

Physique de la matière condensée

M. Antoine GEORGES, professeur

COURS ET SÉMINAIRE : THERMOÉLECTRICITÉ : CONCEPTS, MATÉRIAUX ET ENJEUX ÉNERGÉTIQUES

Intitulé « Thermoélectricité : concepts, matériaux et enjeux énergétiques », le cours s'est déroulé du 15 mars au 22 mai 2013^a. L'histoire de la thermoélectricité débute dans la première moitié du dix-neuvième siècle, avec la découverte des effets Seebeck et Peltier, puis les travaux de Lord Kelvin. Ce domaine a connu depuis une quinzaine d'années un profond renouvellement avec la découverte de matériaux nouveaux, les possibilités ouvertes par la nano-structuration pour la maîtrise des propriétés électroniques et surtout des propriétés thermiques, mais aussi une meilleure compréhension des mécanismes mis en jeu. Les effets thermoélectriques ont connu également un regain d'intérêt dans le contexte des conducteurs mésoscopiques et les gaz atomiques froids, développements qui feront l'objet du cours en 2013-2014.

Après une introduction générale au domaine, le cours a établi les équations de la réponse linéaire (coefficients d'Onsager) permettant de décrire ces effets. Un cours a ensuite été consacré à la thermodynamique de la thermoélectricité et plus généralement de la conversion d'énergie. Ce cours a permis de définir l'efficacité de ces échanges, dans le cas d'un processus idéal de Carnot et dans le cas plus réaliste d'un processus endoréversible (efficacité de Chambadal-Novikov/Curzon-Ahlborn, distinction entre efficacité maximale et efficacité à puissance maximale). L'enseignement a ensuite abordé l'évaluation des coefficients thermoélectriques dans différents types de matériaux. Une séance a été consacrée à la généralisation des formules de type Heikes applicables à haute température pour des matériaux à fortes corrélations électroniques, selon la configuration électronique du système. Les derniers cours ont été consacrés aux formalismes de Kubo et de Boltzmann, et à leur application au cas des métaux et à celui des semi-conducteurs fortement dopés comme Bi_2Te_3 .

a. Les cours sont disponibles en audio sur le site Internet du Collège de France : www.college-de-france.fr/site/antoine-georges/course-2012-2013.htm [Ndlr].

Ces cours ont été enrichis par une série de séminaires. T. Caillat (JPL-NASA) a donné une revue des enjeux appliqués de matériaux thermoélectriques, dans différents domaines (spatial, automobile, etc.). K. Behnia (ESPCI) a complété la perspective donnée dans le cours en montrant comment les effets thermoélectriques constituent une sonde très riche des propriétés des quasi-particules à basse température. S. Hébert (CRISMAT) a donné une revue sur les perspectives des oxydes comme matériaux thermoélectriques et F. Gascoin (CRISMAT) sur les composés intermétalliques. C. Uher (université du Michigan) a présenté une revue détaillée des propriétés des skutterudites, et M. Koza (ILL) a présenté des résultats de diffusion de neutrons sur ces matériaux en liaison avec la réduction de leur conductivité thermique.

ENSEIGNEMENT À L'ÉTRANGER ET AUTRES ENSEIGNEMENTS

Trois cours et trois séminaires ont été donnés par A. Georges en novembre 2012, à l'ETH-Zurich. Ils ont porté sur le thème général des matériaux à fortes corrélations électroniques et plus particulièrement sur le calcul de la structure électronique des ces matériaux dans le cadre des approches de champ moyen dynamique (DMFT). À cette occasion, deux autres membres de l'équipe (M. Ferrero et L. Pourovskii) se sont rendus à l'ETH pour présenter ces méthodes et les algorithmes de la librairie « TRIQS » aux membres de l'équipe du Professeur Nicola Spaldin.

Enseignements à l'École polytechnique : Cours de niveau master-1 « Physique quantique des électrons dans les solides » (A. Georges avec S. Biermann), septembre-décembre 2012.

Enseignement au master « Concepts fondamentaux de la physique » : Cours « Fermions et bosons fortement corrélés » (A. Georges avec X. Leyronas, C. Mora, O. Parcollet), septembre-décembre 2012.

ORGANISATION DE COLLOQUES

Organisation d'une première journée scientifique du programme ERC-SYNERGY QMAC (*Frontiers in Quantum Materials Research*) à la Fondation Hugot du Collège de France (1^{er} juillet 2013).

DISTINCTIONS

Dans le cadre du programme ERC-SYNERGY, attribution d'un financement pour six ans (début : septembre 2013) portant sur « Frontiers in Quantum Materials Control ». Ce projet est une collaboration avec trois autres équipes : le *Max Planck Institute for the Structure and Dynamics of Matter* (Prof. Andrea Cavalleri, Hamburg), l'université de Genève (Prof. Jean-Marc Triscone) et l'université d'Oxford (Prof. Dieter Jaksch).

Le Prix de la fondation Hugot du Collège de France 2012 a été attribué à Jernej Mravlje, Maître de conférences.

ACTIVITÉS DE RECHERCHE DE L'ÉQUIPE

Équipe de recherche : « Matériaux quantiques à fortes corrélations », centre de Physique théorique (CPHT, CNRS UMR-7644), École polytechnique, 91128 Palaiseau Cedex. Site web : <http://www.cpht.polytechnique.fr/cpht/correl/mainpage.htm>.

Membres (2012-2013) : Michel Ferrero, Antoine Georges, Leonid Pourovskii (permanents) ; Charles Grenier, Hartmut Hafermann, Jernej Mravlje, Shiro Sakai, Evgeny Kozik, Oleg Peil (postdoctorants).

Les *matériaux à fortes corrélations quantiques* sont caractérisés par l'échec des descriptions en termes de fonctions d'ondes de particules indépendantes. Cette situation est fréquente dans le cas de matériaux à bandes étroites, dans lesquels les électrons « hésitent » entre un comportement itinérant et un comportement localisé. C'est le cas des métaux de transition (couches 3d, 4d, 5d) et surtout de leurs oxydes, des composés de terres rares et d'actinides (couches 4f et 5f), et de nombreux solides moléculaires. De plus, les développements expérimentaux des ces dix dernières années dans le domaine des gaz atomiques ultra-froids permettent aujourd'hui de réaliser de véritables « solides artificiels » constitués par des atomes piégés dans un potentiel lumineux périodique (réseau optique). Ces nouveaux systèmes permettent d'explorer la physique des fortes corrélations quantiques avec un degré de contrôle et dans des régimes jusqu'alors inaccessibles.

Les activités de notre équipe de recherche s'organisent au sein de ce vaste domaine, autour de plusieurs directions différentes, depuis des aspects fondamentaux jusqu'à des questions liées aux propriétés de matériaux particuliers (parfois en liaison avec certaines applications).

Développement de méthodes théoriques pour le traitement des corrélations fortes et intégration de ces méthodes aux calculs de structure électronique

Les systèmes fermioniques en interaction soulèvent des difficultés théoriques considérables. Les approches numériques directes sont limitées, d'une part par la taille exponentielle de l'espace de Hilbert, d'autre part (pour les simulations Monte Carlo) par le fait que le signe des amplitudes fermioniques n'est pas constant. Pour cette raison, la recherche d'approches efficaces, tant analytiques que numériques, constitue un problème central de la physique théorique. Notre équipe de recherche est très activement impliquée dans ces développements méthodologiques, qui servent de fondation à la plupart de nos travaux consacrés à des systèmes physiques particuliers.

Au cours des vingt dernières années, la « théorie du champ moyen dynamique » (en abrégé DMFT pour « *Dynamical Mean-Field Theory* ») a permis des avancées notables dans notre compréhension des systèmes de fermions en interaction. Les fondements de cette approche ont été établis au début des années 1990. Le principe directeur de cette méthode est de décrire un solide comme un « atome effectif » plongé dans un milieu auto-cohérent avec lequel il peut échanger des électrons. Parmi les premiers succès de cette approche, on peut mentionner en particulier une description théorique détaillée de la transition métal-isolant de Mott, prenant en compte à la fois les quasi-particules et les excitations incohérentes, et permettant de décrire les transferts de poids spectral entre ces deux types d'excitations (détectés par les mesures d'optique ou de photoémission).

Une large part des développements méthodologiques effectués dans notre équipe est consacrée à des extensions de cette méthode, soit pour en étendre le domaine d'applicabilité, soit pour en dépasser les limitations en étendant ce cadre théorique.

Les calculs de structure électronique pour les matériaux à fortes corrélations électroniques ne peuvent se contenter du cadre de la théorie de la fonctionnelle de densité dans l'approximation de la densité locale (LDA). Alors qu'elle est si fructueuse pour de nombreux matériaux, cette approximation ne conduit dans ces cas ni à une description satisfaisante des excitations électroniques ni même des propriétés de l'état fondamental (volume d'équilibre, module élastique).

Un développement majeur, depuis une dizaine d'années, a été l'intégration de la méthode du champ moyen dynamique aux calculs de structure électronique utilisant la théorie de la fonctionnelle de densité pour l'étude réaliste de matériaux fortement corrélés. Cette intégration a nécessité de nombreux développements techniques, dans le cadre de codes numériques souvent assez sophistiqués. Cette recherche a un aspect interdisciplinaire puisqu'elle combine les méthodes de la mécanique quantique des systèmes en interaction avec celles de la structure électronique des solides.

Notre équipe poursuit un effort de longue haleine de développement de nouveaux algorithmes pour le traitement des corrélations électroniques (en particulier, mais pas exclusivement, méthodes de Monte-Carlo en temps continu), et d'intégration de ces méthodes aux calculs de structure électronique de matériaux réels. L'ensemble des outils ainsi développés fait l'objet de la librairie numérique « *open-source* » TRIQS (« *Tools for Research on Interacting Quantum Systems* »), développée par Olivier Parcollet (IPhT-CEA-Saclay) et, dans notre équipe, par Michel Ferrero, dont la première diffusion publique sur le web a eu lieu en 2011 (<http://ipht.cea.fr/triqs>) et dont le développement s'est poursuivi en 2012-2013 (TRIQS version 1.0)

Études de matériaux à fortes corrélations électroniques (métaux de transition, composés de terres rares)

Notre équipe poursuit des travaux sur différents matériaux à fortes corrélations électroniques présentant des propriétés physiques originales. En 2012-2013, nous nous sommes particulièrement intéressés aux effets de corrélations électroniques qui ne sont pas induits par la physique de Mott-Hubbard, mais plutôt par d'autres couplages comme l'échange intra-atomique (couplage de Hund). Nous nous sommes également intéressés à la description théorique du transport dans les matériaux corrélés.

Corrélations électroniques dues au couplage de Hund

Certains matériaux, comme les oxydes de métaux de transition de la couche 4d (ruthénates) ou les composés supraconducteurs du fer (pnictures et chalcogénures) présentent des effets de fortes corrélations électroniques (grande masse effective, faible intensité du pic de Drude) sans pour autant être proches d'une transition métal-isolant de Mott. Les travaux de plusieurs équipes suggèrent que le responsable de ces corrélations est le couplage de Hund (échange intra-atomique).

Un ensemble de travaux a été réalisé dans notre équipe dans ce domaine. Mravlje *et al.* (2011) ont par exemple montré l'importance du couplage de Hund pour la physique des ruthénates (collaboration avec Rutgers). Une collaboration avec L. De'Medici (2012 – LPS-Orsay) a permis de dégager une description générale : le couplage de

Hund a en général deux effets antagonistes – celui d'éloigner le système de la transition de Mott mais en même temps d'abaisser l'échelle de cohérence électronique de la phase métallique. Cette description générale conduit à une systématique permettant de comprendre les grandes tendances dans la famille des oxydes de métaux de transition. Un article de revue (Georges *et al.*, 2012) a été publié sur ce sujet.

Le fer sous pressions géophysiques

Le fer est le principal composant du noyau central de la terre, où il est soumis à une pression d'environ 300 GPa et à une température d'environ 6000 degrés Kelvin. Les propriétés physiques et les phases du fer dans ces conditions extrêmes sont l'objet de nombreuses recherches et discussions et représentent un enjeu important en géophysique. De plus, les phases du fer sous pressions plus modérées présentent un couplage des propriétés structurales et magnétiques qui lui non plus n'est pas encore bien compris. La phase ferromagnétique α laisse par exemple place à la phase ϵ , de structure hcp, au dessus de 12 GPa. La structure, les propriétés et – fait remarquable – la supraconductivité de cette phase ϵ constituent des enjeux théoriques importants. Un travail récent de L. Pourovskii et ses collaborateurs de l'université de Linköping (Suède), en partenariat avec des travaux expérimentaux menés à l'université de Bayreuth (Allemagne) a montré qu'une transition électronique liée à un changement topologique de la surface de Fermi survient à 40 GPa (Glazyrin *et al.*, 2012). Ces mêmes théoriciens ont également montré dans un second travail que parmi les trois phases possibles pour la structure du fer dans le noyau terrestre, l'une d'entre elle (bcc) devrait posséder des moments magnétiques locaux (Pourovskii *et al.*, 2012). Ces prédictions pourraient avoir des conséquences importantes pour les propriétés physiques du noyau terrestre. L. Pourovskii a également travaillé sur l'effet des hautes pressions sur certains composés de fermions lourds et montre l'existence d'une transition orbitale entre deux niveaux de champs cristallins dans CeCu_2Si_2 et autres matériaux similaires (Pourovskii *et al.*, 2013).

Transport dans les métaux corrélés : du liquide de Fermi au « mauvais métal »

Le transport électronique dans les métaux à fortes corrélations électroniques est un problème encore assez mal compris. Dans de nombreux oxydes, on observe souvent un régime de transport de type liquide Fermi à des températures très basses devant les échelles électroniques caractéristiques (~ 20 K dans Sr_2RuO_4) et un régime de « mauvais métal » à très haute température, dans laquelle la résistivité ne sature pas et excède la valeur de Mott-Ioffe-Regel. Nous avons mené (Deng *et al.*, 2012) une étude théorique approfondie de ces effets, sur un modèle simple d'isolant de Mott faiblement dopé. Nous avons montré que le régime de liquide Fermi et celui de mauvais métal étaient connectés par un régime intermédiaire dans lequel des quasi-particules bien définies continuent à exister mais ne satisfont pas à la théorie de Landau. La disparition de ces excitations a une signature très claire en spectroscopie optique par exemple. De plus, ce régime est caractérisé par une très forte asymétrie entre excitations de type « trous » et excitations de type « particules », ces dernières ayant dans le cas d'un isolant de Mott dopé en trous, une durée de vie bien supérieure. Cette asymétrie a des conséquences importantes pour les propriétés thermoélectriques par exemple.

Plus récemment, une collaboration avec l'équipe du professeur Sriram Shastry (UC-Santa Cruz) a permis de mieux comprendre les liens entre l'approche DMFT

et l'approche dite des « *Extremely Correlated Fermi Liquids* » (ECFL) et d'apporter un éclairage analytique sur le transport et les propriétés spectrales des isolants de Mott dopés, et en particulier sur cette asymétrie particule-trou.

Atomes ultra-froids dans les réseaux optiques

Une nouvelle frontière de la physique de la matière condensée a été récemment ouverte avec l'étude des atomes froids en forte interaction. Bien que ces gaz soient dilués, il est néanmoins possible d'accéder à des régimes de fortes corrélations en utilisant d'une part la possibilité de faire varier la longueur de diffusion grâce aux résonances de Feshbach et d'autre part le piégeage de ces atomes froids dans le potentiel périodique d'un réseau optique. Ces études se sont beaucoup développées avec en particulier l'observation de la transition de Mott d'atomes bosoniques (2002), et plus récemment, du régime de Mott d'atomes fermioniques (équipes de T. Esslinger à l'ETHZ et I. Bloch à Mainz). Certaines des études menées dans notre équipe dans ce domaine s'inscrivent dans le contexte de collaborations avec plusieurs groupes expérimentaux (LKB-ENS, ETHZ, Cambridge).

En 2012-2013, les principaux thèmes abordés dans ce domaine par notre équipe ont été les suivants :

- Nous avons proposé l'observation d'*oscillations quantiques* dans des gaz de fermions froids piégés (Grenier *et al.*, 2013). Ces oscillations sont analogues au phénomène de De Haas-van Alphen en physique des solides, avec toutefois des différences importantes dues à la présence du piège, que nous avons soulignées.

- *Compétition entre dissipation et interactions*. Dans le cadre d'une collaboration avec l'équipe de C. Kollath (université de Genève et maintenant de Bonn), nous avons montré que les effets dissipatifs (du type de ceux induits par l'émission spontanée par exemple) entrent en compétition avec les effets d'interaction. Pour des atomes bosoniques, cette compétition est particulièrement forte, et peut conduire à un *ralentissement de la décohérence* en présence d'interactions répulsives fortes. Nous avons pu résoudre analytiquement un modèle simple illustrant cet effet et montrer qu'il donnait lieu à une diffusion anormale dans l'espace des états (Poletti *et al.*, 2012). Ce travail a été étendu au cas d'un réseau optique, pour lequel une dynamique vitreuse apparaît (Poletti *et al.*, soumis, 2012).

- *Transport thermoélectrique dans les atomes ultra-froids*. Nous avons proposé d'utiliser les gaz atomiques ultra-froids pour mener des études fondamentales sur le transport thermique, et surtout sur leurs propriétés thermoélectriques (Grenier, Kollath et Georges, *arXiv* 2012). En utilisant la géométrie de « constriction » entre deux réservoirs récemment mise au point dans l'équipe de T. Esslinger à l'ETH-Zurich, nous avons proposé un protocole précis pour sonder la présence de coefficients de transport thermoélectrique. Ce protocole est un analogue, en régime transitoire, de l'effet Seebeck. Très récemment, ce protocole a permis à l'équipe de l'ETH d'observer expérimentalement ces effets (Brantut *et al.* 2013, accepté pour publication à *Science*).

PRINCIPALES COLLABORATIONS

De nombreux travaux de notre équipe de recherche s'inscrivent dans le cadre de collaborations, avec des équipes théoriques ou expérimentales.

Collaborations nationales

- ENS, Laboratoire Kastler-Brossel (J. Dalibard, C. Salomon, F. Gerbier *et coll.*).
- CEA-Saclay, IPhT (O. Parcollet).
- CEA-Saclay, SPEC (F. Rullier-Albenque).
- Université Denis Diderot, Paris, Laboratoire matériaux et phénomènes quantiques (équipe d'A. Sacuto *et coll.*).

Collaborations internationales

États-Unis

- Rutgers University (équipe de G. Kotliar, collaboration financée par le Partner University Fund, la *National Science Foundation* et le CNRS – programme LIA).
- Columbia University (équipe de A.J. Millis, financement programme Alliance).
- Programme DARPA-OLE (MIT, W. Ketterle).

Japon

- University of Tokyo (équipe de M. Imada, collaboration financée par le programme JST-CREST).

Europe

- Université de Genève, Suisse (T. Giamarchi, D. Jaccard, D. Van der Marel, J-M. Triscone DPMC).
- Université de Bonn (Allemagne) : C. Kollath, M. Koehl.
- ETH-Zurich, Suisse (équipe de T. Esslinger).
- Universität Hamburg, Allemagne (équipes de A. Lichtenstein et F. Lechermann).
- Autriche : université de Graz (M. Aichhorn), TU Wien (K. Held, G. Sangiovanni).
- Université de Linköping, Suède (I. Abrikosov).

PUBLICATIONS DE L'ÉQUIPE

Publications dans des revues avec comité de lecture

Berthod C., Mravlje J., Deng X.-Y., Zitko R., Van der Marel D., Georges A., « Non-Drude universal scaling laws for the optical response of local Fermi liquids », *Physical Review B*, 2013, 87(11), 115109.

Deng X.-Y., Ferrero M., Mravlje J., Aichhorn M., Georges A., « Hallmark of strong electronic correlations in LaNiO_3 : Photoemission kink and broadening of fully occupied bands », *Physical Review B*, 2012, 85(12), 125137.

Deng X.-Y., Mravlje J., Zitko R., Ferrero M., Kotliar G., Georges A., « How Bad Metals Turn Good : Spectroscopic Signatures of Resilient Quasiparticles », *Physical Review Letters*, 2013, 110(8), 086401.

Georges A., De Medici L., Mravlje J., « Strong electronic correlations from Hund's coupling », *Annual Reviews of Condensed Matter Physics*, Vol. 4, 2012.

Grenier C., Kollath C., Georges A., « Quantum oscillations in ultracold Fermi gases : Realizations with rotating gases or artificial gauge fields », *Physical Review A.*, 2013, 87(3), 033603.

Mravlje J., Aichhorn M., Georges A., « Origin of the High Neel Temperature in SrTeO₃ », *Physical Review Letters*, 2012, 108(19), 197202.

Poletti D., Bernier J.-S., Georges A., Kollath C., « Interaction-Induced Impeding of Decoherence and Anomalous Diffusion », *Physical Review Letters*, 2012, 109(4), 045302.

Pourovskii L.V., Miyake T., Simak S., Ruban A.V., Dubrovinsky L., Abrikosov I.A., « Electronic properties and magnetism of iron at the Earth's inner core conditions », *Physical Review B.*, 2013, 87(11), 115130.

Seyfarth G., Rueetschi A.S., Sengupta K., Georges A., Jaccard D., « Proximity to valence transition in heavy fermion superconductor CeCu₂Si₂ under pressure », *EPL*, 2012, 98(1), 17012.

Seyfarth G., Rueetschi A.S., Sengupta K., Georges A., Jaccard D., Watanabe S., Miyake K., « Heavy fermion superconductor CeCu₂Si₂ under high pressure : Multiprobing the valence crossover », *Physical Review B.*, 2012, 85(20), 205105.

Subedi A., « Electron-phonon superconductivity and charge density wave instability in the layered titanium-based pnictide BaTi₂Sb₂O », *Physical Review B.*, 2013, 87(5), 054506.

Taranto C., Sangiovanni G., Held K., Capone M., Georges A., Toschi A., « Signature of antiferromagnetic long-range order in the optical spectrum of strongly correlated electron systems », *Physical Review B.*, 2012, 85(8), 085124.

Tomczak J.M., Pourovskii L., Vaugier L., Georges A., Biermann S., « Rare-earth vs. heavy metal pigments and their colors from first principles », *PNAS*, 2013, 110(3), 904-907.

Van Houcke K., Werner F., Kozik E., Prokof'ev N., Svistunov B., Ku M.J.H., Sommer A.T., Cheuk L.W., Schirotzek A., Zwierlein M.W., « Feynman diagrams versus Fermi-gas Feynman emulator », *Nature Physics*, 2012, 8(5), 366-370.

Zitko R., Mravlje J., Haule K., « Ground State of the Parallel Double Quantum Dot System », *Physical Review Letters*, 2012, 108(6), 066602.

Articles soumis

Grenier C., Kollath C., Georges A., « Probing thermoelectric transport with cold atoms » (2012), *ArXiv*, e-prints : 1209.3942.

Mirzaei S.I., Stricker D., Hancock J.N., Berthod C., Georges A., Van Heumen E., Chan M.K., Zhao X., Li Y., Greven M., Barišić N., Van der Marel D., « Evidence for a Fermi liquid in the pseudogap phase of high-Tc cuprates » (2012), *ArXiv*, e-prints :1207.6704.

Poletti D., Barmettler P., Georges A., Kollath C., « Emergence of glass-like dynamics for dissipative and strongly interacting bosons » (2012), *ArXiv*, e-print :1212.4637.

Poletti D., Bernier J.S., Georges A., Kollath C., « Dissipative quantum systems : from two to many atoms » (2012), *ArXiv*, e-print :1212.4254.

Pourovskii L.V., Hansmann Ph., Ferrero M., Georges A., « Theoretical prediction and spectroscopic fingerprints of an orbital transition in CeCu₂Si₂ » (2013), *ArXiv*, e-print :1305.5204.

Sakai S., Blanc S., Civelli M., Gallais Y., Cazayous M., Measson M.-A., Wen J. S., Xu Z.J., Gu G.D., Sangiovanni G., Motome Y., Held K., Sacuto A., Georges A., Imada M., « Exploring the Dark Side of Cuprate Superconductors : s-wave Symmetry of the Pseudogap » (2012), *ArXiv*, e-prints :1207.5070.