\mathbf{k},\sigma} \sum_{\mu} \hat{\Psi}_{\mathbf{k},\sigma,\mu}^\dagger \hat{\Psi}_{\mathbf{k},\sigma,\mu}. \quad (3.9)$$

Au total, nous pouvons nous concentrer sur le Hamiltonien à un corps :

$$\hat{\mathcal{H}} = \hat{H}_0 + \hat{T} \quad (3.10)$$

qui peut être exprimé comme :

$$\hat{\mathcal{H}} = \sum_{\mathbf{k}, \sigma} \sum_{\mu, \mu'} \hat{\Psi}_{\mathbf{k}, \sigma, \mu}^\dagger H_{\mathbf{k}}^{\mu, \mu'} \hat{\Psi}_{\mathbf{k}, \sigma, \mu'}, \quad (3.11)$$

avec

$$H_{\mathbf{k}} = \begin{pmatrix} A_{\mathbf{k}_{\parallel}} & B_{\mathbf{k}_{\parallel}} & C_{k_z} \\ B_{\mathbf{k}_{\parallel}}^\dagger & D_{\mathbf{k}_{\parallel}} & E_{\mathbf{k}} \\ C_{k_z}^\dagger & E_{\mathbf{k}}^\dagger & F_{\mathbf{k}} \end{pmatrix}. \quad (3.12)$$

Ici, la matrice Hamiltonienne est exprimée en termes des sous-matrices  $A_{\mathbf{k}_{\parallel}}$ ,  $D_{\mathbf{k}_{\parallel}}$  et  $F_{\mathbf{k}}$  impliquant les Hamiltoniens de liaisons fortes dans les sous-espace des orbitales du cuivre, des ions oxygène dans le plan et des ions oxygène en-dehors des plans, respectivement. Le couplage entre ces sous-espaces est représenté par les sous-matrices  $B_{\mathbf{k}_{\parallel}}$ ,  $C_{k_z}$ , et  $E_{\mathbf{k}}$ . Tandis que la matrice Hamiltonienne Eq. (3.12) dépend du vecteur d'onde  $\mathbf{k} = (\mathbf{k}_{\parallel}, k_z)$ , nous avons trouvé important de clarifier la dépendance en termes des vecteurs d'onde des sous-matrices déterminées ci-dessus. L'ensemble des éléments de matrices hors-diagonaux impliquant les différentes intégrales de saut sont définis dans la suite.

### 3.2.3 Intégrales de saut dans le plan $\text{CuO}_2$

Dans cette sous-section, nous mettons en exergue la contribution à l'Hamiltonien découlant des orbitales du cuivre et des orbitales intra-plan des ions oxygène. Ceci nous conduit, dès lors, à un modèle bidimensionnel. Les positions des ions oxygène  $\text{O}^{(X)}$  et  $\text{O}^{(Y)}$  dans la maille élémentaire  $i$  sont, respectivement, indicées par :  $\mathbf{j} \equiv \mathbf{R}_i + a\mathbf{e}_x/2$  et  $\mathbf{l} \equiv \mathbf{R}_i + a\mathbf{e}_y/2$ .

#### 3.2.3.1 Intégrales de saut Oxygène-Cuivre et Cuivre-Cuivre directes

La forte hybridation d-p de type  $\sigma$  a déjà été présentée dans le second chapitre à la section 2.3. Dès lors, en accord avec les arguments donnés dans les Refs. [55, 168, 169, 170], nous incluons l'effet de l'orbitale Cu : 4s au sein de notre modèle. Cette orbitale hybride, en effet, fortement avec les orbitales des ions oxygène formant les sites plus proches voisins  $\text{O}^{(X)}$  :  $2p_x^{(X)}$  et  $\text{O}^{(Y)}$  :  $2p_x^{(Y)}$ . Celles-ci sont localisées relativement au site de cuivre aux positions  $\pm a\mathbf{e}_x/2$  et  $\pm a\mathbf{e}_y/2$  et l'élément de matrice de saut correspondant est noté  $\pm t_{sp} = \langle 4s_i | \hat{T} | p_{x, i \pm a\mathbf{e}_x/2}^{(X)} \rangle$ . Notons que la symétrie implique  $\pm t_{sp} = \langle 4s_i | \hat{T} | p_{y, i \pm a\mathbf{e}_y/2}^{(Y)} \rangle$ . On note aussi, par ailleurs, que les éléments de matrice d'énergie cinétique entre l'orbitale Cu : 4s et les orbitales des ions oxygène  $\text{O}^{(X)}$  et  $\text{O}^{(Y)}$  restantes s'annulent. De plus, comme l'orbitale Cu : 4s est plus étendue que l'orbitale 3d, nous incluons aussi l'amplitude de saut directe 4s-4s entre les ions cuivre plus proches voisins  $-t_{ss} = \langle 4s_i | \hat{T} | 4s_{i \pm a\mathbf{e}_x} \rangle$  ainsi que celle faisant intervenir les seconds plus proches voisins  $-t'_{ss} = \langle 4s_i | \hat{T} | 4s_{i \pm a(\mathbf{e}_x + \mathbf{e}_y)} \rangle$ , et ainsi que leurs homologues liés par les symétries (voir Fig. 3.6). Les matrices  $A_{\mathbf{k}_{\parallel}}$  et  $B_{\mathbf{k}_{\parallel}}$  s'écrivent donc :

$$A_{\mathbf{k}_{\parallel}} = \begin{pmatrix} |3d_{x^2-y^2}\rangle & |4s\rangle \\ 0 & 0 \\ 0 & \tilde{\Delta}_{\mathbf{k}_{\parallel}} \end{pmatrix}, \quad (3.13)$$

où nous avons introduit les notations raccourcies suivantes :

$$\begin{aligned} \tilde{\Delta}_{\mathbf{k}_{\parallel}} = & \Delta_s - 2t_{ss}(\cos(k_x a) + \cos(k_y a)) \\ & - 4t'_{ss} \cos(k_x a) \cos(k_y a), \end{aligned} \quad (3.14)$$

et

$$B_{\mathbf{k}_{\parallel}} = \begin{pmatrix} |p_x^{(X)}\rangle & |p_y^{(Y)}\rangle & |p_y^{(X)}\rangle & |p_x^{(Y)}\rangle \\ 2it_{pd}p_x & -2it_{pd}p_y & 0 & 0 \\ 2it_{sp}p_x & 2it_{sp}p_y & 0 & 0 \end{pmatrix}. \quad (3.15)$$

La matrice  $B_{\mathbf{k}_{\parallel}}$  représente le couplage entre les orbitales du cuivre (3d et 4s) et les orbitales des ions oxygène intra-plan impliquées. Compte tenu de la convention choisie sur les signes ci-dessus,  $t_{pd}$ ,  $t_{sp}$ ,  $t_{ss}$  et  $t'_{ss}$  sont tous positifs.

### 3.2.3.2 Intégrales de saut Oxygène-Oxygène

#### a) Concernant les ions oxygène s'avoisinant le long des axes du réseau carré

Nous considérons, en premier lieu, les intégrales de saut entre les orbitales des ions oxygène dans le plan  $2p_{x,y}^{(X,Y)}$  en très forte hybridation entre elles. En effet, comme le rayon ionique de l'ion  $\text{Cu}^{2+}$  est communément accepté pour être proche de  $0.75\text{\AA}$  et celui de l'ion  $\text{O}^{2-}$  pour être proche de  $1.35\text{\AA}$ , une telle observation doit résulter inévitablement en une forte hybridation des orbitales 2p des ions oxygène entre elles. En effet, le diamètre des ions  $\text{O}^{2-}$  est comparable à la distance séparant les ions oxygène plus proches voisins  $\text{O}^{(X)}$  et  $\text{O}^{(Y)}$  donnée par  $a/\sqrt{2} = 2.68\text{\AA}$  sur une plaquette  $\text{CuO}_2$ . Nous introduisons alors les intégrales de saut de type  $\sigma$  entre les orbitales  $2p_x^{(X)}$ ,  $t_{\sigma'} = \langle p_{x,j}^{(X)} | \hat{T} | p_{x,j \pm a\mathbf{e}_x}^{(X)} \rangle$  comme illustrées sur les Figs. (3.2, 3.5). De façon similaire,  $t_{\sigma'} = \langle p_{y,j}^{(X)} | \hat{T} | p_{y,j \pm a\mathbf{e}_y}^{(X)} \rangle$  est l'amplitude de saut entre les orbitales  $2p_y^{(X)}$  plus proches voisins. De même, pour des raisons de symétrie,  $\langle p_{y,l}^{(Y)} | \hat{T} | p_{y,l \pm a\mathbf{e}_y}^{(Y)} \rangle$  et  $\langle p_{x,l}^{(Y)} | \hat{T} | p_{x,l \pm a\mathbf{e}_x}^{(Y)} \rangle$  seront aussi donnés par  $t_{\sigma'}$ . De plus, les couplages de type  $\pi$  entre deux voisins  $\text{O}^{(X)}$  liés selon  $\pm a\mathbf{e}_y$  et  $\pm a\mathbf{e}_x$  sont aussi considérés dans le modèle. Les intégrales de saut sont toutes deux prises en compte et représentées par  $t_{\pi'} = -\langle p_{x,j}^{(X)} | \hat{T} | p_{x,j \pm a\mathbf{e}_y}^{(X)} \rangle = -\langle p_{y,j}^{(X)} | \hat{T} | p_{y,j \pm a\mathbf{e}_x}^{(X)} \rangle$ . La symétrie du système implique que les intégrales de saut de type  $\pi$  entre les orbitales 2p de l'ion oxygène  $\text{O}^{(Y)}$  sont aussi données par  $t_{\pi'} = -\langle p_{x,l}^{(Y)} | \hat{T} | p_{x,l \pm a\mathbf{e}_y}^{(Y)} \rangle = -\langle p_{y,l}^{(Y)} | \hat{T} | p_{y,l \pm a\mathbf{e}_x}^{(Y)} \rangle$  (voir Fig. 3.2). En tenant compte des conventions sur les signes ci-dessus,  $t_{\sigma'}$  et  $t_{\pi'}$  sont positifs. De plus, il est important de noter que la symétrie du système force tous les éléments de matrice d'énergie cinétique  $\langle p_{x,y,j}^{(X,Y)} | \hat{T} | p_{z,j}^{(X,Y)} \rangle$  à s'annuler.

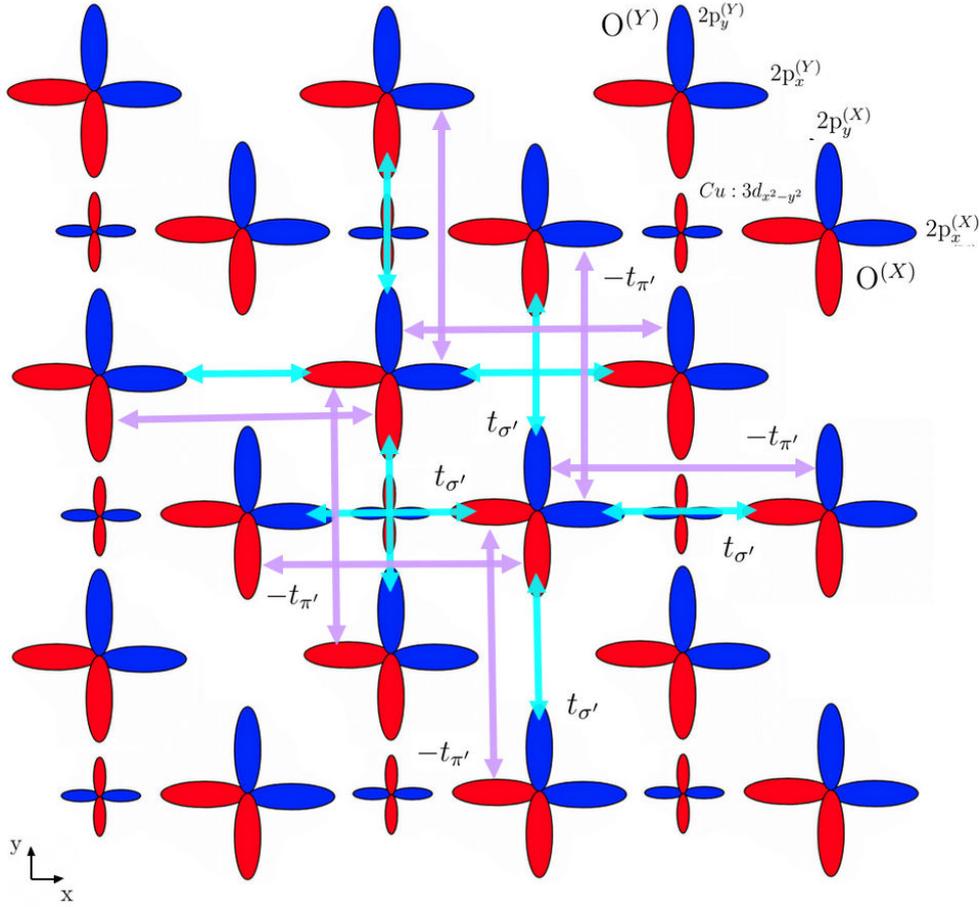


FIGURE 3.2 – Illustration des couplages de type  $\sigma$  et de type  $\pi$  entre les orbitales  $2p_{x,y}^{(X,Y)}$  des ions oxygène du plan  $\text{CuO}_2$  deuxièmes plus proches voisins.

**b) Concernant les ions oxygène s'avoisinant le long des axes diagonaux du réseau carré**

Dans le but d'introduire les éléments de matrice de type  $\sigma$  et de type  $\pi$  entre les ions oxygène  $\text{O}^{(X)}$  et  $\text{O}^{(Y)}$ , nous profitons d'une transformation consistant à effectuer une rotation des orbitales  $2p_{x,y}^{(X,Y)}$  d'un angle  $\pi/4$  autour de l'axe  $\mathbf{e}_z$  pour chaque site d'oxygène donné. Ceci nous conduit à définir les nouvelles orbitales  $\hat{p}_{\xi}^{(\beta)} = (\hat{p}_x^{(\beta)} + \hat{p}_y^{(\beta)})/\sqrt{2}$  et  $\hat{p}_{\eta}^{(\beta)} = (-\hat{p}_x^{(\beta)} + \hat{p}_y^{(\beta)})/\sqrt{2}$  où  $\beta \in (X, Y)$ . Avec cette transformation, nous obtenons donc une base alternative d'orbitales 2p (ou "tournée") au sein de laquelle les hybridations de type  $\sigma$  et de type  $\pi$  le long des directions diagonales du réseau carré entre tous les ions oxygène du réseau sont aisément prises en compte (voir Fig. 3.3). Nous considérons alors l'hybridation entre les orbitales  $2p_{\xi}^{(X)}$  et  $2p_{\xi}^{(Y)}$  selon  $(\mathbf{e}_x + \mathbf{e}_y)/\sqrt{2}$  et dont l'intégrale de saut associée est  $t_{\sigma} = \langle p_{\xi, \mathbf{j}}^{(X)} | \hat{T} | p_{\xi, \mathbf{j} \pm a(\mathbf{e}_x + \mathbf{e}_y)/2}^{(Y)} \rangle$ . La même amplitude de saut  $t_{\sigma}$  est obtenue lorsque les orbitales  $2p_{\eta}^{(X,Y)}$  sont considérées selon la direction orthogonale :  $t_{\sigma} = \langle p_{\eta, \mathbf{j}}^{(X)} | \hat{T} | p_{\eta, \mathbf{j} \pm a(\mathbf{e}_x - \mathbf{e}_y)/2}^{(Y)} \rangle$ . De plus, concernant les hybridations de type  $\pi$ , nous avons  $t_{\pi} = -\langle p_{\eta, \mathbf{j}}^{(X)} | \hat{T} | p_{\eta, \mathbf{j} \pm a(\mathbf{e}_x + \mathbf{e}_y)/2}^{(Y)} \rangle$  selon  $(\mathbf{e}_x + \mathbf{e}_y)/\sqrt{2}$  et  $t_{\pi} = -\langle p_{\xi, \mathbf{j}}^{(X)} | \hat{T} | p_{\xi, \mathbf{j} \pm a(\mathbf{e}_x - \mathbf{e}_y)/2}^{(Y)} \rangle$  selon  $(\mathbf{e}_x - \mathbf{e}_y)/\sqrt{2}$ .

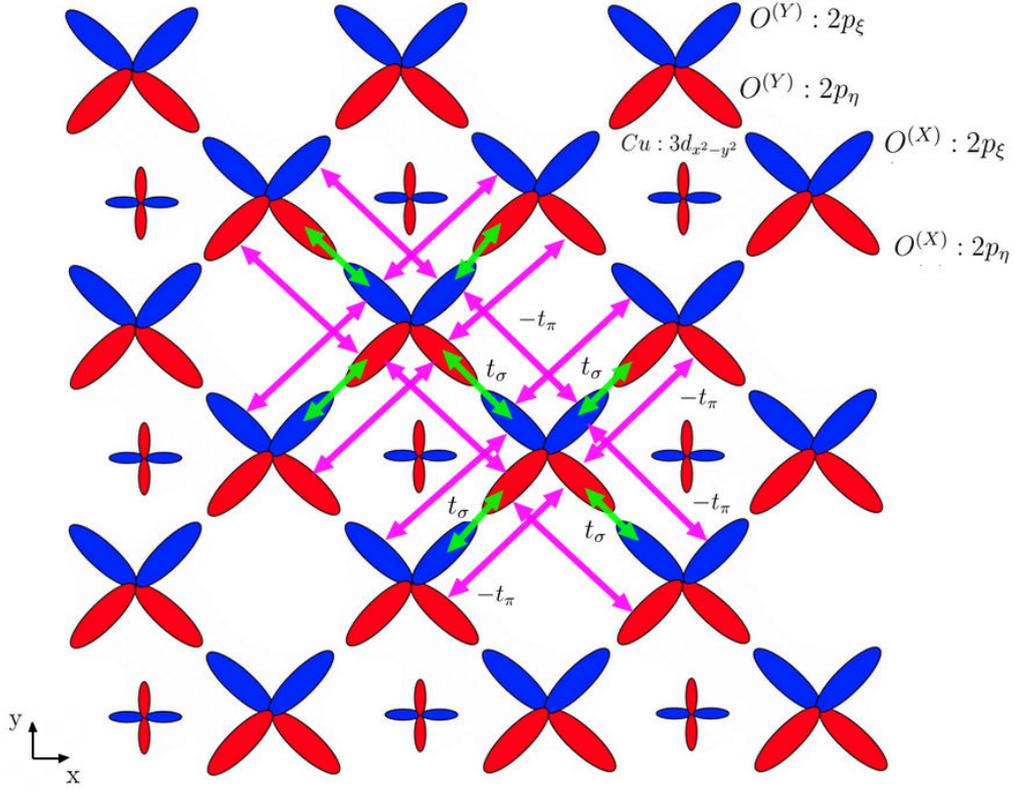


FIGURE 3.3 – Illustration des couplages de type  $\sigma$  et de type  $\pi$  entre les orbitales  $2p_{\xi,\eta}^{(X,Y)}$  des ions oxygène du plan  $\text{CuO}_2$  plus proches voisins.

Nous prenons aussi en compte, dans cette base d'orbitales, le couplage de type  $\sigma$  entre les seconds plus proches voisins pour les ions oxygène  $\text{O}^{(X)}$  entre-eux et  $\text{O}^{(Y)}$  entre-eux. Ceci conduit à considérer l'intégrale de saut  $t_{\sigma''} = \langle p_{\xi,\mathbf{w}}^{(\beta)} | \hat{T} | p_{\xi,\mathbf{w}\pm a(\mathbf{e}_x+\mathbf{e}_y)}^{(\beta)} \rangle$ . La symétrie du réseau implique que  $t_{\sigma''} = \langle p_{\eta,\mathbf{w}}^{(\beta)} | \hat{T} | p_{\eta,\mathbf{w}\pm a(\mathbf{e}_x-\mathbf{e}_y)}^{(\beta)} \rangle$ , avec  $\mathbf{w} \in (\mathbf{j}, \mathbf{l})$ . Les amplitudes de saut de type  $\pi$  correspondantes sont, en revanche, clairement plus petites que celles de type  $\sigma$  et peuvent donc être négligées, ce que nous faisons dans le cadre de ce travail (voir Figs. (3.4, 3.5)). Finalement la matrice  $D_{\mathbf{k}_{\parallel}}$  incarnant le modèle de liaisons fortes pour les quatre orbitales 2p dans le plan  $\text{CuO}_2$  des ions oxygène s'écrit, par conséquent :

$$D_{\mathbf{k}_{\parallel}} = \begin{pmatrix} |p_x^{(X)}\rangle & |p_y^{(Y)}\rangle & |p_y^{(X)}\rangle & |p_x^{(Y)}\rangle \\ \bar{\Delta}_{\mathbf{k}_{\parallel}} & -4t_{pp}p_xp_y & -2t_{\sigma''}p_{2x}p_{2y} & 4t_{pp}^{(2)}\pi_x\pi_y \\ -4t_{pp}p_xp_y & \bar{\Delta}'_{\mathbf{k}_{\parallel}} & 4t_{pp}^{(2)}\pi_x\pi_y & -2t_{\sigma''}p_{2x}p_{2y} \\ -2t_{\sigma''}p_{2x}p_{2y} & 4t_{pp}^{(2)}\pi_x\pi_y & \bar{\Delta}'_{\mathbf{k}_{\parallel}} & -4t_{pp}p_xp_y \\ 4t_{pp}^{(2)}\pi_x\pi_y & -2t_{\sigma''}p_{2x}p_{2y} & -4t_{pp}p_xp_y & \bar{\Delta}_{\mathbf{k}_{\parallel}} \end{pmatrix} \quad (3.16)$$

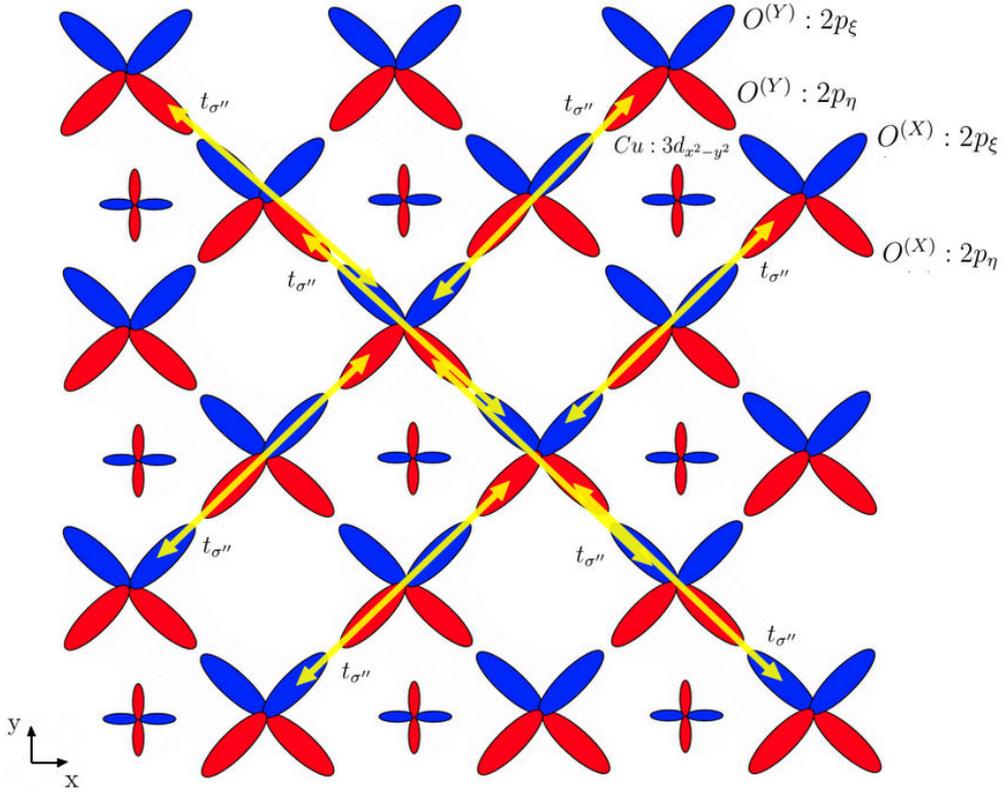


FIGURE 3.4 – Illustration des couplages de type  $\sigma$  entre les orbitales  $2p_{\xi,\eta}^{(X,Y)}$  des ions oxygène du plan  $\text{CuO}_2$  troisième plus proches voisins.

où nous avons défini :

$$\begin{aligned}\bar{\Delta}_{\mathbf{k}_{\parallel}} &= -\Delta_{pd} + 2(t_{\sigma'} \cos(k_x a) - t_{\pi'} \cos(k_y a)) \\ &\quad + 2t_{\sigma''} \cos(k_x a) \cos(k_y a) \\ \bar{\Delta}'_{\mathbf{k}_{\parallel}} &= -\Delta_{pd} + 2(t_{\sigma'} \cos(k_y a) - t_{\pi'} \cos(k_x a)) \\ &\quad + 2t_{\sigma''} \cos(k_x a) \cos(k_y a),\end{aligned}\tag{3.17}$$

et ainsi que :

$$t_{pp} = \frac{t_{\sigma} + t_{\pi}}{2}, \quad t_{pp}^{(2)} = \frac{t_{\sigma} - t_{\pi}}{2}.\tag{3.18}$$

De plus, nous avons introduit :

$$p_{2x} \equiv \sin(k_x a), \quad p_{2y} \equiv \sin(k_y a).\tag{3.19}$$

De plus, notons que  $t_{pp}$  est identique à l'intégrale de saut  $\text{O}^{(X)}\text{-O}^{(Y)}$  impliquée dans le modèle à trois bandes d'Emery Eq. (2.25) [43, 44]. Cependant, l'amplitude de saut plus petite  $t_{pp}^{(2)}$  est entièrement négligée dans le modèle d'Emery. Alors que la base alternative d'orbitales  $(2p_{\xi}^{(X,Y)}, 2p_{\eta}^{(X,Y)})$  facilite la détermination de  $D_{\mathbf{k}}$ , cette dernière est écrite dans la base naturelle. Ceci complète notre détermination du modèle bidimensionnel.

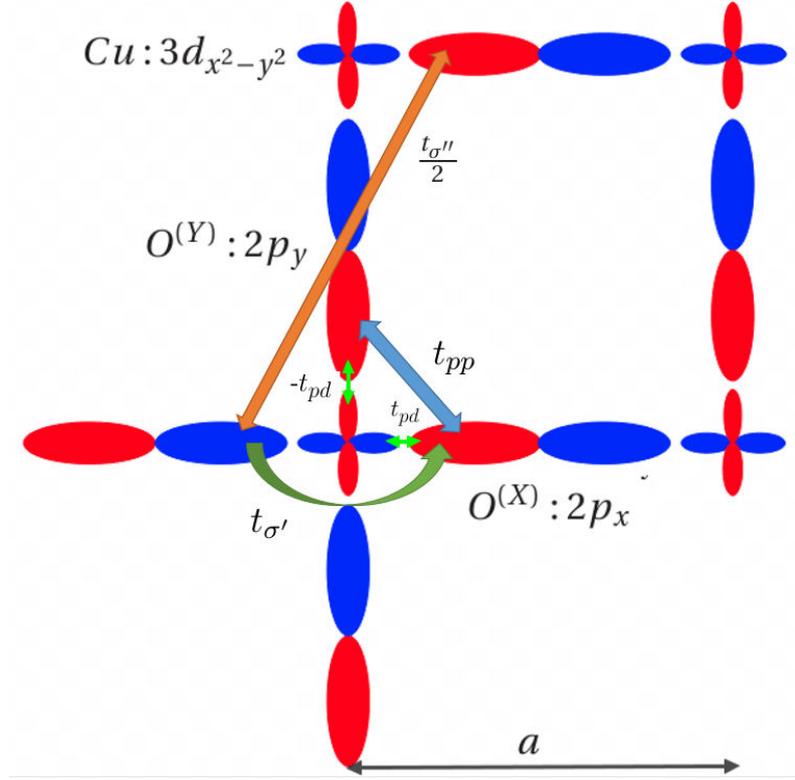


FIGURE 3.5 – Illustration des amplitudes de saut  $t_{pd}$ ,  $t_{\sigma'}$ ,  $t_{pp}$ , et  $t_{\sigma''}$  dans le plan de base CuO<sub>2</sub>. Notons que les intégrales de saut  $t_{pp} = (t_{\sigma} + t_{\pi})/2$  et  $t_{\sigma''}$  ont été introduites en utilisant la base d'orbitales tournées ( $2p_{\xi}^{(X,Y)}$ ,  $2p_{\eta}^{(X,Y)}$ ).

### 3.2.4 Intégrales de saut en-dehors du plan CuO<sub>2</sub>

Au sein de cette sous-section, nous déterminons les principales contributions conduisant à la dispersion selon la direction perpendiculaire aux plans CuO<sub>2</sub>. Compte tenu de la structure tétragonale centrée (BCT), il n'apparaît aucune évidence concernant un terme dominant décrivant le saut d'un électron situé sur une orbitale Cu : 3d<sub>x<sup>2</sup>-y<sup>2</sup></sub> d'une couche d'octaèdres CuO<sub>6</sub> vers la même orbitale d'une couche supérieure ou inférieure voisine. De tels processus de saut impliquent au moins les orbitales 2p<sub>z</sub> des ions oxygène apicaux, dont celles-ci sont couplées à l'orbitale Cu : 4s [55, 228, 231, 233] mais aussi aux orbitales 2p<sub>x,y</sub><sup>(X,Y)</sup> des ions oxygène intra-plan. En tenant compte de cela, on peut tenter de modéliser la dispersion assez large selon  $k_z$  trouvée au travers des calculs DFT [57]. Ci-dessous, les positions des ions oxygène apicaux O<sup>(a)</sup> et O<sup>(b)</sup> dans la maille élémentaire sont indicées par  $\mathbf{m} \equiv \mathbf{R}_i + d_{\text{Cu-O}_{\text{ap}}} \mathbf{e}_z$  et  $\mathbf{n} \equiv \mathbf{R}_i - d_{\text{Cu-O}_{\text{ap}}} \mathbf{e}_z$ , respectivement.

#### 3.2.4.1 Couplages entre les orbitales des ions oxygène apicaux et celles des ions appartenant au plan CuO<sub>2</sub>

Nous décrivons, ici, les couplages existants des ions oxygène apicaux aux ions cuivre et aux ions oxygène du plan CuO<sub>2</sub>. Premièrement, l'amplitude de saut associée au couplage entre l'orbitale Cu : 4s et les orbitales O<sup>(a,b)</sup> : 2p<sub>z</sub> appartenant aux sites plus proches voisins dans la direction  $\mathbf{e}_z$  est donnée par  $t_{sp_z} = \langle p_{z,\mathbf{m}}^{(a)} | \hat{T} | 4s_{\mathbf{i}} \rangle$  et

$-t_{sp_z} = \langle p_{z,\mathbf{n}}^{(b)} | \hat{T} | 4s_{\mathbf{i}} \rangle$  (cela est illustré par les flèches de couleur cyan sur la Fig. 3.6). Deuxièmement, la symétrie du système conduit à  $\langle p_{z,\mathbf{i} \pm r \mathbf{e}_z}^{(a,b)} | \hat{T} | 3d_{x^2-y^2,\mathbf{i}} \rangle = 0$ . Dès lors, les couplages entre les orbitales du cuivre et les orbitales  $2p_z^{(a,b)}$  des ions oxygène apicaux peuvent être rassemblés sous la forme matricielle :

$$C_{k_z} = \begin{pmatrix} \langle p_z^{(a)} \rangle & \langle p_z^{(b)} \rangle \\ 0 & 0 \\ t_{sp_z} e^{irk_z} & -t_{sp_z} e^{-irk_z} \end{pmatrix}. \quad (3.20)$$

De plus, les orbitales  $2p_z^{(a,b)}$  des ions oxygène apicaux hybrident de manière significative avec les orbitales  $2p_{x,y}^{(X,Y)}$  appartenant au plan  $\text{CuO}_2$ . En effet, sachant que la distance entre un ion cuivre et un ion oxygène apical est d'approximativement  $r \equiv d_{\text{Cu-O}_{\text{ap}}} \simeq 0.64a$ , la distance entre un ion oxygène apical et un ion oxygène appartenant au plan dans la maille élémentaire est d'approximativement  $d_{\text{O-O}_{\text{ap}}} \simeq 0.80a$ . Ceci est comparable à la distance entre deux ions oxygène du plan  $d_{\text{O}^{(X)}-\text{O}^{(Y)}} \simeq 0.707a$  au sein de la maille élémentaire. Dès lors, en se mettant dans le point de vue des ions oxygène apicaux, l'orbitale  $O^{(a)} : 2p_z^{(a)}$  hybride avec l'orbitale  $2p_x^{(X)}$  selon  $\delta_{-}^{(\pm)} = \pm a \mathbf{e}_x / 2 - d_{\text{Cu-O}_{\text{ap}}} \mathbf{e}_z$  et dont l'intégrale de saut qui lui est associée est  $\mp t_{p_z} = \langle p_{z,\mathbf{m}}^{(a)} | \hat{T} | p_{x,\mathbf{m}+\delta_{-}^{(\pm)}}^{(X)} \rangle$  et avec l'orbitale  $2p_y^{(Y)}$  selon  $\delta_{-}^{(\pm)} = \pm a \mathbf{e}_y / 2 - d_{\text{Cu-O}_{\text{ap}}} \mathbf{e}_z$  avec l'intégrale de saut associée  $\mp t_{p_z} = \langle p_{z,\mathbf{m}}^{(a)} | \hat{T} | p_{y,\mathbf{m}+\delta_{-}^{(\pm)}}^{(Y)} \rangle$ . Par ailleurs, l'orbitale  $O^{(b)} : 2p_z^{(b)}$  hybride aussi avec l'orbitale  $2p_x^{(X)}$  selon  $\delta_{+}^{(\pm)} = \pm a \mathbf{e}_x + d_{\text{Cu-O}_{\text{ap}}} \mathbf{e}_z$  et dont l'intégrale de saut associée est donnée par  $\pm t_{p_z} = \langle p_{z,\mathbf{n}}^{(b)} | \hat{T} | p_{x,\mathbf{n}+\delta_{+}^{(\pm)}}^{(X)} \rangle$ . De plus, elle hybride aussi avec l'orbitale  $2p_y^{(Y)}$  selon  $\delta_{+}^{(\pm)} = \pm a \mathbf{e}_y + d_{\text{Cu-O}_{\text{ap}}} \mathbf{e}_z$  et dont l'intégrale de saut associée est donnée par  $\pm t_{p_z} = \langle p_{z,\mathbf{n}}^{(b)} | \hat{T} | p_{y,\mathbf{n}+\delta_{+}^{(\pm)}}^{(Y)} \rangle$ . Ces couplages sont illustrés sur la Fig. 3.6 par les flèches vertes.

De plus, le couplage entre les orbitales  $2p_z^{(a,b)}$  des ions oxygène apicaux (appartenant aux plans  $\text{CuO}_2$  plus proches voisins, c'est-à-dire ceux se situant au-dessus et en-dessous de celui que l'on considère, ici) avec les orbitales  $2p_x^{(Y)}$  and  $2p_y^{(X)}$  dans le plan  $\text{CuO}_2$  doit aussi être considéré et pris en compte dans notre modèle. Dans la suite, la distance entre le plan  $\text{CuO}_2$  considéré et l'ion oxygène apical appartenant à la couche suivante est représentée par  $v \equiv d_{\text{O}_{\text{ap}}}^{(\text{plan suivant})} = c/2 - d_{\text{Cu-O}_{\text{ap}}} \simeq 1.1a$ . Commençons avec l'orbitale  $O^{(b)} : 2p_z^{(b)}$  localisée dans le plan supérieur (situé au-dessus du plan considéré) en  $(a/2, a/2, d_{\text{O}_{\text{ap}}}^{(\text{plan suivant})})$ . Cette orbitale hybride avec l'orbitale  $2p_x^{(Y)}$  appartenant au plan  $\text{CuO}_2$  de base. L'amplitude de saut associée est donnée par  $\mp t_{p_z}'' = \langle p_{z,\nu_{+}}^{(b)} | \hat{T} | p_{x,\nu_{+}-v\mathbf{e}_z \pm \mathbf{e}_x/2}^{(Y)} \rangle$ . Ici, nous avons introduit le symbole  $\nu_{\pm} = a(\mathbf{e}_x + \mathbf{e}_y)/2 \pm d_{\text{O}_{\text{ap}}}^{(\text{plan suivant})} \mathbf{e}_z$  qui représente la position d'un ion oxygène apical  $O^{(b)}$  ( $O^{(a)}$ ) dans le plan supérieur (inférieur) relativement à l'ion cuivre dans le plan  $\text{CuO}_2$  actuel. L'orbitale  $O^{(b)} : 2p_z^{(b)}$  du plan supérieur hybride aussi, par ailleurs, avec l'orbitale  $2p_y^{(X)}$  du plan de base et dont l'amplitude de saut associée est donnée par  $\mp t_{p_z}'' = \langle p_{z,\nu_{+}}^{(b)} | \hat{T} | p_{y,\nu_{+}-v\mathbf{e}_z \pm \mathbf{e}_y/2}^{(X)} \rangle$ . La symétrie implique que l'orbitale de l'oxygène apical  $O^{(a)} : 2p_z^{(a)}$  localisé en  $(a/2, a/2, -d_{\text{O}_{\text{ap}}}^{(\text{plan suivant})})$  et appartenant au plan inférieur hybride (avec le signe opposé) avec les orbitales intra-planaires  $2p_x^{(Y)}$  et  $2p_y^{(X)}$ . Ainsi,

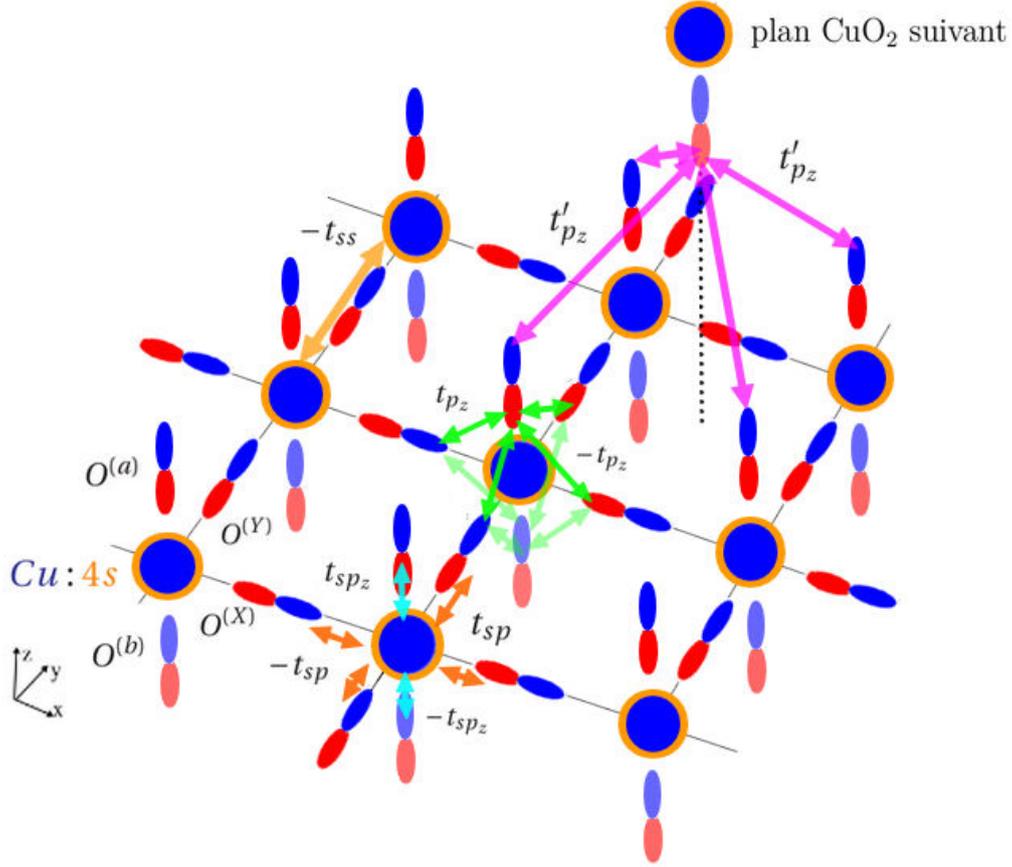


FIGURE 3.6 – Illustration du réseau tétragonal centré des cuprates monocouches à base de lanthane où sont représentés : les orbitales planaires des ions oxygène  $2p_x^{(X)}$  et  $2p_y^{(Y)}$ , les orbitales en-dehors du plan des ions oxygène apicaux  $2p_z^{(a,b)}$  et les orbitales planaires Cu : 4s. Le couplage inter-couche est aussi, en partie, représenté au travers des flèches de couleur magenta.

les intégrales de saut associées sont données par :  $\pm t''_{p_z} = \langle p_{z,\nu}^{(a)} | \hat{T} | p_{x,\nu \pm v\mathbf{e}_z \pm \mathbf{e}_x/2}^{(Y)} \rangle = \langle p_{z,\nu}^{(a)} | \hat{T} | p_{y,\nu \pm v\mathbf{e}_z \pm \mathbf{e}_y/2}^{(X)} \rangle$ . Ces couplages entre les orbitales du plan 2p et les orbitales en-dehors du plan  $2p_z^{(a,b)}$  appartenant aux ions oxygène apicaux peuvent être rassemblés sous la forme matricielle :

$$E_{\mathbf{k}} = \begin{pmatrix} |p_z^{(a)}\rangle & |p_z^{(b)}\rangle \\ 2it_{p_z}p_x e^{irk_z} & -2it_{p_z}p_x e^{-irk_z} \\ 2it_{p_z}p_y e^{irk_z} & -2it_{p_z}p_y e^{-irk_z} \\ -2it''_{p_z}p_y e^{-ivk_z} & 2it''_{p_z}p_y e^{ivk_z} \\ -2it''_{p_z}p_x e^{-ivk_z} & 2it''_{p_z}p_x e^{ivk_z} \end{pmatrix}. \quad (3.21)$$

### 3.2.4.2 Amplitudes de saut Oxygène apical-Oxygène apical

Afin de compléter notre modèle, nous procédons maintenant à la détermination du Hamiltonien de liaisons fortes dans le sous-espace des orbitales des ions oxygène en-dehors des plans  $\text{CuO}_2$ . Puisque ni les orbitales  $2p_x^{(a,b)}$ , ni les orbitales  $2p_y^{(a,b)}$  ne se couplent aux orbitales  $3d_{x^2-y^2}$  et 4s du cuivre, il ne nous reste seulement que les

orbitales  $2p_z^{(a,b)}$  à considérer. Notons qu'il y a d'autres contributions à la dispersion dans la direction perpendiculaire aux plans  $\text{CuO}_2$  provenant des orbitales  $2p_z$  des ions oxygène apicaux. Compte tenu de la symétrie tétragonale à corps centrée du réseau, chaque ion oxygène apical  $O^{(a)}$  ( $O^{(b)}$ ) est environné par quatre ions oxygène apicaux plus proches voisins, appartenant au plan  $\text{CuO}_2$  au-dessus (en-dessous) du plan considéré. Par exemple, nous illustrons sur la Fig. 3.6 (flèches de couleur magenta) le couplage entre l'oxygène apical  $O^{(a)}$  localisé en  $(0, 0, d_{\text{Cu-O}_{\text{ap}}})$  de la maille élémentaire de référence avec l'un de ses plus proches voisins,  $O^{(b)}$  cette fois, et localisé en  $(a/2, a/2, c/2 - d_{\text{Cu-O}_{\text{ap}}})$  dans la maille élémentaire centrée en  $(a/2, a/2, c/2)$ . Comme la distance qui les sépare est aussi petite que  $d_{\text{Cu-O}_{\text{ap}}}$ , l'amplitude de saut associée  $t'_{p_z}$  n'est pas négligeable et doit être prise en compte. En ce qui concerne l'ion oxygène apical  $O^{(a)}$  localisé en  $\mathbf{m}$ , les quatre ions oxygène apicaux  $O^{(b)}$  du plan supérieur suivant sont localisés en  $(\pm a/2, \pm a/2, d_{\text{Cu-O}_{\text{ap}}} + d_{O^{(a)}-O^{(b)}})$  où  $u \equiv d_{O^{(a)}-O^{(b)}} = c/2 - 2d_{\text{Cu-O}_{\text{ap}}} = 0.465a$  est la distance projetée selon l'axe  $c$  entre deux ions oxygène apicaux ( $O^{(a)}$ - $O^{(b)}$ ) appartenant aux deux plans plus proches voisins (voir Figs. 3.6). Dès lors, nous introduisons les intégrales de saut correspondantes  $t'_{p_z} = \langle p_{z,\mathbf{m}}^{(a)} | \hat{T} | p_{z,\mathbf{m}+a(\pm\mathbf{e}_x \pm \mathbf{e}_y)/2+u\mathbf{e}_z}^{(b)} \rangle$ . La symétrie implique que :  $t'_{p_z} = \langle p_{z,\mathbf{n}}^{(b)} | \hat{T} | p_{z,\mathbf{n}+a(\pm\mathbf{e}_x \pm \mathbf{e}_y)/2-u\mathbf{e}_z}^{(a)} \rangle$ . Le couplage entre  $O^{(a)}$  et  $O^{(b)}$  dans la maille élémentaire est aussi pris en compte au travers de  $t'''_{p_z} = \langle p_{z,\mathbf{m}}^{(a)} | \hat{T} | p_{z,\mathbf{n}}^{(b)} \rangle$ . Notons que le recouvrement de type  $\pi$  entre les orbitales  $O^{(a)} : 2p_z$  - et entre les orbitales  $O^{(b)} : 2p_z$  - est de l'ordre de  $t_{\pi'}$  et peut donc être négligé. Ainsi la matrice  $F_{\mathbf{k}}$  qui représente le couplage inter-couche (à l'origine des processus de saut inter-plan) entre les orbitales  $2p_z$  des ions oxygène apicaux est donnée par :

$$F_{\mathbf{k}} = \begin{pmatrix} |p_z^{(a)}\rangle & |p_z^{(b)}\rangle \\ -\Delta_z & 4t'_{p_z} \pi_x \pi_y e^{iuk_z} + t'''_{p_z} e^{2irk_z} \\ 4t'_{p_z} \pi_x \pi_y e^{-iuk_z} + t'''_{p_z} e^{-2irk_z} & -\Delta_z \end{pmatrix} \quad (3.22)$$

Notons ici que tous les paramètres du modèle de liaisons fortes définis précédemment prennent des valeurs positives (le signe de chaque lobe des orbitales est pris en compte, compte tenu de la convention de signe adoptée). La symétrie implique que beaucoup d'amplitudes de saut apparemment grandes disparaissent effectivement (voir Eqs. (3.2, 3.3)). Dans le cadre de ce travail, nous avons négligé les hybridations impliquant les orbitales  $2p_z^{(X,Y)}$  puisque ces hybridations sont bien plus petites que les plus grandes retenues. Ainsi, nous avons construit un modèle minimal à huit bandes qui pourrait difficilement être amélioré dans le cadre de la méthode des liaisons fortes. Dans la prochaine section de ce chapitre de ce travail de thèse, notre modèle sera aussi bien comparé aux résultats de LDA obtenus par Markiewicz *et al.* [57], qu'au modèle effectif de liaisons fortes à une bande Eq. (2.28) qu'ils ont proposé dans le but de décrire et d'interpréter leurs résultats numériques.

En résumé, la matrice Hamiltonienne à un corps de notre modèle présenté, ici, s'écrit dans sa totalité (où nous avons noté, par souci de simplification,  $g = 4t'_{p_z} \pi_x \pi_y e^{iuk_z} + t'''_{p_z} e^{2irk_z}$  et  $g^*$  son conjugué) :

$$H_{\mathbf{k}} = \begin{pmatrix}
|3d_{x^2-y^2}\rangle & |4s\rangle & |p_x^{(X)}\rangle & |p_y^{(Y)}\rangle & |p_y^{(X)}\rangle & |p_x^{(Y)}\rangle & |p_z^{(a)}\rangle & |p_z^{(b)}\rangle \\
0 & 0 & 2it_{pd}p_x & -2it_{pd}p_y & 0 & 0 & 0 & 0 \\
0 & \tilde{\Delta}_{\mathbf{k}_{\parallel}} & 2it_{sp}p_x & 2it_{sp}p_y & 0 & 0 & t_{sp_z}e^{irk_z} & -t_{sp_z}e^{-irk_z} \\
-2it_{pd}p_x & -2it_{sp}p_x & \bar{\Delta}_{\mathbf{k}_{\parallel}} & -4t_{pp}p_xp_y & -2t_{\sigma''}p_{2x}p_{2y} & 4t_{pp}^{(2)}\pi_x\pi_y & 2it_{p_z}p_xe^{irk_z} & -2it_{p_z}p_xe^{-irk_z} \\
2it_{pd}p_y & -2it_{sp}p_y & -4t_{pp}p_xp_y & \bar{\Delta}'_{\mathbf{k}_{\parallel}} & 4t_{pp}^{(2)}\pi_x\pi_y & -2t_{\sigma''}p_{2x}p_{2y} & 2it_{p_z}p_ye^{irk_z} & -2it_{p_z}p_ye^{-irk_z} \\
0 & 0 & -2t_{\sigma''}p_{2x}p_{2y} & 4t_{pp}^{(2)}\pi_x\pi_y & \bar{\Delta}'_{\mathbf{k}_{\parallel}} & -4t_{pp}p_xp_y & -2it''_{p_z}p_ye^{-ivk_z} & 2it''_{p_z}p_ye^{ivk_z} \\
0 & 0 & 4t_{pp}^{(2)}\pi_x\pi_y & -2t_{\sigma''}p_{2x}p_{2y} & -4t_{pp}p_xp_y & \bar{\Delta}_{\mathbf{k}_{\parallel}} & -2it''_{p_z}p_xe^{-ivk_z} & 2it''_{p_z}p_xe^{ivk_z} \\
0 & t_{sp_z}e^{-irk_z} & -2it_{p_z}p_xe^{-irk_z} & -2it_{p_z}p_ye^{-irk_z} & 2it''_{p_z}p_ye^{ivk_z} & 2it''_{p_z}p_xe^{ivk_z} & -\Delta_z & g \\
0 & -t_{sp_z}e^{irk_z} & 2it_{p_z}p_xe^{irk_z} & 2it_{p_z}p_ye^{irk_z} & -2it''_{p_z}p_ye^{-ivk_z} & -2it''_{p_z}p_xe^{-ivk_z} & g^* & -\Delta_z
\end{pmatrix} \quad (3.23)$$

### 3.3 Résultats et discussion

L'objectif de cette section consiste à établir un modèle effectif à une seule bande afin de décrire la dispersion de la bande du cuivre Cu :  $3d_{x^2-y^2}$  au travers de l'intégration des sept autres bandes. Compte tenu de la valeur relativement faible du gap de transfert de charges, c'est-à-dire, de la différence en énergie entre les bandes 2p des ions oxygène et celle du cuivre (3d), on peut en déduire qu'un certain nombre d'intégrales de saut effectives pertinentes vont entrer en jeu. Notre procédure permettra donc de mettre en évidence leur origine microscopique dans notre modèle multi-bandes. Nous pourrions alors comprendre de quelle manière notre modèle contient et étend le modèle d'Emery Eq. (2.25) ainsi que celui de Markiewicz *et al.* Eq. (2.28) [57].

#### 3.3.1 Structure électronique et comparaison à la DFT

Dans cette sous-section, nous examinons maintenant la dispersion des bandes issues de la diagonalisation numérique du Hamiltonien de liaisons fortes Eq. (3.10). Dans la suite de ce travail, nous allons nous concentrer aussi bien sur le chemin 1 connectant les points de symétrie  $\Gamma = (0, 0, 0)$ , X =  $(\pi/a, 0, 0)$ , et M =  $(\pi/a, \pi/a, 0)$  que sur le chemin 2 connectant, cette fois, les points de symétrie Z =  $(0, 0, 2\pi/c)$ , R =  $(\pi/a, 0, 2\pi/c)$ , et A =  $(\pi/a, \pi/a, 2\pi/c)$ . La structure électronique du modèle à plusieurs bandes construit ci-dessus est calculée et montrée sur les Figs. (3.7, 3.8) où la Fig. 3.7 met en exergue la structure de bandes explicitement le long des chemins 1 puis 2 tandis que la Fig. 3.8 superpose les bandes obtenues pour les deux chemins de façon à mettre en évidence les effets de la dispersion perpendiculaire aux plans CuO<sub>2</sub>. Comme la Fig. 3.8 permet de décrire de façon plus condensée la structure des bandes sans perte d'information, nous garderons ce format dans la suite de ce travail. Les six bandes les plus profondes en énergie ont un caractère O : 2p : en particulier, notons que les quatre bandes intra-plan sont plus basses en énergie que les deux bandes en-dehors du plan. Non seulement, ces bandes O :2p montrent une grande dispersion le long des chemins 1 et 2 mais l'ensemble de ces six bandes affiche aussi une forte dépendance en  $k_z$  également. Concernant les bandes trouvant leur origine dans les ions cuivre, la plus haute en énergie montre clairement un caractère Cu : 4s prédominant tandis que la seconde plus élevée en énergie montre un caractère Cu :  $3d_{x^2-y^2}$  prédominant (voir Figs. (3.7, 3.8)). En elles-mêmes, la première bande montre une faible dépendance en  $\mathbf{k}_{\parallel}$  tandis que la seconde bande est entièrement locale. Par conséquent, celles-ci héritent leur dispersion à partir de leur couplage avec les orbitales 2p des ions oxygène. Les largeurs de ces bandes ainsi obtenues sont plus petites que les largeurs des bandes des ions oxygène mais une dispersion le long des trois directions de l'espace est obtenue pour l'ensemble des deux bandes issues des ions cuivre.

Concentrons nous maintenant sur la bande de conduction Cu :  $3d_{x^2-y^2}$  (l'unique bande croisant l'énergie de Fermi, voir Fig. 3.7). Comme cela sera discuté dans la sous-section 3.3.3, la bande de conduction montre une très forte sensibilité au choix du jeu de paramètres à l'entrée du Hamiltonien multi-bandes de liaisons fortes Eq. (3.10), pas uniquement du point de vue de la largeur de la bande mais aussi

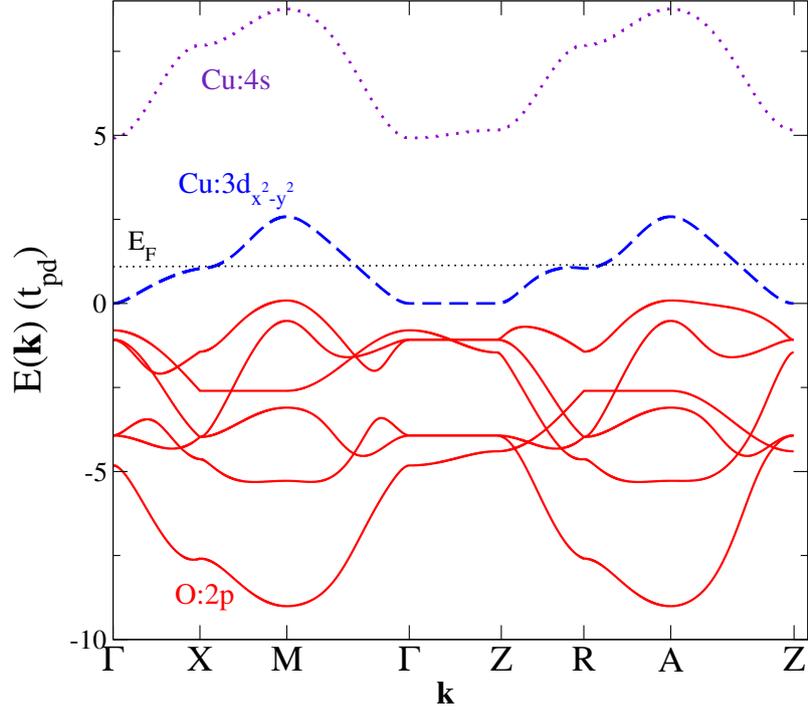


FIGURE 3.7 – Structure électronique le long des chemins 1 puis 2 provenant de la diagonalisation numérique du modèle de liaisons fortes à huit bandes. La bande de conduction du cuivre est décrite par la ligne bleue en traits tirés, la bande 4s du cuivre est décrite par la ligne violette en traits pointillés tandis que les lignes rouges pleines traduisent les bandes des orbitales 2p des ions oxygène. Le jeu de paramètres du modèle de liaisons fortes utilisé est donné dans le Tableau 3.1.

du point de vue de la forme de la bande. Par conséquent, nous nous en tenons donc d'abord à un jeu de paramètres de liaisons fortes optimal (voir Tableau 3.1) déterminé de manière à fournir un très bon ajustement de la bande de conduction comme obtenue à partir de la DFT par Markiewicz *et al.* [57] (voir Fig. 2.11) pour le composé LSCO. En effet, la dispersion de la bande de conduction pour  $k_z = 0$  et  $k_z = 2\pi/c$  obtenue à partir de notre modèle est comparée à un jeu de points issus des données obtenues par les calculs DFT (LDA) [57] au travers des Figs. 3.9 et 3.10.

TABLEAU 3.1 – Résumé du jeu de paramètres optimaux du modèle de liaisons fortes en unité de  $t_{pd}$  ajustant la dispersion de la bande de conduction obtenue par les calculs de LDA (voir Fig. 3.9).

$\Delta_{pd,opt} = 3.5$	$\Delta_{z,opt} = 2.6$	$\Delta_{s,opt} = 6.5$	$t_{\sigma,opt} = 0.95$	$t_{\sigma',opt} = 0.13$
$t_{ss,opt} = 0.40$	$t'_{ss,opt} = 0.10$	$t_{spz,opt} = 1.4$	$t_{pz,opt} = 0.95$	$t'_{pz,opt} = 0.45$
$t_{\sigma'',opt} = 0.40$	$t_{sp,opt} = 1.3$	$t''_{pz,opt} = 0.10$	$t'''_{pz,opt} = 0$	$t_{pd} = 1$
$t_{\pi,opt} = 0.2375$	$t_{\pi',opt} = 0.0325$	.	.	.

Concernant le chemin 1 comprenant les lignes de symétrie  $\Gamma$ -X-M- $\Gamma$ , les Figs. 3.9(a) et 3.10 démontrent un accord presque parfait entre la bande de conduction obtenue

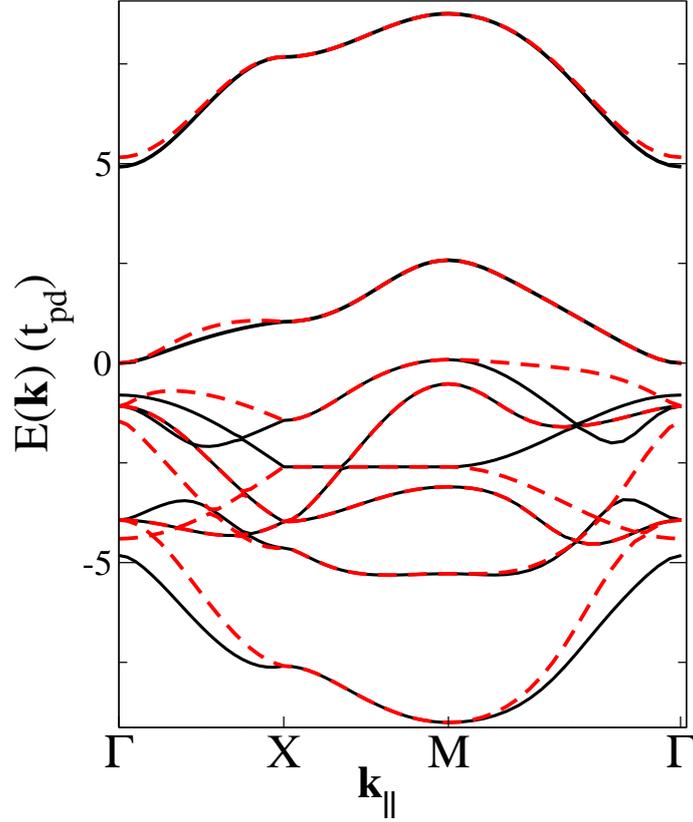


FIGURE 3.8 – Structure électronique de notre modèle à huit bandes le long du chemin 1 (lignes noires pleines) et du chemin 2 (lignes rouges en traits tirés) dont les deux chemins sont superposés afin de mettre en évidence l’effet de la dispersion en  $k_z$ . Le jeu de paramètres du modèle de liaisons fortes utilisé est donné dans le tableau 3.1.

dans notre modèle et celle obtenue par les calculs de DFT. Un bon accord est aussi mis en exergue le long du chemin 2, à l’exception de la dispersion au voisinage du point Z. La différence en énergie :

$$\Delta E_z(\mathbf{k}_{\parallel}) = E(\mathbf{k}_{\parallel}, k_z = 2\pi/c) - E(\mathbf{k}_{\parallel}, k_z = 0) \quad (3.24)$$

est aussi tracée sur la Fig. 3.9(b). De façon tout à fait extraordinaire, aucune dispersion en  $k_z$  n’émerge au-dessus de la ligne de symétrie X-M- $\Gamma$ . Cette dispersion apparaît uniquement au-dessus de la ligne de symétrie  $\Gamma$ -X (direction anti-nodale). Cette caractéristique est partagée avec le modèle phénoménologique 3D de Markiewicz *et al.* [57] (voir les Eqs. (2.29, 2.30)) et est mise en exergue par les calculs de LDA [57, 203]. Notons que cette caractéristique a, par ailleurs, été aussi observée dans les expériences récentes d’ARPES sur le composé LSCO par Horio *et al.* [59].

Une comparaison plus précise de la dispersion de la bande de conduction calculée dans notre modèle avec celle obtenue par les calculs de LDA le long de  $\Gamma$ -X est présentée dans la Fig. 3.10. Il est très clair que la dispersion de la bande de conduction produite par notre modèle est en bon accord avec les résultats de DFT au voisinage de  $(\pi/a, 0, k_z)$ , ce qui est proche de l’énergie de Fermi pour une bande demi-remplie. L’accord reste, cependant, bon pour  $\mathbf{k}=(\pi/2a, 0, k_z)$  mais se dégrade de façon importante en allant aux proches alentours du bas de la bande. Notons

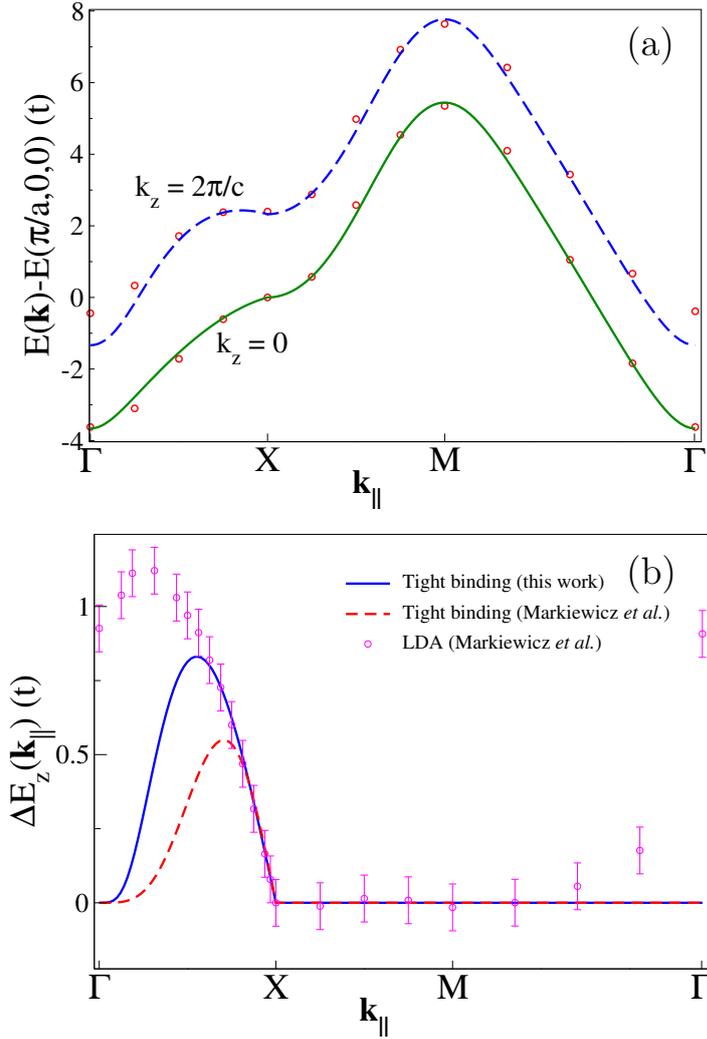


FIGURE 3.9 – (a) Comparaison de la dispersion de la bande de conduction obtenue par les calculs de DFT par Markiewicz *et al.*[57] (cercles) à celle obtenue dans notre modèle de liaisons fortes. Ici,  $E(\pi/a, 0, 0)$  définit le zéro d'énergie et la ligne en traits tirés décrivant la bande pour  $k_z = 2\pi/c$  est décalée de 1 eV, afin d'apporter une meilleure visibilité. (b) Différence en énergie  $\Delta E_z(\mathbf{k}_{\parallel})$  Eq. (3.24) en fonction de  $\mathbf{k}_{\parallel}$ . Les paramètres de liaisons fortes utilisés sont donnés dans le Tableau 3.1 et  $t/t_{pd} = 0.283$ .

aussi que dans la Fig. 3.10, nous avons aussi comparé le modèle de liaisons fortes mis en place par Markiewicz *et al.* [57] (voir les Eqs. (2.29, 2.30)) par rapport à leurs propres résultats de DFT, où dans ce cas précis, un bon accord n'est obtenu qu'au très proche voisinage de la ligne de symétrie  $(\pi/a, 0, k_z)$ . En fait, on observe que pour les deux modèles de liaisons fortes, le notre et celui de Markiewicz *et al.* la dispersion de la bande de conduction obtenue en LDA a bien des difficultés à être prise en compte et ajustée le long de  $\Gamma$ -Z. A première vue, cela pourrait être attribué aux termes qui ont été négligés dans la construction du modèle de liaisons fortes. Pourtant, le plus grand d'entre eux (bien que petit) n'apporte aucune dispersion à la bande de conduction le long de  $\Gamma$ -Z. Dès lors, il semblerait que l'origine du problème

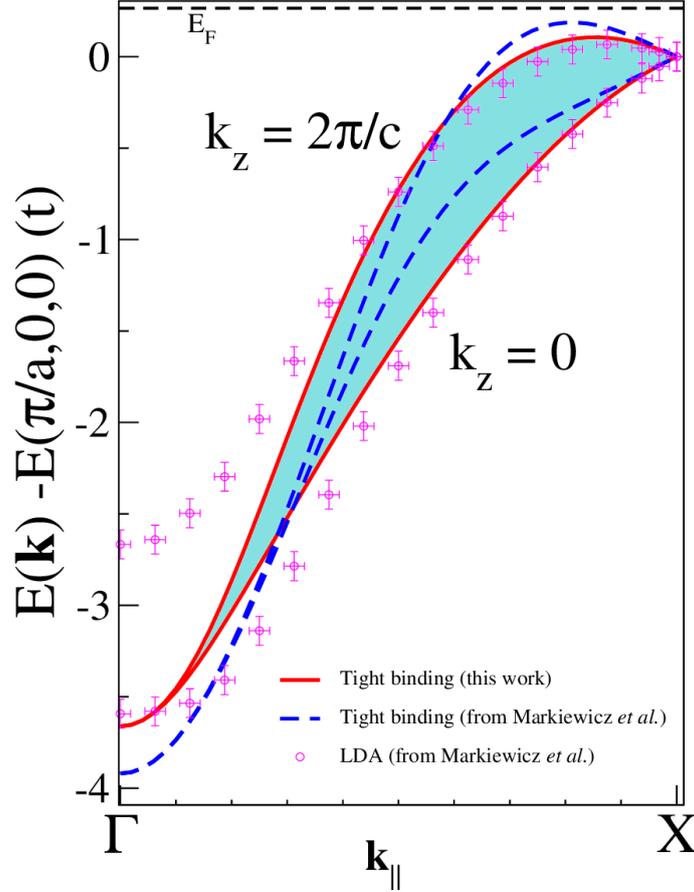


FIGURE 3.10 – Dépendance en  $k_z$  de la bande de conduction en fonction de  $\mathbf{k}_{\parallel}$  le long de  $\Gamma$ -X. La région bleue ombragée est limitée par les bandes obtenues pour  $k_z = 0$  et  $k_z = 2\pi/c$ . Les paramètres de liaisons fortes utilisés sont donnés dans le Tableau 3.1 et  $t/t_{pd} = 0.283$ .

pointerait vers une limitation de la description en termes de liaisons fortes où les autres orbitales du cuivre ont été négligées. Par conséquent, rester dans les environs du demi-remplissage de la bande, consiste à affecter principalement les excitations d'énergie assez élevée qui s'avèrent être d'énergie plus grande que l'énergie de celles impliquant le haut de la (ici, négligée) bande  $3d_{3z^2-r^2}$  [226].

### 3.3.2 Approche analytique : origine microscopique des amplitudes de saut effectives à partir de la réduction du Hamiltonien à plusieurs bandes

Au cours de cette sous-section, nous discutons de la connexion entre les processus de saut impliqués dans notre modèle et ceux qui vont être impliqués dans une description effective à une bande de la bande de conduction réalisée au travers d'une réduction du Hamiltonien multi-bandes (voir Eq. (3.12)) par l'intégration des bandes éloignées de l'énergie de Fermi. En effet, comme présenté dans le chapitre 2, les cuprates, dès lors qu'ils sont étudiés théoriquement, sous très souvent décrits par le modèle d'Emery [43, 44]. Comme évoqué dans le chapitre 1, il a été,

en outre, suggéré que ce modèle peut être réduit à un modèle effectif équivalent de Mott-Hubbard à une seule bande dans lequel la bande formée par le singulet de Zhang-Rice joue le rôle de bande de Hubbard inférieure [234]. Ce point de vue soutient la proposition préliminaire de P. W. Anderson [49] selon laquelle l'essentiel de la physique des cuprates supraconducteurs devrait être en mesure d'être capturée par un modèle de type Hubbard dans lequel la partie cinétique est constituée des intégrales de saut d'électrons aux plus proches voisins ( $t$ ) et aux seconds plus proches voisins ( $t'$ ) à laquelle s'additionne l'interaction répulsive locale favorisant la localisation des électrons. Cependant, une telle description se base uniquement sur un réseau carré et néglige complètement la structure tétragonale centrée (BCT) des cuprates monocouches à base de lanthane et qui est responsable du couplage intercouche non-négligeable. Ici, en se focalisant sur la partie cinétique de notre modèle, nous suivant cette route en éliminant les degrés de libertés de haute énergie, c'est-à-dire en intégrant les orbitales 2p des ions oxygène et Cu : 4s nous permettant, dès lors, d'obtenir un modèle effectif à une bande décrivant la bande de conduction. Le Hamiltonien à une bande possède la dépendance en  $\mathbf{k}$  d'une série de Fourier. Ainsi, l'expression donnant la dispersion de la bande du cuivre possède une partie intra-plan  $E_{\parallel}(\mathbf{k}_{\parallel})$  et une partie inter-plan  $E_z(\mathbf{k})$ , qui, a une constante près permettant d'avoir  $E(0) = 0$ , s'écrit :

$$E(\mathbf{k}_{\parallel}, k_z) = E_{\parallel}(k_x, k_y) + E_z(k_x, k_y, k_z) = \frac{1}{L} \sum_{i,j} t_{ij} e^{i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j)}, \quad (3.25)$$

où la dispersion intra-plan utilisée au cours de ce travail de thèse est donnée par :

$$\begin{aligned} E_{\parallel}(k_x, k_y) = & -2t [\cos(k_x a) + \cos(k_y a)] \\ & - 4t' \cos(k_x a) \cos(k_y a) - 2t'' [\cos(2k_x a) + \cos(2k_y a)] \\ & - 4t''' [\cos(2k_x a) \cos(k_y a) + \cos(2k_y a) \cos(k_x a)] \\ & - 4t^{(4)} \cos(2k_x a) \cos(2k_y a) \\ & - 2t^{(5)} [\cos(3k_x a) + \cos(3k_y a)] \\ & - 4t^{(6)} [\cos(3k_x a) \cos(k_y a) + \cos(3k_y a) \cos(k_x a)] \\ & - 4t^{(7)} [\cos(3k_x a) \cos(2k_y a) + \cos(3k_y a) \cos(2k_x a)] . \end{aligned} \quad (3.26)$$

Ci-dessus,  $t^{(n)} = -t_{ij}$  traduit les intégrales de saut des électrons aux  $(n+1)^{\text{ème}}$  plus proches voisins sur le réseau d'ions cuivre comme illustré sur la Fig. 3.11(a). Les amplitudes de saut à plus longue portée sont négligées. De plus, en accord avec la structure BCT considérée ici (voir Fig. 3.6), les amplitudes de saut inter-plan entre deux plans  $\text{CuO}_2$  conduit à la relation de dispersion suivante :

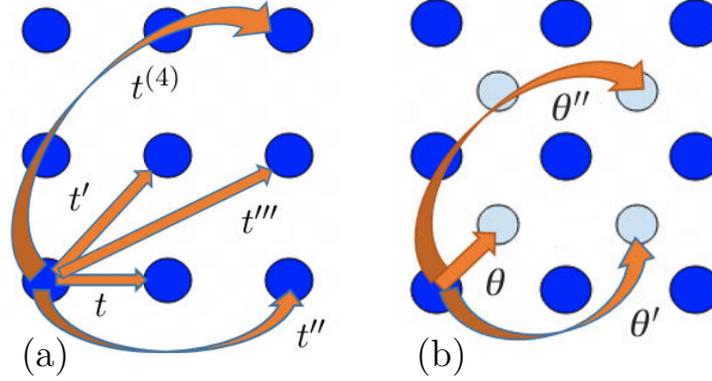


FIGURE 3.11 – Illustration des positions des ions cuivre sur le réseau BCT et leurs amplitudes de saut des électrons associées entre chaque site de cuivre voisin. (a) Représentation des plus grandes intégrales de saut intra-plan (entre les ions Cu) désignées par  $t$ ,  $t'$ ,  $t''$ ,  $t'''$ , et  $t^{(4)}$ . (b) Représentation des plus grandes intégrales de saut inter-plan désignées par  $\theta$ ,  $\theta'$ , et  $\theta''$ . Les plans  $\text{CuO}_2$  sont décalés de  $(a/2, a/2)$ . Les sites de cuivre appartenant au plan  $\text{CuO}_2$  premier voisin du plan de base sont colorés en bleu ciel.

$$\begin{aligned}
 E_z(k_x, k_y, k_z) = & -8\pi_z(k_z) \left\{ \theta \cos\left(\frac{k_x a}{2}\right) \cos\left(\frac{k_y a}{2}\right) \right. \\
 & + \theta' \left[ \cos\left(\frac{3k_x a}{2}\right) \cos\left(\frac{k_y a}{2}\right) + \cos\left(\frac{3k_y a}{2}\right) \cos\left(\frac{k_x a}{2}\right) \right] \\
 & + \theta'' \cos\left(\frac{3k_x a}{2}\right) \cos\left(\frac{3k_y a}{2}\right) \\
 & + \theta''' \left[ \cos\left(\frac{5k_x a}{2}\right) \cos\left(\frac{k_y a}{2}\right) + \cos\left(\frac{5k_y a}{2}\right) \cos\left(\frac{k_x a}{2}\right) \right] \\
 & + \theta^{(4)} \left[ \cos\left(\frac{5k_x a}{2}\right) \cos\left(\frac{3k_y a}{2}\right) + \cos\left(\frac{5k_y a}{2}\right) \cos\left(\frac{3k_x a}{2}\right) \right] \\
 & \left. + \theta^{(5)} \cos\left(\frac{5k_x a}{2}\right) \cos\left(\frac{5k_y a}{2}\right) \right\} \\
 & - 2t_{(0,0,c)} \cos(k_z c).
 \end{aligned} \tag{3.27}$$

Ici,  $\theta$ ,  $\theta'$ ,  $\theta''$ ,  $\theta'''$ ,  $\theta^{(4)}$  et  $\theta^{(5)}$  correspondent aux amplitudes de saut inter-plan entre les ions cuivre voisins localisés sur le réseau BCT en  $(\pm\frac{a}{2}\mathbf{e}_x \pm \frac{a}{2}\mathbf{e}_y \pm \frac{c}{2}\mathbf{e}_z)$ ,  $(\pm\frac{3a}{2}\mathbf{e}_x \pm \frac{a}{2}\mathbf{e}_y \pm \frac{c}{2}\mathbf{e}_z)$ ,  $(\pm\frac{3a}{2}\mathbf{e}_x \pm \frac{3a}{2}\mathbf{e}_y \pm \frac{c}{2}\mathbf{e}_z)$ ,  $(\pm\frac{5a}{2}\mathbf{e}_x \pm \frac{a}{2}\mathbf{e}_y \pm \frac{c}{2}\mathbf{e}_z)$ ,  $(\pm\frac{5a}{2}\mathbf{e}_x \pm \frac{3a}{2}\mathbf{e}_y \pm \frac{c}{2}\mathbf{e}_z)$ ,  $(\pm\frac{5a}{2}\mathbf{e}_x \pm \frac{5a}{2}\mathbf{e}_y \pm \frac{c}{2}\mathbf{e}_z)$ , respectivement. Ces amplitudes de saut sont illustrées sur la Fig. 3.11(b). Ici,  $t_{(0,0,c)}$  correspond à l'amplitude de saut vers les ions cuivre voisins localisés en  $(0, 0, c)$ .

En utilisant la théorie des perturbations de Rayleigh-Schrödinger après utilisation du formalisme de Lindgren qui englobe cette dernière (voir l'appendice (A)) à l'ordre quatre, on obtient alors la bande de conduction effective comme :

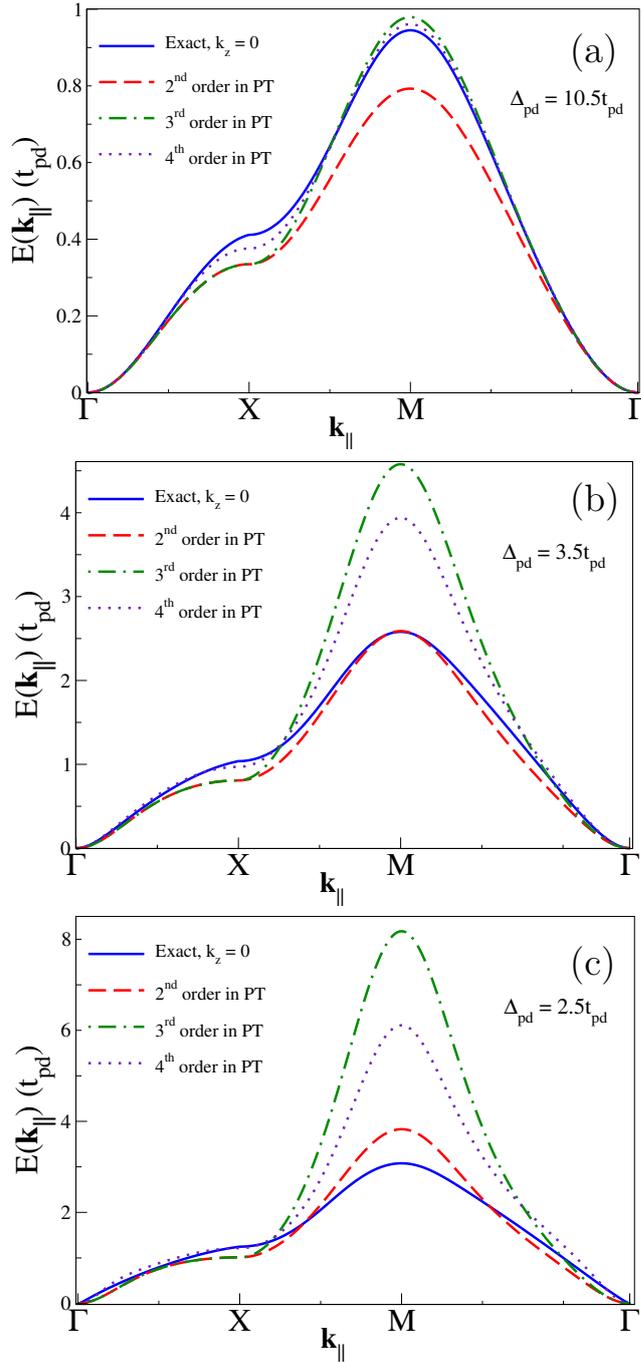


FIGURE 3.12 – Comparaison entre la bande de conduction exacte (déterminée numériquement) avec la bande de conduction effective obtenue à partir de la théorie des perturbations (notée PT, ici) pour différentes valeurs du gap de transfert de charges. Les paramètres de liaisons fortes utilisés sont donnés dans le Tableau 3.1.

$$E_{\parallel}(\mathbf{k}_{\parallel})_{\text{eff}} = E^{(2)}(\mathbf{k}_{\parallel}) + E^{(3)}(\mathbf{k}_{\parallel}) + E^{(4)}(\mathbf{k}_{\parallel}), \quad (3.28)$$

puisque la contribution au premier ordre s'annule. On a, ici,  $E^{(2)}(\mathbf{k}_{\parallel})$ ,  $E^{(3)}(\mathbf{k}_{\parallel})$  et  $E^{(4)}(\mathbf{k}_{\parallel})$  sont les contributions au deuxième ordre, au troisième ordre et au qua-

trième ordre à la dispersion effective de la bande de conduction et sont données, respectivement, par :

$$E^{(2)}(\mathbf{k}_{\parallel}) = -4t_{pd}^2 \left( \frac{p_x^2}{\bar{\Delta}_{\mathbf{k}_{\parallel}}} + \frac{p_y^2}{\bar{\Delta}'_{\mathbf{k}_{\parallel}}} \right) \quad (3.29)$$

$$E^{(3)}(\mathbf{k}_{\parallel}) = \frac{32t_{pd}^2 t_{pp} p_x^2 p_y^2}{\bar{\Delta}_{\mathbf{k}_{\parallel}} \bar{\Delta}'_{\mathbf{k}_{\parallel}}} \quad (3.30)$$

$$\begin{aligned} E^{(4)}(\mathbf{k}_{\parallel}) = & \frac{16t_{pd}^4}{\bar{\Delta}_{\mathbf{k}_{\parallel}}^2 \bar{\Delta}'_{\mathbf{k}_{\parallel}}{}^2} \left( \frac{\bar{\Delta}_{\mathbf{k}_{\parallel}}{}^2}{\bar{\Delta}_{\mathbf{k}_{\parallel}}} p_x^4 + \frac{\bar{\Delta}'_{\mathbf{k}_{\parallel}}{}^2}{\bar{\Delta}'_{\mathbf{k}_{\parallel}}} p_y^4 + p_x^2 p_y^2 (\bar{\Delta}_{\mathbf{k}_{\parallel}} + \bar{\Delta}'_{\mathbf{k}_{\parallel}}) \right) \\ & - \frac{16t_{pd}^2 t_{sp}^2}{\bar{\Delta}_{\mathbf{k}_{\parallel}} \bar{\Delta}'_{\mathbf{k}_{\parallel}} \bar{\Delta}_{\mathbf{k}_{\parallel}}} \left( \frac{\bar{\Delta}'_{\mathbf{k}_{\parallel}}}{\bar{\Delta}_{\mathbf{k}_{\parallel}}} p_x^4 + \frac{\bar{\Delta}_{\mathbf{k}_{\parallel}}}{\bar{\Delta}'_{\mathbf{k}_{\parallel}}} p_y^4 - 2p_x^2 p_y^2 \right) \\ & + \frac{32t_{pd}^2 t_{pz}^2}{\bar{\Delta}_{\mathbf{k}_{\parallel}} \bar{\Delta}'_{\mathbf{k}_{\parallel}} \Delta_z} \left( \frac{\bar{\Delta}'_{\mathbf{k}_{\parallel}}}{\bar{\Delta}_{\mathbf{k}_{\parallel}}} p_x^4 + \frac{\bar{\Delta}_{\mathbf{k}_{\parallel}}}{\bar{\Delta}'_{\mathbf{k}_{\parallel}}} p_y^4 - 2p_x^2 p_y^2 \right) \\ & - \frac{64t_{pd}^2 t_{pp}^2 p_x^2 p_y^2}{\bar{\Delta}_{\mathbf{k}_{\parallel}} \bar{\Delta}'_{\mathbf{k}_{\parallel}}} \left( \frac{p_x^2}{\bar{\Delta}_{\mathbf{k}_{\parallel}}} + \frac{p_y^2}{\bar{\Delta}'_{\mathbf{k}_{\parallel}}} \right) \\ & - \frac{64t_{pd}^2 t_{pp}^2 \pi_x^2 \pi_y^2}{\bar{\Delta}_{\mathbf{k}_{\parallel}} \bar{\Delta}'_{\mathbf{k}_{\parallel}}} \left( \frac{\bar{\Delta}'_{\mathbf{k}_{\parallel}}}{\bar{\Delta}_{\mathbf{k}_{\parallel}}^2} p_x^2 + \frac{\bar{\Delta}_{\mathbf{k}_{\parallel}}}{\bar{\Delta}'_{\mathbf{k}_{\parallel}}{}^2} p_y^2 \right) \\ & - \frac{16t_{pd}^2 t_{\sigma''}^2 p_{2x}^2 p_{2y}^2}{\bar{\Delta}_{\mathbf{k}_{\parallel}} \bar{\Delta}'_{\mathbf{k}_{\parallel}}} \left( \frac{p_x^2}{\bar{\Delta}_{\mathbf{k}_{\parallel}}} + \frac{p_y^2}{\bar{\Delta}'_{\mathbf{k}_{\parallel}}} \right) \\ & - \frac{64t_{pd}^2 t_{\sigma''}^2 t_{pp}^2 p_x p_y p_{2x} p_{2y} \pi_x \pi_y}{\bar{\Delta}_{\mathbf{k}_{\parallel}}^2 \bar{\Delta}'_{\mathbf{k}_{\parallel}}{}^2} (\bar{\Delta}_{\mathbf{k}_{\parallel}} + \bar{\Delta}'_{\mathbf{k}_{\parallel}}) . \end{aligned} \quad (3.31)$$

Notons ici, qu'aucune dépendance en  $k_z$  n'émerge au quatrième ordre de la théorie des perturbations.

Dans la Fig. 3.12, nous comparons la dispersion intra-plan de la bande  $3d_{x^2-y^2}$  obtenue à partir de la diagonalisation numérique du Hamiltonien Eq. (3.10) par rapport au résultat perturbatif obtenu au deuxième, troisième et quatrième ordre. Nous pouvons observer qu'une rapide convergence pour l'ensemble des valeurs de  $\mathbf{k}_{\parallel}$  est atteinte dans le cas des grandes valeurs du gap de transfert de charges  $\Delta_{pd}$  (Fig. 3.12(a)). A titre d'exemple, il se trouve que dans le cas où  $\Delta_{pd} = 10.5t_{pd}$ , la dispersion de la bande de conduction obtenue au quatrième ordre à l'aide de la théorie des perturbations conduit à reproduire quasiment parfaitement la dispersion de la bande obtenue par diagonalisation exacte du Hamiltonien à huit bandes Eq. (3.12). Pourtant, ce très bon accord tend à se dégrader lorsque le gap de transfert de charges prend des valeurs plus faibles. En effet, dans le cas où  $\Delta_{pd} = 3.5t_{pd}$ , ce qui est une valeur largement acceptée pour le cuprate LSCO [204, 66, 235], la dispersion effective de la bande de conduction au deuxième ordre est en meilleur accord avec celle exacte obtenue par diagonalisation numérique par rapport à celle obtenue au troisième ordre de la théorie des perturbations. Lorsque l'on va jusqu'au quatrième

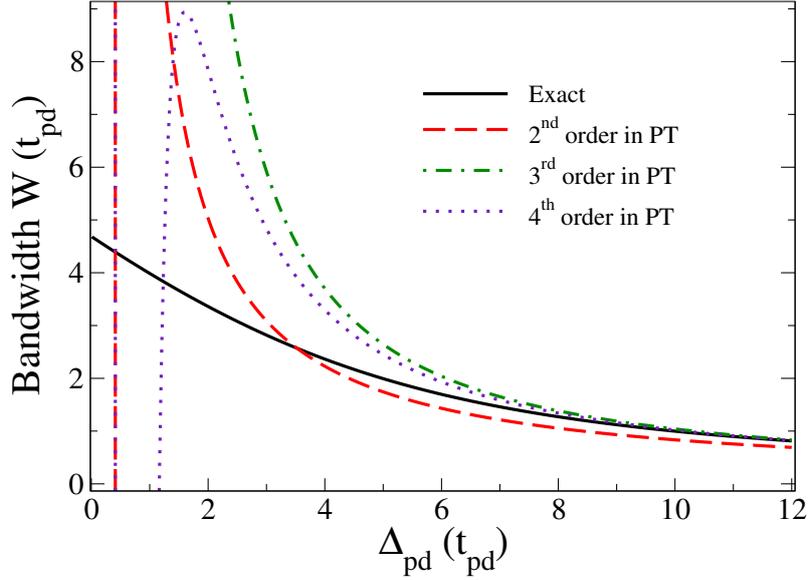


FIGURE 3.13 – La largeur de la bande de conduction exacte est comparée à celles qui sont obtenues pour les différents ordres de la théorie des perturbations (ici, PT). Une bonne approximation de la largeur de bande est obtenue pour  $\Delta_{pd} \gtrsim 5t_{pd}$ . Les paramètres de liaisons fortes utilisés sont donnés dans le Tableau 3.1.

ordre, celui-ci conduit à une faible amélioration de l'accord (voir Fig. 3.12(b)). Notons qu'il n'y a aucun bon accord pouvant être obtenu dans le cas où  $\Delta_{pd} = 2.5t_{pd}$  (voir Fig. 3.12(c)). De plus, nous montrons clairement sur la Fig. 3.13 que la largeur de la bande de conduction est correctement reproduite pour les cas des grandes valeurs du gap de transfert de charges  $\Delta_{pd} > 8t_{pd}$ , seulement. Dès lors, dans les cas où le gap de transfert de charges prend des valeurs réalistes au regard du matériau étudié, la convergence de l'approche perturbative vers la bande de conduction exacte est, au mieux, très lente. Une telle difficulté n'est pas spécifique à notre modèle, mais émerge tout autant lorsque l'on aborde le modèle d'Emery Eq. (2.25), et on montre alors qu'aucune relation de dispersion précise ne peut être obtenue pour les valeurs réalistes des  $\Delta_{pd}$  et  $t_{pp}$ . Dès lors, soit des ordres supérieurs de la théorie des perturbations sont nécessaires afin d'améliorer l'approximation de la bande de conduction ou soit la théorie des perturbations s'effondre complètement. Ainsi, dans le premier cas précisément, cela implique que des intégrales de saut, pourtant plus petites que celle qui sont habituelles comme  $t_{pp}$ , deviennent pertinentes et conduisent à produire de nouveaux processus de saut (par exemple,  $t_{\sigma''}$  ou  $t'_{p_z}$ ) qui apparaissent ainsi essentiels à la dispersion de la bandes  $3d_{x^2-y^2}$ . Cette idée apparaît comme cruciale dans notre but initial d'expliquer le poids des amplitudes de saut intra-plan et inter-plan à plus longue portée  $t''$ ,  $t'''$  et  $t_z$  qui avaient été invoquées afin d'ajuster les surfaces de Fermi obtenues en ARPES [57, 58] et par les calculs de LDA [57] comme rapportés dans les Tableaux 3.2 et 3.3.

En effet, comme on peut l'observer dans les Eqs. (3.29, 3.30, 3.31), la dispersion en  $k_z$  le long de  $\Gamma$ -X n'est pas du-tout capturée par le quatrième ordre de la théorie des perturbations. En fait, pour cela, nous avons besoin d'aller au cinquième ordre afin de faire émerger les couplages inter-plan. Ces couplages d'intérêt proviennent des

CHAPITRE 3. CONSTRUCTION D'UN MODÈLE DE LIAISONS  
FORTES 3D POUR LE CUPRATE SUPRACONDUCTEUR LSCO

TABLEAU 3.2 – Paramètres microscopiques de liaisons fortes intra-plan déterminés sur la base des calculs de LDA et des données ARPES et comparés à ceux qui sont obtenus à partir du model d'Emery ( $\Delta_{pd} = 3.5t_{pd}$ ,  $t_{pp} = 0.6t_{pd}$ ) et de ce travail (paramètres donnés dans le Tableau 3.1).

Intra-plan	$t$	$t'/t$	$t''/t$	$t'''/t$	$t^{(4)}/t$
ARPES (Ref. [57])	0.25 (eV)	-0.09	0.07	0.105	.
ARPES (Ref. [58])	0.195 (eV)	-0.095	0.075	0.09	0.02
LDA (Ref. [57])	0.43 (eV)	-0.09	0.07	0.08	.
Modèle d'Emery	0.29 ( $t_{pd}$ )	-0.11	0.05	-0.0056	-0.0003
Ce travail	0.28 ( $t_{pd}$ )	-0.136	0.068	0.061	-0.017

contributions à  $\mathcal{H}_{\text{eff}}^{(5)}$  donné dans l'appendice (A). Nous développons donc ce terme selon les différents éléments de matrice mis en jeu au sein de notre modèle Eq. (3.10). Ainsi, après calculs, les contributions inter-plan contenues dans Eq. (A.11) à la dispersion effective de la bande de conduction sont données par :

$$\begin{aligned}
E_{z,\text{eff}}(\mathbf{k}) = & -128t_{pd}^2t_{pz}^2t_{pz}'\pi_x\pi_y\pi_z \left( \frac{p_x^4}{\Delta_z^2\bar{\Delta}_{\mathbf{k}_{\parallel}}^2} + \frac{p_y^4}{\Delta_z^2\bar{\Delta}_{\mathbf{k}_{\parallel}}'^2} - \frac{2p_x^2p_y^2}{\Delta_z^2\bar{\Delta}_{\mathbf{k}_{\parallel}}'\bar{\Delta}_{\mathbf{k}_{\parallel}}} \right) \\
& - 256t_{pd}^2t_{pz}t_{pz}''t_{pp}^{(2)}\pi_x\pi_y\pi_z \left[ \frac{p_x^4}{\Delta_z\bar{\Delta}_{\mathbf{k}_{\parallel}}^3} + \frac{p_y^4}{\Delta_z\bar{\Delta}_{\mathbf{k}_{\parallel}}'^3} \right. \\
& \left. - \frac{p_x^2p_y^2}{\Delta_z\bar{\Delta}_{\mathbf{k}_{\parallel}}\bar{\Delta}_{\mathbf{k}_{\parallel}}'} \left( \frac{1}{\bar{\Delta}_{\mathbf{k}_{\parallel}}} + \frac{1}{\bar{\Delta}_{\mathbf{k}_{\parallel}}'} \right) \right]. \tag{3.32}
\end{aligned}$$

Sur la Fig. 3.14, nous traçons la différence en énergie  $\Delta E_z(\mathbf{k}_{\parallel})$  Eq. (3.24) le long du chemin 1, obtenue aussi bien dans le cas de la diagonalisation numérique que dans le cas de la dispersion effective  $E_{z,\text{eff}}(\mathbf{k})$  Eq. (3.32). On constate que pour de faibles valeurs de  $\Delta_{pd}$  (par exemple  $\Delta_{pd} = 2.5t_{pd}$ ),  $\Delta E_z(\mathbf{k}_{\parallel})$  calculé à partir de la théorie des perturbations se compare très difficilement à la différence en énergie pour la bande de conduction exacte. Le fait d'augmenter  $\Delta_{pd}$  conduit à un accord légèrement meilleur mais la convergence vers la valeur exacte est, au mieux, lente, comme ce qui avait déjà été observé dans le cas de la dispersion intra-plan (Fig. 3.12). Pour la valeur réaliste  $\Delta_{pd} = 3.5t_{pd}$ , la dépendance en  $k_z$  de la dispersion n'est pas capturée correctement.

Ainsi, la théorie des perturbations de Rayleigh-Schrödinger n'est pas adéquate pour décrire correctement la dispersion de la bande de conduction. En effet, depuis que nous avons remarqué que la première contribution faisant émerger la dépendance en  $k_z$  de la bande de conduction correspond à l'ordre cinq de la théorie des perturbations, un comportement convergent efficace de cette dernière est obligatoire. Pourtant, les Figs. 3.13 et 3.14 montrent qu'un tel comportement intervient uniquement pour des valeurs grandes et irréalistes du gap de transfert de charges  $\Delta_{pd}/t_{pd}$ .

TABLEAU 3.3 – Comparaison des paramètres microscopiques de liaisons fortes inter-plan à ceux déterminés sur la base des calculs de LDA.

Inter-plan	$\theta/t$	$\theta'/t$	$\theta''/t$	$\theta'''/t$	$\theta^{(4)}/t$	$\theta^{(5)}/t$
LDA (Ref. [57])	0.015	-0.0075	-0.015	0.0075	.	.
Ce travail	0.0285	-0.0070	-0.0224	0.0068	-0.0054	-0.0049

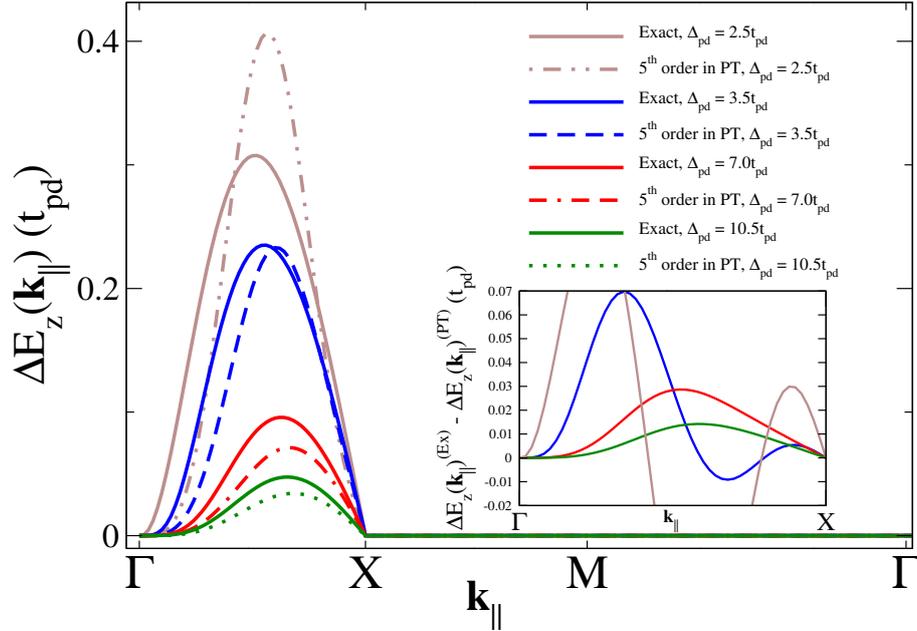


FIGURE 3.14 – La différence en énergie  $\Delta E_z(\mathbf{k}_{\parallel})$  Eq. (3.24) exacte est comparée à celle déterminée à partir du cinquième ordre de la théorie des perturbations (PT) pour différentes valeurs de  $\Delta_{pd}$ . Les paramètres de liaisons fortes utilisés sont donnés dans le Tableau 3.1.

Il est important d'indiquer, ici, qu'un certain nombre d'auteurs [234, 236, 237, 238] avaient auparavant (années 90) construit des modèles effectifs intra-plan dans le but de décrire la bande de conduction des cuprates et que ces modèles se sont fondés sur des approches perturbatives nécessitant l'hypothèse irréaliste  $t_{pd} \ll \Delta_{pd}$ . Comme nous l'avons présenté ici, la gamme de valeurs dans laquelle les paramètres de ces matériaux sont considérés comme réalistes nous conduit à mettre en cause la pertinence de tels modèles effectifs pour décrire correctement la bande de conduction des cuprates. Malgré tout, l'approche par la théorie des perturbations reste tout de même très utile puisqu'elle nous permet d'obtenir des informations qualitatives importantes à propos de la façon dont les processus de saut des électrons, trouvant leur origine microscopique au travers des couplages entre les orbitales des ions oxygène et des ions cuivre, contribuent à la bande de conduction dès lors que les degrés de liberté de haute énergie sont intégrés. En effet, lorsque l'on suppose que le gap de transfert de charges est bien plus grand que toutes les intégrales de saut mises en jeu dans le modèle et que l'on néglige  $t_{\pi'}$ , un développement au premier ordre de l'Eq. (3.32) en puissance de  $1/\Delta_{pd}$  (par exemple :  $1/\Delta_{pd}(1 - t_{\alpha}/\Delta_{pd}) \simeq (1/\Delta_{pd})(1 + t_{\alpha}/\Delta_{pd})$ ) conduit à :

$$\begin{aligned}
 E_{z,\text{eff}}(\mathbf{k}) = & -2t_z\pi_x\pi_y\pi_z [\cos(k_x a) - \cos(k_y a)]^2 \\
 & - \frac{2t'_z}{\Delta_{pd}}\pi_x\pi_y\pi_z [\cos(k_x a) - \cos(k_y a)]^2 \times \\
 & \left[ t_{\sigma''} \cos(k_x a) \cos(k_y a) - \frac{t_{\sigma'}}{2} (\cos(k_x a) + \cos(k_y a) - 1) \right], \tag{3.33}
 \end{aligned}$$

avec

$$\begin{aligned}
 t_z &= \frac{16t_{pd}^2 t_{pz}}{\Delta_z \Delta_{pd}^2} \left( \frac{t_{pz} t'_{pz}}{\Delta_z} + \frac{2t''_{pz} t_{pp}^{(2)}}{\Delta_{pd}} \right) \\
 t'_z &= \frac{64t_{pd}^2 t_{pz}}{\Delta_z \Delta_{pd}^2} \left( \frac{t_{pz} t'_{pz}}{\Delta_z} + \frac{3t''_{pz} t_{pp}^{(2)}}{\Delta_{pd}} \right). \tag{3.34}
 \end{aligned}$$

Par conséquent, la dispersion le long de  $k_z$  découle principalement des processus de saut  $\sim t_{pd}^2 t_{pz}^2 t'_{pz} / \Delta_{pd}^2 \Delta_z^2$  et  $\sim t_{pd}^2 t_{pz} t''_{pz} t_{pp}^{(2)} / \Delta_{pd}^3 \Delta_z$ . Ainsi, comme nous pouvons le constater, l'orbitale Cu : 4s n'est pas impliquée dans les contributions d'ordre dominant des sauts d'électrons inter-plan comme cela a été proposé dans les Refs. [55, 168, 170, 232]. A la place ce rôle est dédié aux orbitales des ions oxygène du plan et apicaux. De manière frappante, nous montrons dans l'Eq. (3.33) que le terme dominant, proportionnel à  $t_z$ , correspond exactement à la partie inter-plan de la formule phénoménologique proposée par Markiewicz *et al.* [57] dans leur but d'ajuster celle-ci et de décrire les résultats de LDA pour le composé LSCO (voir l'Eq. (2.30)) tandis que le second terme intervenant dans notre formule Eq. (3.33) vient l'enrichir. Notons aussi que cette formule proposée par Markiewicz *et al.* correspondant, ici, au premier terme de la formule Eq. (3.33) a aussi été utilisée dans la Ref. [59] dans le but de l'ajuster aux surfaces de Fermi tridimensionnelles des cuprates à base de lanthane sur-dopé en trous. Le facteur  $\gamma \equiv [\cos(k_x a) - \cos(k_y a)]$  de symétrie d'onde-d supprime la dispersion le long de  $k_z$  au-dessus de la ligne de haute-symétrie  $\Gamma$ -M observée dans notre modèle (voir Fig. 3.9). Nous devrions noter que les structures de bandes calculées pour les cuprates bi-couches Bi-2212 [239, 57], Tl-2201 [170], tri-couches Tl-2223 et quadri-couches Tl-2234 [240] ont permis de révéler que la dispersion inter-plan dominante met aussi en exergue une modulation en  $\gamma^2$ . De plus, Chakravarty *et al.* [241] ont supposé exactement la même modulation en  $\gamma^2$  pour le terme de saut inter-plan jouant, dès lors, un rôle important dans le mécanisme des transmissions de paires de Cooper par effet tunnel permettant d'amplifier la  $T_c$ . Dans notre modèle,  $\gamma$  émerge à partir de l'hybridation couche-à-couche entre les orbitales  $O : 2p_z$  des ions oxygène apicaux au travers des orbitales  $O : 2p_{x,y}$  des ions oxygène appartenant au plan  $\text{CuO}_2$  de base. Ceci conduit à des processus virtuels impliquant les sauts d'électrons à partir de, par exemple, une orbitale  $O : 2p_x$  vers la plus proche orbitale  $O : 2p_z$ , puis vers l'orbitale  $O : 2p_z$  du plan suivant le plus proche, et puis vers une orbitale  $O : 2p_{x,y}$ .

Cependant, ce traitement perturbatif met en lumière le fait que nous obtenons un modèle de liaisons fortes effectif à une seule bande différent de celui proposé dans la Ref. [57] (Eq. (2.29) et Eq. (2.30)) puisqu'il contient d'autres termes de saut à plus longue portée inclus dans la contribution proportionnelle à  $t'_z$  (Eq. (3.34)). Remarquons alors que la formule donnant la dispersion en  $k_z$  de Markiewicz *et al.*

Eq. (2.30) peut être reformulée sous la forme de la relation de dispersion inter-plan obtenue pour un réseau BCT Eq. (3.27), puisque :

$$\begin{aligned}
 & -2t_z\pi_z\pi_x\pi_y [\cos(k_x a) - \cos(k_y a)]^2 = \\
 & \quad -2t_z\pi_z \left( \frac{1}{2} \cos\left(\frac{k_x a}{2}\right) \cos\left(\frac{k_y a}{2}\right) \right. \\
 & \quad \left. - \frac{1}{4} \left[ \cos\left(\frac{3k_x a}{2}\right) \cos\left(\frac{k_y a}{2}\right) + \cos\left(\frac{3k_y a}{2}\right) \cos\left(\frac{k_x a}{2}\right) \right] \right. \\
 & \quad \quad \left. - \frac{1}{2} \cos\left(\frac{3k_x a}{2}\right) \cos\left(\frac{3k_y a}{2}\right) \right. \\
 & \quad \left. + \frac{1}{4} \left[ \cos\left(\frac{5k_x a}{2}\right) \cos\left(\frac{k_y a}{2}\right) + \cos\left(\frac{5k_y a}{2}\right) \cos\left(\frac{k_x a}{2}\right) \right] \right). \tag{3.35}
 \end{aligned}$$

Par conséquent, l'Eq. (2.30) correspond à l'Eq. (3.27) sous l'hypothèse que la condition  $t_z = 8\theta = -16\theta' = -8\theta'' = 16\theta'''$  est vérifiée. Cette condition n'a aucune raison d'être justifiée au sein de notre modèle, sauf si toutes les contributions aux amplitudes de saut en-dehors du plan sont négligées (par exemple, celles provenant de  $t_{\sigma''}$  et  $t_{\sigma'}$ ), exceptées les contributions dominantes. Dans notre modèle, la multiplicité des processus de saut impliqués dans  $t'_z$  est plus élevée que celle des processus de saut impliqués dans  $t_z$ . De plus, les intégrales de saut  $t_{\sigma'}$  et  $t_{\sigma''}$  impliquées dans le terme proportionnel à  $t'_z$  contribuent de manière significative aux intégrales de saut effectives inter-plan. Ainsi, la relation implicite existante entre  $t_z$ ,  $\theta$ ,  $\theta'$ ,  $\theta''$  et  $\theta'''$  impliquée dans la formule de Markiewicz *et al.* Eq. (2.30) utilisé dans les Refs. [57, 59] est entièrement brisée dans notre modèle. En effet, en développant Eq. (3.33) sur la base de Eq. (3.27), nous explicitons ainsi les contributions des processus de saut microscopiques aux intégrales effectives de saut inter-plan  $\theta$ ,  $\theta'$ ,  $\theta''$  et  $\theta'''$ . Nous obtenons donc :

$$\left\{ \begin{aligned}
 \theta &= \frac{2t_{pd}^2 t_{pz}}{\Delta_{pd}^2 \Delta_z} \left[ \frac{t_{pz} t'_{pz}}{\Delta_z} \left( 1 - \frac{t_{\sigma''} - t_{\sigma'}}{\Delta_{pd}} \right) + \frac{2t''_{pz} t_{pp}^{(2)}}{\Delta_{pd}} \left( 1 - \frac{3(t_{\sigma''} - t_{\sigma'})}{2\Delta_{pd}} \right) \right] \\
 \theta' &= \frac{-t_{pd}^2 t_{pz}}{\Delta_{pd}^2 \Delta_z} \left[ \frac{t_{pz} t'_{pz}}{\Delta_z} \left( 1 - \frac{2(t_{\sigma''} - t_{\sigma'})}{\Delta_{pd}} \right) + \frac{2t''_{pz} t_{pp}^{(2)}}{\Delta_{pd}} \left( 1 - \frac{3(t_{\sigma''} - t_{\sigma'})}{2\Delta_{pd}} \right) \right] \\
 \theta'' &= \frac{-2t_{pd}^2 t_{pz}}{\Delta_{pd}^2 \Delta_z} \left[ \frac{t_{pz} t'_{pz}}{\Delta_z} \left( 1 - \frac{2t_{\sigma''} - t_{\sigma'}}{\Delta_{pd}} \right) + \frac{2t''_{pz} t_{pp}^{(2)}}{\Delta_{pd}} \left( 1 - \frac{3(2t_{\sigma''} - t_{\sigma'})}{2\Delta_{pd}} \right) \right] \\
 \theta''' &= \frac{t_{pd}^2 t_{pz}}{\Delta_{pd}^2 \Delta_z} \left[ \frac{t_{pz} t'_{pz}}{\Delta_z} \left( 1 - \frac{(3t_{\sigma''} - 2t_{\sigma'})}{\Delta_{pd}} \right) + \frac{2t''_{pz} t_{pp}^{(2)}}{\Delta_{pd}} \left( 1 - \frac{3(3t_{\sigma''} - 2t_{\sigma'})}{2\Delta_{pd}} \right) \right].
 \end{aligned} \right. \tag{3.36}$$

Il s'agit, ici, des intégrales de saut effectives inter-plan principales, vers les premiers, deuxièmes, troisièmes et quatrièmes plus proches voisins, respectivement. A vrai dire, l'intégrale de saut inter-plan aux plus proches voisins  $\theta$  et celle correspondant

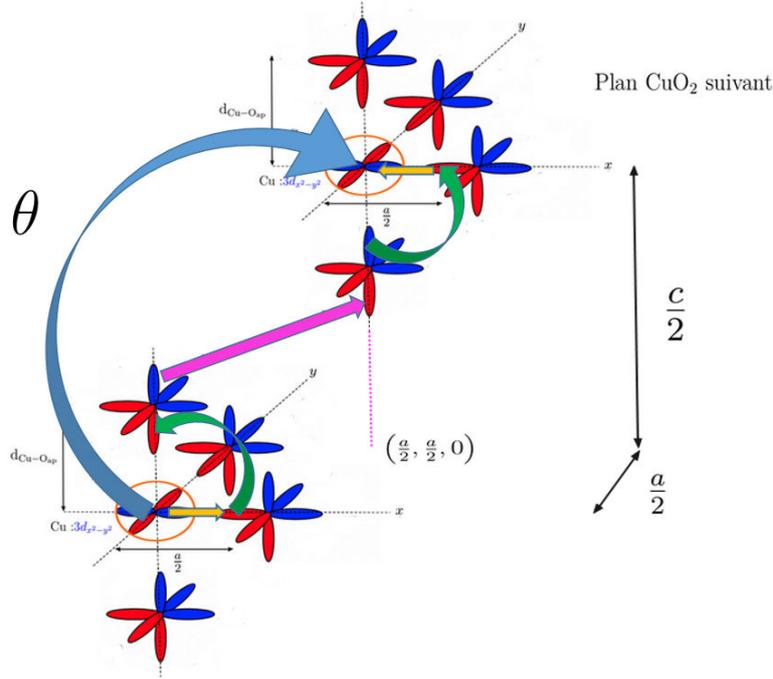


FIGURE 3.15 – Illustration des processus de saut en-dehors des plans impliqués dans notre modèle multi-bandes et contribuant à l’intégrale de saut effective dominante  $\theta$  (flèche de couleur bleue). Les flèches de couleur jaune correspondent à  $t_{pd}$ , les flèches de couleur verte à  $t_{p_z}$  et la flèche de couleur magenta à  $t'_{p_z}$ . Les ions oxygène apicaux jouent un rôle crucial. Pour plus d’informations, il faut se référer aux Figs. (3.6, 3.1).

aux seconds plus proches voisins  $\theta''$  sont dominantes. Leur amplitude est très proche l’une de l’autre, tandis que  $\theta'$  est plus petite d’un facteur proche de deux, seulement. En dépit du fait qu’il faille aller jusqu’au cinquième ordre de la théorie des perturbations afin de les faire émerger, les processus de saut inter-plan doivent être pris en compte puisque  $\Delta_z < \Delta_{pd}$  [216, 231]. Le mécanisme microscopique sous-jacent implique essentiellement des sauts d’électrons de l’orbitale Cu :  $3d_{x^2-y^2}$  d’abord vers l’orbitale 2p d’un ion oxygène du plan ( $t_{pd}$ ), puis vers celle d’un ion oxygène apical ( $t_{p_z}$ ), puis vers celle d’un ion oxygène apical appartenant au plan  $\text{CuO}_2$  suivant ( $t'_{p_z}$ ), puis vers l’orbitale d’un ion oxygène appartenant à ce nouveau plan pour l’électron ( $t_{p_z}$ ), et puis finalement vers l’orbitale Cu :  $3d_{x^2-y^2}$  de ce plan  $\text{CuO}_2$  suivant ( $t_{pd}$ ). Ces processus de saut sont illustrés schématiquement sur la Fig. 3.15. Ainsi, à l’ordre dominant, les différents  $\theta^{(n)}$  sont proportionnels à  $t_{pd}^2 t_{p_z}^2 t'_{p_z} / \Delta_{pd}^2 \Delta_z^2$  (voir Eq. (3.36)). De plus, les corrections dominantes aux amplitudes de saut effectives doivent aussi contribuer de façon significative et deviennent, dès lors, importantes pour les faibles valeurs de  $\Delta_z$  et  $\Delta_{pd}$ , ce qui est pertinent dans la situation expérimentale. Par ailleurs, les processus de saut au travers des couplages directs entre les orbitales des ions oxygène intra-plan et les orbitales des ions oxygène apicaux du plan suivant contribuent tout autant et sont de l’ordre de  $t_{pd}^2 t_{p_z} t''_{p_z} t_{pp}^{(2)} / \Delta_{pd}^3 \Delta_z$ . En complément de tout cela, les intégrales de saut intra-plan  $t_{\sigma'}$  et  $t_{\sigma''}$  déclenchent des processus de saut à plus longue portée et contribuent de façon importante à l’anisotropie des intégrales de saut effective inter-plan (voir Eq. (3.36)).

Par ailleurs, une étude similaire concernant la dispersion effective intra-plan de la bande de conduction peut être effectuée. Le quatrième ordre de la théorie des perturbations suffit à obtenir les contributions dominantes. Dès lors, en linéarisant l'Eq. (A.9) et en effectuant un développement de Taylor comme réalisé pour l'Eq. (3.32), nous obtenons les intégrales de saut effectives intra-plan :

$$\left\{ \begin{array}{l}
 t = t_E + \frac{t_{pd}^2}{\Delta_{pd}^2} (t_{\sigma''} - 2t_{\sigma'}) + \frac{t_{pd}^2}{\Delta_{pd}^3} [4t_{pp}(2t_{\sigma''} - 3t_{\sigma'}) \\
 \quad + 2t_{\sigma''}^2 + 3t_{\sigma'}^2 - 2t_{pp}^{(2)2} - 4t_{\sigma'}t_{\sigma''}] \\
 \\
 t' = t'_E + \frac{2t_{pd}^2}{\Delta_{pd}^2} \left( \frac{2t_{pz}^2}{\Delta_z} - \frac{t_{sp}^2}{\Delta_s} - t_{\sigma''} \right) + \frac{2t_{pd}^2}{\Delta_{pd}^3} [3t_{\sigma'} t_{\sigma''} \\
 \quad - 4t_{pp}(t_{\sigma''} - t_{\sigma'})] \\
 \\
 t'' = t''_E + \frac{2t_{pd}^2}{\Delta_{pd}^2} \left( -\frac{t_{pz}^2}{\Delta_z} + \frac{t_{sp}^2}{2\Delta_s} + \frac{t_{\sigma'}}{2} \right) + \frac{2t_{pd}^2}{\Delta_{pd}^3} [t_{pp}^{(2)2} \\
 \quad - 2t_{pp}(t_{\sigma''} - t_{\sigma'}) + t_{\sigma''}t_{pp}^{(2)} - t_{\sigma'}^2] \\
 \\
 t''' = t'''_E + \frac{t_{pd}^2 t_{\sigma''}}{2\Delta_{pd}^2} + \frac{t_{pd}^2}{\Delta_{pd}^3} [2t_{pp}(t_{\sigma''} - t_{\sigma'}) + \frac{t_{\sigma''}}{2} \\
 \quad + t_{pp}^{(2)2} - 2t_{\sigma'}t_{\sigma''}] \\
 \\
 t^{(4)} = -\frac{t_{pd}^2 t_{\sigma''}}{\Delta_{pd}^3} (2t_{\sigma''} + t_{\sigma'}) \\
 \\
 t^{(5)} = -\frac{t_{pd}^2 t_{\sigma'^2}}{\Delta_{pd}^3} \\
 \\
 t^{(6)} = \frac{t_{pd}^2 t_{\sigma'} t_{\sigma''}}{\Delta_{pd}^3} \\
 \\
 t^{(7)} = \frac{t_{pd}^2 t_{\sigma''}}{2\Delta_{pd}^3} .
 \end{array} \right. \quad (3.37)$$

Où  $t_E^{(i)}$  sont les intégrales de saut qui émergent lors de la réduction de la matrice Hamiltonienne à un corps du modèle d'Emery Eq. (2.25) par intégration des orbitales des ions oxygène au travers du même traitement perturbatif :

$$\left\{ \begin{array}{l} t_E = \frac{t_{pd}^2}{\Delta_{pd}} + \frac{4t_{pd}^2 t_{pp}}{\Delta_{pd}^2} + \frac{14t_{pd}^2 t_{pp}^2}{\Delta_{pd}^3} - \frac{8t_{pd}^4}{\Delta_{pd}^3} \\ t'_E = -\frac{2t_{pd}^2 t_{pp}}{\Delta_{pd}^2} - \frac{8t_{pd}^2 t_{pp}^2}{\Delta_{pd}^3} + \frac{2t_{pd}^4}{\Delta_{pd}^3} \\ t''_E = -\frac{2t_{pd}^2 t_{pp}^2}{\Delta_{pd}^3} + \frac{t_{pd}^4}{\Delta_{pd}^3} \\ t'''_E = \frac{t_{pd}^2 t_{pp}^2}{\Delta_{pd}^3} \end{array} \right. \quad (3.38)$$

Non seulement notre modèle capture les processus de saut intra-plan d-p et  $O^{(X)}$ - $O^{(Y)}$  impliqués dans le modèle d'Emery Eq. (2.25), mais le but de l'Eq. (3.37) consiste à montrer la façon dont les paramètres effectifs de saut inhérents au modèle d'Emery sont modifiés au sein de notre modèle. En effet, il s'avère que les intégrales de saut O-O qui ont été prises en compte modifient les paramètres de saut effectifs sur le sous-réseau d'ions cuivre. Par exemple, la contribution à l'amplitude effective de saut  $t''$  dominante est déterminée par  $t_{\sigma'}$ . Celle-ci est proportionnelle à  $t_{\sigma'}(t_{pd}/\Delta_{pd})^2$  tandis que dans le modèle d'Emery  $t''$  est proportionnel à  $(t_{pp}^2/\Delta_{pd})(t_{pd}/\Delta_{pd})^2$  (à l'ordre dominant). De façon similaire, la contribution principale à l'amplitude effective de saut aux troisièmes plus proches voisins  $t'''$  n'est, dès lors, plus gouvernée par  $(t_{pp}^2/\Delta_{pd})(t_{pd}/\Delta_{pd})^2$  comme dans le modèle d'Emery, mais par  $t_{\sigma''}(t_{pd}/\Delta_{pd})^2$ . A cela s'ajoute que  $t_{\sigma''}$  conduit aussi à une contribution d'ordre dominant à  $t'$ . De plus, nous trouvons que  $t_{\sigma'}$  et  $t_{\sigma''}$  produisent des processus de saut de l'ordre de  $1/\Delta_{pd}^3$  contribuant à des amplitudes effectives de saut à plus longue portée jusqu'à  $t^{(7)}$ . Cependant, les processus de saut impliquant les orbitales des ions oxygène apicaux et l'orbitale Cu : 4s conduisent à des contributions sous-dominantes pour  $t'$  et  $t''$  (voir Eq. (3.37)). En effet, les processus de saut impliquant l'intégrale de saut  $t_{pz}$  entre les orbitales des ions oxygène du plan et des ions oxygène apicaux ( $\sim t_{pd}^2 t_{pz}^2 / \Delta_{pd}^2 \Delta_z$ ) réduisent de façon drastique les amplitudes effectives de saut  $t'$  et  $t''$ . Ceci est compatible avec l'observation expérimentale récente indiquant que  $t'$  décroît lorsque les ions oxygène apicaux sont rapprochés du plan  $\text{CuO}_2$  [233], ce qui, par ailleurs, soutient la corrélation empirique entre  $t'$  et  $d_{\text{Cu-O}_{\text{ap}}}$  trouvée par Pavarini *et al.* [55]. Cependant, nous montrons que, seuls  $t'$  et  $t''$  sont sensibles aux ions oxygène apicaux, tandis que  $t'''$  ne présente aucune sensibilité au quatrième ordre de la théorie de perturbations Eq. (3.37) vis-à-vis de ceux-là. Par ailleurs, comme cela a été déjà montré dans la Ref. [55], l'intégrale de saut  $t_{sp}$  provenant de l'hybridation entre les orbitales Cu : 4s et celles des ions oxygène du plan exalte  $t'$  et, dans une moindre mesure,  $t''$  au travers des processus de saut  $\sim t_{pd}^2 t_{sp}^2 / \Delta_{pd}^2 \Delta_s$

### 3.3.3 Approche numérique : le rôle des paramètres microscopiques

La sous-section précédente montre que l'approche perturbative convient correctement dès lors que l'on se fixe l'objectif d'interpréter les différents processus de saut d'ordre dominant impliqués dans le modèle multi-bandes. Pourtant, cette description

en termes de processus de super-échange d'ordre supérieur n'est pas suffisamment précise afin de fournir quantitativement une bonne description effective de la dispersion de la bande de conduction. Une meilleure alternative consiste à appliquer la transformation de Fourier de la bande de conduction déterminée par diagonalisation numérique. Cette approche quantitative nous permet de trouver les valeurs numériques des intégrales de saut intra-plan et inter-plan qui reproduisent, ainsi, parfaitement la bande de conduction, et donc, permet de fournir un modèle effectif à une bande réaliste<sup>1</sup>

La bande  $3d_{x^2-y^2}$  obtenue numériquement est très sensible au choix des différents paramètres de liaisons fortes du modèle introduits dans la Section 3.2. Ainsi, nous avons trouvé un jeu optimal de paramètres conduisant à une bonne reproduction de la bande de conduction obtenue en LDA (voir les Figs. 3.9 et 3.10). Les paramètres du modèle à huit bandes sont exprimés en unité de  $t_{pd}$  où  $t_{pd} \simeq 1.1 - 1.5$  eV [204, 43, 205, 206, 207, 66, 208, 55, 209]. Certains d'entre eux sont bien connus puisqu'ils ont été calculés par la méthode LDA et nous les fixons donc à leur valeur typique. En accord avec cela, nous fixons alors les gaps en énergie entre la bande  $3d_{x^2-y^2}$  et les autres bandes comme :  $\Delta_{pd,opt} = 3.5t_{pd}$  [204, 207, 216],  $\Delta_{s,opt} = 6.5t_{pd}$  [168, 55], et  $\Delta_{z,opt} = 2.6t_{pd}$  [216, 231]. Concernant les valeurs typiques des amplitudes de saut, nous fixons :  $t_{sp,opt} = 1.3t_{pd}$  [168, 55],  $t_{\pi} = t_{\sigma}/4$  and  $t_{\pi'} = t_{\sigma'}/4$  selon les Ref. [242, 243]. L'incertitude concernant les valeurs de  $t_{\sigma}$ ,  $t_{\sigma'}$  et  $t_{\sigma''}$  est plus importante. Ici, nous choisissons  $t_{\sigma,opt} = 0.95t_{pd}$  puisque  $t_{pp} = (t_{\sigma} + t_{\pi})/2 \simeq 0.6t_{pd}$  qui est la valeur typique admise pour l'élément de matrice d'énergie cinétique  $O^{(X)}$ - $O^{(Y)}$  du modèle d'Emery [66, 207, 231]. Comme la distance entre les ions oxygène impliqués augmente de voisins en voisins :  $t_{\sigma,opt} > t_{\sigma',opt}, t_{\sigma'',opt}$ . Dès lors, nous avons fixé  $t_{\sigma'',opt} = 0.4t_{pd}$  compte tenu des arguments apportés dans la Ref. [209] dans laquelle une amplitude de saut de poids non-négligeable est déterminée entre les ions oxygène seconds plus proches voisins  $O^{(\beta)}$ - $O^{(\beta)}$  ( $\beta = X$  ou  $Y$ ) à partir de calculs *ab-initio* pour les cuprates à base de lanthane. Cependant, l'amplitude de saut entre les plus proches site d'oxygène voisins  $O^{(\beta)}$ - $O^{(\beta)}$  a été déterminée et argumentée comme étant petite [209, 244]. En conséquence, nous fixons  $t_{\sigma',opt} = 0.13t_{pd}$ . Par ailleurs, nous fixons  $t_{ss,opt} = 0.4t_{pd}$  et  $t'_{ss,opt} = 0.1$  selon la distance inter-atomique entre les ions cuivre. Concernant les intégrales de saut impliquant les ions oxygène apicaux, il n'existe aucun consensus à propos de leur valeur qui aurait été atteint dans la littérature. Toutes ces amplitudes de saut intra-plan et inter-plan inconnues sont déterminées dans l'unique objectif d'optimiser aussi bien la dispersion en  $\mathbf{k}_{\parallel}$  de la bande de conduction calculée que les effets qu'elle subit de la part de la dispersion en  $k_z$ , suivant le but ultime de lui apporter la meilleure comparaison possible avec la bande de conduction calculée en LDA (Figs. 3.9 et 3.10) [57]. Nous trouvons alors les valeurs optimales suivantes :  $t_{spz,opt} = 1.4t_{pd}$ ,  $t_{pz,opt} = 0.95t_{pd}$ ,  $t'_{pz,opt} = 0.45t_{pd}$ ,  $t''_{pz,opt} = 0.1t_{pd}$  et  $t'''_{pz,opt} = 0$ . Ces valeurs sont en accord avec les différentes distances inter-atomiques impliquant les ions oxygène apicaux et dont celles-ci sont détaillées dans la Section 3.2. Le jeu optimal des paramètres de liaisons fortes est indiqué dans le Tableau 3.1.

---

<sup>1</sup>Par exemple, l'amplitude de saut  $\theta$  est obtenue numériquement par transformée de Fourier de la bande de conduction exacte  $E(\mathbf{k})$  :  $\theta = \int \frac{d\mathbf{k}}{(2\pi)^3} e^{i\mathbf{k} \cdot (\frac{\sigma}{2}(\mathbf{e}_x + \mathbf{e}_y) + \frac{\sigma}{2}\mathbf{e}_z)} E(\mathbf{k})$ , et de façon similaire concernant les autres amplitudes de saut inter-plan.

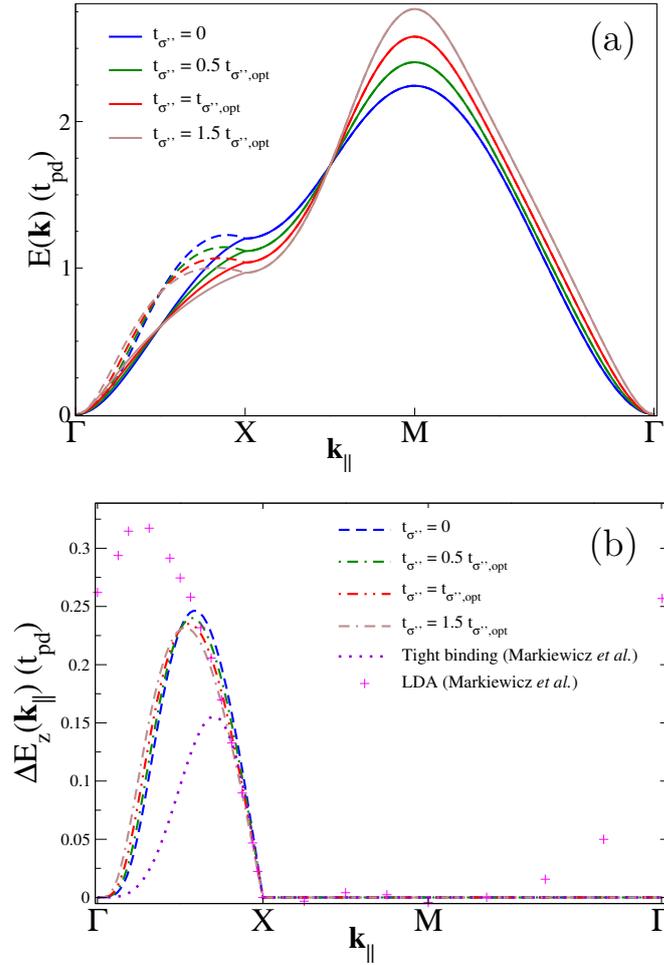


FIGURE 3.16 – (a) Dispersion de la bande de conduction le long du chemin 1 (lignes complètes) et du chemin 2 (lignes en traits tirés) avec  $t_{\sigma''}$  variant autour de sa valeur optimale. (b)  $\Delta E_z(\mathbf{k}_{\parallel})$  avec  $t_{\sigma''}$  variant autour de sa valeur optimale. Les autres paramètres de liaisons fortes utilisés sont donnés dans le Tableau 3.1.

Il s'avère que quelques paramètres de liaisons fortes ont un impact plus important sur la bande de conduction que d'autres. En fait, on observe numériquement que les intégrales de saut  $t_{\sigma'}$ ,  $t_{\pi'}$ ,  $t_{ss}$ ,  $t_{ss'}$  et  $t_{sp_z}$  modifient faiblement la bande de conduction et n'apparaissent pas, dès lors, comme étant des paramètres critiques. De manière contrastée,  $t_{p_z}$ ,  $t'_{p_z}$  et  $t_{\sigma''}$  affectent de façon très importante la dispersion de la bande  $3d_{x^2-y^2}$  parce que ces amplitudes de saut donnent naissance à des processus de saut d'ordre dominant (voir le développement perturbatif Eqs. (3.36, 3.37)). En effet, la Fig. 3.16 montre très clairement la forte influence de l'intégrale de saut  $t_{\sigma''}$  aux alentours de sa valeur optimale sur la dispersion de la bande de conduction le long des chemins 1 et 2 de la zone de Brillouin. Le fait d'augmenter  $t_{\sigma''}$  a tendance à réduire l'énergie de la bande au point X alors que la valeur en énergie en M (largeur de bande) est fortement augmentée. En conséquence, c'est l'entière dispersion de la bande le long de  $\Gamma$ -X-M- $\Gamma$  qui est modifiée. Cependant, la dispersion le long de  $k_z$  de largeur  $\Delta E_z(\mathbf{k}_{\parallel})$  illustrée sur la Fig. 3.16(b) est la plus grande au-dessus de

la ligne  $\Gamma$ -X. Celle-ci est à peine influencée par  $t_{\sigma''}$ . Le Tableau 3.4 montre comment les paramètres microscopiques de saut intra-plan et inter-plan ( $t^{(i)}/t$  et  $\theta^{(i)}/t$ ) sont modifiés par  $t_{\sigma''}$ . Lorsque  $t_{\sigma''}$  est augmenté, alors  $t$  augmente modérément en accord avec l'Eq. (3.37). Cependant,  $t'/t$  et  $t'''/t$  varient très fortement lorsque  $t_{\sigma''}$  est modifiée autour de sa valeur optimale. En effet, comme montré au travers du traitement perturbatif (voir Eq. (3.37)), les processus de saut d'ordre dominant,  $\sim t_{\sigma''}t_{pd}^2/\Delta_{pd}^2$ , contribuent de façon coopérative avec les processus de saut inhérents au modèle d'Emery,  $\sim t_{pp}t_{pd}^2/\Delta_{pd}^2$ , à  $t'$  (avec le même signe). Les processus de saut d'ordre dominant contribuant à  $t'''$  sont aussi générés par  $t_{\sigma''}$  alors que  $t''$  est faiblement modifié par  $t_{\sigma''}$  puisque les processus de saut d'ordre dominants,  $\sim t_{\sigma'}t_{pd}^2/\Delta_{pd}^2$ , découlent de  $t_{\sigma'}$ . Par ailleurs, tous les paramètres de saut inter-plan dépendent de  $t_{\sigma''}$  comme montré au travers du traitement perturbatif Eq. (3.36). Cependant, leur envergure décroît faiblement en augmentant  $t_{\sigma''}$  (voir Tableau 3.4).

TABLEAU 3.4 – Dépendance des principales amplitudes effectives de saut intra-plan et inter-plan avec  $t_{\sigma''}$  exprimé en unité de sa valeur optimale. Les autres paramètres de liaisons fortes sont donnés dans le Tableau 3.1.

$t_{\sigma''}/t_{\sigma'',opt}$	$t/t_{pd}$	$t'/t$	$t''/t$	$t'''/t$	$t^{(4)}/t$	$\theta/t$	$\theta'/t$	$\theta''/t$
0	0.267	0.038	0.014	0.029	0.015	0.0303	-0.0089	-0.0258
0.5	0.275	-0.052	0.038	0.045	0.003	0.0293	-0.0079	-0.0241
1	0.283	-0.136	0.068	0.061	-0.017	0.0285	-0.0069	-0.0224
1.5	0.291	-0.222	0.103	0.074	-0.044	0.0279	-0.0059	-0.0209

TABLEAU 3.5 – Dépendance des principales amplitudes effectives de saut intra-plan et inter-plan avec  $t_{p_z}$  exprimé en unité de sa valeur optimale. Les autres paramètres de liaisons fortes sont donnés dans le Tableau 3.1.

$t_{p_z}/t_{p_z,opt}$	$t/t_{pd}$	$t'/t$	$t''/t$	$t'''/t$	$t^{(4)}/t$	$\theta/t$	$\theta'/t$	$\theta''/t$
0	0.295	-0.302	0.148	0.027	-0.043	0.0014	-0.0002	-0.0010
0.5	0.292	-0.0258	0.126	0.037	-0.036	0.0082	-0.0017	-0.0065
1	0.283	-0.136	0.068	0.061	-0.017	0.0285	-0.0069	-0.0224
1.5	0.273	0.168	-0.039	0.086	0.049	0.0857	-0.0267	-0.0508

Concernant l'intégrale de saut  $t_{p_z}$  représentant le couplage entre les orbitales  $2p$  des ions oxygène du plan et les orbitales  $2p_z$  des ions oxygène apicaux (voir Fig. 3.6), son impact sur la dispersion de la bande de conduction est illustré sur la Fig. 3.17. Lorsque  $t_{p_z} = 0$ , il n'y a seulement qu'une très petite dispersion en  $k_z$  au-dessus de  $\Gamma$ -X. Ceci trouve son origine à partir des termes  $\sim t_{p_z}'' t_{sp_z}$ , qui conduisent à des processus de saut inter-plan d'ordre élevé (plus élevé que cinq) et à des intégrales de saut inter-plan non-nulles rapportées dans le Tableau 3.5. Une augmentation de  $t_{p_z}$  influence la dispersion de la bande de conduction. Notons que, lorsque l'on se focalise sur les lignes de symétrie, il n'y a aucune influence de  $t_{p_z}$  le long et au-dessus

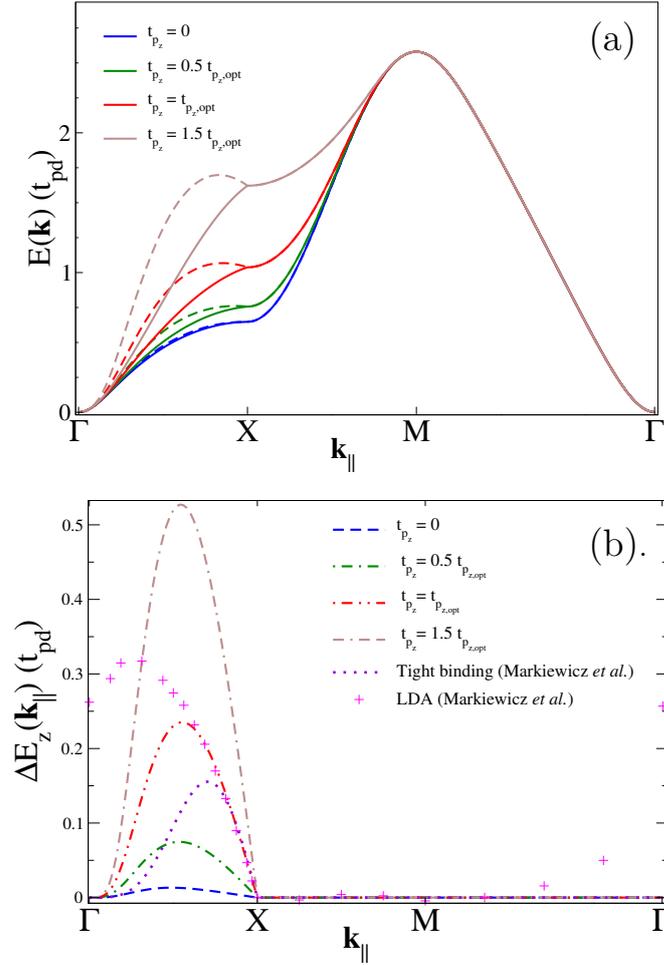


FIGURE 3.17 – (a) Dispersion de la bande de conduction le long du chemin 1 (lignes complètes) et du chemin 2 (lignes en traits tirés) avec  $t_{p_z}$  variant autour de sa valeur optimale. (b)  $\Delta E_z(\mathbf{k}_{\parallel})$  avec  $t_{p_z}$  variant autour de sa valeur optimale. Les autres paramètres de liaisons fortes utilisés sont donnés dans le Tableau 3.1.

de  $\Gamma$ -M, uniquement. Comme montré sur la Fig. 3.17(b), la différence en énergie de la dispersion de long de  $\Gamma$ -X et de Z-R augmente très fortement avec  $t_{p_z}$ , contrastant alors avec la largeur de bande qui n'est pas affectée. La Tableau 3.5 montre que la présence des ions oxygène apicaux a un impact très important sur les paramètres de saut microscopiques intra-plan et inter-plan. En effet,  $t'/t$  est réduit drastiquement, en accord avec le résultat perturbatif Eq. (3.37). De plus, les Eqs. (3.37, 3.38) révèlent que les processus de saut inhérents au modèle d'Emery d'ordre dominant  $\sim -t_{pp}t_{pd}^2/\Delta_{pd}^2$  sont en compétition avec les processus de saut en-dehors des plans  $\sim t_{p_z}^2 t_{pd}^2/\Delta_{pd}^2 \Delta_z$ . Ces observations numériques apparaissent comme étant en bon accord avec les calculs *ab-initio* effectués par Pavarini *et al.* [55] montrant une corrélation avec le fait que plus la distance Cuivre-Oxygène apical ( $d_{Cu-O_{ap}}$ ) est grande et plus  $|t'/t|$  prend une valeur élevée comme corroboré expérimentalement [183, 184, 233] (voir Fig 3.18). De façon similaire,  $t''/t$  diminue lorsque l'on augmente  $t_{p_z}$  et cela est aussi en bon accord avec Eq. (3.37). En revanche, de manière surpre-

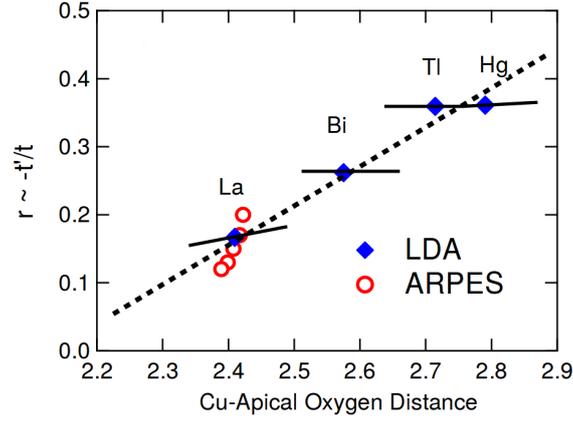


FIGURE 3.18 – Comparaison entre les  $-t'/t$  calculés par la LDA par Pavarini *et al.* [55] (diamants remplis) et ceux estimés à partir des données ARPES pour le composé LSCO (cercles), tracés en fonction de la distance Cu-oxygène apical [165]. Figure reproduite de la référence Yoshida *et al.* [184].

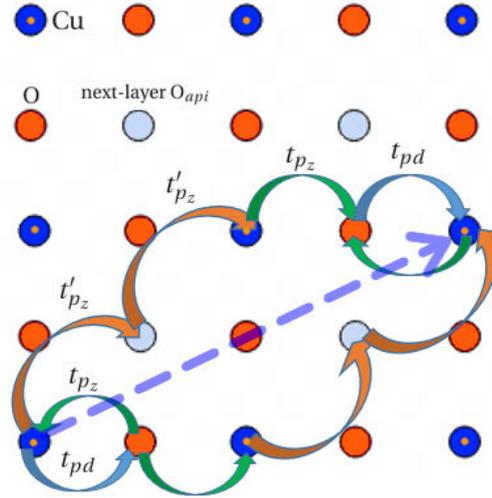


FIGURE 3.19 – Illustration du processus de saut inter-couche non-négligeable contribuant à  $t''' \sim t_{pd}t_{p_z}t_{p_z}^2t_{p_z}t_{pd}/\Delta_{pd}^2\Delta_z^3$  et indiqué par la flèche en traits tirés. Les disques oranges dénotent les ions oxygène du plan, les disques bleus représentent les sites de cuivre au-dessus desquels les ions oxygène apicaux sont localisés (points oranges), alors que les disques bleus nuancés dénotent les ions oxygène apicaux localisés en-dessous de chaque site de cuivre du plan  $\text{CuO}_2$  suivant.

nante,  $t'''/t$  est exalté significativement lorsque  $t_{p_z}$  est augmenté alors que, pourtant, on n'a constaté aucun processus de saut apical dans le développement perturbatif réalisé à l'ordre quatre (Eq. (3.37)), et même à l'ordre cinq (Eq. (3.36)). En fait, pour comprendre cela, nous avons besoin de calculer le sixième ordre en théorie des perturbations afin de lever le mystère sur l'origine du paramètre  $t'''/t$  non-négligeable émergeant avec les couplages des ions oxygène apicaux. Le terme intéressant, pour comprendre cela, est donné dans l'appendice (A) par l'Eq. (A.12).  $\mathcal{H}_{eff}^{(6)}$  contient les processus de saut non-négligeables contribuant à  $t''' \sim t_{pd}^2t_{p_z}^2t_{p_z}^2/\Delta_{pd}^2\Delta_z^3$  et trouvant

leur origine microscopique au travers du couplage inter-couche (voir Fig. 3.19). Par ailleurs, les intégrales effectives de saut inter-plan sont naturellement exaltées en augmentant  $t_{p_z}$ . Comme observé dans l'Eq. (3.36), les processus de saut inter-plan  $\sim t_{pd}^2 t_{p_z}^2 t'_{p_z} / \Delta_{pd}^2 \Delta_z^2$  constituent des ordres dominants pour  $\theta$  et  $\theta''$  avec les signes opposés comme observé numériquement dans le Tableau 3.5.

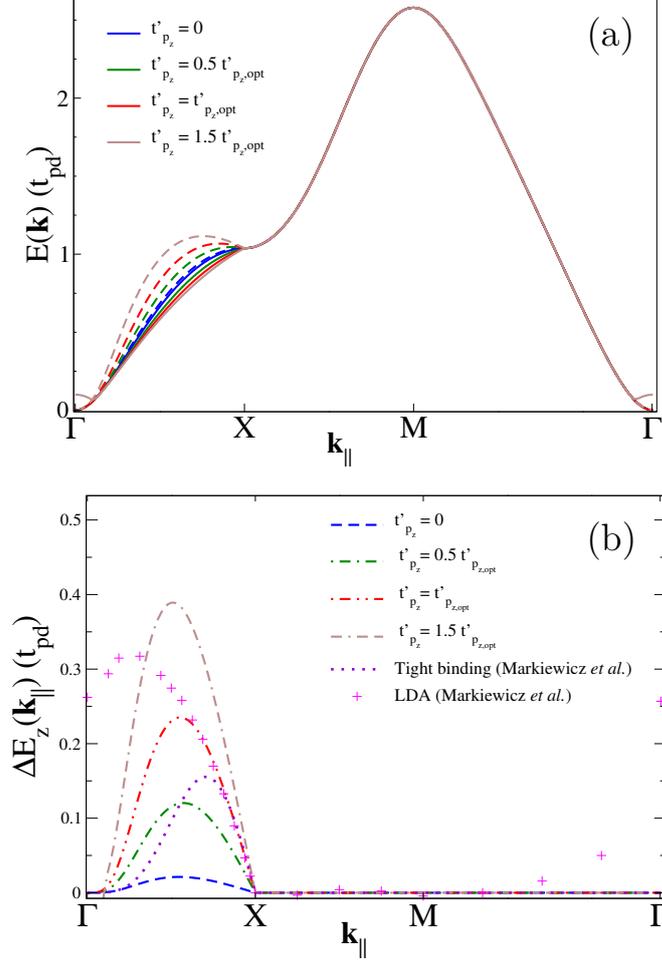


FIGURE 3.20 – (a) Dispersion de la bande de conduction le long du chemin 1 (lignes complètes) et du chemin 2 (lignes en traits tirés) avec  $t'_{p_z}$  variant autour de sa valeur optimale. (b)  $\Delta E_z(\mathbf{k}_{\parallel})$  avec  $t'_{p_z}$  variant autour de sa valeur optimale. Les autres paramètres de liaisons fortes utilisés sont donnés dans le Tableau 3.1.

Concernant l'intégrale de saut  $t'_{p_z}$  représentant le couplage inter-couche au travers des ions oxygène apicaux, la Fig. 3.20 montre comment cette dernière intégrale de saut modifie la dispersion de la bande de conduction. En accord avec l'Eq. (3.22),  $t'_{p_z}$  n'affecte pas la dispersion le long de X-M- $\Gamma$  comme attendu d'après la théorie des perturbations Eq. (3.33). Lorsque  $t'_{p_z} = 0$ , il n'y a naturellement aucun couplage inter-plan et le résultat est donc similaire au cas où  $t_{p_z} = 0$ . En revanche, lorsque  $t'_{p_z}$  est augmenté, la séparation de la bande entre  $k_z = 0$  et  $k_z = 2\pi/c$  émerge le long de  $\Gamma$ -X et croise la valeur optimale de  $t'_{p_z}$ . Le Tableau 3.6 montre que les paramètres microscopiques de saut intra-plan sont essentiellement indépendants de  $t'_{p_z}$ , mais

TABLEAU 3.6 – Dépendance des principales amplitudes effectives de saut intra-plan et inter-plan avec  $t'_{p_z}$  exprimé en unité de sa valeur optimale. Les autres paramètres de liaisons fortes sont donnés dans le Tableau 3.1.

$t'_{p_z}/t'_{p_z,opt}$	$t/t_{pd}$	$t'/t$	$t''/t$	$t'''/t$	$t^{(4)}/t$	$\theta/t$	$\theta'/t$	$\theta''/t$
0	0.287	-0.136	0.067	0.053	-0.026	0.0026	-0.0007	-0.0019
0.5	0.286	-0.136	0.067	0.055	-0.024	0.0141	-0.0039	-0.0115
1	0.283	-0.136	0.068	0.061	-0.017	0.0285	-0.0069	-0.0224
1.5	0.277	-0.143	0.068	0.072	-0.0007	0.0508	-0.0094	-0.0364

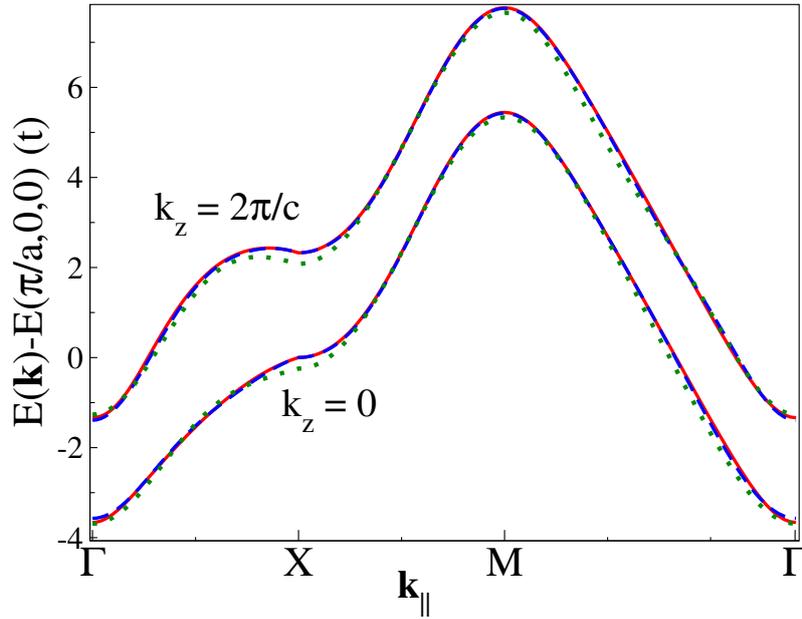


FIGURE 3.21 – La dispersion exacte de la bande de conduction le long des chemins 1 et 2 (lignes rouges complètes) est comparée à la dispersion effective à une bande. i) Avec toutes les amplitudes de saut retenues Eqs. (3.39, 3.40) (lignes bleues en traits tirés), et ii) Avec  $t, t', t'', t''', \theta,$  et  $\theta''$  retenues uniquement (lignes vertes en traits pointillés). Les paramètres de liaisons fortes utilisés sont donnés dans le Tableau 3.1 et  $t/t_{pd} = 0.283$ .

à l'exception près de  $t'''/t$  qui est affecté (à cause du sixième ordre en théorie des perturbations faisant intervenir les processus de saut inter-couche Eq. (A.12) illustrés sur la Fig. 3.19). De façon similaire au cas précédent examiné concernant  $t_{p_z}, t'_{p_z}$  conduit à des processus de saut qui affectent essentiellement les intégrales effectives de saut inter-plan diagonales  $\theta$  and  $\theta''$  (voir Eq. (3.36)), qui sont de signes opposés comme observé numériquement dans le Tableau 3.6.

### 3.3.4 Approche numérique : paramètres effectifs microscopiques optimaux

Après avoir clarifié le rôle de l'ensemble des paramètres de liaisons fortes à l'entrée de notre matrice Hamiltonienne à un corps Eq. (3.10), nous les fixons maintenant à

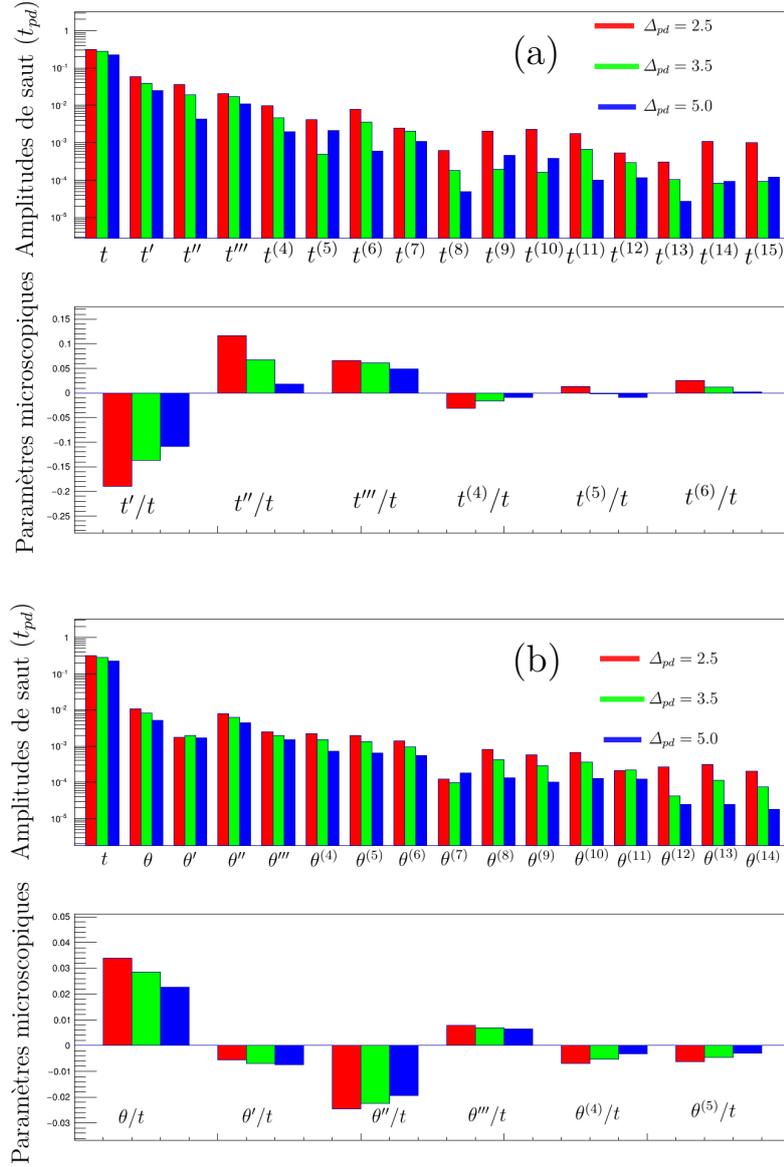


FIGURE 3.22 – (a) Les amplitudes de saut intra-plan jusqu’aux seizièmes plus proches voisins en unité de  $t_{pd}$  sont calculées pour trois valeurs de  $\Delta_{pd}$  différentes et représentées en échelle logarithmique. En dessous, les amplitudes de saut intra-plan rapportées à  $t$  sont représentées jusqu’aux septièmes plus proches voisins. Les amplitudes de saut inter-plan jusqu’aux quinze plus proches voisins en unité de  $t_{pd}$  sont calculées pour trois valeurs de  $\Delta_{pd}$  différentes et représentées en échelle logarithmique. En dessous, les amplitudes de saut inter-plan rapportées à  $t$  sont représentées jusqu’aux sixièmes plus proches voisins. (b) Les paramètres de liaisons fortes utilisés sont donnés dans le Tableau 3.1.

leur valeur optimale. Après diagonalisation de la matrice Hamiltonienne à un corps Eq. (3.12), nous appliquons la transformation de Fourier de la bande de conduction Cu :  $3d_{x^2-y^2}$  et nous obtenons, ainsi, les valeurs numériques des paramètres microscopiques de saut des électrons conduisant inévitablement à la paramétrisation de

la bande de conduction au travers de la relation de dispersion effective à une bande donnée par Eqs. (3.26, 3.27). Les calculs des amplitudes de saut intra-plan comme inter-plan montrent que celles-ci décroissent lentement avec la distance et met alors en évidence qu'un certain nombre de ces intégrales apparaissent comme dominantes (voir Fig. 3.22). Les paramètres de saut intra-plan dominants sont donnés par :

$$\begin{aligned} t'/t &= -0.1364, t''/t = 0.0677, t'''/t = 0.0608, t^{(4)}/t = -0.0166, \\ t^{(5)}/t &= -0.0017, t^{(6)}/t = 0.0125, t^{(7)}/t = 0.0071. \end{aligned} \quad (3.39)$$

Les paramètres de saut inter-plan dominants sont, quant à eux, donnés par :

$$\begin{aligned} \theta/t &= 0.0285, \theta'/t = -0.0070, \theta''/t = -0.0224, \theta'''/t = 0.0068, \\ \theta^{(4)}/t &= -0.0052, \theta^{(5)}/t = -0.0047, t_{(0,0,c)}/t = -0.0007. \end{aligned} \quad (3.40)$$

La Fig. 3.21 met en exergue la reproduction quasi-parfaite de la bande de conduction exacte par la relation de dispersion effective à une bande Eq. (3.25). En simplifiant le modèle effectif en ne retenant que les plus grandes intégrales de saut intra-plan ( $t'/t$ ,  $t''/t$ , et  $t'''/t$ ) et en-dehors des plans ( $\theta/t$  et  $\theta''/t$ ), ceci nous conduit tout de même, aussi, à un bon ajustement de la dispersion effective à la bande de conduction mis à part le long de  $\Gamma$ -X où il apparaît un petit désaccord. Cette approximation devrait, néanmoins, être suffisante ultérieurement. Concernant le paramètre microscopique de saut  $t''' \simeq t''$  assez inhabituel dans les approches à une bande effective, celui-ci a déjà été utilisé dans la littérature afin de décrire les surfaces de Fermi obtenues par ARPES sur différents composés cuprates supraconducteurs comme LSCO [57, 58], BSCCO [58, 185], TBCO [186] ou encore YBCO [245].

### 3.3.5 Surface de Fermi et densité d'états du modèle

Tournons nous maintenant vers les surfaces de Fermi découlant de notre modèle. Sur la Fig. 3.23, nous avons tracé les projections de la surface de Fermi 3D sur le plan contenant  $\mathbf{k}_{\parallel}$  pour trois valeurs différentes de densité d'électrons importantes (réduire la densité d'électrons  $n$  correspond à doper en trous le système) : demi-remplissage ( $n = 1$ ), un cas sous-dopé ( $n = 0.875$ ) et un cas sur-dopé en trous ( $n = 0.78$ ). Nous avons aussi calculé les surfaces de Fermi pour de plus faibles densités. Ces projections sont tracées pour diverses valeurs positives de  $k_z$  comme ces projections ne dépendent seulement que de  $|k_z|$ . Au demi-remplissage, (Fig. 3.23(a)), nous obtenons des surfaces de Fermi de type trou et cylindriques pour toutes les valeurs de  $k_z$ . Celles-ci sont ouvertes dans la direction  $k_z$  et fermées dans le plan contenant  $\mathbf{k}_{\parallel}$ . En fait, dans ce cas précis,  $k_z$  induit une très petite influence sur la surface de Fermi projetée (SFP) en général, et virtuellement aucune pour  $\mathbf{k}_{\parallel}$  le long de  $\Gamma$ -M puisque, dans ce cas,  $E(\mathbf{k})$  ne dépend que très faiblement de  $k_z$ . En outre, nous remarquons que les amplitudes de saut allant au-delà de l'amplitude de saut vers les premiers plus proches voisins  $t$  ne conduisent plus à une surface de Fermi emboîtée.

Dans le cas correspondant au dopage 1/8 en trous, Fig. 3.23(b), la surface de Fermi conserve sa forme cylindrique fermée. De manière assez étonnante, les SFP autour de  $\Gamma$  ( $Z'$ ) for  $k_z = 2\pi/c$  (0) sont emboîtées, avec un vecteur d'emboîtement

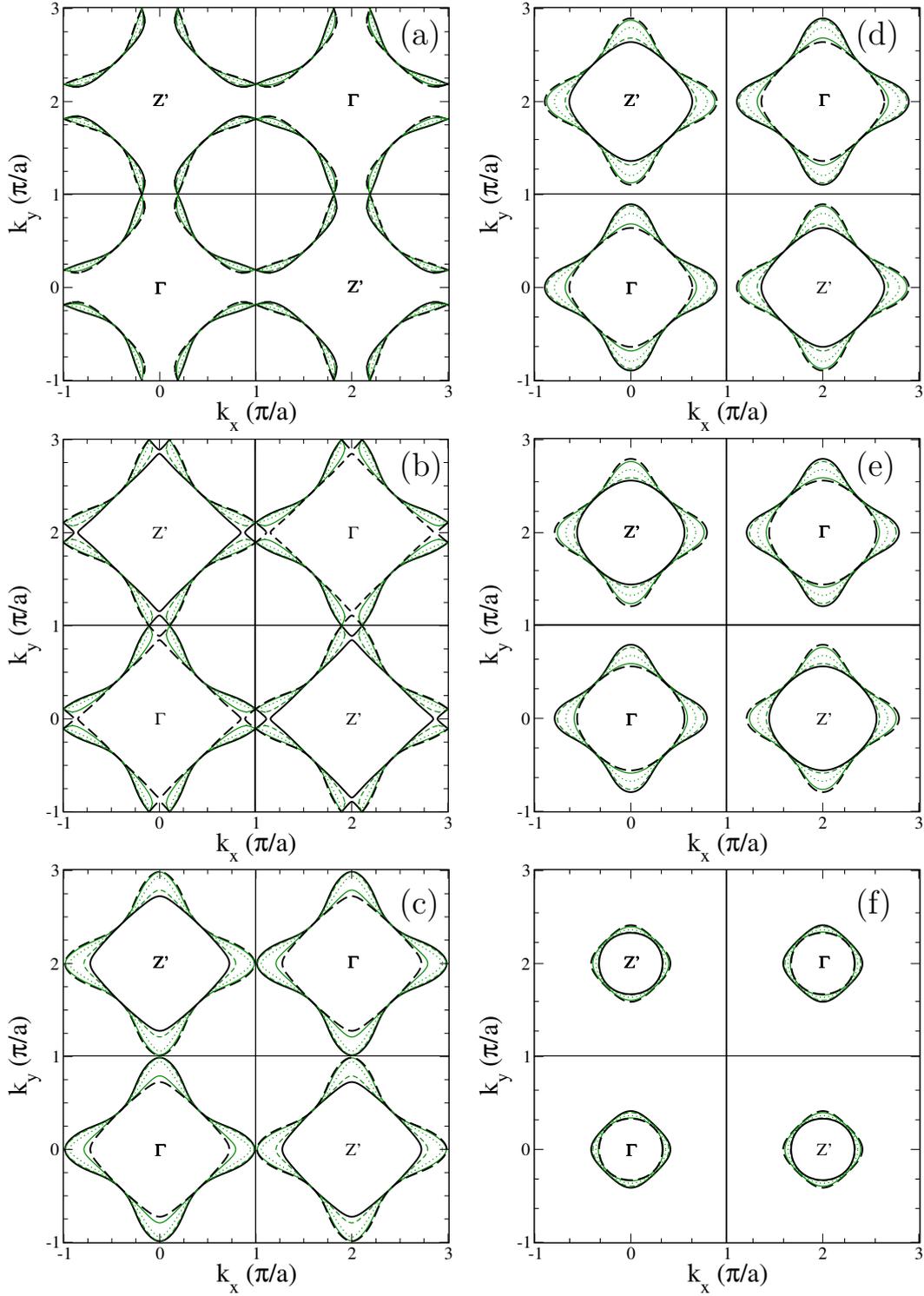


FIGURE 3.23 – Projection des surfaces de Fermi sur le plan de base pour plusieurs valeurs représentatives de  $k_z$  et de densité d'électrons. (a)  $n = 1.0$  (demi-remplissage), (b)  $n = 0.875$  (sous-dopé), (c)  $n = 0.78$  (sur-dopé), (d)  $n = 0.67$ , (e)  $n = 0.55$ , et (f)  $n = 0.20$ . Paramètres :  $k_z = 0$  (ligne noire pleine),  $k_z = \pi/2c$  (ligne verte en traits tirés),  $k_z = \pi/c$  (ligne verte en traits pointillés),  $k_z = 3\pi/2c$  (ligne verte pleine) et  $k_z = 2\pi/c$  (ligne noire en traits tirés). Les paramètres de liaisons fortes utilisés sont donnés dans le Tableau 3.1.

(*nesting*)  $\mathbf{Q} \simeq (0.84, 0.84)\pi/a$ . On pourrait alors en déduire que notre modèle est plus enclin à développer une instabilité magnétique incommensurable dans ce cas précis, qui pourrait se traduire par la formation d'un ordre sous forme de rayures magnétiques (*stripe* : un entrelacement d'une onde de densité de charge avec une onde de densité de spin) qui a été mis en évidence expérimentalement dans les composés Eu-LSCO [152], Nd-LSCO [150, 160] et LBCO [164, 160]. Par ailleurs, l'influence de  $k_z$  sur les SFPs est bien plus forte que dans le cas du demi-remplissage. En effet, pour  $k_z = 0$ , les SFPs se séparent en deux domaines fermés : un plus petit qui est emboîté et centré autour du point  $Z'$  et un plus grand centré autour du point  $\Gamma$ , qui aura même tendance à aller au-delà des points X et Y du réseau carré. Un tel domaine possède à la fois un caractère de type trou et de type électron selon que  $\mathbf{k}_{\parallel}$  s'oriente dans le voisinage des directions nodales, ou non. Pour  $k_z = 2\pi/c$ , les rôles de  $\Gamma$  et de  $Z'$  sont échangés. Lorsque  $k_z$  devient proche de  $\pi/c$ , les deux domaines se rejoignent et la SFP démontre un caractère de type trou, uniquement. Permettons nous de souligner que la SFP pour  $k_z = 0$  est en bon accord avec la carte de la surface de Fermi obtenue expérimentalement via les mesures ARPES [183, 184] (voir Fig. 1.16) mais aussi avec les calculs de LDA pour le cuprate LSCO dopé en trous [57, 203] (voir Fig. 2.12). De plus, on constate qu'en régime sur-dopé, à partir de  $\delta = 1 - n \simeq 0.22$ , les SFP tendent à devenir essentiellement de type électron (voir Fig. 3.23(c)(d)(e)(f) comme cela avait été mis en évidence expérimentalement [74] (la direction nodale garde tout de même une légère courbure de type trou).

Les SFPs se composent de deux domaines pour l'ensemble des valeurs de  $k_z$ . Pour les petites valeurs de  $k_z$ , un petit domaine de la SFP de type électron est centré autour de  $Z'$ , tandis qu'un plus grand domaine est centré autour du point  $\Gamma$ . Encore une fois, ce domaine possède aussi bien un caractère de type trou que de type électron selon la direction de  $\mathbf{k}_{\parallel}$ . Pour les grandes valeurs de  $k_z$ , les rôles de  $\Gamma$  et de  $Z'$  sont encore une fois, échangés. En fait, de telles SFPs fractionnées, en complément de l'étalement de leur taille, de l'émergence leurs formes géométriques droites et arrondies alternées ont récemment été observées au travers d'expériences d'ARPES sur le composé LSCO sur-dopé en trous ( $\delta = 22\%$ ) [59] (voir Fig. 2.13). Puisque de telles caractéristiques ne peuvent être prises en compte ni sur le réseau carré, ni sur le réseau cubique, force est d'admettre que celles-ci trouvent leur origine dans la structure tétragonale centrée (BCT). En outre, ces caractéristiques donnent lieu à des excitations de basse énergie à grands vecteurs d'onde qui sont, elles, absentes dans les modèles plus simples.

Par ailleurs, il est important de noter que, vraisemblablement, ces SFPs peuvent tout aussi bien être obtenues en utilisant la bande de conduction émergeant de la diagonalisation du Hamiltonien multi-bandes de liaisons fortes Eq. (3.12) ou en utilisant la dispersion effective simplifiée du modèle Eqs. (3.26, 3.27), sur une large gamme de densités d'électrons à proximité du demi-remplissage. Compte tenu de la forme du modèle de liaisons fortes effectif complet dont nous avons montré la pertinence de son utilité par rapport à la forme multi-bandes plus compliquée, il est tentant de négliger les amplitudes de saut les plus petites. Ceci nous conduit à ne retenir que les amplitudes de saut entre les sites plus proches voisins,  $t$  et  $\theta$ , suivis par  $t'$ ,  $t''$ ,  $t'''$ ,  $\theta'$ ,  $\theta''$ , et  $\theta'''$ , seulement (voir les Tableaux (3.2, 3.3). Cette approximation suffit, en effet, à reproduire les surfaces de Fermi avec une grande précision dans tous les cas

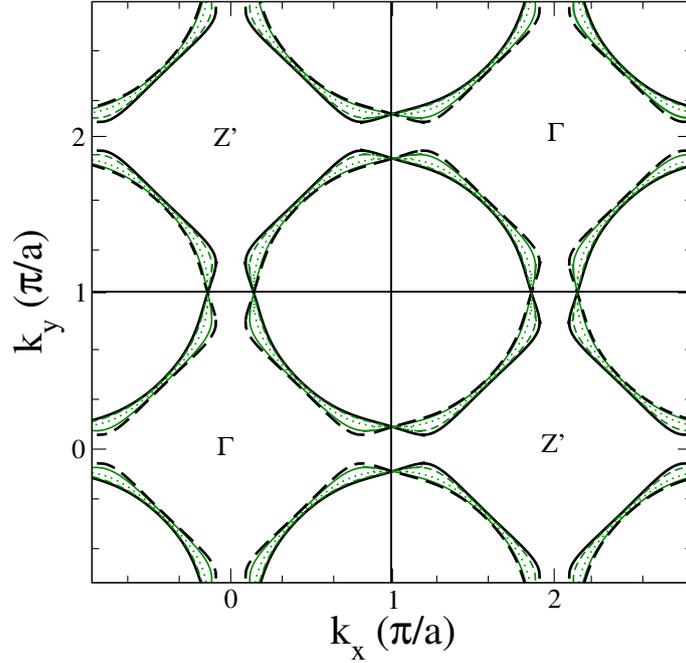


FIGURE 3.24 – Projection des surfaces de Fermi sur le plan de base pour plusieurs valeurs représentatives de  $k_z$  au dopage  $\delta = 1/8 = 1 - n$  pour le modèle effectif à une bande impliquant  $t, t', t'', t''', \theta,$  et  $\theta''$  (voir Eqs. (3.39, 3.40)). Paramètres :  $k_z = 0$  (ligne noire pleine),  $k_z = \pi/2c$  (ligne verte en traits tirés),  $k_z = \pi/c$  (ligne verte en traits pointillés),  $k_z = 3\pi/2c$  (ligne verte pleine) et  $k_z = 2\pi/c$  (ligne noire en traits tirés). Les paramètres de liaisons fortes utilisés sont donnés dans le Tableau 3.1.

considérés. On peut ensuite envisager de négliger, tout aussi bien,  $\theta'$  et  $\theta'''$ , puisque comme nous l'avons fait remarquer, la bande de conduction effective est en très bon accord avec celle obtenue exactement (voir Fig. 3.21). Au demi-remplissage, les SFPs résultantes sont en excellent accord avec celles obtenues exactement. Pourtant, c'est déjà à partir du dopage 1/8 en trous que l'accord se dégrade. Ainsi, dans ce cas précis, les SFPs se retrouvent toutes centrées autour du point M (voir Fig. 3.24) alors que sur la Fig. 3.23(b), les SFPs pour  $k_z = 0$  et  $k_z = 2\pi/c$  sont centrées sur  $\Gamma$  et  $Z'$ . En fait, il suffit d'une petite augmentation du dopage en trous pour retrouver cette propriété. Finalement, d'autres simplifications identiques telles que la négligence de l'intégrale de saut  $\theta''$ , se traduisent en une reproduction encore plus mauvaise de la bande de conduction et donc de la surface de Fermi. A noter que cela ne devrait pas apparaître comme étant une surprise compte tenu de la discussion réalisée dans la sous-section 3.3.2 concernant la convergence lente du traitement perturbatif du modèle effectif. En effet, ce modèle lui-même résulte de la valeur relativement faible du gap de transfert de charges, qui génère inévitablement un nombre non-négligeable de grandes amplitudes de saut.

La densité d'états de notre modèle est calculée et illustrée sur la Fig. 3.25, où celle-ci est comparée au modèle plus simple où les amplitudes de saut inter-plan sont fixées à zéro. Une comparaison entre les densités d'états du modèle prenant en compte uniquement les amplitudes de saut aux plus proches voisins sur le réseau carré et sur le réseau cubique est aussi réalisée. De façon très intéressante, notre

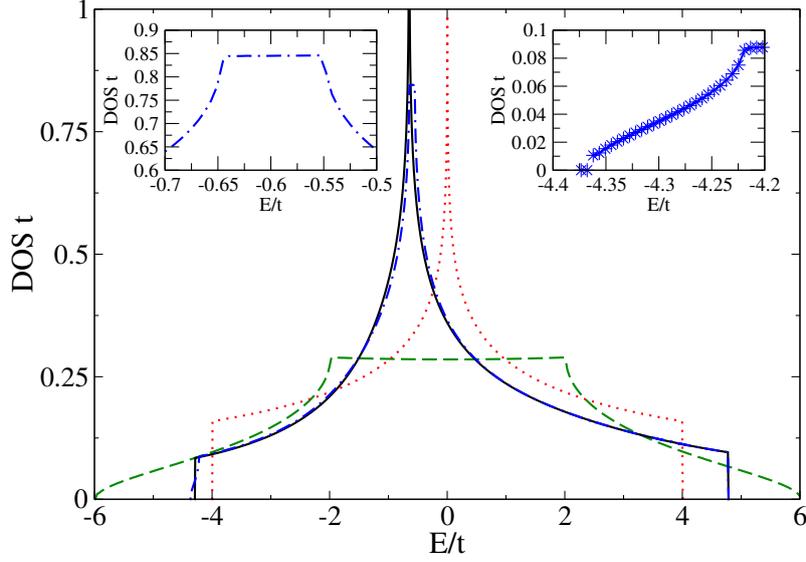


FIGURE 3.25 – La densité d'états de : notre modèle effectif 3D Eq. (3.25) (ligne bleue en traits tirés-pointillés), le modèle 2D correspondant (ligne noire pleine), le modèle de liaisons fortes prenant en compte uniquement les amplitudes de saut aux sites plus proches voisins sur le réseaux carré (ligne rouge pointillées) et cubique (ligne verte en traits tirés). Encadré de droite : la singularité de Van Hove de notre modèle proche du bas de la bande. Encadré de gauche : le plateau mis en exergue par notre modèle et environné par deux singularités de Van Hove au voisinage du milieu de la bande.

modèle tridimensionnel hérite des propriétés de ces deux cas. En effet, la densité d'états au bas de la bande et au sommet de la bande est finie, tout comme dans le cas 2D. Pourtant, celle-ci met maintenant en évidence un plateau environné par deux singularités de Van-Hove au voisinage du milieu de la bande exactement comme dans le cas du réseau cubique. Cependant, le plateau centré autour de  $-0.6t$  possède une largeur qui est considérablement plus étroite, en conséquence de l'anisotropie du modèle. Lorsqu'il est représenté en fonction de la densité des porteurs de charge (voir Fig. 3.26), le plateau s'étend de  $(1-\delta) = 0.81$  to  $(1-\delta) = 0.89$ . Nous observons que ce plateau est 2.5 fois plus large que celui qui a été obtenu par Horio *et al.* [59] pour LSCO sur-dopé ( $\delta = 0.22$ ). Ces différences sont des réminiscences de la différence intrinsèque entre le modèle effectif de Markiewicz *et al.* [57] (voir les Eqs. (2.28, 2.29, 2.30)) qui a été utilisé pour interpréter les données expérimentales [59] et le nôtre impliquant des amplitudes de saut à plus longue portée et une plus forte anisotropie. De plus, nous notons qu'il existe une singularité de Van Hove additionnelle pour les petites densités ; il n'existe, en revanche, aucun équivalent pour les grandes densités, comme cela est attendu dans le cadre d'un modèle qui est symétrique particule-trou. Finalement, le cas 3D reste, de façon saisissante, très proche du cas où l'on se restreint uniquement à la partie 2D de notre relation de dispersion effective. Ce comportement trouve son explication dès lors que l'on développe l'Eq. (3.26) autour du bas de la bande qui est localisée au point  $\Gamma$ . On trouve alors  $E(\mathbf{k}) = \epsilon_0 + \epsilon_1(k_x^2 + k_y^2)$  où l'on avait constaté que la dépendance en  $k_z$  est manquante. Un comportement similaire est trouvé au voisinage du sommet de la bande. C'est aussi le manque de dépendance en  $k_z$  constaté au-dessus des lignes de symétrie X-M- $\Gamma$  qui contribue à

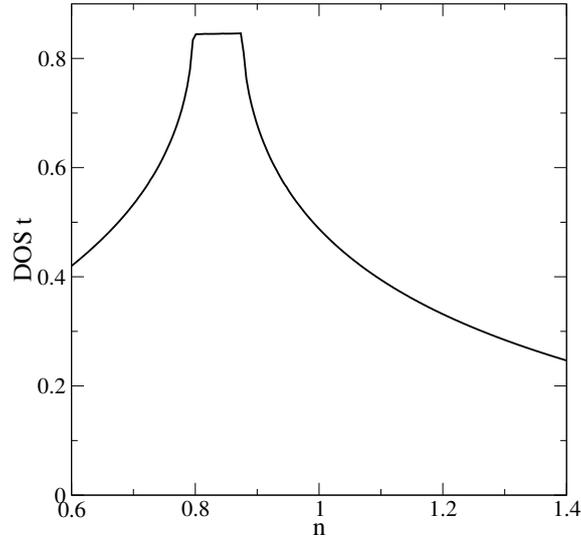


FIGURE 3.26 – La densité d'états de notre modèle 3D effectif tracée en fonction de la densité d'électrons par site. Un plateau remplace le pic divergent dans un modèle 2D.

cette caractéristique.

### 3.4 Conclusion

En résumé, au cours de ce chapitre, nous avons effectué une nouvelle analyse de la bande de conduction pertinente pour les cuprates supraconducteurs monocouches à base de lanthane dans le cadre de la méthode des liaisons fortes. Nous avons montré que la bande de conduction émerge naturellement à partir d'un modèle à huit bandes impliquant deux orbitales des ions cuivre et six orbitales des ions oxygène. En conséquence, de leurs fortes hybridations mutuelles, il a été nécessaire de prendre en compte des paramètres de saut définis dans le cadre de l'approximation des liaisons fortes à plus longue portée que ce qui est habituellement réalisé dans le cadre du modèle à trois bandes d'Emery. En particulier, nous avons montré que les orbitales des ions oxygène apicaux ainsi retenues sont, non seulement, cruciales à la dispersion perpendiculaire aux plans  $\text{CuO}_2$  de la bande de conduction, mais renormalisent aussi de façon significative la dispersion intra-plan comparée à celle qui est obtenue dans le modèle d'Emery. Cela nous a alors permis de reproduire avec précision les résultats obtenus au travers des calculs DFT par Markiewicz *et al.* [57]. En outre, ce résultat nous a aussi permis de faire la lumière sur la dépendance en  $k_z$  particulière de la bande de conduction.

Pour ce faire, nous avons alors procédé à la détermination des paramètres de liaisons fortes optimaux qui entrent en jeu dans le Hamiltonien et qui caractérisent la bande de conduction. Tout d'abord, nous avons appliqué la théorie des perturbations de Rayleigh-Schrödinger dans le but de lever le voile sur les processus microscopiques de saut contenus dans notre modèle à huit bandes et qui déterminent les différents paramètres de saut entrant en jeu dans le modèle effectif de basse énergie. Nous avons montré que notre modèle étend le modèle d'Emery sous deux aspects. En premier lieu, la prise en compte des orbitales des ions oxygène apicaux affecte de

manière significative les amplitudes de saut intra-plan (voir le Tableau 3.2) et, en second lieu, cette prise en compte donne naissance à une dispersion en-dehors du plan. Il s'avère qu'appliquer la théorie des perturbations jusqu'au cinquième ordre est obligatoire dans le but d'obtenir des amplitudes de saut couche-à-couche non nulles et dont nous avons trouvé que celles-ci sont principalement gouvernées par les orbitales des ions oxygène apicaux. Ceci nous conduit à montrer que notre modèle 3D ainsi réduit à une bande étend le modèle effectif 3D à une bande proposé par Markiewicz *et al.* (voir Eqs. (2.28, 2.29, 2.30)). Cependant, en raison de la valeur relativement faible du gap de transfert de charges, l'approche perturbative conduit à un manque de précision important sur les valeurs des paramètres microscopiques du modèle effectif.

Dès lors, nous surmontons cette difficulté en calculant directement les paramètres de saut au travers de la transformée de Fourier de la bande de conduction obtenue par diagonalisation numérique de la matrice Hamiltonienne à un corps. Ce traitement numérique conduit à des amplitudes de saut à plus longue portée qui décroissent lentement avec la distance et il devient alors nécessaire de prendre en compte beaucoup d'entre elles afin de reproduire avec précision la bande de conduction et les surfaces de Fermi. Comme le révèle le Tableau 3.2, les principales amplitudes de saut que nous avons ainsi obtenues sont en très bon accord avec celles qui ont été utilisées pour reproduire les surfaces de Fermi obtenues au travers d'expériences ARPES sur les cuprates à base de lanthane [74, 183, 184]. En particulier, nous avons trouvé  $t'/t \simeq -0.1$  et  $t''/t \simeq -0.5$  et nous obtenons, de plus,  $(|t'| + |t''|)/t \simeq 0.2$  comme rapporté pour  $\text{La}_{0.78}\text{Sr}_{0.22}\text{CuO}_4$  [183, 184, 276]. De plus, nous avons trouvé que  $t''' \simeq t''$ , ce qui avait été empiriquement utilisé afin de modéliser et d'interpréter les données ARPES ou les calculs DFT [57, 58]. Lorsque l'on se focalise sur les couplages inter-couche (voir Tableau 3.3), nous avons trouvé que l'intensité de  $\theta'$  doit être plus petite que celle de  $\theta$  et  $\theta''$ . De plus, la relation entre  $\theta$ ,  $\theta'$ ,  $\theta''$ , et  $\theta'''$  supposée dans l'Eq. (2.30) [57] ne peut pas être conservée et nous avons ainsi montré que, dès lors, la contribution dominante à la dispersion perpendiculaire aux couches est effectivement donnée par l'Eq. (3.33). Dans le cas où nous dopons en trous la bande de conduction, notre modèle conduit à des surfaces de Fermi étranges dont les projections sur le plan  $\text{CuO}_2$  de base alternent en taille et en forme. Comme une telle observation ne peut surgir à partir de modèles de liaisons fortes sur un réseau carré ou cubique, celle-ci peut être considérée comme une signature de la structure tétragonale centrée qui se trouve être au cœur de ce travail de thèse. Cette observation théorique est compatible avec les récentes expériences ARPES dont celles-ci ont mesuré la surface de Fermi 3D du LSCO sur-dopé en trous (voir Fig. 2.13) [59]. Finalement, il serait très intéressant d'effectuer une analyse correspondante auprès de familles de cuprates, ou sur des oxydes fortement anisotropes comme  $\text{PdCoO}_2$  [277, 278], dont les structures cristallographiques impliquent des couches décalées à l'instar des composés Bi-2212 [57] ou encore Tl-2201 [279, 186]. Nous avons aussi, par ailleurs, mis en évidence que le fait de simplifier les Eqs. (3.26, 3.27) sous la forme d'un modèle n'impliquant que les amplitudes de saut intra-plan  $t$ ,  $t'$ ,  $t''$ , et  $t'''$  ainsi que les amplitudes de saut hors-plan  $\theta$ , et  $\theta''$  (données dans les Tableaux (3.2, 3.3)) conduit à une description raisonnable de la bande de conduction et devrait donc suffire pour un objectif futur. Un tel modèle effectif à une bande construit à partir

de ces amplitudes de saut pourrait, par exemple, être dévoué à l'étude de la relation existante entre la forme particulière de la surface de Fermi due à la structure BCT faisant apparaître des propriétés d'emboîtement (*nesting*, que nous présentons avec plus de détails dans le prochain chapitre) et les instabilités magnétiques [274, 267] ou supraconductrices [275]. Des travaux de recherche allant dans ce sens sont en cours. En particulier, dans le dernier chapitre de cette thèse, nous présentons des résultats préliminaires concernant les instabilités magnétiques de notre modèle 3D effectif à une bande au travers de l'approximation RPA permettant une première étude des propriétés physiques du modèle au niveau du couplage faible.



# Chapitre 4

## Étude des instabilités magnétiques du modèle effectif 3D à une seule bande

### 4.1 Introduction

Précédemment, nous avons construit un modèle de liaisons fortes multi-bandes tridimensionnel au travers duquel nous avons montré que celui-ci est très bien décrit par un modèle effectif à une bande dont nous avons déterminé les amplitudes de saut. De plus, nous avons calculé la densité d'états et mis en exergue certaines caractéristiques singulières de la surface de Fermi liées à la tridimensionnalité. Au cours de ce dernier chapitre, nous réalisons une étude des instabilités magnétiques du modèle en présence des interactions coulombiennes sur site représentées par le terme  $U$  du modèle de Hubbard à la limite du couplage faible ( $U \ll W$  où  $W$  est la largeur de la bande de conduction). Afin de réaliser cette étude, nous utilisons l'approximation RPA (approximation de la phase aléatoire) qui a été très utilisée et qui a connu du succès dans la description de l'effet des corrélations au sein des systèmes quantiques à  $N$ -corps au niveau du couplage faible comme dans le cadre, par exemple, de l'étude des gaz homogènes d'électrons dès les années 1950 [247], l'étude de la matière nucléaire [248] ou encore de la chimie quantique [249]. En outre, dans le cadre de la physique de la matière condensée, cette méthode a permis d'approximer l'énergie de l'état fondamental ou encore de calculer les susceptibilités magnétiques dans des modèles réalistes pour un certain nombre de matériaux comme, par exemple,  $\text{Sr}_2\text{RuO}_4$  et NCCO (voir, par exemple, les Refs. [250, 251, 58, 256]).

Afin de caractériser un modèle, nous pouvons, dans un premier temps, calculer la densité d'états, les bandes d'énergie puis la surface de Fermi comme nous l'avons fait. Dans un second temps, il est pertinent de s'intéresser aux fonctions de corrélations du système. Celles-ci revêtent un caractère très important puisqu'elles permettent l'identification des instabilités faisant basculer le système d'une phase ordonnée à une autre à température donnée. Dans le cadre d'une étude sur les cuprates décrits par le modèle de Hubbard, trois fonctions de corrélations viennent à l'esprit : les corrélations spin-spin, charge-charge et paires locales - paires locales. Lorsque l'interaction électron-électron est répulsive ( $U > 0$ ), les deux dernières ne présentent

guère d'intérêt si l'on se limite au cas où  $\omega = 0$ . En revanche, si l'on étudie la fonction d'auto-corrélation de spin à l'approximation RPA, on s'attend à ce que le système présente des instabilités. Par ailleurs, le moment magnétique d'un électron est donné par  $\boldsymbol{\mu} = \mu_B(\mathbf{L} + g\mathbf{S})/\hbar$ . Dans le cas des électrons d d'un métal de transition, comme le cuivre, en site octaédrique leur moment cinétique est dit "bloqué" et le moment magnétique de l'électron se simplifie en  $\boldsymbol{\mu} = g\mu_B\mathbf{S}/\hbar$ , avec le rapport gyromagnétique  $g \simeq 2$ . Si on calcule la valeur d'attente de ce moment magnétique pour un système plongé dans un champ magnétique extérieur  $\mathbf{h}_{ext}$  en réponse linéaire, on obtiendra la susceptibilité magnétique comme étant proportionnelle à la fonction d'auto-corrélation de spin puisque  $\mathbf{h}_{ext}$  couple au spin. Ainsi, ces deux quantités sont souvent confondues bien que la seconde soit accessible expérimentalement tandis que la première relève plutôt des notions théoriques. En tous les cas, ceci permet d'effectuer une comparaison expérience-théorie, et nous confondons, par la suite, la susceptibilité magnétique  $\chi_{spin}(\mathbf{q}, \omega)$  avec la fonction d'auto-corrélation de spin. En l'absence d'interaction aussi bien  $\chi_{spin}(\mathbf{q}, \omega)$  que la susceptibilité de charge  $\chi_{charge}(\mathbf{q}, \omega)$  peuvent être calculées, avec la fonction de Lindhard  $\chi_0(\mathbf{q}, \omega)$  pour résultat (voir Eq. (4.6)). Lorsque  $U > 0$  est faible devant la largeur de bande alors la susceptibilité magnétique peut être approximée par [262] :

$$\chi_{spin}(\mathbf{q}, \omega) = \chi_{RPA}(\mathbf{q}, \omega) = \frac{\chi_0(\mathbf{q}, \omega)}{1 - \frac{U}{2}\chi_0(\mathbf{q}, \omega)}. \quad (4.1)$$

De même, la susceptibilité de charge s'approxime comme :

$$\chi_{charge}(\mathbf{q}, \omega) = \frac{\chi_0(\mathbf{q}, \omega)}{1 + \frac{U}{2}\chi_0(\mathbf{q}, \omega)}. \quad (4.2)$$

Manifestement, à ce niveau d'approximation et à fréquence nulle, l'influence de l'interaction électron-électron répulsive dans le modèle de Hubbard se limite à "écraser"  $\chi_{charge}$ . En revanche, la prise en compte de  $U$  peut amener  $\chi_{spin}$  à diverger. Une telle instabilité est caractéristique d'une transition de phase du deuxième ordre vers une phase magnétiquement ordonnée [267].

Dans le cadre de ce travail, nous nous focalisons uniquement sur le canal magnétique au sein duquel nous étudions les divers régimes dans lesquels la susceptibilité magnétique vient à diverger. En l'absence d'interactions ( $U = 0$ ) la susceptibilité magnétique statique est donnée, comme nous l'avons dit, par  $\chi_0(\mathbf{q}, \omega = 0)$ . En revanche, en présence de corrélations entre les électrons ( $U \neq 0$ ), la susceptibilité magnétique statique de vecteur d'onde  $\mathbf{q}$  ( $\chi(\mathbf{q}, \omega = 0)$ ) qui est définie par la réponse linéaire à un champ magnétique statique extérieur  $h_{\mathbf{q}} = h_0 e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{R}_i}$  telle que l'aimantation induite est donnée par [258, 259] :

$$\langle m_{\mathbf{q}}^z \rangle = \chi(\mathbf{q}, \omega = 0) h_{\mathbf{q}}, \quad (4.3)$$

peut alors être atténuée ou amplifiée. Ceci nous permet alors d'apporter des informations sur les ordres magnétiques dominants dans notre modèle. La susceptibilité magnétique peut être déterminée à l'aide de l'approximation RPA (voir Eq. (4.1)). Comme celle-ci est moyennement coûteuse en temps de calculs numériques, elle peut être comparée dans son intégralité à la susceptibilité magnétique accessible

expérimentalement au travers de la technique de diffusion inélastique des neutrons [260, 261]. Cette technique expérimentale mesure la section efficace de diffusion des neutrons permettant de remonter à la fonction de corrélation spin-spin qui est directement proportionnelle à la partie imaginaire de la susceptibilité magnétique. Les relations de Kramers-Kronig permettent ainsi d'en extraire la partie réelle. L'étude des instabilités magnétiques dans un modèle réaliste comme celui que nous avons déterminé est intéressante à réaliser compte tenu du fait qu'il est établi que les fluctuations magnétiques sont suspectées de jouer un rôle crucial sur le mécanisme microscopique conduisant à la supraconductivité à haute température critique des cuprates [66, 41, 15]. Plus précisément, certains phénomènes établis comme l'émergence d'ondes de densité de spin incommensurables lorsque LSCO est légèrement dopé en trous [60, 61, 62, 63, 64, 65] et leur éventuelle relation avec l'anomalie de la température critique qui décroît brusquement au dopage  $\delta = 1/8$  [101] constitue une motivation importante de l'étude du canal magnétique (à commencer par la limite des faibles corrélations) dans un modèle de liaisons fortes 3D comme celui qui est au cœur de cette thèse.

Dans une première section, nous évoquons l'importance de la forme et de la structure de la surface de Fermi qui peut permettre de favoriser l'émergence des instabilités magnétiques ou nous prenons quelques exemples historiques frappants. C'est dans la seconde section que nous étudions les instabilités magnétiques de notre modèle de liaisons fortes 3D. Dans une première sous-section, nous abordons le cas où il n'y a pas d'interaction entre les électrons et nous discutons la fonction de Lindhard. C'est dans une dernière sous-section que nous abordons le cas où les électrons sont corrélés par les interactions sur site. Les instabilités y sont discutées, avec un accent particulier sur la compétition entre les différentes phases magnétiques que celles-ci indiquent que nous comparons avec les observations expérimentales sur LSCO. Nous dévoilons ainsi les phases magnétiques qui peuvent apparaître lorsque notre modèle est dopé en trous selon divers régimes plus ou moins favorables.

## 4.2 Le rôle important de la géométrie de la surface de Fermi

Il est connu que dans certains matériaux de la série 3d ou les conducteurs organiques très anisotropes, la géométrie de la surface de Fermi due à la structure des bandes d'énergie présente des propriétés d'"emboîtement" (*nesting*) : on parle de nesting lorsque deux parties de la surface de Fermi s'emboîtent après translation de l'une d'elles par un vecteur d'onde  $\mathbf{Q}_0$  [258, 259]. On parle de nesting parfait lorsque, pour une certaine valeur de  $\mu$ , pour tout vecteur d'onde  $\mathbf{k}$  :

$$E(\mathbf{k} + \mathbf{q}) - \mu = 0 = E(\mathbf{k}) - \mu, \quad (4.4)$$

où  $E(\mathbf{k})$  est la relation de dispersion de la bande active au niveau de Fermi et  $\mu$  est le potentiel chimique. Souvent, le nesting apparaît comme imparfait et il y a de nombreux états  $\mathbf{k}$  au voisinage de la surface de Fermi tels que :

$$E(\mathbf{k} + \mathbf{q}) - \mu \simeq E(\mathbf{k}) - \mu, \quad (4.5)$$

L'effet de l'emboîtement de la surface de Fermi consiste à amplifier la susceptibilité magnétique sans interaction  $\chi_0(\mathbf{q}, 0)$  au voisinage du *vecteur de nesting*  $\mathbf{q} \simeq \mathbf{Q}_0$ . Cependant, la répulsion coulombienne est à prendre en compte. Dans l'approximation RPA souvent utilisée, voir ci-dessous, elle modifie la susceptibilité magnétique de façon à exalter fortement le maximum de  $\chi_{RPA}(\mathbf{q}, 0)$ . Il existe alors une valeur critique du terme d'interaction au dessus duquel la phase paramagnétique devient instable à basse température : il s'agit du critère d'instabilité suscitant la recherche d'états magnétiques ordonnés où le paramètre d'ordre est donné par l'aimantation dans l'espace de Fourier de vecteur d'onde quelconque  $\mathbf{q}$  et non l'aimantation uniforme propre au cas ferromagnétique. Ce critère généralise le critère de Stoner. Le gaz d'électrons forme alors une onde de densité de spin dont le vecteur d'onde  $\mathbf{Q}_0$  n'est pas forcément commensurable avec la périodicité du réseau réciproque  $\mathbf{G} = 2\pi\mathbf{u}/a$ . Le vecteur d'onde  $\mathbf{Q}_0$  de l'ordre magnétique qui apparaît au dessus d'une valeur critique de l'interaction est celui qui maximise la susceptibilité magnétique sans interaction  $\chi_0(\mathbf{q}, 0)$ . Ainsi, plus le domaine de la surface de Fermi emboîtée est important et plus ce type d'instabilité de vecteur d'onde  $\mathbf{Q}_0$  devient probable. Si  $\mathbf{Q}_0 = 0$ , on obtient un ordre ferromagnétique, si  $\mathbf{Q}_0$  est commensurable à un vecteur du réseau réciproque, on obtient un ordre antiferromagnétique et si  $\mathbf{Q}_0$  est un vecteur quelconque, on obtient une onde de densité de spin incommensurable qui peut être spirale ou sinusoïdale [263]. Ainsi, compte-tenu des propriétés de nesting de sa surface de Fermi [252], le conducteur organique quasi-unidimensionnel  $(TMTSF)_2PF_6$  appelé "sels de Bechgaard" doit mettre en exergue des ondes de densité de spin qui ont été observées expérimentalement [253, 254]. En guise d'autre exemple du succès de cette approche, la surface de Fermi du chrome qui est un métal tridimensionnel possède des poches de trous qui s'emboîtent de façon imparfaite avec d'autres poches de cette surface (poches d'électrons), après translation d'un vecteur d'onde  $\mathbf{Q}_0 = 0.96\mathbf{G}$  où  $\mathbf{G}$  est un vecteur d'onde du réseau réciproque.  $\mathbf{Q}_0$  est donc très proche d'un vecteur d'onde du réseau réciproque mais est incommensurable à celui-ci (voir Fig. 4.1). La géométrie particulière de ces domaines de la surface de Fermi sont à l'origine de l'instabilité de la phase paramagnétique vers une onde de densité de spin (ODS) incommensurable qui a été mise en évidence expérimentalement [255].

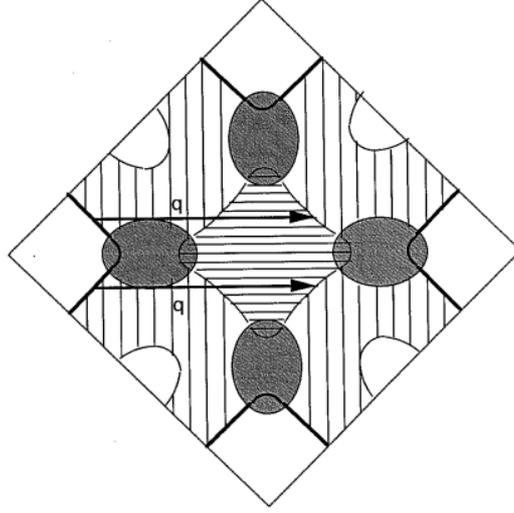


FIGURE 4.1 – Surface de Fermi du chrome projetée dans le plan (1,0,0). Le vecteur  $\mathbf{q}$  correspond au vecteur de nesting : la poche de trous translatée de ce vecteur devient tangente à la poche d'électrons. La figure est reproduite de la référence M. Héritier [258].

### 4.3 Étude des instabilités magnétiques de notre modèle en couplage faible

Au cours de ce travail de thèse, nous avons déterminé une relation de dispersion effective  $E(\mathbf{k})$  (voir les Eqs. (3.26, 3.27)) décrivant la bande de conduction du cuprate supraconducteur LSCO obtenue en LDA. Nous proposons donc d'étudier les instabilités magnétiques de la phase métallique de notre modèle. On rappelle que les électrons sont des fermions occupant tous les états de plus basse énergie du système en respectant le principe de Pauli à température nulle. Les états sont tous occupés jusqu'à l'énergie de Fermi correspondant au potentiel chimique  $\mu$ . A température finie, le nombre d'occupation de chaque état est donné par la fonction de Fermi-Dirac que l'on note :  $f(E(\mathbf{k}) - \mu) = [\exp(\beta(E(\mathbf{k}) - \mu)) + 1]^{-1}$ . Nous utilisons notre Hamiltonien effectif 3D dans sa forme la plus complète issu de notre modèle de liaisons fortes faisant intervenir les intégrales de saut intra-plan  $t, t', t'', t''', t^{(4)}, t^{(5)}, t^{(6)}, t^{(7)}$  et inter-plan  $\theta, \theta', \theta'', \theta''', \theta^{(4)}, \theta^{(5)}$  et  $t_{(0,0,c)}$  (voir le chapitre 3).

#### 4.3.1 Le cas des électrons indépendants

La susceptibilité magnétique statique sans interaction  $\chi_0(\mathbf{q}, 0)$  mesurant la réponse de la transformée de Fourier de l'aimantation  $\langle m_{\mathbf{q}}^z \rangle$  à un champ magnétique extérieur  $h_{\mathbf{q}}$  (voir Eq. (4.3)) s'identifie à la fonction de Lindhard à fréquence nulle [262] qui est donnée par :

$$\chi_0(\mathbf{q}, 0) = \frac{2}{N} \sum_{\mathbf{k}} \frac{f(E(\mathbf{k} + \mathbf{q}) - \mu) - f(E(\mathbf{k}) - \mu)}{E(\mathbf{k}) - E(\mathbf{k} + \mathbf{q}) + i\eta}, \quad (4.6)$$

où  $\eta$  est une valeur positive infinitésimale<sup>1</sup>. À partir du calcul de la susceptibilité de Lindhard pour les vecteurs d'onde  $\mathbf{q}$  de la zone de Brillouin, on obtient des informations concernant les possibles instabilités magnétiques, prédominantes ou non. On constate immédiatement que lorsque  $\mathbf{q} = 0$ ,  $\chi_0(0)$  est maximal et l'apparition de l'ordre ferromagnétique sera alors le plus favorable. Dans ce cas précis et à  $T = 0$ , la susceptibilité sans interaction s'identifie à la densité d'états du système au niveau de Fermi  $\omega(E_F)$  :  $\chi_0(\mathbf{q} = 0) = \omega(E_F)$ .

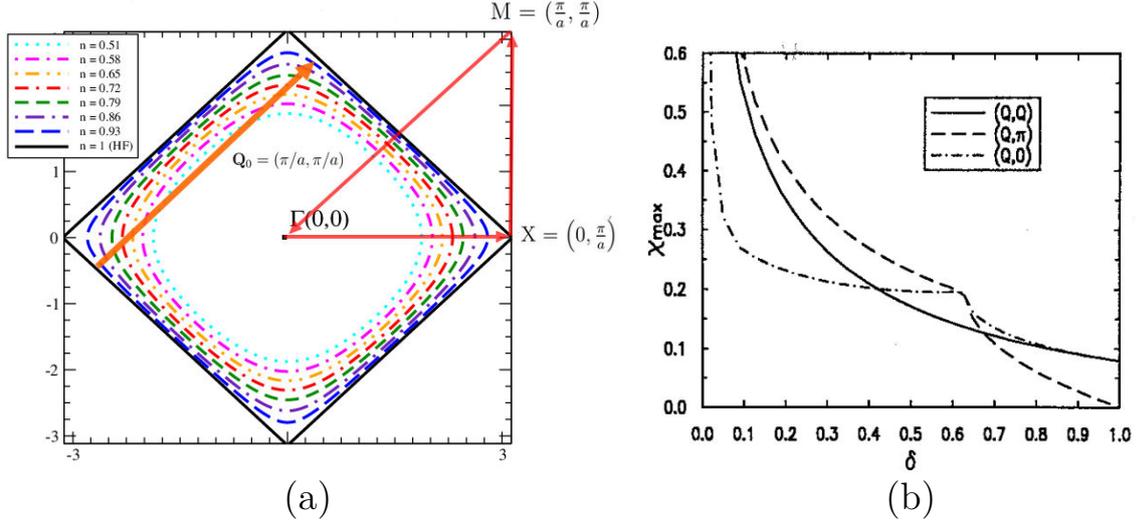


FIGURE 4.2 – (a) Surface de Fermi du modèle de Hubbard Eq. (1.1) sans interaction du demi-remplissage ( $n = 1$ ) vers de plus faibles densités. Le vecteur de nesting est représenté par la flèche orange tandis que les flèches rouges représentent les lignes de symétrie de la zone de Brillouin du réseau carré. (b) Maximum de la susceptibilité magnétique sans interaction pour le même modèle en fonction du dopage en trous  $\delta$  le long de chaque ligne de symétrie du réseau carré (figure reproduite de la référence M. Dzierzawa [264]).

Pour commencer, prenons en exemple le cas sans interaction où on ne retient que les amplitudes de saut  $t$  vers les plus proches voisins sur le réseau carré. Lorsque la bande de conduction est demi-remplie ( $\mu = 0$ ), on constate immédiatement un nesting parfait de la surface de Fermi (voir Eq. (4.4) et Fig. 4.2(a)) pour le vecteur d'onde correspondant à un ordre antiferromagnétique  $\mathbf{q} = \mathbf{Q}_0 = (\pi/a, \pi/a) = \mathbf{Q}_{AF}$ . La susceptibilité de Lindhard devient alors :

$$\begin{aligned} \chi_0(\mathbf{Q}_0) &= \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{k}, \sigma} \frac{1 - 2f(E(\mathbf{k}))}{2E(\mathbf{k})} \\ &= \int_{-\frac{w}{2}}^{\mu} \omega(\epsilon) \frac{1 - 2f(\epsilon)}{2\epsilon} d\epsilon. \end{aligned} \quad (4.7)$$

Celle-ci montre une divergence lorsque  $\mu \rightarrow 0$ ,  $\chi_0(\mathbf{Q}_{AF}) \rightarrow \infty$  où, de plus, sa dépendance en  $\mathbf{q}$  est très piquée autour de  $\mathbf{Q}_{AF}$ . Lorsque l'on dope le système en

<sup>1</sup>Comme nous nous intéressons dans le cadre de ce travail aux propriétés statiques du modèle, nous calculons la partie réelle de la susceptibilité de Lindhard  $\text{Re}\chi_0(\mathbf{q}, 0)$  que nous notons pour des raisons de simplicité par :  $\chi_0(\mathbf{q})$ . Par ailleurs, notons que  $\text{Im}\chi_0(\mathbf{q}, 0) = 0$ .

trous (on abaisse  $\mu$  et donc la densité d'électrons par site  $n = 1 - \delta$ ), le nesting se dégrade rapidement (voir Fig. 4.2(a)). Le pic de la susceptibilité  $\chi_0(\mathbf{q})$  autour de  $\mathbf{Q}_{AF}$  se sépare en deux pics, l'un se situe le long de  $\Gamma - M$  et l'autre le long de  $M - X$ . Aucun des deux vecteurs d'onde correspondants n'est commensurable, et les pics s'élargissent à mesure que le dopage augmente. La figure 4.2(b) montre également qu'il est important de considérer tous les vecteurs d'onde le long des lignes de symétrie : en effet, pour un dopage en trous inférieur à  $\delta \simeq 0.62$ , le vecteur d'onde correspondant au maximum de  $\chi_0(\mathbf{q})$  se déplace le long de  $M - X$  quand le dopage augmente alors que pour des dopages supérieurs à  $\delta \simeq 0.62$ , le vecteur d'onde se déplace le long de  $X - \Gamma$ . Il convient de relever que le maximum de  $\chi_0(\mathbf{q})$  n'est jamais obtenu pour un vecteur d'onde le long de  $\Gamma - M$ , à l'exception notable des points  $n = 1$  et  $n = 0$ . Cette analyse préliminaire constitue le point de départ afin d'anticiper les instabilités magnétiques que donnera le calcul de la susceptibilité magnétique dans l'approximation RPA.

Lorsque l'on passe à un modèle 3D comme le notre, l'étude se complique puisque le vecteur d'onde 3D  $\mathbf{Q}_0 = (\mathbf{Q}_{\parallel}, Q_z)$  qui maximise  $\chi_0(\mathbf{q})$  est parfois selon  $(\delta q, 0, \delta q_z)$ , selon  $(\pi/a, \pi/a - \delta q, \delta q_z)$  ou encore selon  $(\pi/a - \delta q, \pi/a - \delta q, \delta q_z)$  pour un dopage en trous  $\delta$  donné (voir Fig. 4.3). Nous avons donc calculé le maximum de la susceptibilité de Lindhard Eq. (4.6) en fonction de  $\delta$  le long de chaque chemin et l'on note :

$$\begin{aligned}\chi_{0,max}^{(1)}(\delta) &= \text{Max}_{\mathbf{q}_{\parallel}, q_z} \left( \chi_0(\pi/a - \delta q, \pi/a - \delta q, \delta q_z); \mathbf{q}_{\parallel}^{(1)}(\delta); q_z^{(1)}(\delta) \right) \\ \chi_{0,max}^{(2)}(\delta) &= \text{Max}_{\mathbf{q}_{\parallel}, q_z} \left( \chi_0(\pi/a, \pi/a - \delta q, \delta q_z); \mathbf{q}_{\parallel}^{(2)}(\delta); q_z^{(2)}(\delta) \right) \\ \chi_{0,max}^{(3)}(\delta) &= \text{Max}_{\mathbf{q}_{\parallel}, q_z} \left( \chi_0(\pi/a - \delta q, 0, \delta q_z); \mathbf{q}_{\parallel}^{(3)}(\delta); q_z^{(3)}(\delta) \right)\end{aligned}\quad (4.8)$$

Ces maximums de la susceptibilité sans interaction de notre modèle selon les différentes lignes de symétrie de la zone de Brillouin sont tracés sur la Fig. 4.4. Cette fois, on constate immédiatement que la distinction des  $\chi_{max}^{(i)}$  en fonction du dopage est beaucoup plus difficile à appréhender que dans le cas du modèle  $t$ , puisque ceux-ci ont tendance à se croiser et même à se recouvrir complètement. On constate que  $\chi_{0,max}^{(3)}(\delta)$  est totalement dominé par  $\chi_{0,max}^{(1)}(\delta)$  et  $\chi_{0,max}^{(2)}(\delta)$  sur l'intervalle  $\delta \in [0, 0.4]$ . On peut d'ores et déjà affirmer clairement qu'il semble probable de voir émerger des instabilités magnétiques de vecteur d'onde  $\mathbf{Q}_0^{(3)} = (\mathbf{q}_{\parallel}^{(3)}, q_z^{(3)})$ . En revanche,  $\chi_{0,max}^{(1)}(\delta)$  et  $\chi_{0,max}^{(2)}(\delta)$  sont en forte compétition et on voit apparaître cinq régimes à distinguer : le régime 1 ( $\delta \simeq 0 - 0.10$ ), le régime 2 ( $\delta \simeq 0.10 - 0.125$ ), le régime 3 ( $\delta \simeq 0.125 - 0.20$ ), le régime 4 ( $\delta \simeq 0.20 - 0.28$ ), et le régime 5 ( $\delta \simeq 0.28 - 0.38$ ). Le régime 1 correspond à un recouvrement quasi-parfait de  $\chi_{0,max}^{(1)}(\delta)$  et  $\chi_{0,max}^{(2)}(\delta)$ . Il apparaît impossible d'opérer toute distinction concernant la prédominance d'un maximum de susceptibilité par rapport à un autre dont les vecteurs d'onde associés semblent hésiter fortement à prendre une valeur à  $\delta$  donné entre  $(\pi/a - \delta q, \pi/a - \delta q, \delta q_z)$  et  $(\pi/a, \pi/a - \delta q, \delta q_z)$ . Dans le régime 2, on constate en revanche une démarcation des deux maxima de susceptibilité :  $\chi_{0,max}^{(1)}(\delta)$  devient dominant. Celui-ci croît, en effet, jusqu'à la valeur correspondant au dopage  $1/8$  où le vecteur d'onde associé à  $\chi_{0,max}^{(1)}(\delta)$  se situe le long de  $(\pi/a - \delta q, \pi/a - \delta q, \delta q_z)$ . Il en est de même dans le régime 3 où  $\chi_{0,max}^{(1)}(\delta)$  se met à décroître légèrement jusqu'à  $\delta \simeq 0.2$  mais reste tout

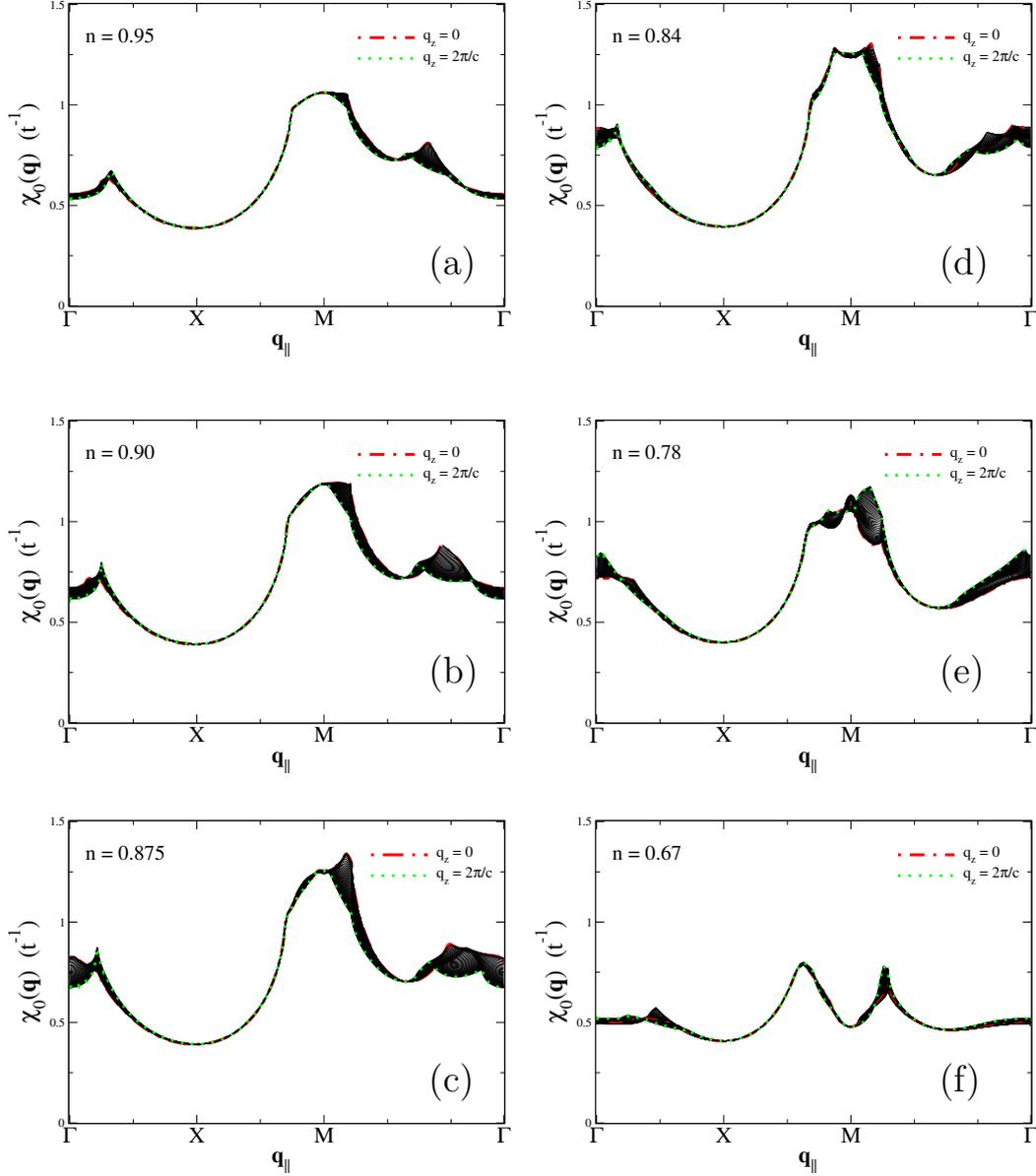


FIGURE 4.3 – Susceptibilité sans interaction  $\chi_0(\mathbf{q})$  en unité de  $|t|^{-1}$  calculées pour diverses densité d'électrons et un grand nombre de valeurs de  $q_z$  variant de 0 (ligne rouge en traits tirés-pointillés) à  $2\pi/c$  (ligne verte en traits pointillés). (a)  $n = 0.95$  (sous-dopé), (b)  $n = 0.90$  (sous-dopé), (c)  $n = 0.875$  (sous-dopé), (d)  $n = 0.84$  (optimal), (e)  $n = 0.78$  (sur-dopé), (f)  $n = 0.67$  (sur-dopé). Le calcul est réalisé sur une cellule de taille  $1500 \times 1500 \times 100$  à la température  $T = t/1000$  pour le modèle de liaisons fortes effectif déterminé dans le chapitre 3 en utilisant les amplitudes de saut données par les Eqs. (3.39, 3.40).

de même dominant. Il est important de noter qu'au voisinage du dopage  $\delta \simeq 0.20$ ,  $\chi_{0,max}^{(1)}(\delta)$  et  $\chi_{0,max}^{(2)}(\delta)$  se rejoignent de nouveau. Au delà de ce dopage, le système entre dans le régime 4 où  $\chi_{0,max}^{(1)}(\delta)$  domine de nouveau  $\chi_{0,max}^{(2)}(\delta)$  tout en décroissant cette fois fortement et jusqu'au voisinage du dopage  $\delta \simeq 0.28$  où il y a de nouveau

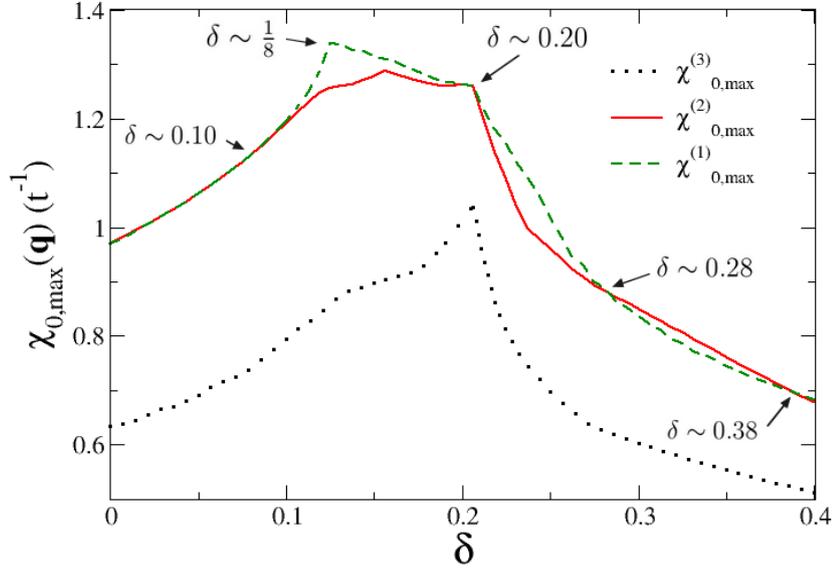


FIGURE 4.4 – Maximum de la susceptibilité magnétique sans interaction Eq. (4.6) calculé le long de chaque ligne de symétrie de la zone de Brillouin. Le calcul est réalisé sur une cellule de taille  $1500 \times 1500 \times 100$  à la température  $T = t/1000$  pour le modèle de liaisons fortes effectif déterminé dans le chapitre 3 en utilisant les amplitudes de saut données par les Eqs. (3.39, 3.40).

un croisement entre  $\chi_{0,max}^{(1)}(\delta)$  et  $\chi_{0,max}^{(2)}(\delta)$  correspondant à l'entrée dans le régime 5 où le vecteur d'onde associé à  $\chi_{0,max}^{(2)}(\delta)$  se trouve le long de  $(\pi/a, \pi/a - \delta q, \delta q_z)$ . Néanmoins, on peut affirmer qu'il n'y a vraiment que dans les régimes 2, 3 et 4 où  $\chi_{0,max}^{(1)}(\delta)$  domine nettement  $\chi_{0,max}^{(2)}(\delta)$ . Les composantes  $\mathbf{q}_{\parallel,max}$  et  $q_{z,max}$  du vecteur d'onde  $\mathbf{Q}$  associé au maximum de la susceptibilité magnétique Eq. (4.6) sont représentées sur les Figs. 4.5 et 4.6. On constate que  $\mathbf{q}_{\parallel,max}^{(1)}$  associé à  $\chi_{0,max}^{(1)}(\delta)$  est commensurable antiferromagnétique jusqu'à  $\delta \simeq 0.09$  puis s'éloigne légèrement de M le long de  $\Gamma - M$  (incommensurabilité diagonale<sup>2</sup>) avant de retourner au point M pour  $\delta \simeq 0.2$ . Pour des dopages en trous supérieurs, il s'écarte définitivement de M.  $\mathbf{q}_{\parallel,max}^{(2)}$  associé à  $\chi_{0,max}^{(2)}(\delta)$  est aussi commensurable antiferromagnétique jusqu'à  $\delta \sim 0.12$  cette fois. Il s'éloigne légèrement de M le long de  $M - X$  (incommensurabilité verticale<sup>3</sup>) avant de redevenir commensurable sur une plage de dopage  $\delta \simeq 0.19 - 0.23$ . Il s'éloigne ensuite plus franchement de M. Concernant,  $\mathbf{q}_{\parallel,max}^{(3)}$  associé à  $\chi_{0,max}^{(3)}(\delta)$ , celui-ci est génériquement incommensurable et proche de  $\Gamma$ . Par ailleurs, les  $q_{z,max}^{(1,2,3)}$  associés respectivement aux  $\chi_{0,max}^{(1,2,3)}(\delta)$  et variant entre 0 et  $2\pi/c$  sont représentés sur la Fig. 4.6. On peut constater des fluctuations très importantes de leurs valeurs sur l'ensemble des régimes évoqués plus haut induisant des incertitudes importantes à prendre en compte afin de discuter de la nature 3D des maximum de la susceptibi-

<sup>2</sup>Le vecteur d'onde est de la forme  $(q, q, q_z)$ .

<sup>3</sup>Le vecteur d'onde est de la forme  $(\pi/a, q, q_z)$

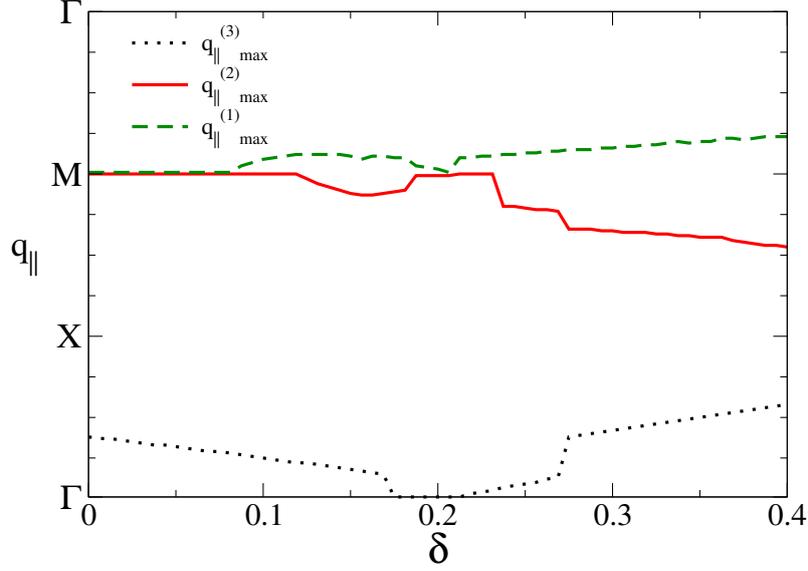


FIGURE 4.5 – Dépendance en dopage des composantes  $\mathbf{q}_{\parallel,max}$  du vecteur d'onde  $\mathbf{q}$  correspondant au maximum de la susceptibilité sans interaction le long des lignes de symétrie de la zone de Brillouin sont représentées sur la Fig. 4.4. On a tracé  $\mathbf{q}_{\parallel,max}^{(3)}$  (ligne noire pointillée),  $\mathbf{q}_{\parallel,max}^{(2)}$  (ligne rouge pleine),  $\mathbf{q}_{\parallel,max}^{(1)}$  (ligne verte tirée). Le calcul est réalisé sur une cellule de taille  $1500 \times 1500 \times 100$  à la température  $T = t/1000$  pour le modèle de liaisons fortes effectif déterminé dans le chapitre 3 en utilisant les amplitudes de saut données par les Eqs. (3.39, 3.40).

lité sans interaction. En particulier, les zones de croisement et de recouvrement de  $\chi_{0,max}^{(1)}(\delta)$  et  $\chi_{0,max}^{(2)}(\delta)$  imposent la prudence. Il faut maintenant étudier la réponse du système en présence des interactions électron-électron de manière à déterminer l'ordre magnétique issu de l'instabilité du système à  $\delta$  donné.

### 4.3.2 Le cas des électrons corrélés

On s'intéresse maintenant au cas où les électrons sont corrélés par la répulsion coulombienne sur site  $U$  du modèle de Hubbard Eq. (1.1) où le Hamiltonien total de notre modèle effectif pour le cuprate supraconducteur LSCO s'écrit dans l'espace de Fourier comme :

$$\hat{H} = \sum_{\mathbf{k},\sigma} E(\mathbf{k}, \sigma) \hat{c}_{\mathbf{k},\sigma}^\dagger \hat{c}_{\mathbf{k},\sigma} + \frac{U}{N} \sum_{\mathbf{k},\mathbf{k}',\mathbf{q}} \hat{c}_{\mathbf{k}+\mathbf{q},\uparrow}^\dagger \hat{c}_{\mathbf{k},\uparrow} \hat{c}_{\mathbf{k}'-\mathbf{q},\downarrow}^\dagger \hat{c}_{\mathbf{k}',\downarrow}. \quad (4.9)$$

Traiter les systèmes de Fermions en interaction est extrêmement difficile lorsque  $U \gg t$  (couplage fort). En revanche, l'approximation RPA permet de traiter beaucoup plus aisément les systèmes en interaction lorsque  $U \ll t$  puisqu'un traitement perturbatif devient possible [262, 260]. Ainsi, la susceptibilité de spin à fréquence nulle  $\chi_{RPA}(\mathbf{q})$  s'exprime en fonction de la susceptibilité sans interaction  $\chi_0(\mathbf{q})$  Eq. (4.6) et de la répulsion coulombienne sur site :

$$\chi_{RPA}(\mathbf{q}) = \frac{\chi_0(\mathbf{q})}{1 - \frac{U}{2} \chi_0(\mathbf{q})} \quad (4.10)$$

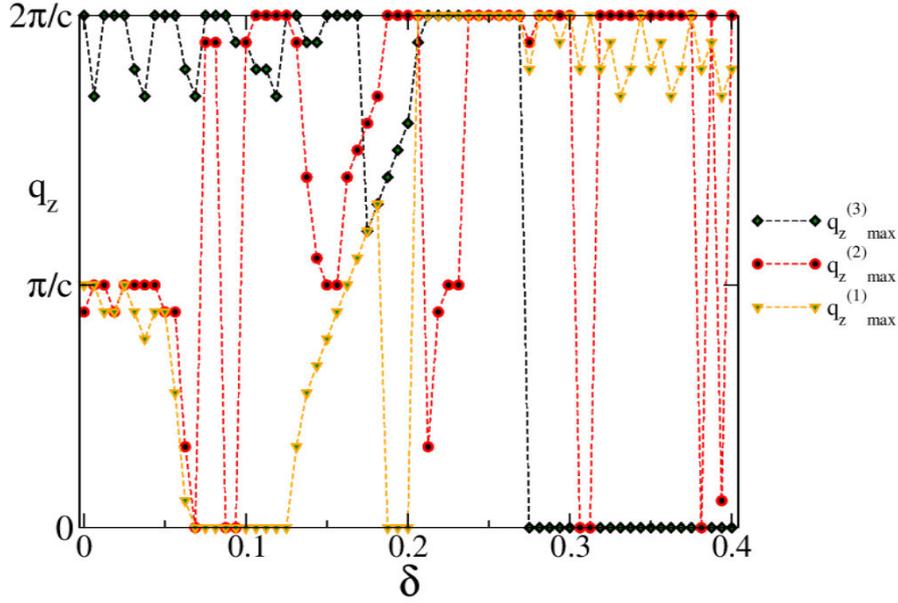


FIGURE 4.6 – Dépendance en dopage de la composante  $q_{z,max}$  du vecteur d’onde  $\mathbf{q}$  correspondant au maximum de la susceptibilité sans interaction le long des lignes de symétrie de la zone de Brillouin et représentée sur la Fig. 4.4. On a tracé  $q_{z,max}^{(3)}$  (diamants verts),  $q_{z,max}^{(2)}$  (cercles rouges),  $q_{z,max}^{(1)}$  (triangles jaunes). Le calcul est réalisé sur une cellule de taille  $1500 \times 1500 \times 100$  à la température  $T = t/1000$  pour le modèle de liaisons fortes effectif déterminé dans le chapitre 3 en utilisant les amplitudes de saut données par les Eqs. (3.39, 3.40).

Un tel résultat peut être retrouvé à partir de la méthode de champ moyen Hartree-Fock (voir le cours de M. Héritier [258]). Comme évoqué brièvement dans la section 4.2, l’effet de la répulsion coulombienne entre les électrons correspond à amplifier la susceptibilité magnétique sans interaction [261]. Le facteur d’amplification de type Stoner correspond à  $[1 - U\chi_0(\mathbf{q})/2]^{-1}$  et une instabilité magnétique se produit lorsque le critère de Stoner généralisé est vérifié :

$$1 - \frac{U_c}{2}\chi_0(\mathbf{Q}_0) = 0 \quad (4.11)$$

En effet, dans ce cas, la susceptibilité magnétique diverge et le système transite d’un état paramagnétique vers un état magnétique ordonné de vecteur d’onde  $\mathbf{Q}_0$  à partir d’une valeur critique  $U_c$  de la répulsion électron-électron. On rappelle que la susceptibilité RPA n’est justifiée que lorsque les corrélations sont modérées et donne, au mieux, une description qualitative des phases magnétiques du système puisque les cuprates comme le composé LSCO sont des matériaux fortement corrélés. Néanmoins, notons tout de même que la RPA permet d’interpréter correctement les données Monte-Carlo quantiques (pour peu qu’une interaction effective judicieusement choisie soit introduite) [265] et permet aussi de reproduire le terme de super-échange  $J$  et la dispersion des ondes de spin résultantes dans les composés parents de cuprates [266]. De plus, celle-ci met en exergue une continuité avec le couplage fort comme en témoigne l’article de V.-H. Dao et R. Frésard [267], où la susceptibilité de spin pertinente pour traiter les fortes corrélations est déterminée dans le cadre de la

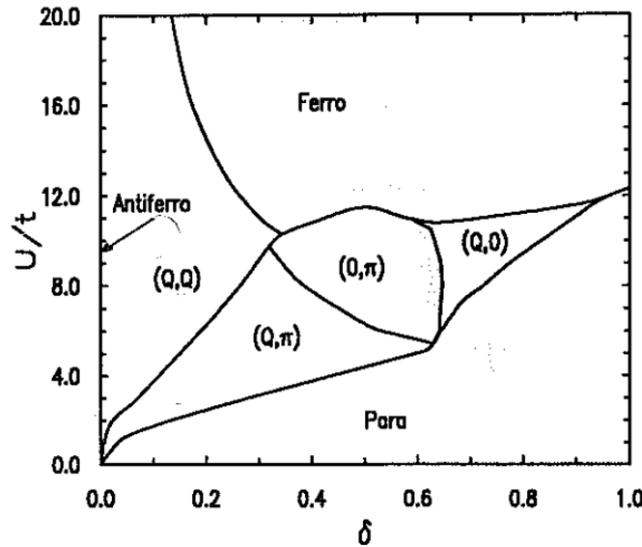


FIGURE 4.7 – Diagramme des phases du modèle de Hubbard t-U à l'approximation Hartree-Fock. Figure reproduite de la référence M. Dzierzawa [264].

méthode des bosons esclaves [24] s'identifie à la susceptibilité RPA à la limite du couplage faible. Tout d'abord, concernant le modèle de Hubbard t-U le diagramme des phases à l'approximation Hartree-Fock a notamment été obtenu par M. Dzierzawa [264] (voir Fig. 4.7). Comme nous l'avons subodoré au travers de la Fig. 4.2 représentant la compétition entre les  $\chi_{0,max}^{(i)}$  le long de lignes de symétrie du réseau carré, le modèle met en exergue une instabilité de la phase paramagnétique vers une ODS incommensurable ( $\delta q, \pi/a$ ) (verticale) sur une plage de dopage  $\delta = 0 - 0.6$ . Qualitativement, au niveau du couplage faible, on peut affirmer que le modèle de Hubbard t-U est un bon point de départ afin d'essayer de modéliser les ODS incommensurables verticales <sup>4</sup>. Cependant, selon le dopage  $\delta$  les ODS incommensurables mises en évidence expérimentalement dans LSCO sont parfois diagonales ( $\delta \simeq 0.02 - 0.06$ ) et parfois verticales ( $\delta \simeq 0.06 - 0.014$ ) [60, 61, 62, 63, 64]. De plus, certains auteurs affirment que l'ordre antiferromagnétique présent sur la plage de dopage  $\delta = 0 - 0.02$  est tridimensionnel [61, 65], ce que ne peut mettre en exergue le modèle t-U, par construction.

Concernant notre modèle 3D, nous avons donc, en premier lieu, déterminé numériquement la valeur critique de l'interaction  $U_c$  et la valeur du vecteur d'onde  $\mathbf{Q}_{\parallel}$  associées pour chaque valeur de dopage en trous sur la plage accessible expérimentalement  $\delta = 0 - 0.4$  et ce, pour toute valeur de  $q_z$  (Figs. 4.8 et 4.9). Ceci nous permet d'avoir une vue d'ensemble sur l'impact de  $q_z$  sur  $\mathbf{Q}_{\parallel}$  et  $U_c$ . On constate, comme ce que l'on avait observé sur la Fig. 4.4 que la dispersion 3D anisotrope de notre modèle induit différents régimes de valeur de  $U_c(\delta)$  qui semble indifférent à  $q_z$  jusqu'à  $\delta \simeq 0.1$  mais qui en devient fortement dépendant jusqu'à  $\delta \simeq 0.20$ , puis de nouveau très peu dépendant à partir de  $\delta \simeq 0.22$  où  $U_c$  se met en revanche à croître brusquement (voir Fig. 4.8). De même,  $\mathbf{Q}_{\parallel}$  est insensible à  $q_z$  et fluctue

<sup>4</sup>A noter, cependant, qu'en couplage fort la phase instable contient aussi une phase magnétique spirale ( $\pi/a - \delta q, \pi/a - \delta q$ ) [268].

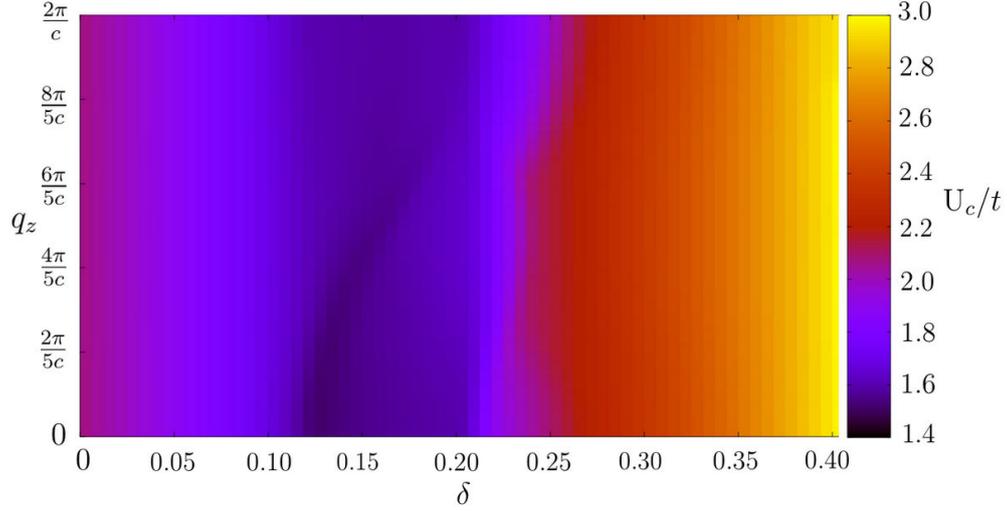


FIGURE 4.8 – Interaction critique  $U_c/t$  pour tout  $q_z$  et en fonction du dopage en trous  $\delta$ . Le calcul est réalisé sur une cellule de taille  $1500 \times 1500 \times 100$  à la température  $T = t/1000$  pour le modèle de liaisons fortes effectif déterminé dans le chapitre 3 en utilisant les amplitudes de saut données par les Eqs. (3.39,3.40).

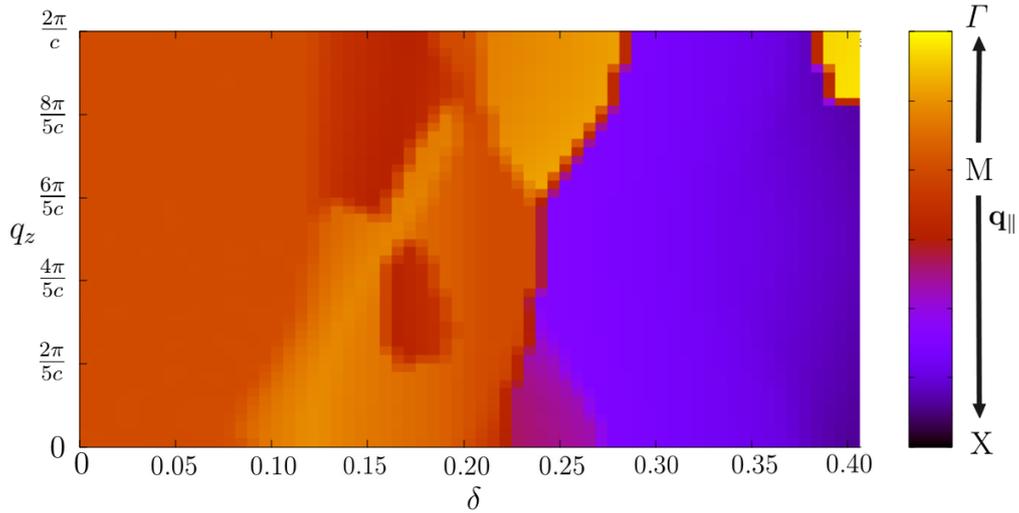


FIGURE 4.9 –  $Q_{\parallel}$  associé à la divergence de la susceptibilité magnétique pour tout  $q_z$  et à  $\delta$  donné. Le calcul est réalisé sur une cellule de taille  $1500 \times 1500 \times 100$  à la température  $T = t/1000$  pour le modèle de liaisons fortes effectif déterminé dans le chapitre 3 en utilisant les amplitudes de saut données par les Eqs. (3.39, 3.40).

très légèrement au voisinage du point M (vecteur d'onde antiferromagnétique) de  $\delta \simeq 0 - 0.09$  puis se met à fluctuer fortement au voisinage de M selon la valeur de  $q_z$  signalant l'entrée dans certains régimes jusqu'à prendre des valeurs très différentes selon  $q_z$  au voisinage de  $\delta \simeq 0.20$ . Au voisinage de  $\delta \simeq 0.28$ ,  $Q_{\parallel}$  redevient insensible à  $q_z$  jusqu'à  $\delta \simeq 0.4$ . La pertinence physique de ces figures réside dans le fait qu'elles nous indiquent qualitativement la sensibilité plus ou moins élevée du caractère 3D de notre modèle sur différentes gammes du dopage en trous. Celles-ci mettent en exergue une richesse physique pouvant donner lieu à certains endroits

à l'émergence vraisemblable d'ordres magnétiques 3D et à d'autres endroits à une frustration inter-plan.

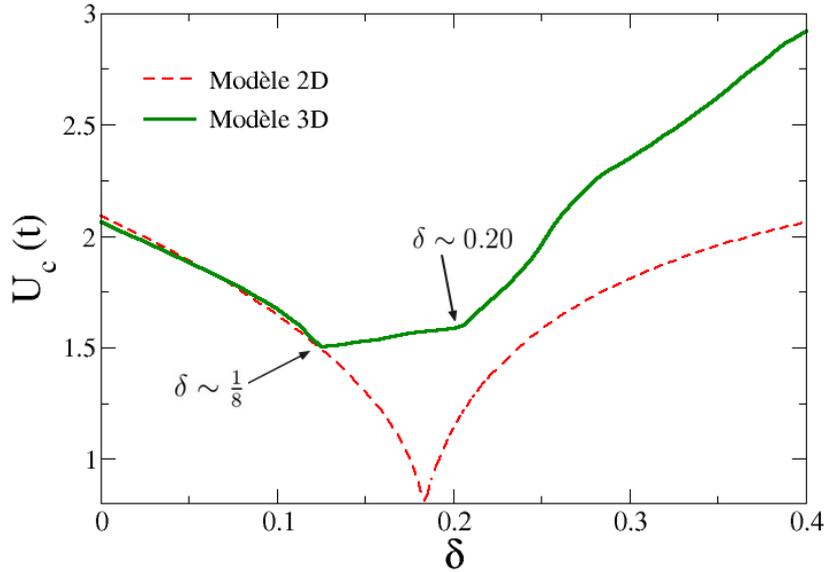


FIGURE 4.10 – Valeur critique  $U_c$  de l'interaction (en unité de  $t$ ) déterminée en fonction du dopage en trous  $\delta$  pour notre modèle effectif 3D (le calcul est réalisé sur une cellule de taille  $1500 \times 1500 \times 100$  en utilisant les amplitudes de saut données par les Eqs. (3.39, 3.40)) et la dispersion 2D de notre modèle (le calcul est réalisé sur une cellule de taille  $6000 \times 6000$  en utilisant les amplitudes de saut données par l'Eq. (3.39)). Les calculs sont réalisés à la température  $T = t/1000$ .

Cependant, le critère de Stoner Eq. (4.11) à  $\delta$  donné est déterminé à partir du maximum de la susceptibilité sans interaction  $\chi_0(\mathbf{q})$  sur l'ensemble de la zone de Brillouin tridimensionnelle et permet alors l'accès à la valeur critique de l'interaction  $U_c$  pour laquelle l'instabilité survient et au vecteur d'onde  $\mathbf{Q}_0 = (Q_{\parallel}, Q_z)$  de la phase magnétique associée. La valeur du  $U$  critique pour notre modèle effectif 3D à une bande et celle où l'on ne retient que la dispersion 2D de notre modèle sont calculées et représentées sur la Fig. 4.10. On constate immédiatement aussi bien pour le modèle 3D que 2D que  $U_c$  prend une valeur plus élevée au demi-remplissage par rapport au modèle t-U puisque la surface de Fermi a perdu sa propriété de nesting. Sur la plage de dopage  $\delta \simeq 0 - 0.125$ , les valeurs de  $U_c$  des modèles 3D et 2D décroissent ce qui est caractéristique d'une susceptibilité de spin sans interaction qui augmente et qui indique que le système tend à être plus favorable à la formation d'une phase magnétique. De plus, sur cette même plage de dopage, les  $U_c$  se recouvrent ce qui semble indiquer que la dispersion 3D du modèle déterminé dans le chapitre 3 ne présente aucune influence sur la susceptibilité magnétique dont le caractère purement 2D est dominant (comme cela avait été subodoré au travers des Figs. 4.4 et 4.8). En revanche, au dopage  $\delta \simeq 1/8$ , il se produit un changement brusque puisque le  $U_c$  du modèle 3D atteint son minimum (la susceptibilité de spin sans interaction atteint

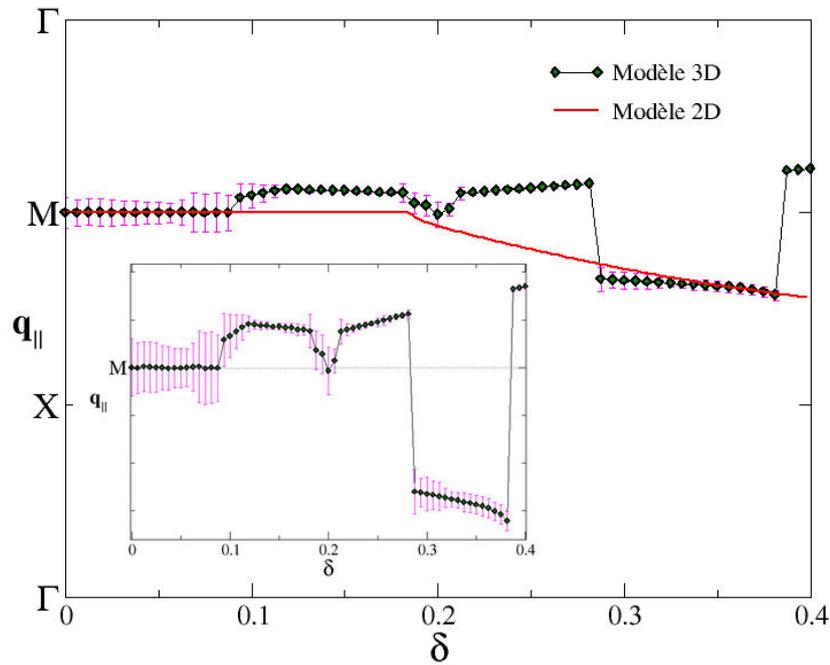


FIGURE 4.11 –  $Q_{||}$  associé à la divergence de la susceptibilité magnétique à  $\delta$  donné pour le modèle 2D (ligne rouge) et 3D (diamants verts). Pour le modèle 3D, le calcul est réalisé sur une cellule de taille  $1500 \times 1500 \times 100$  en utilisant les amplitudes de saut données par les Eqs. (3.39, 3.40). Pour le modèle 2D, le calcul est réalisé sur une cellule de taille  $6000 \times 6000$  en utilisant les amplitudes de saut données par l'Eq. (3.39). Les calculs sont réalisés à la température  $T = t/1000$ .

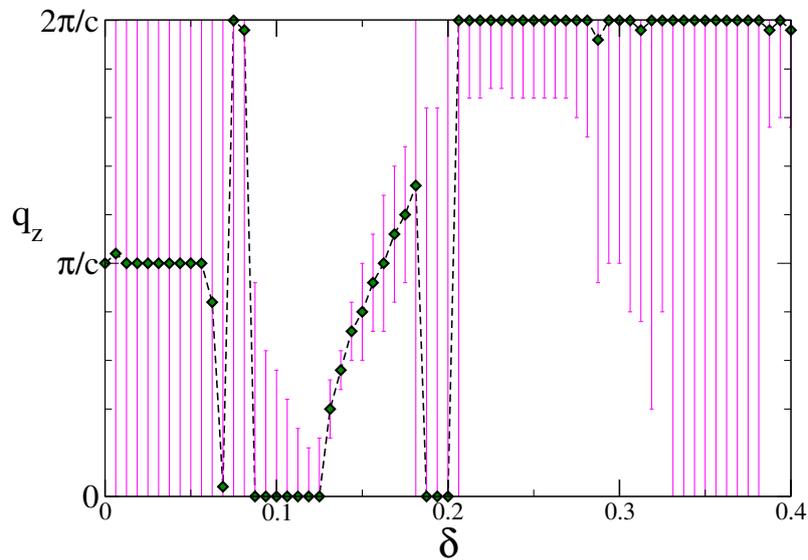


FIGURE 4.12 –  $Q_z$  associé à la divergence de la susceptibilité magnétique à  $\delta$  donné (diamants verts). Le calcul est réalisé sur une cellule de taille  $1500 \times 1500 \times 100$  à la température  $T = t/1000$  pour le modèle de liaisons fortes effectif déterminé dans le chapitre 3 en utilisant les amplitudes de saut données par les Eqs. (3.39, 3.40).

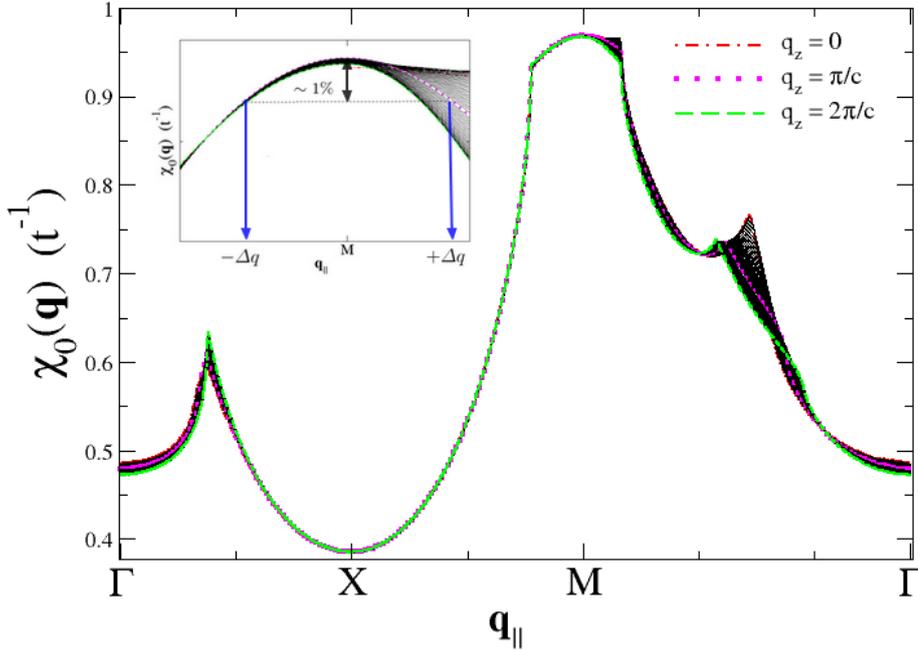


FIGURE 4.13 – Susceptibilité sans interaction  $\chi_0(\mathbf{q})$  calculée au demi-remplissage de la bande de conduction ( $\delta = 0$ ) où le maximum semble apparaître pour  $Q_z = \pi/c$  avec des incertitudes importantes. Le calcul est réalisé sur une cellule de taille  $1500 \times 1500 \times 100$  à la température  $T = t/1000$  pour le modèle de liaisons fortes effectif déterminé dans le chapitre 3 en utilisant les amplitudes de saut données par les Eqs. (3.39, 3.40).

son maximum) et se met à croître très légèrement jusqu’au voisinage du dopage  $\delta \simeq 0.2$  et puis finalement, celle-ci se remet à croître brusquement avec le dopage en trous. Concernant le cas du modèle 2D à partir de  $\delta \simeq 1/8$ , sa valeur critique  $U_c$  continue de décroître fortement jusqu’à atteindre une valeur minimale à  $\delta \simeq 0.18$  avant de recroître rapidement avec le dopage en trous. A partir du dopage  $1/8$  la valeur critique de l’interaction du modèle 3D domine celle du modèle 2D dont les instabilités magnétiques apparaissent alors comme plus favorisées.

Nous avons alors déterminé le vecteur d’onde  $\mathbf{Q}_0 = (\mathbf{Q}_\parallel, Q_z)$  associé à l’instabilité déterminée par le critère de Stoner pour chaque  $\delta$ . La figure 4.11 représente les composantes du vecteur d’onde planaire  $\mathbf{Q}_\parallel$  d’instabilité magnétique à  $\delta$  donné. La figure 4.12 représente  $Q_z$ , c’est-à-dire la composante hors-plan du vecteur d’onde associé à une instabilité magnétique à  $\delta$  donné. On constate immédiatement divers régimes au travers desquels l’incertitude que l’on a sur chaque point se trouve très modifiée d’une plage de dopage à une autre. Cette incertitude sur la valeur d’une composante de vecteur d’onde associé à une instabilité donnée a été déterminée en faisant l’hypothèse que nous faisons une erreur de  $\sim 1\%$  sur la valeur maximale de la susceptibilité magnétique de telle sorte que  $\chi_{0,max}(\mathbf{q}) = \chi_{0,max}^{calc}(\mathbf{q})(1 \pm 1\%)$ . Nous présentons l’exemple du cas où la susceptibilité sans interaction est calculée au demi-remplissage au travers de la Fig. 4.13 avec la lecture des incertitudes sur

$\mathbf{Q}_{\parallel}$  et  $Q_z$  à partir  $\chi_{0,max}(\mathbf{Q}_{AF})$ .

Ainsi, sur une plage de dopage  $\delta = 0 - 0.1$  (régime 1, Fig 4.4), les incertitudes sur  $\mathbf{Q}_{\parallel}$  sont assez fortes puisque le maximum de susceptibilité magnétique est peu piqué et celui-ci fluctue autour du vecteur d'onde antiferromagnétique  $\mathbf{Q}_{AF} = (\pi/a, \pi/a)$  sans que l'on puisse affirmer quoi que ce soit sur la possible formation d'une ODS incommensurable verticale ou diagonale. Expérimentalement, une incommensurabilité diagonale est mise en évidence dans LSCO dans le régime très faiblement dopé en trous ( $\delta \simeq 0.02 - 0.06$ ) [60, 64]. Par ailleurs, sur le régime 1, le système semble être incapable de choisir un vecteur d'onde  $Q_z$  associé à l'instabilité magnétique puisque les incertitudes sont totales. On peut supposer que cela pourrait signifier l'impossibilité d'une mise en ordre 3D des spin (frustration inter-plan). Notre résultat vient donc contredire les affirmations concernant la présence d'un ordre antiferromagnétique 3D au demi-remplissage du composé  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  [61, 65]. En effet, on peut interpréter cela au travers des amplitudes de saut entre les couches  $\text{CuO}_2$  décalées (structure BCT) prises en compte dans notre modèle 3D et donnant naissance à des termes de super-échange  $J_{hp}$ <sup>5</sup>. Ainsi, l'insensibilité de  $\chi_{max}$  en  $Q_z$  et la frustration magnétique contenue dans les termes de super-échange  $J_{hp}$  s'opposent à une mise en ordre inter-plan des spin. Concernant le modèle 2D sur le régime 1, celui-ci présente vraisemblablement des instabilités purement commensurables ( $Q_{AF}$ ).

A partir de  $\delta \simeq 0.1$  et jusqu'à  $\delta \simeq 0.125$  (régime 2, Fig 4.4), les incertitudes sur  $\mathbf{Q}_{\parallel}$  et  $Q_z$  sont fortement réduites.  $\mathbf{Q}_{\parallel}$  s'éloigne de  $\mathbf{Q}_{AF}$  et devient légèrement incommensurable diagonalement ( $\pi - \delta q, \pi - \delta q$ ) contrairement au modèle 2D dont les instabilités gardent leur caractère commensurable ( $Q_{AF}$ ). L'incommensurabilité atteint son maximum au dopage  $\delta \simeq 1/8$  ( $\delta q \simeq 0.155 \pm 0.013(\pi/a)$ ). Étonnamment, cette saturation d'incommensurabilité à ce dopage a été observée expérimentalement dans LSCO ( $\delta q \simeq 0.13 \pm 0.01(\pi/a)$ ) mais l'incommensurabilité est, cependant, verticale [62]. Par ailleurs, la valeur de  $Q_z$  change radicalement (oscille autour de zéro) et les incertitudes associées se réduisent fortement avec le dopage en trous  $\delta$  : ceci indique que le système aurait tendance à tendre vers une mise en ordre 3D des spin (sur le régime 2). En effet, c'est à partir du dopage 1/8 que les incertitudes sur  $Q_z$  sont les plus faibles avec un minimum atteint à  $\delta = 0.14$  et l'on peut alors supposer que  $J_{hp}$  influence modestement le système et que la formation d'ordres magnétiques 3D devient très envisageable. Sur la plage de dopage  $\delta \simeq 0.125 - 0.18$  (régime 3), les incertitudes sur  $Q_z$  sont faibles et celui-ci croît quasiment linéairement avec le dopage. Sur ce même régime 3,  $\mathbf{Q}_{\parallel}$  prend des valeurs de l'ordre de  $\delta q \simeq 0.1(\pi/a)$  comme obtenu expérimentalement [62], et est parfaitement connu puis décroît très légèrement linéairement jusqu'à  $\delta \simeq 0.18$ . C'est, par ailleurs, sur ce même régime 3 que  $U_c$  est le plus faible et se comporte comme un plateau de valeurs minimales (voir Fig. 4.10). Ces informations conjointes sur  $\mathbf{Q}_{\parallel}$  et  $Q_z$  sur le régime 3 indiquent clairement la possibilité élevée que les instabilités magnétiques conduisent à la formation d'ondes de densité de spin incommensurables 3D de vecteur d'onde  $\mathbf{Q}_0$ . A notre connaissance, nous n'avons pas trouvé d'informations dans la littérature faisant état de la mise en évidence expérimentale de tels ordres magnétiques 3D sur la région sous-dopée du dôme supraconducteur du composé LSCO. Il est, en revanche, intéressant de noter que tout récemment un ordre de charge 3D a été mis en évidence

---

<sup>5</sup>hp : hors-plan

expérimentalement au voisinage du dopage  $\delta \simeq 1/8$  dans le cuprate supraconducteur YBCO [269], ce qui pourrait donner lieu à de nouvelles études expérimentales dans cette voie pour le composé LSCO, par exemple. Concernant le modèle 2D, celui-ci reste purement commensurable ( $\mathbf{Q}_{AF}$ ) jusqu'à  $\delta \simeq 0.18$  et s'éloigne ainsi de la phénoménologie des phases magnétiques de LSCO nous poussant à continuer les investigations sur le modèle 3D complet.

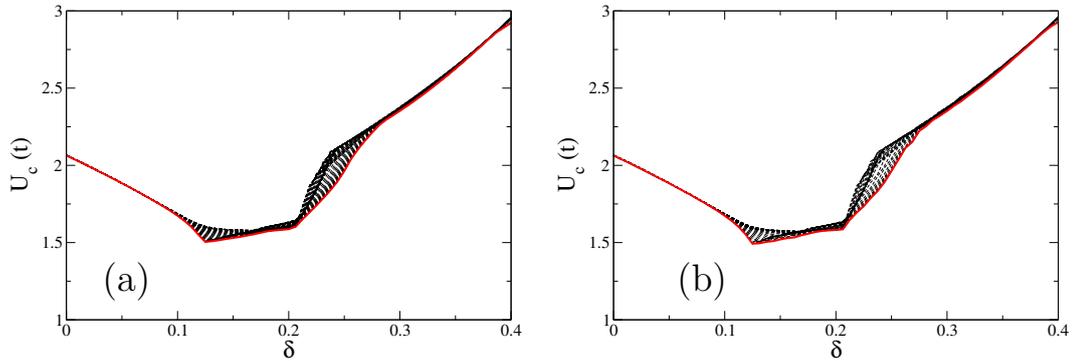


FIGURE 4.14 – (a)  $U_c$  critique (ligne rouge pleine) du modèle 3D calculé sur une cellule de taille  $1500 \times 1500 \times 100$  à  $T = t/1000$ . (b)  $U_c$  critique (ligne rouge pleine) du modèle 3D calculé sur une cellule de taille  $600 \times 600 \times 600$  à  $T = t/1000$ . Les lignes tirées noires correspondent au calcul de  $U_c$  mais pour chaque  $q_z$  variant de  $0$  à  $2\pi/c$ .

Au voisinage du dopage  $\delta \simeq 0.2$ , en revanche, les incertitudes sur  $Q_z$  explosent et celles sur  $\mathbf{Q}_{\parallel}$  redeviennent non-négligeables. Il semble qu'au voisinage de ce dopage correspondant au recouvrement des  $\chi_{0,max}^{(1)}(\delta)$  et  $\chi_{0,max}^{(2)}(\delta)$  (voir Fig. 4.4), il y a une forte compétition d'ordres magnétiques et des calculs plus précis sur des cellules bien plus grandes ou directement à la limite thermodynamique sont nécessaires afin d'affiner la discussion. On peut toujours émettre l'hypothèse qu'au voisinage de  $\delta \simeq 0.18$  le couplage inter-plan frustre de nouveau les spin. De plus,  $\mathbf{Q}_{\parallel}$  décroît et fluctue de nouveau autour de  $\mathbf{Q}_{AF}$ . Notons que, de façon surprenante, un point critique quantique (transition à  $T=0$  d'une phase magnétique ODS vers une phase "métal étrange" où la résistivité devient linéaire en température [72, 71]) a été détecté expérimentalement dans le composé LSCO au dopage  $\delta = 0.18 \pm 0.1$  [270, 271]. Concernant le modèle 2D, celui-ci met en exergue des instabilités vers des ODS incommensurables verticales à partir du dopage  $\delta \simeq 0.18$ .

Sur la plage de dopage  $\delta \simeq 0.21 - 0.28$  (régime 4), les incertitudes sur  $Q_z$  et  $\mathbf{Q}_{\parallel}$  sont de nouveau très réduites. Le  $Q_z$  de l'instabilité avoisine  $2\pi/c$  tandis que  $\mathbf{Q}_{\parallel}$  augmente linéairement le long de  $\Gamma - M$ . Dans cette zone correspondant au régime sur-dopé du diagramme des phases des cuprates, on peut encore supposer qu'il se forme à nouveau des ODS incommensurables 3D mais cela semble peu vraisemblable compte tenu de la valeur élevée du  $U_c$  (voir Fig. 4.10). Sur la plage  $\delta \simeq 0.28 - 0.38$  (régime 5), les incertitudes sur  $Q_z$  sont à nouveau totales et un ordre magnétique 3D semble inenvisageable. De plus, le  $\mathbf{Q}_{\parallel}$  de l'instabilité magnétique devient incommensurable verticalement et coïncide avec ceux obtenus dans le modèle 2D : au delà

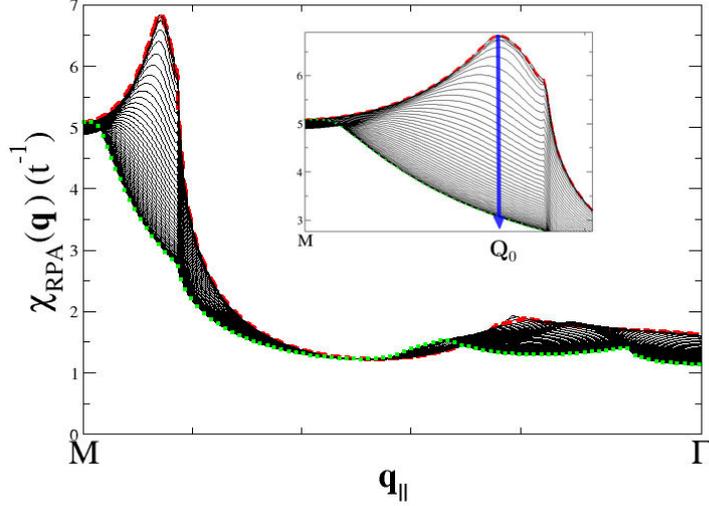


FIGURE 4.15 –  $\chi_{RPA}(\mathbf{q})$  le long de  $\Gamma - M$  pour  $U = 1.2t$  pour  $q_z$  variant de 0 (traits tirés rouges) à  $2\pi/c$  (traits pointillés verts) au dopage  $\delta = 1/8$ . Le calcul est réalisé sur une cellule de taille  $1500 \times 1500 \times 100$  à la température  $T = t/1000$  pour le modèle de liaisons fortes effectif déterminé dans le chapitre 3 en utilisant les amplitudes de saut données par les Eqs. (3.39, 3.40).

du dopage  $\delta \simeq 0.28$ , le système ne semble plus répondre magnétiquement à la dispersion 3D. Régime 1 comme régime 4 semblent clairement refléter l'impossibilité d'une mise en ordre inter-plan des spin contrairement aux régimes 2 et 3. Nous avons tout de même réalisé un calcul en changeant la géométrie de la cellule où l'on a considéré cette fois une cellule de taille  $600 \times 600 \times 600$  à température  $T = t/1000$ . Nous n'avons constaté aucune différence significative sur les résultats (voir Fig. 4.14) obtenus.

Enfin, un point intéressant qui semble ressortir de notre modèle de liaisons fortes tridimensionnel par rapport à sa partie 2D seule, est le fait que celui-ci maximise la susceptibilité sans interaction  $\chi_0(\mathbf{q})$  exactement au dopage  $\delta = 1/8$  (voir Fig. 4.4). Une telle observation impliquant une instabilité magnétique à partir d'une répulsion coulombienne faible et minimale  $U_c$  (voir Fig. 4.10) conduit vraisemblablement à la formation d'une ODS incommensurable de vecteur d'onde :

$$\mathbf{Q}_0 = \left( [0.845 \pm 0.013] \frac{\pi}{a}, [0.845 \pm 0.013] \frac{\pi}{a}, [0 \pm 0.1] \frac{2\pi}{c} \right) \quad (4.12)$$

Ceci peut être constaté sur la Fig. 4.15 où la susceptibilité RPA est calculée pour  $U = 1.2t$  et un pic de susceptibilité étroit apparaît autour du vecteur d'onde  $\mathbf{Q}_0$ . Ceci trouve son explication au travers de la surface de Fermi que nous avons déterminée dans le chapitre 3 pour la densité  $n = 1 - \delta = 0.875$ . En effet, celle-ci présente une propriété de nesting quasi-parfait de vecteur d'onde  $\mathbf{Q} \simeq \mathbf{Q}_0$  (voir Fig. 4.16). Le nesting de la surface de Fermi se propage ensuite avec  $Q_z$  qui augmente lorsque le dopage en trous augmente (voir Fig. 4.12) ce qui explique le plateau de faible valeur de  $U_c$  sur la plage de dopage  $\delta \simeq 0.125 - 0.18$  (voir Fig. 4.10). Ce résultat est

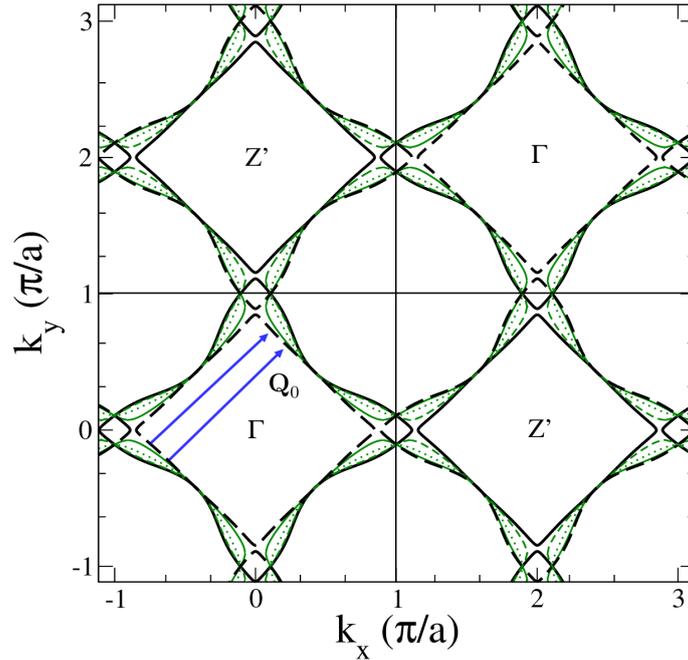


FIGURE 4.16 – Surface de Fermi de notre modèle 3D calculée au dopage  $\delta = 1/8$  pour divers  $k_z$  (voir chapitre 3) où  $\mathbf{Q}_0$  correspond au vecteur de nesting.

intéressant puisque l'on sait qu'expérimentalement, une anomalie au dopage  $\delta = 1/8$  est observée dans le composé LSCO où la  $T_c$  se met subitement à chuter de 5 K avant de remonter afin d'atteindre son maximum au dopage optimal  $\delta = 0.16$ . De plus, au voisinage du dopage  $\delta = 1/8$  une compétition d'ordres de charge et magnétique incommensurables est établie expérimentalement [101, 62] (voir le diagramme des phases Fig. 1.8). On peut dès lors se demander, à l'issue de notre travail, si un lien existe entre ces différentes observations et la possible formation d'ordres magnétiques 3D qui semblent se refléter au sein de notre modèle et au cœur de la région d'intérêt du dopage en trous.

## 4.4 Conclusion

Au cours de ce dernier chapitre, nous avons entrepris une étude préliminaire des instabilités magnétiques au travers de l'approche RPA. Nous avons tout d'abord introduit nos motivations pour réaliser une telle étude et nous avons ensuite explicité l'importance de la géométrie de la surface de Fermi sur le magnétisme des systèmes d'électrons corrélés. Nous avons ensuite discuté des probabilités d'obtenir des instabilités magnétiques aux caractéristiques variables dans notre modèle avec plus ou moins de prédominance à un dopage en trous fixé au travers du calcul de la susceptibilité de Lindhard. Nous avons ensuite étudié les instabilités magnétiques de notre modèle 3D au travers du critère de divergence de la susceptibilité magnétique RPA à  $\delta$  donné. Nous avons constaté divers régimes pour lesquels il est plus ou moins difficile de discuter des ordres magnétiques mis en exergue par les instabilités en raison du manque de précision de notre calcul (cellules moyennement grandes, température finie...) ou pour des raisons physiques inhérentes au modèle dans certains

régimes (impossibilité d'une mise en ordre 3D).

Finalement, à partir de ce travail, nous avons tout de même mis en évidence la forte possibilité d'émergence d'ondes de densité de spin incommensurables 3D sur la zone de dopage en trous  $\delta \simeq 0.125 - 0.18$  pour laquelle, il est établi expérimentalement que la  $T_c$  augmente, qu'il existe des ordres magnétiques et de charge incommensurables en compétition, qu'il existe une anomalie de la  $T_c$  au dopage  $\delta \simeq 0.125$  et un point critique quantique au dopage  $\delta \simeq 0.18$ . De tels résultats font alors émerger une question : est-ce que l'anomalie au dopage  $1/8$ , l'augmentation de la  $T_c$  ou la présence d'un point critique quantique pourraient être liées à la formation d'un ordre magnétique 3D ? De plus, comme l'incertitude sur  $Q_z$  est totale au demi-remplissage, est-ce que  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  présente vraiment un ordre à longue portée antiferromagnétique 3D ?

Cependant, notre étude présente divers problèmes non-négligeables qu'il faut évoquer. Le premier est que les incertitudes sur les points calculés restent trop élevées car, en effet, le calcul de  $\chi_0$  demande des ressources numériques importantes lorsque l'on réalise le calcul sur de très grosses cellules. Afin de compléter l'étude RPA de la meilleure façon, il faut alors réaliser les calculs à la limite thermodynamique à  $T=0$ . En effet, l'effort numérique dans ce cas peut être réduit car l'intégrale sur  $k_z$  peut s'effectuer analytiquement, toutefois au prix de grandes complications et de résultats divergents présentant des singularités intégrables à prendre en compte de manière adéquate. Par manque de temps, ceci reste à l'état de projet. Par ailleurs, les ODS incommensurables que l'on obtient ne correspondent pas à celles observées expérimentalement. En effet, notre modèle tend à favoriser la formation d'ODS commensurables pour des dopages  $\delta$  petits ( $\lesssim 0.09$ ) puis diagonales pour  $0.12 \lesssim \delta \lesssim 0.28$  et verticales pour  $\delta \lesssim 0.28$ . Au contraire, les expériences ont mis en évidence de *stripes* diagonales aux petits dopages ( $\delta \lesssim 0.06$ ) et verticales, au-delà [64]. Un tel désaccord provient sans doute des limitations intrinsèques de l'approche RPA pertinente en couplage faible et ne capturant pas les effets de fortes corrélations dont on sait qu'ils sont importants dans les cuprates. Il faut également envisager la possibilité d'une transition de phase à paramètre d'ordre fini (et non infinitésimal comme postulé dans la présente étude) d'une phase incommensurable à une autre en augmentant  $U$  comme obtenu dans le cadre du modèle  $t-U$  présenté dans la Fig. 4.7. Une étude des phases magnétiques en couplage fort est nécessaire afin de pouvoir comparer au mieux la physique du modèle avec le matériau réel. Une telle étude peut être réalisée au travers du calcul de phases incommensurables déterminées dans l'approche des bosons esclaves en représentation de Kotliar et Ruckenstein comme cela déjà été mis en œuvre sur le modèle de Hubbard  $t-U$  [268, 22, 161, 162] voire  $t-t'-U$  [280].



# Conclusions générales et perspectives

Depuis la découverte de leur supraconductivité à haute température critique par J. G. Bednorz et K. A. Müller en 1986 [6], ces oxydes de cuivre lamellaires que l'on appelle *cuprates* ont engendré plus de trente années de recherche intense [15]. L'ensemble de ces matériaux se compose de différentes familles qui ont été découvertes très rapidement les unes après les autres. Celles-ci présentent parfois des structures cristallines variées, des paramètres de maille différents et surtout des compositions chimiques différentes exceptée la présence systématique de couches  $\text{CuO}_2$  empilées et séparées successivement par des couches isolantes jouant le rôle de réservoirs de charges (voir chapitre 1). Cependant, mis à part l'évolution des températures critiques de transition supraconductrice ( $T_c$ ) selon la famille de cuprates étudiée, le diagramme des phases des cuprates est globalement générique. Les aspects centraux de celui-ci semblent, aujourd'hui, bien établis expérimentalement. Les composés parents manifestent un ordre antiferromagnétique à longue portée puis, lorsque ceux-ci sont légèrement dopés en trous, un dôme supraconducteur d'onde-d émerge et entrelace des ordres de charge et magnétiques. La  $T_c$  augmente alors progressivement puis se met à décroître à partir d'une valeur optimale du dopage en trous pour laquelle les ordres de charge et de spin semblent disparaître au profit d'une phase paramagnétique. Au fur et à mesure que le dopage augmente, la supraconductivité disparaît et laisse place à une phase liquide de Fermi [129]. Cependant, il n'existe, à l'heure actuelle, encore aucun consensus concernant l'explication théorique de l'émergence et de l'enchevêtrement de telles phases exotiques. En particulier, le mécanisme microscopique clé à l'origine de l'appariement des électrons et de leur condensation conduisant à la supraconductivité non-conventionnelle demeure un mystère non-élucidé. Diverses hypothèses ont alors été envisagées mais l'une d'elles semble être privilégiée. En effet, la proximité du dôme supraconducteur avec une phase antiferromagnétique comme cela a déjà été observé dans d'autres supraconducteurs non-conventionnels comme les fermions lourds [42] semble pointer le rôle crucial des fluctuations de spin [41]. Comme les calculs de structure électronique mettent en évidence une seule bande active au niveau de Fermi, P. W. Anderson a proposé le modèle de Hubbard bidimensionnel sur réseau carré comme modèle minimal permettant de décrire la physique de basse énergie des cuprates. En particulier, un tel modèle est en mesure de décrire la compétition entre magnétisme et supraconductivité puisque celui-ci s'identifie au modèle de Heisenberg au demi-remplissage de la bande de conduction. Le modèle de Heisenberg permet, en effet, de décrire le caractère isolant antiferromagnétique du composé parent [38]. En dépit d'efforts

considérables, les études numériques du modèle de Hubbard ne sont guère convaincantes et des efforts supplémentaires en termes de modélisation apparaissent comme nécessaires. Un modèle purement 2D fondé sur les plans  $\text{CuO}_2$  et prenant en compte trois orbitales avait été proposé en 1987 [43, 44]. Celui-ci a, en outre, pu être réduit sous la forme d'un modèle de Hubbard effectif à une bande dont l'énergie cinétique est modifiée au travers de l'inclusion d'amplitudes de saut à plus longue portée ( $t'$  et  $t''$ ) [168]. Comme nous l'avons présenté dans le chapitre 2, ces paramètres de saut à plus longue portée améliorent parfois la description du diagramme des phases magnétiques sans, cependant, améliorer l'obtention d'un ordre de paires robuste à longue portée. Au cours du chapitre 1 présentant les généralités sur les cuprates supraconducteurs, nous avons rapporté certaines observations curieuses. En effet, la corrélation de la  $T_c$  avec le nombre de couches  $\text{CuO}_2$  par maille élémentaire, la forte réduction de l'anisotropie de la résistivité avec le dopage en trous, l'anisotropie induite par la structure tétragonale centrée (BCT) réduisant la distance inter-couche puis le fait que le théorème de Mermin-Wagner interdit l'émergence d'ordres à longue portée dans les systèmes de basse-dimensionnalité, nous poussent à penser que l'effet de la troisième dimension est importante dans les cuprates et doit être examiné avec attention. En particulier, nous avons montré au cours du chapitre 2 que des calculs DFT réalisés en 2005 par Markiewicz *et al.* [57] montrent clairement une dispersion perpendiculaire aux plans  $\text{CuO}_2$  de la bande de conduction et que celle-ci peut être modélisée au travers d'un modèle de liaisons fortes. Les auteurs avaient, entre autre, proposé un modèle effectif tridimensionnel (3D) afin de décrire cette bande de conduction sans en expliciter, cependant, l'origine microscopique des processus de saut des électrons. C'est pourquoi, au cours de cette thèse, nous avons ainsi poursuivi l'objectif d'améliorer la modélisation de la bande de conduction des cuprates supraconducteurs de manière plus réaliste au travers de l'inclusion de plusieurs orbitales, à commencer par les cuprates monocouches à base de lanthane (comme LSCO) apparaissant comme étant les moins complexes du point de vue structural. Une telle étude est d'autant plus motivée qu'une mise en évidence expérimentale par spectroscopie de photoémission résolue en angle (ARPES) des surfaces de Fermi 3D de ces cuprates a été réalisée très récemment [59]. Dans le chapitre 2, nous avons alors présenté le formalisme théorique de la méthode des liaisons fortes que nous utilisons par la suite. Finalement, nous avons revu brièvement les divers modèles de liaisons fortes multi-bandes qui se sont imposés pour différentes familles de cuprates.

C'est au sein du chapitre 3 de cette thèse que nous avons construit un modèle de liaisons fortes 3D pour le cuprate supraconducteur LSCO. Ce modèle est fondé sur huit orbitales, dont quatre d'entre elles appartiennent aux ions oxygène du plan  $\text{CuO}_2$ , deux appartiennent aux ions oxygène apicaux et les deux dernières appartiennent à l'ion cuivre. Ce modèle dépend d'un certain nombre de paramètres microscopiques de liaisons fortes comme les niveaux d'énergie et les intégrales de saut (résultant des hybridations mutuelles à plus ou moins longue portée des orbitales atomiques), que nous avons définis et optimisés et qui nous ont alors permis de reproduire quasiment parfaitement la bande de conduction tridimensionnelle obtenue par calculs DFT [57]. Comme indiqué plus en détails dans la conclusion du chapitre 3 (voir 3.4), nous avons montré qu'un traitement perturbatif permettant de réduire notre modèle multi-bandes sous la forme d'un modèle effectif converge

lentement en raison de la faible valeur du gap de transfert de charges. Néanmoins, un tel traitement nous a permis de dévoiler l'origine microscopique des processus de saut inhérents à notre modèle multi-bandes et contribuant aux différentes amplitudes de saut intra et inter-couche déterminant le modèle effectif à une bande. En particulier, nous avons mis en évidence que notre modèle étend conjointement le modèle d'Emery et le modèle 3D de Markiewicz *et al.* [57] pour lequel nous fournissons ainsi une interprétation microscopique. Nous avons, par la suite, appliqué une approche non-perturbative consistant à calculer la transformée de Fourier de la bande de conduction exacte. Cette méthode nous a permis de calculer les valeurs numériques des amplitudes de saut du modèle effectif 3D qui permettent, cette fois, de décrire parfaitement la bande de conduction et la surface de Fermi. Nous montrons que ces amplitudes de saut décroissent lentement avec la distance et nous montrons qu'il a, alors, fallu nécessairement en retenir un nombre conséquent. En outre, nous avons montré clairement que la présence des ions oxygène apicaux affecte de façon importante les amplitudes de saut intra-plan et inter-plan. De plus, un autre résultat intéressant a consisté à montrer que les paramètres microscopiques de saut ainsi calculés sont en très bon accord avec ceux qui ont été nécessaires afin d'interpréter les surfaces de Fermi mesurées par ARPES ou obtenues par calculs DFT (voir 3.4). Nous avons enfin proposé une première caractérisation du modèle au travers du calcul de la surface de Fermi et de la densité d'états. Nous avons mis en évidence que la surface de Fermi présente des domaines décalés qui alternent en taille et en forme. Cette propriété est attribuée à la structure BCT inhérente au composé étudié et, surtout, au modèle réalisé en conséquence. Une telle observation a été obtenue expérimentalement sur le composé LSCO sur-dopé en trous [59]. Suivant les questions qui se posent concernant l'impact des fluctuations magnétiques sur la physique des cuprates supraconducteurs évoquées dans la première partie de cette conclusion générale, nous avons trouvé pertinent d'effectuer une seconde caractérisation du modèle au travers d'une étude des instabilités magnétiques (à commencer par le couplage faible). Le dernier chapitre de cette thèse (voir 4) présente cette étude réalisée dans l'approximation RPA. Nous avons, en premier lieu, présenté les motivations et les succès de cette approche puis nous avons précisé sa justification théorique. Les calculs sont réalisés sur des cellules de grandes tailles à température quasi-nulle pour le modèle effectif 3D à une bande que nous avons déterminé. Nous avons montré que sur la région du dopage en trous accessible expérimentalement, notre modèle conduit à une compétition parmi plusieurs instabilités magnétiques 3D. En particulier, nous avons montré que la tendance du modèle à former des ondes de densité de spin incommensurables 3D est particulièrement forte sur une plage de dopage correspondant à  $\delta \simeq 0.125 - 0.15$ . Ce résultat est intéressant puisque nous savons qu'il s'agit des valeurs du dopage pour lesquelles, il est établi expérimentalement qu'une forte compétition d'ordres de charge, de spin et de paires est à l'œuvre. Nous pouvons donc, à juste titre, poser la question de l'importance de la troisième dimension et d'une mise en ordre inter-couche des spin sur cette zone de dopage et plus particulièrement sur l'effet que cela pourrait avoir sur la supraconductivité.

Les perspectives concernant ce travail de recherche passionnant sont multiples et diverses. Premièrement, comme évoqué dans la conclusion du dernier chapitre 4 (voir 4.4), il faudrait affiner les calculs de RPA de manière à se placer à la li-

mite thermodynamique afin de discuter avec une meilleure certitude les résultats évoqués. Il est aussi possible au travers de l'approche RPA d'étudier les instabilités de paires d'électrons dans les différents canaux de symétrie inhérents à notre modèle 3D pourvu qu'un nouveau terme d'interaction attractif (cette fois) soit ajouté à l'Hamiltonien et justifié physiquement. Par ailleurs, il est établi que les cuprates sont des composés fortement corrélés dont l'interaction coulombienne sur site est au moins de l'ordre de la largeur de bande sinon plus grande [124]. Pour cela il faudrait, appliquer des approches bien établies permettant de capturer les effets des fortes corrélations (couplage fort) afin d'étudier les propriétés physiques de basse énergie. Ceci permettrait de comparer de façon bien plus sûre la pertinence du modèle au regard de la physique qu'il contient par rapport aux résultats expérimentaux. Dans la suite nous ne prétendons en aucun cas avoir une quelconque maîtrise des approches théoriques suivantes, néanmoins, nous avons trouvé pertinent de les évoquer compte tenu de leurs succès précédents sur le modèle de Hubbard. Ainsi, il serait, par exemple, très intéressant d'appliquer la méthode des bosons esclaves (SBMF) [24, 25] qui pourrait permettre l'étude des phases magnétiques en couplage fort du modèle de Hubbard 3D que nous avons étendu. Une méthode comme la méthode du champ moyen enchevêtré par les symétries (SEMF) [21] pourrait tout aussi bien être utilisée telle qu'elle l'avait été pour le modèle t-U dont les canaux de charge, de spin et de paires peuvent être étudiés aussi bien en couplage faible qu'en couplage fort (voir Fig. 2.1). De plus, notre modèle de liaisons fortes étant à priori nouveau, appliquer une nouvelle fois des approches corrélées comme la méthode d'approximation échange-fluctuation (FLEX) [211], la méthode Monte-Carlo quantique (QMC) à l'approximation des chemins contraints [20], la méthode Monte-Carlo variationnelle à plusieurs variables (mVMC) [19] ou encore la méthode du groupe de renormalisation fonctionnelle (fRG) [23] permettrait de conduire à des résultats inédits et apporterait des informations cruciales sur l'importance de la tridimensionnalité des cuprates sur leur supraconductivité à haute température critique.

# Annexe A

## Formulation de Lindgren de la théorie des perturbations de Rayleigh-Schrödinger

Les Eqs. (3.29, 3.30, 3.31, 3.32) ci-dessus ont été déterminées en utilisant la théorie des perturbations de Rayleigh-Schrödinger. Plus spécifiquement, nous avons fait usage de la formulation de la Lindgren [172] afin de construire le Hamiltonien de liaisons fortes effectifs et de mettre en lumière les origines microscopiques des différentes amplitudes effectives de saut. Ci-dessous, nous résumons les principales étapes nous conduisant à un Hamiltonien effectif à un ordre donné dans la théorie des perturbations. Afin de réaliser cela, nous séparons le Hamiltonien Eqs. (3.11, 3.12) en deux parties  $\sum_{\mathbf{k},\sigma} \hat{H}_{0,\sigma}(\mathbf{k})$  et  $\sum_{\mathbf{k},\sigma} \hat{H}_{1,\sigma}(\mathbf{k})$ . Ici,  $\sum_{\mathbf{k},\sigma} \hat{H}_{0,\sigma}(\mathbf{k})$ <sup>1</sup> est la partie diagonale du Hamiltonien et celle-ci joue le rôle du Hamiltonien non-perturbé, tandis que  $\sum_{\mathbf{k},\sigma} \hat{H}_{1,\sigma}(\mathbf{k})$  est la partie hors-diagonale et est considérée comme étant la perturbation :

$$\hat{H} = \sum_{\sigma,\mathbf{k}} \left( \hat{H}_{0,\sigma}(\mathbf{k}) + \hat{H}_{1,\sigma}(\mathbf{k}) \right), \quad (\text{A.1})$$

En effet, la méthode de Lindgren et plus généralement la théorie des perturbations s'applique normalement à un problème insoluble. En ce qui nous concerne, le Hamiltonien peut être diagonalisé numériquement de manière exacte mais la solution  $y$  est peu lisible. Notre objectif au travers de l'application de la théorie des perturbations consiste à rendre lisible le rôle de la perturbation et à interpréter ses effets. Dans l'approche de Lindgren [172], le Hamiltonien effectif à l'ordre  $i$  agissant sur le secteur de basse énergie de l'espace de Hilbert, généré ici par  $|d_{\mathbf{k},\sigma}\rangle$ , est exprimé en termes d'un opérateur d'onde  $\hat{\Omega}(\mathbf{k})$  [246] comme :

$$\hat{H}_{\text{eff}}^{(i)} = \sum_{\mathbf{k}} |d_{\mathbf{k}}\rangle \langle d_{\mathbf{k}}| \hat{H}_1(\mathbf{k}) \left( \hat{\Omega}^{(0)}(\mathbf{k}) + \hat{\Omega}^{(1)}(\mathbf{k}) + \hat{\Omega}^{(2)}(\mathbf{k}) + \dots + \hat{\Omega}^{(i-1)}(\mathbf{k}) \right), \quad (\text{A.2})$$

où l'indice mué  $\sigma$  est omis pour des raisons de simplicité. Après avoir mesuré toutes les énergies par rapport à  $\epsilon_d$ , la contribution à l'ordre zéro est forcée à disparaître.

---

<sup>1</sup> $\sum_{\mathbf{k},\sigma} \hat{H}_{0,\sigma}(\mathbf{k}) \equiv \sum_{\mathbf{k},\sigma} \sum_{\nu} \epsilon_{\nu}(\mathbf{k}) \hat{\psi}_{\mathbf{k},\sigma,\nu}^{\dagger} \hat{\psi}_{\mathbf{k},\sigma,\nu}$

L'ordre zéro de l'opérateur d'onde est simplement la projection de l'opérateur sur le secteur de basse énergie de notre modèle :

$$\hat{\Omega}^{(0)}(\mathbf{k}) = |d_{\mathbf{k}}\rangle\langle d_{\mathbf{k}}|. \quad (\text{A.3})$$

En partant de l'équation de Schrödinger, Lindgren a alors obtenu une formule récursive pour  $\hat{\Omega}^{(l)}(\mathbf{k})$  :

$$\begin{aligned} \left[ \hat{\Omega}^{(l)}(\mathbf{k}), \hat{H}_0(\mathbf{k}) \right] = & (1 - |d_{\mathbf{k}}\rangle\langle d_{\mathbf{k}}|) \hat{H}_1(\mathbf{k}) \hat{\Omega}^{(l-1)}(\mathbf{k}) \\ & - \sum_{m=1}^{l-1} \hat{\Omega}^{(l-m)}(\mathbf{k}) \hat{H}_1(\mathbf{k}) \hat{\Omega}^{(m-1)}(\mathbf{k}). \end{aligned} \quad (\text{A.4})$$

Les ordres les plus bas sont, dès lors, explicitement obtenus comme :

$$\hat{\Omega}^{(1)}(\mathbf{k}) = \sum_{\nu} |\nu_{\mathbf{k}}\rangle\langle d_{\mathbf{k}}| \frac{\langle \nu_{\mathbf{k}} | \hat{H}_1(\mathbf{k}) | d_{\mathbf{k}} \rangle}{\epsilon_d - \epsilon_{\nu}(\mathbf{k})}, \quad (\text{A.5})$$

$$\hat{\Omega}^{(2)}(\mathbf{k}) = \sum_{\nu} |\nu_{\mathbf{k}}\rangle\langle d_{\mathbf{k}}| \frac{\langle \nu_{\mathbf{k}} | \hat{H}_1(\mathbf{k}) \hat{\Omega}^{(1)}(\mathbf{k}) - \hat{\Omega}^{(1)}(\mathbf{k}) \hat{H}_1(\mathbf{k}) | d_{\mathbf{k}} \rangle}{\epsilon_d - \epsilon_{\nu}(\mathbf{k})}, \quad (\text{A.6})$$

$$\begin{aligned} \hat{\Omega}^{(3)}(\mathbf{k}) = & \sum_{\nu} |\nu_{\mathbf{k}}\rangle\langle d_{\mathbf{k}}| \times \\ & \frac{\langle \nu_{\mathbf{k}} | \hat{H}_1(\mathbf{k}) \hat{\Omega}^{(2)}(\mathbf{k}) - \hat{\Omega}^{(2)}(\mathbf{k}) \hat{H}_1(\mathbf{k}) \hat{\Omega}^{(1)}(\mathbf{k}) - \hat{\Omega}^{(1)}(\mathbf{k}) \hat{H}_1(\mathbf{k}) \hat{\Omega}^{(2)}(\mathbf{k}) - \hat{\Omega}^{(2)}(\mathbf{k}) \hat{H}_1(\mathbf{k}) | d_{\mathbf{k}} \rangle}{\epsilon_d - \epsilon_{\nu}(\mathbf{k})}, \end{aligned} \quad (\text{A.7})$$

$$\begin{aligned} \hat{\Omega}^{(4)}(\mathbf{k}) = & \sum_{\nu} |\nu_{\mathbf{k}}\rangle\langle d_{\mathbf{k}}| \\ & \times \frac{\langle \nu_{\mathbf{k}} | \left[ \hat{H}_1(\mathbf{k}) \hat{\Omega}^{(3)}(\mathbf{k}) - \hat{\Omega}^{(3)}(\mathbf{k}) \hat{H}_1(\mathbf{k}) \hat{\Omega}^{(2)}(\mathbf{k}) \right. \\ & \left. - \frac{\hat{\Omega}^{(2)}(\mathbf{k}) \hat{H}_1(\mathbf{k}) \hat{\Omega}^{(1)}(\mathbf{k}) + \hat{\Omega}^{(1)}(\mathbf{k}) \hat{H}_1(\mathbf{k}) \hat{\Omega}^{(2)}(\mathbf{k})}{\epsilon_d - \epsilon_{\nu}(\mathbf{k})} \right] | d_{\mathbf{k}} \rangle}{\epsilon_d - \epsilon_{\nu}(\mathbf{k})}, \end{aligned} \quad (\text{A.8})$$

où nous avons gardé  $\epsilon_d$  par souci de clarté. Ceci conduit à :

$$\begin{aligned} \hat{\mathcal{H}}_{\text{eff}}^{(4)} = & \sum_{\mathbf{k}} |d_{\mathbf{k}}\rangle\langle d_{\mathbf{k}}| \left[ \epsilon_d + \sum_{\nu} \frac{|h_{\nu}(\mathbf{k})|^2}{\epsilon_d - \epsilon_{\nu}(\mathbf{k})} \right. \\ & + \sum_{\nu, \nu'} \frac{h_{\nu}(\mathbf{k}) g_{\nu, \nu'}(\mathbf{k}) h_{\nu'}(\mathbf{k})}{(\epsilon_d - \epsilon_{\nu}(\mathbf{k})) (\epsilon_d - \epsilon_{\nu'}(\mathbf{k}))} \\ & + \sum_{\nu, \nu', \nu''} \frac{h_{\nu}(\mathbf{k}) g_{\nu, \nu'}(\mathbf{k}) g_{\nu', \nu''}(\mathbf{k}) h_{\nu''}^*(\mathbf{k})}{(\epsilon_d - \epsilon_{\nu}(\mathbf{k})) (\epsilon_d - \epsilon_{\nu'}(\mathbf{k})) (\epsilon_d - \epsilon_{\nu''}(\mathbf{k}))} \\ & \left. - \sum_{\nu, \nu'} \frac{|h_{\nu}(\mathbf{k})|^2 |h_{\nu'}(\mathbf{k})|^2}{(\epsilon_d - \epsilon_{\nu'}(\mathbf{k}))^2 (\epsilon_d - \epsilon_{\nu}(\mathbf{k}))} \right], \end{aligned} \quad (\text{A.9})$$

avec

$$\begin{aligned}\hat{H}_{1,d,\nu} &= \sum_{\mathbf{k}} t_{pd} \left( h_3(\mathbf{k}) |d_{\mathbf{k}}\rangle \langle p_{x,\mathbf{k}}^{(X)}| + h_4(\mathbf{k}) |d_{\mathbf{k}}\rangle \langle p_{y,\mathbf{k}}^{(Y)}| \right) \\ \hat{H}_{1,\nu,\nu'} &= \sum_{\mathbf{k}} \sum_{\nu,\nu'} g_{\nu,\nu'}(\mathbf{k}) |\nu\rangle \langle \nu'|,\end{aligned}\tag{A.10}$$

où  $h_3(\mathbf{k}) = 2it_{pd}p_x$  et  $h_4(\mathbf{k}) = -2it_{pd}p_y$ . Les éléments de matrice  $\langle \nu_{\mathbf{k}} | \hat{H}_1(\mathbf{k}) | \nu'_{\mathbf{k}} \rangle$  sont notés par  $g_{\nu,\nu'}(\mathbf{k})$ .

En ce qui concerne le couplage inter-couche donné par Eq. (3.22), il s'avère qu'il apparaît à l'ordre quatre du développement perturbatif, à partir des contributions à  $\hat{H}_{\text{eff}}^{(5)}$  s'écrivant :

$$\sum_{\nu,\nu',\nu'',\nu'''} \frac{h_{\nu}(\mathbf{k}) g_{\nu,\nu'}(\mathbf{k}) g_{\nu',\nu''}(\mathbf{k}) g_{\nu'',\nu'''}(\mathbf{k}) h_{\nu'''}^*(\mathbf{k})}{(\epsilon_d - \epsilon_{\nu}(\mathbf{k}))(\epsilon_d - \epsilon_{\nu'}(\mathbf{k}))(\epsilon_d - \epsilon_{\nu''}(\mathbf{k}))(\epsilon_d - \epsilon_{\nu'''}(\mathbf{k}))}.\tag{A.11}$$

Par ailleurs, les couplages inter-couche devraient contribuer de façon significative aux amplitudes effectives de saut intra-plan. Ceci est particulièrement vrai pour  $t'''$ , à partir de la contribution à  $\hat{H}_{\text{eff}}^{(6)}$  de la forme :

$$\begin{aligned}& \sum_{\nu,\nu',\nu''} \frac{h_{\nu}(\mathbf{k}) g_{\nu,\nu'}(\mathbf{k}) g_{\nu',\nu''}(\mathbf{k})}{(\epsilon_d - \epsilon_{\nu}(\mathbf{k}))(\epsilon_d - \epsilon_{\nu'}(\mathbf{k}))(\epsilon_d - \epsilon_{\nu''}(\mathbf{k}))} \\ & \times \sum_{\nu''',\nu''''} \frac{g_{\nu'',\nu'''}(\mathbf{k}) g_{\nu''',\nu''''}(\mathbf{k}) h_{\nu''''}^*(\mathbf{k})}{(\epsilon_d - \epsilon_{\nu'''}(\mathbf{k}))(\epsilon_d - \epsilon_{\nu''''}(\mathbf{k}))}.\end{aligned}\tag{A.12}$$



# Bibliographie

- [1] J. Matricon et G. Waysand, *La guerre du froid*, Seuil (1994). [1](#)
- [2] S. Blundell, *La Supraconductivité - 100 an après*, Belin (2011). [1](#)
- [3] R. Hott, *High Temperature Superconductivity 2 - Engineering Applications* **35**, édité par A. V. Narlikar, Springer-Verlag Berlin-Heidelberg (2004). [1](#)
- [4] S. Hahn, K. Kim, K. Kim, X. Hu, T. Painter, I. Dixon, S. Kim, K. R. Bhattarai, S. Noguchi, J. Jaroszynski, et D. C. Larbalestier, *Nature* (2019), DOI : 10.1038/s41586-019-1293-1. [1](#)
- [5] N. Nguyen, J. Choisnet, M. Hervieu, et B. Raveau, *J. Solid State Chem.* **39**, 120 (1981) ; N. Nguyen, F. Studer, et B. Raveau, *J. Phys. Chem. Solids* **44**, 389 (1983). [1](#), [36](#)
- [6] K. A. Müller et J. G. Bednorz, *Z. Phys. B : Condens. Matter* **64**, 189 (1986). [1](#), [2](#), [31](#), [36](#), [123](#)
- [7] J. G. Bednorz et K. A. Müller, *Rev. Mod. Phys.* **60**, 585 (1988). [1](#)
- [8] J. R. Gavaler, *Appl. Phys. Lett.* **23**, 480 (1973). [1](#)
- [9] L. R. Testardi, J. H. Wernick, et W. A. Royer, *Solid State Commun.* **15**, 1 (1974). [1](#)
- [10] R. M. Hazen, *The breakthrough : the race for the superconductor*, New York : Summit Books (1988). [1](#)
- [11] R. J. Cava, R. B. van Dover, B. Batlogg, et E. A. Rietman, *Phys. Rev. Lett* **58**, 408 (1987). [1](#)
- [12] C. W. Chu, P. H. Hor, R. L. Meng, L. Gao, Z. J. Huang, et Y. Q. Wang, *Phys. Rev. Lett* **58**, 405 (1987). [1](#)
- [13] M. K. Wu, J. R. Ashburn, C. J. Torng, P. H. Hor, R. L. Meng, L. Gao, Z. J. Huang, Y. Q. Wang, et C. W. Chu, *Phys. Rev. Lett.* **58**, 908 (1987). [1](#), [13](#)
- [14] A. Schilling, M. Cantoni, J. D. Guo, et H. R. Ott, *Nature (London)* **363**, 56 (1993). [2](#), [16](#)
- [15] L. Taillefer, *Ann. Rev. Cond. Mat. Phys.* **1**, 51 (2010). [2](#), [5](#), [20](#), [103](#), [123](#)
- [16] A. Georges, G. Kotliar, W. Krauth, et M. J. Rozenberg, *Rev. Mod. Phys.* **68**, 13 (1996). [2](#)

- 
- [17] G. Kotliar, S. Y. Savrasov, K. Haule, V. S. Oudovenko, O. Parcollet, et C. A. Marianetti, *Rev. Mod. Phys.* **78**, 865 (2006). [2](#)
- [18] W. M. C. Foulkes, L. Mitas, R. J. Needs, et G. Rajagopal, *Rev. Mod. Phys.* **73**, 33 (2011). [2](#)
- [19] D. Tahara et M. Imada, *J. Phys. Soc. Jpn.* **77**, 114701 (2008). [2](#), [126](#)
- [20] S. Zhang, J. Carlson et J. E. Gubernatis, *Phys. Rev. Lett.* **74**, 3652 (1995); *Phys. Rev. B* **55**, 7464 (1997). [2](#), [126](#)
- [21] A. Leprévost, *Ordres non conventionnels et entrelacés du modèle de Hubbard à basse dimensionnalité*, Thèse de doctorat, Université de Caen Basse-Normandie (2015). [2](#), [6](#), [32](#), [33](#), [35](#), [126](#)
- [22] A. Leprévost, O. Juillet, et R. Frésard, *New J. Phys.* **17**, 103023 (2015). [2](#), [6](#), [32](#), [33](#), [35](#), [121](#)
- [23] W. Metzner, M. Salmhofer, C. Honerkamp, V. Meden, et K. Schoenhammer, *Rev. Mod. Phys.* **84**, 299 (2012). [2](#), [126](#)
- [24] G. Kotliar et A. E. Ruckenstein, *Phys. Rev. Lett.* **57**, 1362 (1986). [2](#), [112](#), [126](#)
- [25] R. Frésard, J. Kroha, et P. Wölfle, dans *Theoretical Methods for Strongly Correlated Systems*, édité par A. Avella et F. Mancini, Springer Series in Solid-State Sciences Vol. **171** (Springer-Verlag, Berlin, 2012), pp. 65-101. [2](#), [126](#)
- [26] A. Damascelli, Z.-X. Shen, et Z. Hussain, *Rev. Mod. Phys.* **75**, 473 (2003). [2](#), [10](#), [28](#), [29](#), [36](#), [54](#)
- [27] L. Perfetti, J. Faure, E. Papalazarouc, J. Mauchain, M. Marsi, M. O. Goerbig, A. Taleb-Ibrahimi, Y. Ohtsubo, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **201**, 60 (2015). [2](#)
- [28] N. Nilforoushan, M. Casula, A. Amaricci, M. Caputo, J. Caillaux, L. Khalil, E. Papalazarou, P. Simon, L. Perfetti, I. Vobornik, P. K. Das, J. Fujii, D. Santos-Cottin, Y. Klein, M. Fabrizio, A. Gauzzi, et M. Marsi, arXiv :1905.12210 (non-publié). [2](#)
- [29] J. Paglione et R. L. Greene, *Nat. Phys.* **6**, 645 (2010). [2](#), [5](#)
- [30] M. Somayazulu, M. Ahart, A. K. Mishra, Z. M. Geballe, M. Baldini, Y. Meng, V. V. Struzhkin, et Russell J. Hemley, *Phys. Rev. Lett.* **122**, 027001 (2019). [2](#)
- [31] A. P. Drozdov, P. P. Kong, V. S. Minkov, S. P. Besedin, M. A. Kuzovnikov, S. Mozaffari, L. Balicas, F. F. Balakirev, D. E. Graf, V. B. Prakapenka, E. Greenberg, D. A. Knyazev, M. Tkacz, et M. I. Erements, *Nature* **569**, 528 (2019). [2](#)
- [32] A. Georges, *Cuprates supraconducteurs : où en est-on ?*, Cours du Collège de France, 2009-2010. [3](#)
- [33] V. L. Ginzburg et L. D. Landau, *Zh. Eksp. Teor. Fiz.* **20**, 1064 (1950). [3](#)
- [34] J. Bardeen, L. N. Cooper, et J. R. Schrieffer, *Phys. Rev.* **108**, 1175 (1957). [3](#)
- [35] J. R. Schrieffer, *Theory of superconductivity*, Addison-Wesley New York (1964). [3](#)

- [36] P. Monthoux, D. Pines, et G. G. Lonzarich, *Nature* **450**, 1177 (2007). [3](#)
- [37] A. M. Oleś, K. Wohlfeld, et G. Khaliullin, *Condens. Matter* **4**, 46 (2019). [4](#), [54](#)
- [38] M. Randeria, R. Sensarma, et N. Trivedi, *Strongly Correlated Systems*, Chapitre 2, Springer Series in Solid-State Sciences (2011). [5](#), [19](#), [20](#), [123](#)
- [39] R. Coldea, S. M. Hayden, G. Aeppli, T. G. Perring, C. D. Frost, T. E. Mason, S.-W. Cheong, et Z. Fisk, *Phys. Rev. Lett.* **86**, 5377 (2001). [5](#)
- [40] E. Fradkin, S. A. Kivelson, et J. M. Tranquada, *Rev. Mod. Phys.* **87**, 457 (2015). [5](#), [19](#)
- [41] D. J. Scalapino, *Rev. Mod. Phys.* **84**, 1383 (2012). [4](#), [5](#), [54](#), [103](#), [123](#)
- [42] C. Girod, *Point Critique Quantique dans la phase Pseudogap des Cuprates Supraconducteurs*, Présentation donnée au GDR MEETICC : Réunion plénière, Dunkerque (2019). [5](#), [20](#), [52](#), [123](#)
- [43] V. J. Emery, *Phys. Rev. Lett.* **58**, 2794 (1987); V. J. Emery et G. Reiter, *Phys. Rev. B* **38**, 4547 (1988). [5](#), [27](#), [45](#), [47](#), [61](#), [71](#), [84](#), [124](#)
- [44] C. M. Varma, *Solid State Commun.* **62**, 681 (1987). [5](#), [27](#), [45](#), [61](#), [71](#), [124](#)
- [45] L. F. Mattheiss, *Phys. Rev. Lett.* **58**, 1028 (1987). [5](#), [23](#), [24](#), [27](#)
- [46] J. Hubbard, *Proc. Roy. Soc. London A* **276**, 238 (1963); *Proc. Roy. Soc. London A* **281**, 401 (1964). [6](#)
- [47] J. Kanamori, *Prog. Theor. Phys.* **30**, 275 (1963). [6](#)
- [48] M. C. Gutzwiller, *Phys. Rev. Lett.* **10**, 159 (1963). [6](#)
- [49] P. W. Anderson, *Science* **235**, 1196 (1987). [6](#), [23](#), [31](#), [32](#), [72](#)
- [50] P. Corboz, T. M. Rice, et M. Troyer, *Phys. Rev. Lett.* **113**, 046402 (2014). [6](#), [32](#), [35](#)
- [51] T. Misawa et M. Imada, *Phys. Rev. B* **90**, 115137 (2014). [6](#), [35](#)
- [52] K. Ido, T. Ohgoe, et M. Imada, *Phys. Rev. B* **97**, 045138 (2018). [6](#), [33](#), [34](#), [35](#)
- [53] J. P. F. LeBlanc, A. E. Antipov, F. Becca, I. W. Bulik, G. K.-L. Chan, C.-M. Chung, Y. Deng, M. Ferrero, T. M. Henderson, C. A. Jimnez-Hoyos, E. Kozik, X.-W. Liu, A. J. Millis, N. V. Prokofev, M. Qin, G. E. Scuseria, H. Shi, B. V. Svistunov, L. F. Tocchio, I. S. Tupitsyn, S. R. White, S. Zhang, B.-X. Zheng, Z. Zhu, et E. Gull, *Phys. Rev. X* **5**, 041041 (2015). [6](#), [32](#), [33](#)
- [54] B.-X. Zheng, C.-M. Chung, P. Corboz, G. Ehlers, M.-P. Qin, R. M. Noack, S. R. White, S. Zhang, et G. K.-L. Chan, *Science* **358**, 1155 (2017). [6](#), [32](#)
- [55] E. Pavarini, I. Dasgupta, T. Saha-Dasgupta, O. Jepsen, et O. K. Andersen, *Phys. Rev. Lett.* **87**, 047003 (2001). [6](#), [19](#), [35](#), [36](#), [47](#), [54](#), [56](#), [57](#), [62](#), [79](#), [83](#), [84](#), [87](#), [88](#)
- [56] M. Imada, A. Fujimori, et Y. Tokura, *Rev. Mod. Phys.* **70**, 1039 (1998). [6](#)

- [57] R. S. Markiewicz, S. Sahrakorpi, M. Lindroos, H. Lin, et A. Bansil, Phys. Rev. B **72**, 054519 (2005). [6](#), [7](#), [29](#), [37](#), [46](#), [48](#), [49](#), [50](#), [51](#), [53](#), [54](#), [62](#), [65](#), [67](#), [68](#), [69](#), [70](#), [76](#), [77](#), [78](#), [79](#), [80](#), [84](#), [92](#), [94](#), [96](#), [97](#), [98](#), [124](#), [125](#)
- [58] M. R. Norman, Phys. Rev. B **75**, 184514 (2007). [6](#), [37](#), [76](#), [77](#), [92](#), [98](#), [101](#)
- [59] M. Horio, K. Hauser, Y. Sassa, Z. Mingazheva, D. Sutter, K. Kramer, A. Cook, E. Nocerino, O. K. Forsslund, O. Tjernberg, M. Kobayashi, A. Chikina, N. B. M. Schröter, J. A. Krieger, T. Schmitt, V. N. Strocov, S. Pyon, T. Takayama, H. Takagi, O. J. Lipscombe, S. M. Hayden, M. Ishikado, H. Eisaki, T. Neupert, M. Månsson, C. E. Matt, et J. Chang, Phys. Rev. Lett. **121**, 077004 (2018). [7](#), [29](#), [35](#), [37](#), [51](#), [52](#), [53](#), [69](#), [79](#), [80](#), [94](#), [96](#), [98](#), [124](#), [125](#)
- [60] M. Matsuda, M. Fujita, S. Wakimoto, J. A. Fernandez-Baca, J. M. Tranquada, et K. Yamada, Phys. Rev. Lett. **101**, 197001 (2008). [7](#), [103](#), [112](#), [117](#)
- [61] M. Kofu, S.-H. Lee, M. Fujita, H.-J. Kang, H. Eisaki, et K. Yamada, Phys. Rev. Lett. **102**, 047001 (2009). [7](#), [103](#), [112](#), [117](#)
- [62] K. Yamada, C. H. Lee, K. Kurahashi, J. Wada, S. Wakimoto, S. Ueki, H. Kimura, Y. Endoh, S. Hosoya, G. Shirane, R. J. Birgeneau, M. Greven, M. A. Kastner, et Y. J. Kim, Phys. Rev. B **57**, 6165 (1998). [7](#), [33](#), [103](#), [112](#), [117](#), [120](#)
- [63] J. Chang, Ch. Niedermayer, R. Gilardi, N. B. Christensen, H. M. Rønnow, D. F. McMorrow, M. Ay, J. Stahn, O. Sobolev, A. Hiess, S. Pailhes, C. Baines, N. Momono, M. Oda, M. Ido, et J. Mesot, Phys. Rev. B **78**, 104525 (2008). [7](#), [103](#), [112](#)
- [64] M.-H. Julien, Physica B **329 – 333**, 693 (2003). [7](#), [103](#), [112](#), [117](#), [121](#)
- [65] M. Manojlović, M. Pavkov, M. Škrinjar, M. Pantić, D. Kapor, et S. Stojanović, Phys. Rev. B **68**, 014435 (2003). [7](#), [103](#), [112](#), [117](#)
- [66] E. Dagotto, Rev. Mod. Phys. **66**, 763 (1994). [9](#), [10](#), [17](#), [31](#), [47](#), [54](#), [75](#), [84](#), [103](#)
- [67] D. Lee, H. N. Lee, Materials **10** (2017). [10](#)
- [68] Y. Nakamura et S. Uchida, Phys. Rev. B **47**, 8369(R) (1993). [10](#), [11](#)
- [69] Md. Atikur Rahman, Md. Zahidur Rahaman, et Md. Nurush Samsuddoha, American Journal of Physics and Applications, DOI :10.11648/j.ajpa.20150302.15. [12](#), [13](#), [14](#), [15](#), [16](#), [17](#)
- [70] N. P. Armitage, P. Fournier, et R. L. Greene. Rev. Mod. Phys. **82**, 2421 (2010). [17](#), [26](#)
- [71] L. Taillefer, *Superconductivity and Quantum Criticality*, La Physique au Canada **67**, 109 (2011). [20](#), [118](#)
- [72] S. Sachdev, Phys. Status Solidi B **247**, 537 (2010). [20](#), [118](#)
- [73] I. M. Vishik, W. S. Lee, R.-H. He, M. Hashimoto, Z. Hussain, T. P. Devereaux, et Z.-X. Shen, New J. Phys. **12**, 105008 (2010). [29](#)

- [74] T. Yoshida, X. J. Zhou, M. Nakamura, S. A. Kellar, P. V. Bogdanov, E. D. Lu, A. Lanzara, Z. Hussain, A. Ino, T. Mizokawa, A. Fujimori, H. Eisaki, C. Kim, Z.-X. Shen, T. Kakeshita, et S. Uchida, *Phys. Rev. B* **63**, 220501(R) (2001). [29](#), [94](#), [98](#)
- [75] M. Lindroos, S. Sahrakorpi, and A. Bansil, *Phys. Rev. B* **65**, 054514 (2002). [29](#)
- [76] D. Lu, I. M. Vishik, M. Yi, Y. Chen, R. G. Moore, et Z.-X. Shen, *Annu. Rev. Cond. Mat. Phys.*, **3**, 112 (2012).
- [77] J.-I Shimoyama, *World Scientific Series in Applications of Superconductivity and Related Phenomena*, Chapter 1.1, pp. 3-16 (2016). [14](#)
- [78] L. Chapman, *Part 2. Copper oxide high temperature superconductors*, <https://slideplayer.com/slide/10622224/>. [16](#)
- [79] M. Le Tacon, “*un gap peut en cacher un autre*” *une exploration de la phase supraconductrice des cuprates par sonde Raman électronique*, Thèse de doctorat de l’Université Paris 7. [22](#)
- [80] H. Eskes, A. M. Oleś, M. B. J. Meinders, et W. Stephan, *Phys. Rev. B* **50**, 17980 (1994). [25](#)
- [81] H. Eskes et R. Eder, *Phys. Rev. B* **54**, R14226 (1996). [25](#)
- [82] V. I. Kuz’min, S. V. Nikolaev, et S. G. Ovchinnikov, *Phys. Rev. B* **90**, 245104 (2014). [25](#)
- [83] K. Wohlfeld, M. Daghofer, A. M. Oleś, et P. Horsch, *Phys. Rev. B* **78**, 214423 (2008). [25](#)
- [84] Y. Wang, E. W. Huang, B. Moritz, et T. P. Devereaux, *Phys. Rev. Lett.* **120**, 246401 (2018). [25](#)
- [85] M. P. Siegal, E. L. Venturini, B. Morosin, et T. L. Aselage, *J. Mater. Res.* **12**, 2825 (1997). [15](#)
- [86] S. N. Putilin, I. Bryntse, et E. V. Antipov, *Mat. Res. Bull.* **26**, 1299 (1991). [16](#)
- [87] S. S. P. Parkin, V. Y. Lee, A. I. Nazzal, R. Savoy, T. C. Huang, G. Gorman, and R. Beyers, *Phys. Rev. B* **38**, 6531 (1988). [16](#)
- [88] S. N. Putilin, E. V. Antipov, O. Chmaissem, et M. Marezio, *Nature*, **362**, 226 (1993). [16](#)
- [89] S. N. Putilin, E. V. Antipov, M. Marezio, *Physica C* **212**, 266 (1993). [16](#)
- [90] A. P. Malozemoff, *Nature Materials* **6**, 617 (2007). [13](#)
- [91] C. Michel, M. Hervieu, M. M. Borel, A. Grandin, F. Deslandes, J. Provost, B. Raveau, *Z. Phys. B* **68**, 421 (1987). [14](#)
- [92] H. Maeda, Y. Tanaka, M. Fukutomi, et T. Asano, *J. Appl. Phys.* **27**, L209 (1988). [14](#)

- [93] J. M. Tarascon, W. R. McKinnon, P. Barboux, D. M. Hwang, B. G. Bagley, L. H. Greene, G. W. Hull, Y. LePage, N. Stoffel, et M. Giroud, *Phys. Rev. B* **38**, 8885 (1988). [15](#)
- [94] Z. Z. Sheng et A. M. Hermann, *Nature* **332**, 55 (1988) ; Z. Z. Sheng, A. M. Hermann, A. E. Ali, C. Almasan, J. Estrada, T. Datta, et R. J. Matson, *Phys. Rev. Lett.* **60**, 937 (1988) ; Z. Z. Sheng et A. M. Hermann, *Nature* **332**, 138 (1988). [15](#), [16](#)
- [95] Z. Z. Sheng, A. M. Hermann, A. El Ali, C. Almasan, J. Estrada, T. Datta, R. J. Matson, *Phys. Rev. Lett.* **60**, 937 (1988). [15](#)
- [96] M. A. Kastner, R. J. Birgeneau, G. Shirane, et Y. Endoh. *Rev. Mod. Phys.* **70**, 897 (1998). [18](#)
- [97] R. Daou, N. Doiron-Leyraud, D. LeBoeuf, S. Y. Li, F. Laliberté, O. Cyr-Choinière, Y. J. Jo, L. Balicas, J.-Q. Yan, J.-S. Zhou, J. B. Goodenough, et L. Taillefer, *Nat. Phys.* **5**, 31 (2009). [10](#)
- [98] B. Michon, C. Girod, S. Badoux, J. Kacmarčík, Q. Ma, M. Dragomir, H. A. Dabkowska, B. D. Gaulin, J.-S. Zhou, S. Pyon, T. Takayama, H. Takagi, S. Verret, N. Doiron-Leyraud, C. Marcenat, L. Taillefer, et T. Klein, *Nature* **567**, 218 (2019). [20](#), [52](#)
- [99] C. C. Tsuei et J. R. Kirtley, *Rev. Mod. Phys.* **72**, 969 (2000). [21](#)
- [100] A. Reymbaut, S. Bergeron, R. Garioud, M. Thénault, M. Charlebois, P. Sémon, et A.-M. S. Tremblay, arXiv :1905.02326, non-publié. [52](#)
- [101] T. P. Croft, C. Lester, M. S. Senn, A. Bombardi, et S. M. Hayden, *Phys. Rev. B* **89**, 224513 (2014). [18](#), [19](#), [103](#), [120](#)
- [102] Z. Zhang, S. Denis, B. W. Lebert, F. Bertran, P. Le Fèvre, A. Taleb-Ibrahimi, J.-P. Castellán, D. Le Bolloc'h, V. L. R. Jacques, Y. Sidis, B. Baptiste, C. Decorse, P. Berthet, L. Perfetti, M. d'Astuto, *Physica B : Cond. Matt.*, Elsevier, **536**, 747 (2018). [19](#), [29](#), [33](#)
- [103] S. Pathak, V. B. Shenoy, M. Randeria, N. Trivedi, *Phys. Rev. Lett.* **102** , 027002 (2009). [19](#)
- [104] B. Barbiellini et B. Jarlborg, *Phys. Rev. Lett.* **101** , 157002 (2008). [20](#)
- [105] A. Kopp, A. Ghosal, et S. Chakravarty, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **104**, 6123 (2007). [20](#)
- [106] J. Wu, V. Lauter, H. Ambaye, X. He, et I. Bozović , *Sci. Rep.* **7** , 45896 (2017). [20](#), [27](#)
- [107] M. R. Norman, D. Pines, et C. Kallin. *Adv. Phys.* **54**, 715 (2005). [21](#)
- [108] T. Timusk et B. Statt. *Rep. Prog. Phys.* **62**, 61 (1999). [21](#)
- [109] T. R. Chien, Z. Z. Wang, et N. P. Ong, *Phys. Rev. Lett.* **67**, 2088 (1991). [21](#)
- [110] W. N. Hardy, D. A. Bonn, D. C. Morgan, R. Liang, et K. Zhang. *Phys. Rev. Lett.* **70**, 3999 (1993). [21](#)

- [111] Z.-X. Shen, D. S. Dessau, B. O. Wells, D. M. King, W. E. Spicer, A. J. Arko, D. Marshall, L. W. Lombardo, A. Kapitulnik, P. Dickinson, S. Doniach, J. DiCarlo, T. Loeser, et C. H. Park. Phys. Rev. Lett. **70**, 1553 (1993). [21](#)
- [112] H. Ding, M. R. Norman, J. C. Campuzano, M. Randeria, A. F. Bellman, T. Yokoya, T. Takahashi, T. Mochiku, et K. Kadowaki. Phys. Rev. B **54**, R9678–R9681 (1996). [21](#)
- [113] N. R. Lee-Hone, V. Mishra, D. M. Broun, et P. J. Hirschfeld, Phys. Rev. B **98**, 054506 (2018). [21](#)
- [114] M. K. Crawford, R. L. Harlow, E. M. McCarron, W. E. Farneth, J. D. Axe, H. Chou, et Q. Huang. Phys. Rev. B **44**, 7749 (1991). [18](#)
- [115] S. Uchida, T. Ido, H. Takagi, T. Arima, et Y. Tokura, Phys. Rev. B **43**, 7942 (1991). [22](#), [24](#)
- [116] M. M. Sala, V. Bisogni, C. Aruta, G. Balestrino, H. Berger, N. B. Brookes, G. M. de Luca, D. D. Castro, M. Grioni, M. Guarise, P. G. Medaglia, F. M. Granozio, M. Minola, P. Perna, M. Radovic, M. Salluzzo, T. Schmitt, K. J. Zhou, L. Braicovich, et G. Ghiringhelli, New J. Phys. **13**, 043026 (2011). [23](#)
- [117] L. Hozoi, L. Siurakshina, P. Fulde, et J. van den Brink, Sci. Rep. **1**, doi :10.1038/s-rep00065 (2011). [23](#)
- [118] I. I. Mazin, E. G. Maksimov, S. N. Rashkeev, S. Y. Savrasov, et Y. A. Uspenskii, JETP Lett. **47**, 113 (1988). [22](#), [24](#)
- [119] J. Zaanen, G. A. Sawatzky, et J. W. Allen, Phys. Rev. Lett. **55**, 418 (1985). [25](#), [26](#)
- [120] J. Spalek et A. M. Oleś, Physica B **86**, 375 (1977). [24](#), [25](#)
- [121] K. A. Chao, J. Spalek, et A. M. Oles, Phys. Rev. B **18**, 3453 (1978). [24](#)
- [122] J. Spalek, Phys. Rev. B **37**, 533 (1988). [24](#)
- [123] A. Comanac, L. De' Medici, M. Capone, et A. J. Millis, Nature Physics, **4**, 287 (2008). [27](#)
- [124] T. Das, R. S. Markiewicz, et A. Bansil, Adv. Phys. **63**, 151 (2014). [27](#), [126](#)
- [125] A. -M. S. Tremblay, *Strongly correlated superconductivity, Emergent Phenomena in Correlated Matter : Modeling and Simulation*, Vol. **3** (2013). [27](#)
- [126] N. D. Mermin et H. Wagner. Phys. Rev. Lett. **17**, 1133 (1966). [30](#)
- [127] P. A. Lee, N. Nagaosa, et X.-G. Wen, Rev. Mod. Phys. **78**, 17 (2006). [10](#), [31](#), [54](#)
- [128] E. Fradkin et S. A. Kivelson, Nat. Phys. **8**, 864 (2012). [19](#), [31](#), [48](#)
- [129] B. Keimer, S. A. Kivelson, M. R. Norman, S. Uchida, et J. Zaanen, Nature **518**, 179 (2015). [20](#), [31](#), [123](#)
- [130] C. Proust et L. Taillefer, Annu. Rev. Condens. Matter Phys. **10**, 409 (2019). [20](#), [21](#), [31](#), [52](#)

- [131] R. von Helmolt, J. Wecker, B. Holzapfel, L. Schultz, et K. Samwer, *Phys. Rev. Lett.* **71**, 2331 (1993). [31](#)
- [132] Y. Tomioka, A. Asamitsu, Y. Moritomo, H. Kuwahara, et Y. Tokura, *Phys. Rev. Lett.* **74**, 5108 (1995). [31](#)
- [133] B. Raveau, A. Maignan, et V. Caignaert, *J. Solid State Chem.* **117**, 424 (1995). [31](#)
- [134] A. Maignan, Ch. Simon, V. Caignaert, et B. Raveau, *Solid State Commun.* **96**, 623 (1995). [31](#)
- [135] H. Kawazoe, M. Yasukawa, H. Hyodo, M. Kurita, H. Yanagi, et H. Hosono, *Nature* **389**, 939 (1997). [31](#)
- [136] T. Harada, K. Fujiwara, et A. Tsukazaki, *APL Materials* **6**, 046107 (2018). [31](#)
- [137] I. Terasaki, Y. Sasago, et K. Uchinokura, *Phys. Rev. B* **56**, R12685 (1997). [31](#)
- [138] A. C. Masset, C. Michel, A. Maignan, M. Hervieu, O. Toulemonde, F. Studer, B. Raveau, et J. Hejtmanek, *Phys. Rev. B* **62**, 166 (2000). [31](#)
- [139] I. Matsubara, R. Funahashi, T. Takeuchi, S. Sodeoka, T. Shimizu, et K. Ueno, *Appl. Phys. Lett.* **78**, 3627 (2001). [31](#)
- [140] M. Miclau, J. Hejtmanek, R. Retoux, K. Knizek, Z. Jirak, R. Frésard, A. Maignan, S. Hébert, M. Hervieu, et C. Martin, *Chem. Mater.* **19**, 4243 (2007). [31](#)
- [141] H. Ohta, S. Kim, Y. Mune, T. Mizoguchi, K. Nomura, S. Ohta, T. Nomura, Y. Nakanishi, Y. Ikuhara, M. Hirano, H. Hosono, et K. Koumoto, *Nat. Mater.* **6**, 129 (2007). [31](#)
- [142] N. Wang, H. J. Chen, H. C. He, W. Norimatsu, M. Kusunoki, et K. Koumoto, *Sci. Rep.* **3**, 3449 (2013). [31](#)
- [143] E. Guilmeau, M. Poienar, S. Kremer, S. Marinel, S. Hébert, R. Frésard et A. Maignan, *Solid State Commun.* **151**, 1798 (2011). [31](#)
- [144] N. Reyren, S. Thiel, A. D. Caviglia, L. F. Kourkoutis, G. Hammerl, C. Richter, C. W. Schneider, T. Kopp, A.-S. Rüetschi, D. Jaccard, M. Gabay, D. A. Muller, J.-M. Triscone, et J. Mannhart, *Science* **317**, 1196 (2007). [31](#)
- [145] D. B. McWhan, A. Menth, J. P. Remeika, W. F. Brinkman, et T. M. Rice, *Phys. Rev. B* **7**, 1920 (1973). [31](#)
- [146] K. Held, G. Keller, V. Eyert, D. Vollhardt, et V. I. Anisimov, *Phys. Rev. Lett.* **86**, 5345 (2001). [31](#)
- [147] P. Limelette, A. Georges, D. Jérôme, P. Wzietek, P. Metcalf, et J. M. Honig, *Science* **302**, 89 (2003). [31](#)
- [148] C. Grygiel, Ch. Simon, B. Mercey, W. Prellier, R. Frésard, et P. Limelette, *Appl. Phys. Lett.* **91**, 262103 (2007). [31](#)
- [149] A. M. S. Tremblay, B. Kyung, et D. Sénéchal, *J. Low Temp. Phys.* **32**, 424 (2006). [32](#), [48](#)

- [150] J. Tranquada, B. Sternlieb, J. Axe, Y. Nakamura, et S. Uchida. *Nature* **375**, 561 (1995) ; J. M. Tranquada, J. D. Axe, N. Ichikawa, A. R. Moodenbaugh, Y. Nakamura, et S. Uchida, *Phys. Rev. Lett.* **78**, 338 (1997). [19](#), [33](#), [94](#)
- [151] M. Hücker, M. v. Zimmermann, Z. J. Xu, J. S. Wen, G. D. Gu, et J. M. Tranquada, *Phys. Rev. B* **87**, 014501 (2013). [33](#)
- [152] J. Fink, V. Soltwisch, J. Geck, E. Schierle, E. Weschke, et B. Büchner, *Phys. Rev. B* **83**, 092503 (2011). [33](#), [94](#)
- [153] G. Ghiringhelli, M. Le Tacon, M. Minola, S. Blanco-Canosa, C. Mazzoli, N. B. Brookes, G. M. De Luca, A. Frano, D. G. Hawthorn, F. He, T. Loew, M. Moretti Sala, D. C. Peets, M. Salluzzo, E. Schierle, R. Sutarto, G. A. Sawatzky, E. Weschke, B. Keimer, et L. Braicovich, *Science* **337**, 821 (2012). [33](#)
- [154] W. Tabis, Y. Li, M. Le Tacon, L. Braicovich, A. Kreyssig, M. Minola, G. Della, E. Weschke, M. J. Veit, M. Ramazanoglu, A. I. Goldman, T. Schmitt, G. Ghiringhelli, N. Barišić, M. K. Chan, C. J. Dorow, G. Yu, X. Zhao, B. Keimer, et M. Greven, *Nat. Commun.* **5**, 5875 (2014). [33](#)
- [155] R. Comin, R. Sutarto, E. H. da Silva Neto, L. Chauviere, R. Liang, W. N. Hardy, D. A. Bonn, F. He, G. A. Sawatzky, et A. Damascelli, *Science* **347**, 1335 (2015) ; R. Comin, R. Sutarto, F. He, E. H. da Silva Neto, L. Chauviere, A. Frano, R. Liang, W. N. Hardy, D. A. Bonn, Y. Yoshida, H. Eisaki, A. J. Achkar, D. G. Hawthorn, B. Keimer, G. A. Sawatzky, et A. Damascelli, *Nat. Mat.* **14**, 796 (2015). [33](#)
- [156] E. M. Forgan, E. Blackburn, A. T. Holmes, A. K. R. Briffa, J. Chang, L. Bouchenoire, S. D. Brown, R. Liang, D. Bonn, W. N. Hardy, N. B. Christensen, M. v. Zimmermann, M. Hücker, et S. M. Hayden, *Nat. Commun.* **6**, 10064 (2015). [33](#)
- [157] Y. Y. Peng, M. Salluzzo, X. Sun, A. Ponti, D. Betto, A. M. Ferretti, F. Fumagalli, K. Kummer, M. Le Tacon, X. J. Zhou, N. B. Brookes, L. Braicovich, et G. Ghiringhelli, *Phys. Rev. B* **94**, 184511 (2016). [33](#)
- [158] G. Campi, A. Bianconi, N. Poccia, G. Bianconi, L. Barba, G. Arrighetti, D. Innocenti, J. Karpinski, N. D. Zhigadlo, S. M. Kazakov, M. Burghammer, M. v. Zimmermann, M. Sprung, et A. Ricci, *Nature* **525**, 359 (2015). [33](#)
- [159] A. Mesaros, K. Fujita, S. D. Edkins, M. H. Hamidian, H. Eisaki, S. Uchida, J. C. S. Davis, M. J. Lawler, et E.-A. Kim, *Proc. Natl. Acad. Sci.* **113**, 12661 (2016). [33](#)
- [160] J. M. Tranquada, *Physica B*, **407**, 1771 (2012). [19](#), [26](#), [33](#), [94](#)
- [161] M. Raczkowski, R. Frésard, et A. M. Oleś, *Phys. Rev. B* **73**, 174525 (2006). [33](#), [121](#)
- [162] M. Raczkowski, R. Frésard, et A. M. Oleś, *Europhys. Lett.* **76**, 128 (2006). [33](#), [34](#), [121](#)
- [163] E. W. Huang, C. B. Mendl, H.-C. Jiang, B. Moritz, et T. P. Devereaux, *npj Quantum Materials* **3**, 22 (2018). [33](#)
- [164] M. Hücker, M. v. Zimmermann, G. D. Gu, Z. J. Xu, J. S. Wen, G. Xu, H. J. Kang, A. Zheludev, et J. M. Tranquada, *Phys. Rev. B* **83**, 104506 (2011). [33](#), [94](#)

- [165] P. G. Radaelli, D. G. Hinks, A. W. Mitchell, B. A. Hunter, J. L. Wagner, B. Dabrowski, K. G. Vandervoort, H. K. Viswanathan, et J. D. Jorgensen, *Phys. Rev. B* **49**, 4163 (1994). [35](#), [88](#)
- [166] J. P. Locquet, J. Perret, J. Fompeyrine, E. Mächler, J. W. Seo, et G. Van Tendeloo, *Nature* **394**, 453 (1998). [35](#)
- [167] H. Sato, A. Tsukada, M. Naito, et A. Matsuda, *Phys. Rev. B* **61**, 12447 (2000). [35](#)
- [168] O. K. Andersen, A. I. Liechtenstein, O. Jepsen, et F. Paulsen, *J. Phys. Chem. Solids* **56**, 1573 (1995); O. K. Andersen, S. Y. Savrasov, O. Jepsen, et A. I. Liechtenstein, *J. Low Temp. Physics* **105**, 285 (1996). [36](#), [48](#), [54](#), [56](#), [57](#), [79](#), [84](#), [124](#)
- [169] T. M. Mishonov, J. O. Indekeu, et E. S. Penev, *J. Phys. : Condens. Matter* **15**, 4429 (2003). [36](#), [54](#), [57](#)
- [170] M. Stoev et T. M. Mishonov, *Eur. Phys. J. B* **73**, 109 (2010). [36](#), [51](#), [54](#), [57](#), [79](#)
- [171] A. Bansil, M. Lindroos, S. Sahrakorpi, et R. S. Markiewicz, *New J. Phys.* **7**, 140 (2005). [36](#)
- [172] I. Lindgren, *J. Phys. B* **7**, 2441 (1974). [53](#), [127](#)
- [173] R. Frésard, C. Hackenberger, et T. Kopp, *Ann. Phys. (Berlin)*, **524**, 411 (2012). [53](#)
- [174] J. C. Slater et G. F. Koster, *Phys. Rev.* **94**, 1498 (1954). [37](#), [42](#)
- [175] W. A. Harrison : *Electronic Structure and the Properties of Solids : The Physics of the Chemical Bond* (Dover Publications, New York, 1989). [37](#)
- [176] C. M. Goringe, D. R. Bowler, et E. Hernández, *Rep. Prog. Phys.* **60**, 1447 (1997). [37](#)
- [177] A. P. Horsfield et A. M. Bratkovsky, *J. Phys. : Condens. Matter* **12**, R1 (2000). [37](#)
- [178] A. T. Paxton : In J. Grotendorst, N. Attig, S. Blügel, et D. Marx (Eds.) *Multiscale Simulation Methods in Molecular Sciences - Lectures Notes* (NIC Series, Institute for Advanced Simulation, Forschungszentrum Jülich, 2009), Vol. 42, pp. 145-176. [37](#)
- [179] V. M. Pereira, A. H. Castro Neto, et N. M. R. Peres, *Phys. Rev. B* **80**, 045401 (2009). [37](#)
- [180] J. Friedel, *Metallic alloys*, *Nuovo Cimento* **7**, 287 (1958). [37](#)
- [181] J. Friedel, *J. Phys. Radium* **23**, 501 (1962). [37](#)
- [182] D. M King, Z.-X. Shen, D. S. Dessau, B. O. Wells, W. E. Spicer, A. J. Arko, D. S. Marshall, J. DiCarlo, A. G. Loeser, C. H. Park, E. R. Ratner, J. L. Peng, Z. Y. Li, et R. L. Greene, *Phys. Rev. Lett.* **70**, 3159 (1993). [37](#)
- [183] T. Yoshida, X. J. Zhou, K. Tanaka, W. L. Yang, Z. Hussain, Z.-X. Shen, A. Fujimori, S. Sahrakorpi, M. Lindroos, R. S. Markiewicz, A. Bansil, S. Komiya, Y. Ando, H. Eisaki, T. Kakeshita, et S. Uchida, *Phys. Rev. B* **74**, 224510 (2006). [29](#), [37](#), [87](#), [94](#), [98](#)

- [184] T. Yoshida, X. J. Zhou, D. H. Lu, S. Komiya, Y. Ando, H. Eisaki, T. Kakeshita, S. Uchida, Z. Hussain, Z.-X. Shen, et A. Fujimori, *J. Phys. : Condens. Matter* **19**, 125209 (2007). [29](#), [37](#), [87](#), [88](#), [94](#), [98](#)
- [185] M. R. Norman, M. Randeria, H. Ding, et J. C. Campuzano, *Phys. Rev. B* **52**, 615 (1995). [29](#), [37](#), [92](#)
- [186] D. C. Peets, J. D. F. Mottershead, B. Wu, I. S. Elfimov, R. Liang, W. N. Hardy, D. A. Bonn, M. Raudsepp, N. J. C. Ingle, et A. Damascelli, *New J. Phys.* **9**, 28 (2007). [37](#), [92](#), [98](#)
- [187] D. H. Lu, M. Schmidt, T. R. Cummins, S. Schuppler, F. Lichtenberg, et J. G. Bednorz, *Phys. Rev. Lett.* **76**, 4845 (1996). [37](#)
- [188] I. I. Mazin et D. J. Singh, *Phys. Rev. B* **56**, 2556 (1997). [37](#)
- [189] J. Harris, *Phys. Rev. B* **31**, 1770 (1985). [38](#)
- [190] W. Matthew, C. Foulkes, et Roger Haydock, *Phys. Rev. B* **39**, 12520 (1989). [38](#)
- [191] C. Foulkes, *Tight-binding models and coulomb interactions for s, p, and d electrons. In : Quantum materials : experiments and theory : lecture notes of the autumn school on correlated electrons*, Forschungszentrum Jülich, oCLC : 974567924 (2016). [38](#)
- [192] M. Sigrist, *Lecture : Solid State Theory*, Institut für Theoretische Physik, Spring Semester (2010). [38](#), [45](#)
- [193] C. Barreteau, D. Spanjaard, et M.-C. Desjonquères, *C. R. Phys.* **17**, 406 (2016). [38](#), [39](#), [40](#), [41](#), [42](#), [43](#)
- [194] P. R. Wallace, *Phys. Rev.* **71**, 622 (1947). [38](#)
- [195] R. Saito, G. Dresselhaus, et M. S. Dresselhaus, *Physical Properties of Carbon Nanotubes*, Imperial, London (1998). [38](#)
- [196] S. Reich, J. Maultzsch, C. Thomsen, et P. Ordejón, *Phys. Rev. B* **66**, 035412 (2002). [38](#)
- [197] M. J. Calderón, B. Valenzuela, et E. Bascones, *Phys. Rev. B* **80**, 094531 (2009). [38](#)
- [198] H. Eschrig et K. Koepf, *Phys. Rev. B* **80**, 104503 (2009). [38](#)
- [199] G. Autès, *Transport électronique polarisé en spin dans les contacts atomiques de Fer*, Thèse de doctorat, Université Pierre et Marie Curie - Paris VI (2008). [39](#), [42](#), [43](#)
- [200] J. W. Negele et H. Orland, *Quantum Many-Particle Systems*, Advanced book classics, Addison-Wesley edition (1988). [44](#)
- [201] Y. Castin, *Mécanique quantique : seconde quantification et résolvente*, Master 2<sup>ème</sup> année : Concepts fondamentaux de la physique, LKB, ENS PARIS (2011). [44](#)
- [202] Y. B. Gaididei et V. M. Loktev, *Phys. Status Solidi* **147**, 307 (1988). [45](#)
- [203] M. Lindroos, S. Sahrakorpi, V. Arpiainen, R. S. Markiewicz, et A. Bansil, *J. Phys. Chem. Sol.* **67**, 244 (2006). [46](#), [69](#), [94](#)

- [204] A. K. McMahan, R. M. Martin, et S. Satpathy, Phys. Rev. B **38**, 6650 (1988). [47](#), [75](#), [84](#)
- [205] F. Mila, Phys. Rev. B **38**, 11358 (1988). [84](#)
- [206] M. S. Hybertsen, M. Schlüter, et N. E. Christensen, Phys. Rev. B **39**, 9028 (1989). [84](#)
- [207] A. P. Kampf, Physics Reports, **249** (1994). [47](#), [84](#)
- [208] G. Dopf, A. Muramatsu, et W. Hanke, Phys. Rev. B **41**, 9264 (1990); G. Dopf, J. Wagner, P. Dieterich, A. Muramatsu, et W. Hanke, Phys. Rev. Lett. **68**, 2082 (1992); G. Dopf, A. Muramatsu, et W. Hanke, Phys. Rev. Lett. **68**, 353 (1992). [47](#), [84](#)
- [209] P. R. C. Kent, T. Saha-Dasgupta, O. Jepsen, O. K. Andersen, A. Macridin, T. A. Maier, M. Jarrell, et T. C. Schulthess, Phys. Rev. B **78**, 035132 (2008). [47](#), [84](#)
- [210] T. Takimoto et T. Moriya, J. Phys. Soc. Jpn. **66**, 2459 (1997); T. Takimoto et T. Moriya, J. Phys. Soc. Jpn. **67**, 3570 (1998). [47](#)
- [211] S. Koikegami et K. Yamada, J. Phys. Soc. Jpn. **69**, 768 (2000). [47](#), [126](#)
- [212] R. T. Scalettar, D. J. Scalapino, R. L. Sugar, et S. R. White, Phys. Rev. B **44**, 770 (1991). [47](#)
- [213] K. Kuroki et H. Aoki, Phys. Rev. Lett. **76**, 4400 (1996). [47](#)
- [214] M. Guerrero, J. E. Gubernatis, et S. Zhang, Phys. Rev. B **57**, 11980 (1998). [47](#)
- [215] Z. B. Huang, H. Q. Lin, et J. E. Gubernatis, Phys. Rev. B **63**, 115112 (2001). [47](#)
- [216] S. W. Jang, T. Kotani, H. Kino, K. Kuroki, et M. J. Han, Sci. Rep. **5**, 12050 (2015). [23](#), [48](#), [54](#), [81](#), [84](#)
- [217] J. Labbé et J. Bok, Europhys. Lett. **3**, 1225 (1987). [48](#)
- [218] P. V. Bogdanov, A. Lanzara, X. J. Zhou, S. A. Kellar, D. L. Feng, E. D. Lu, H. Eisaki, J.-I. Shimoyama, K. Kishio, Z. Hussain, et Z.-X. Shen, Phys. Rev. B **64**, 180505(R) (2001). [48](#)
- [219] Y.-D. Chuang, A. D. Gromko, A. Fedorov, Y. Aiura, K. Oka, Yoichi Ando, H. Eisaki, S. I. Uchida, et D. S. Dessau, Phys. Rev. Lett. **87**, 117002 (2001). [48](#)
- [220] M. C. Asensio, J. Avila, L. Roca, A. Tejada, G. D. Gu, M. Lindroos, R. S. Markiewicz, et A. Bansil, Phys. Rev. B **67**, 014519. [48](#)
- [221] A. Bansil, M. Lindroos, S. Sahrakorpi, et R. S. Markiewicz, Phys. Rev. B **71**, 012503 (2005). [49](#)
- [222] N. E. Hussey, M. Abdel-Jawad, A. Carrington, A. P. Mackenzie, et L. Balicas, Nature **425**, 814 (2003). [51](#)
- [223] D. J. Scalapino, Phys. Rep. **250**, 330 (1995). [21](#), [54](#)

- [224] C. E. Matt, D. Sutter, A. M. Cook, Y. Sassa, M. Månsson, O. Tjernberg, L. Das, M. Horio, D. Destraz, C. G. Fatuzzo, K. Hauser, M. Shi, M. Kobayashi, V. N. Strocov, T. Schmitt, P. Dudin, M. Hoesch, S. Pyon, T. Takayama, H. Takagi, O. J. Lipscombe, S. M. Hayden, T. Kurosawa, N. Momono, M. Oda, T. Neupert, et J. Chang, *Nat. Commun.* **9**, 972 (2018). [23](#), [54](#)
- [225] H. Sakakibara, H. Usui, K. Kuroki, Ryotaro Arita, et Hideo Aoki, *Phys. Rev. Lett.* **105**, 057003 (2010). [23](#), [54](#)
- [226] K. P. Kramer, M. Horio, S. S. Tsirkin, Y. Sassa, K. Hauser, C. E. Matt, D. Sutter, A. Chikina, N. Schröter, J. A. Krieger, T. Schmitt, V. N. Strocov, N. Plumb, M. Shi, S. Pyon, T. Takayama, H. Takagi, T. Adachi, T. Ohgi, T. Kawamata, Y. Koike, T. Kondo, O. J. Lipscombe, S. M. Hayden, M. Ishikado, H. Eisaki, T. Neupert, et J. Chang, *Phys. Rev. B* **99**, 224509 (2019). [54](#), [71](#)
- [227] R. Raimondi, J. H. Jefferson, et L. F. Feiner, *Phys. Rev. B* **53**, 8774 (1996). [56](#)
- [228] L. F. Feiner, M. Grilli, et C. Di Castro, *Phys. Rev. B* **45**, 10647 (1992). [56](#), [62](#)
- [229] B. Lau, M. Berciu, et G. A. Sawatzky, *Phys. Rev. Lett.* **106**, 036401 (2011). [56](#)
- [230] P. Hansmann, N. Parragh, A. Toschi, G. Sangiovanni, et K. Held, *New J. Phys.* **16**, 033009 (2014). [56](#)
- [231] C. Weber, K. Haule, et G. Kotliar, *Phys. Rev. B* **82**, 125107 (2010). [21](#), [56](#), [62](#), [81](#), [84](#)
- [232] T. Xiang et J. M. Wheatley, *Phys. Rev. Lett.* **77**, 4632 (1996). [56](#), [79](#)
- [233] Y. Y. Peng, G. Dellea, M. Minola, M. Conni, A. Amorese, D. Di Castro, G. M. De Luca, K. Kummer, M. Salluzzo, X. Sun, X. J. Zhou, G. Balestrino, M. Le Tacon, B. Keimer, L. Braicovich, N. B. Brookes, et G. Ghiringhelli, *Nat. Phys.* **13**, 1201 (2017). [21](#), [23](#), [56](#), [62](#), [83](#), [87](#)
- [234] F. C. Zhang et T. M. Rice. *Phys. Rev. B* **37**, 3759(R) (1988). [27](#), [35](#), [72](#), [78](#)
- [235] W. Hanke, M. Kiesel, M. Aichhorn, S. Brehm, et E. Arrigoni, *Eur. Phys. J. Special Topics* **188**, 15 (2010). [75](#)
- [236] J. H. Jefferson, H. Eskes, et L. F. Feiner, *Phys. Rev. B* **45**, 7959, (1992). [25](#), [35](#), [78](#)
- [237] H. Eskes et J. H. Jefferson, *Phys. Rev. B* **48**, 9788 (1993). [35](#), [78](#)
- [238] N. M. Plakida, R. Hayn, et J.-L. Richard, *Phys. Rev. B* **51**, 16599 (1995). [78](#)
- [239] L. M. Mattheiss et D. R. Hamann, *Phys. Rev. B* **38**, 5012 (1988). [79](#)
- [240] G. G. N. Angilella et R. Pucci, *Physica B* **265**, 136 (1999). [79](#)
- [241] S. Chakravarty, A. Sudbø, P. W. Anderson, et S. Strong, *Science* **261**, 337 (1993). [79](#)
- [242] H. Ebrahimnejad, G. A. Sawatzky, et M. Berciu, *Nat. Phys.* **10**, 951 (2014); *J. Phys. : Condens. Matter* **28**, 105603 (2016). [84](#)

- [243] W. A. Harrison, *Elementary Electronic Structure*, World Scientific **1999**. [84](#)
- [244] T. Saha-Dasgupta, J. Nuss, O. Jepsen, et O. K. Andersen, non-publié (2009). [84](#)
- [245] M. C. Schabel, C.-H. Park, A. Matsuura, Z.-X. Shen, D. A. Bonn, R. Liang, et W. N. Hardy, Phys. Rev. B **57**, 6090 (1998). [92](#)
- [246] C. Møller, K. Dan. Vid. Selsk. **22**, 19 (1945). [127](#)
- [247] D. Bohm et D. Pines, Phys. Rev. B **82**, 625 (1951); Phys. Rev. B **85**, 338 (1952); Phys. Rev. B **92**, 609 (1953). [101](#)
- [248] P. Ring et P. Schuck, *The nuclear many-body problem*, Springer, New York (1980). [101](#)
- [249] A. D. McLachlan et M. A. Ball, Rev. Mod. Phys. **36**, 844 (1964). [101](#)
- [250] T. Miyake, F. Aryasetiawan, T. Kotani, M. van Schilfhaarde, M. Usuda, et K. Terakura, Phys. Rev. B **66**, 245103 (2002). [101](#)
- [251] Y. J. Wang, B. Barbiellini, Hsin Lin, T. Das, S. Basak, P. E. Mijnders, S. Kaprzyk, R. S. Markiewicz, et A. Bansil, Phys. Rev. B **85**, 224529 (2012). [101](#)
- [252] P. M. Grant, J. Phys. C **44**, 847 (1983). [104](#)
- [253] K. Bechgaard, C. S. Jacobsen, K. Mortensen, H. J. Pedersen, et N. Thorup, Solid State Commun. **33**, 1119 (1980). [104](#)
- [254] K. Mortensen, Y. Tomkiewicz, et K. Bechgaard, Phys. Rev. B **25**, 3319 (1982). [104](#)
- [255] G. Shirane et W. J. Takei, J. Phys. Soc. Japan **17**, 35 (1962). [104](#)
- [256] I. I. Mazin et D. I. Singh, Phys. Rev. Lett. **82**, 4324 (1999). [101](#)
- [257] N. Pottier, *Physique statistique hors équilibre : processus irréversibles linéaires*, EDP Sciences (2007).
- [258] M. Héritier, *Magnétisme - Supraconductivité*, Cours du D.E.A de Physique des solides **3** (2001). [102](#), [103](#), [105](#), [111](#)
- [259] L.-P. Lévy, *Magnétisme et supraconductivité*, EDP Sciences (1997). [102](#), [103](#)
- [260] Y. Sidis, *Excitations magnétiques dans les ruthénates et les cuprates supraconducteurs : Etudes par diffusion des neutrons*, Habilitation à diriger des recherches, Université de Paris XI-Orsay (2008). [103](#), [110](#)
- [261] Y. Sidis, *Magnétisme de bande et Supraconductivité : l'apport de la diffusion inélastique des neutrons*, Collection SFN **13**, 04003 (2014). [103](#), [111](#)
- [262] G. D. Mahan, *Many Particle Physics*, Plenum, New York (1981). [102](#), [105](#), [110](#)
- [263] A. W. Overhauser, Phys. Rev. **128**, 1437 (1962). [104](#)
- [264] M. Dzierzawa, *Magnetische Phasen im zweidimensionalen Hubbardmodell*, Thèse de doctorat de l'université de Karlsruhe (1992). [106](#), [112](#)

- [265] J. Xu, C.-C. Chang, E. J. Walter, et S. Zhang, *J. Phys. Condens. Matter* **23**, 505601 (2011). [111](#)
- [266] J. R. Schrieffer, X. G. Wen, et S. C. Zhang, *Phys. Rev. B* **39**, 11663 (1989). [111](#)
- [267] V.-H. Dao et R. Frésard, *Phys. Rev. B* **95**, 165127 (2017). [99](#), [102](#), [111](#)
- [268] R. Frésard et P. Wölfle, *J. Phys. : Condens. Matter* **4**, 3625 (1992). [112](#), [121](#)
- [269] F. Laliberté, M. Frachet, S. Benhabib, B. Borgnic, T. Loew, J.Porras, M. Le Tacon, B. Keimer, S. Wiedmann, C. Proust, et D. LeBoeuf, *npj Quant. Mater.* **3**, 11 (2018). [118](#)
- [270] R. A. Cooper, Y. Wang, B. Vignolle, O. J. Lipscombe, S. M.Hayden, Y. Tanabe, T. Adachi, Y. Koike, M. Nohara, H. Takagi,C. Proust, et N. E. Hussey, *Science* **323**, 603 (2009). [118](#)
- [271] F. Laliberté, W. Tabis, S. Badoux, B. Vignolle, D. Destraz,N. Momono, T. Kurosawa, K. Yamada, H. Takagi, N. Doiron-Leyraud, C. Proust, et L. Taillefer,*arXiv :1606.04491*. [118](#)
- [272] H. Hertz, *Ann. Phys.* **31**, 983 (1887). [28](#)
- [273] A. Einstein, *Ann. Phys.* **325**, 199 (1906). [28](#)
- [274] G. Lhoutellier, R. Frésard, et A. M. Oleś, *Phys. Rev. B* **91**, 224410 (2015). [99](#)
- [275] A. Ptok, K. J. Kapcia, P. Piekarz, et A. M Oleś, *New J. Phys.* **19**, 063039 (2017). [99](#)
- [276] J. Chang, M. Månsson, S. Pailhès, T. Claesson, O. J. Lipscombe, S. M. Hayden, L. Patthey, O. Tjernberg, et J. Mesot, *Nat. Commun.* **4**, 2559 (2013). [98](#)
- [277] C. W. Hicks, A. S. Gibbs, A. P. Mackenzie, H. Takatsu, Y. Maeno, et E. A. Yelland, *Phys. Rev. Lett.* **109**, 116401 (2012). [98](#)
- [278] R. Daou, R. Frésard, S. Hébert, et A. Maignan, *Phys. Rev. B* **91**, 041113(R) (2015). [98](#)
- [279] D. J. Singh et W. E. Pickett, *Physica C* **203**, 193 (1992). [98](#)
- [280] P. A. Igoshev, M. A. Timirgazin, V. F. Gilmudtinov, A. K. Arzhnikov, V. Yu. Irkhin, *J. Phys. : Condens. Matter*, **27**, 44, 446002 (2015). [121](#)



# Communications scientifiques au cours de la thèse

## A.1 Articles scientifiques

R. Photopoulos et R. Frésard, *A three-dimensional tight-binding model for La-based cuprate superconductors*, 25 pages, soumis à Annalen der Physik (Berlin) en avril 2019, révisé en août 2019.

M. Schemmer, A. Johnson, R. Photopoulos, et I. Bouchoule, *Monte Carlo wavefunction description of losses in a one-dimensional Bose gas and cooling to the ground state by quantum feedback*, Phys. Rev. A **95**, 043641 (2017).

## A.2 Posters et séminaire

R. Photopoulos et R. Frésard, *A three-dimensional tight-binding model for single-layer La-based cuprates*, poster, GDR Meeticc, Dunkerque, janvier 2019.

R. Photopoulos et R. Frésard, *Une modélisation des cuprates supraconducteurs*, poster, journée des écoles doctorales PSIME et MIIS, Caen, avril 2018 (prix du meilleur poster).

R. Photopoulos, *A one-band tight-binding parameterization of the LSCO HTSC cuprate*, séminaire, CRISMAT/CNRT, mai 2018.



# Un modèle de liaisons fortes tridimensionnel pour les cuprates supraconducteurs monocouches à base de lanthane

## Résumé

Dans cette thèse, nous construisons un modèle de liaisons fortes tridimensionnel minimal pour les cuprates supraconducteurs monocouches à base de lanthane. Celui-ci prend en compte huit orbitales, dont deux d'entre elles impliquent les ions oxygène apicaux. L'optimisation des paramètres microscopiques permet de reproduire presque parfaitement la bande de conduction tridimensionnelle telle qu'elle a été obtenue à partir des calculs DFT. Nous discutons la façon dont chacun des paramètres entrant en jeu dans ce modèle multi-bandes influence la bande de conduction, et nous montrons que la forme particulière de sa dispersion contraint les valeurs des paramètres. Nous mettons alors en évidence que la détermination standard d'un modèle effectif à une bande au travers d'un traitement perturbatif converge lentement en raison de la valeur relativement faible du gap de transfert de charges. A ce stade, cela nous permet, en revanche, de lever le voile sur l'origine microscopique des amplitudes de saut au sein des plans et en-dehors des plans. Une approche alternative au calcul des paramètres microscopiques de saut du modèle effectif de liaisons fortes est présentée et mise à contribution. Il en résulte que l'accord avec la DFT est préservé à condition que les amplitudes de saut de plus longue portée soient conservées. Une comparaison avec les modèles existants est également effectuée. La surface de Fermi, mettant en exergue des domaines décalés qui alternent en taille et en forme, est comparée à l'expérience. De plus, la densité d'état du modèle est aussi calculée. Une analyse plus approfondie du modèle est réalisée au travers d'une étude en couplage faible des instabilités magnétiques. Les calculs sont effectués sur de grandes cellules et nous avons trouvé une compétition parmi plusieurs instabilités magnétiques tridimensionnelles dans la région d'intérêt du dopage en trous accessible expérimentalement. Bien qu'à notre connaissance cela ne semble pas avoir été évoqué expérimentalement, nous montrons à l'issue de notre étude, que la tendance du modèle à former des ondes de densité de spin incommensurables tridimensionnelles est la plus forte à proximité du dopage 1/8.

**Mots clés :** cuprates, supraconductivité à haute température critique, structure électronique, modèle de liaisons fortes, théorie des perturbations, approches non-perturbatives, tridimensionnalité, magnétisme.

## A three-dimensional tight-binding model for single-layer La-based cuprate superconductors

### Abstract

In this thesis, we construct a minimal three-dimensional tight-binding model for single-layer La-based cuprate superconductors. It entails eight orbitals, two of them involving apical oxygen ions. Parameter optimization allows to almost perfectly reproduce the three-dimensional conduction band as obtained from DFT. We discuss how each parameter entering this multiband model influences it, and show that the peculiar form of its dispersion severely constraints the parameter values. We then evidence that standard perturbative derivation of an effective one-band model is poorly converging because of the comparatively small value of the charge transfer gap. Yet, this allows us to unravel the microscopical origin of the in-plane and out-of-plane hopping amplitudes. An alternative approach to the computation of the tight-binding parameters of the effective model is presented and worked out. It results that the agreement with DFT is preserved provided longer-ranged hopping amplitudes are retained. A comparison with existing models is performed, too. The Fermi surface, showing staggered pieces alternating in size and shape, is compared to experiment. The density of states is calculated as well. The model is further analyzed through a weak coupling study of magnetic instabilities. It is performed on large clusters and competition between several three-dimensional magnetic instabilities in the hole-doping region of experimental interest is found. We show that the tendency to form a three-dimensional incommensurate spin density wave is strongest in the vicinity of 1/8 doping.

**Key words:** cuprates, high- $T_c$  superconductivity, electronic structure, tight-binding model, perturbation theory, non-perturbative approaches.