

Diffusion inélastique résonante de rayons X dans les matériaux fortement corrélés : un aperçu théorique



François Vernay

Collaborateurs:

- B. Delley (CMT-PSI)

ADDRESS beamline @ PSI /SLS:

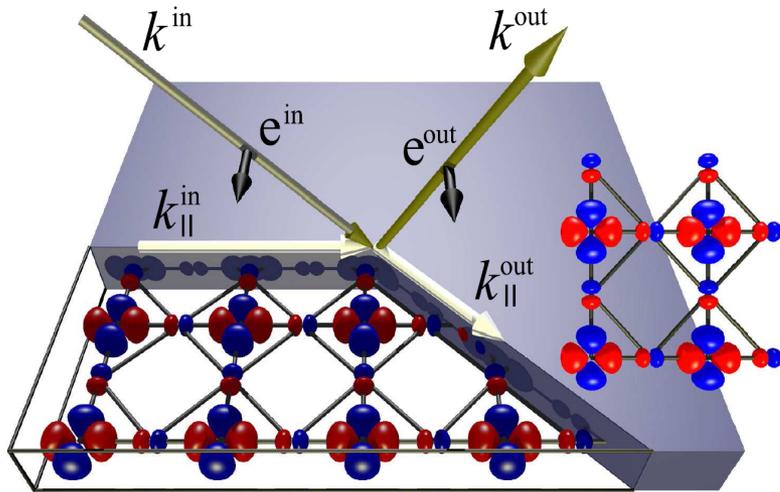
- T. Schmitt
- J. Schlappa
- K. Zhou

Soft X-rays

- T. P. Devereaux
- B. Moritz
- G. Sawatzky
- I. Elfimov
- J. Geck
- D. Hawthorn

Hard X-rays

Outline :



Introduction

Qu'entend-on par diffusion inélastique résonante ?

Motivations

Hard X-rays

(Indirect RIXS)

Excitations de charge

Soft X-rays

(Direct RIXS)

Excitations magnétiques

Structures multiplet

Conclusions

Diffusion de Rayons-X

- Hamiltonien général

$$\mathcal{H} = \sum_i \left\{ \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m} + V(\mathbf{r}_i) + \frac{e\hbar}{2m^2c^2} \mathbf{S}_i \cdot (\mathbf{E}(\mathbf{r}_i) \times \mathbf{p}_i) \right\}$$

- Interaction lumière-matière : $\mathbf{p}_i \rightarrow \mathbf{p}_i - (e/c)\mathbf{A}$

$$\mathcal{H}_1 = \sum_i \frac{e^2}{2mc^2} \mathbf{A}^2(\mathbf{r}_i)$$

$$\mathcal{H}_2 = \sum_i \frac{e}{mc} \mathbf{A}(\mathbf{r}_i) \cdot \mathbf{p}_i$$

$$\mathcal{H}_3 = \sum_i \frac{e\hbar}{mc} \mathbf{S}_i \cdot (\nabla \times \mathbf{A})$$

$$\mathcal{H}_4 = \text{spin - orbit}$$

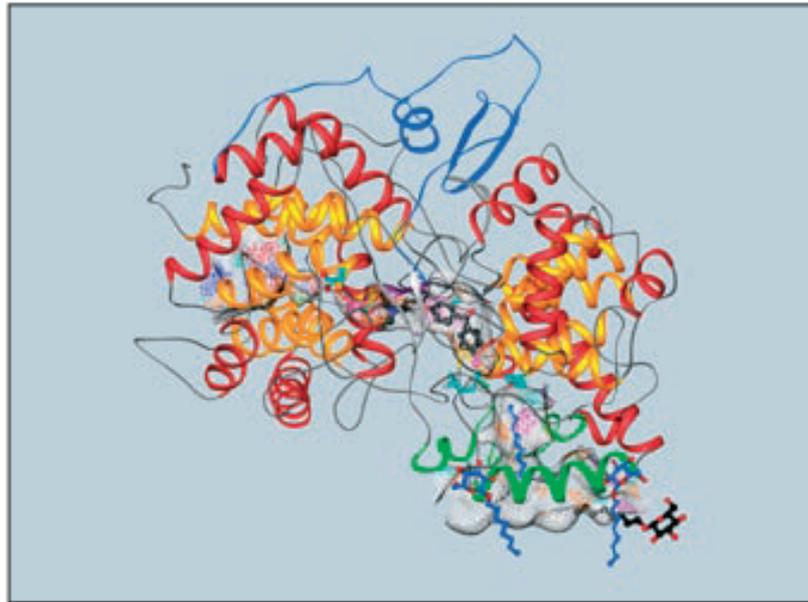
- Règle d'or de Fermi :

$$w = \frac{2\pi}{\hbar} \left| \langle f | \mathcal{H}_1 + H_4 | i \rangle + \sum_n \frac{\langle f | \mathcal{H}_2 + H_3 | n \rangle \langle n | \mathcal{H}_2 + H_3 | i \rangle}{E_0 - E_n + \hbar\omega} \right|^2 \delta(\hbar\omega_{\mathbf{k}} - \hbar\omega_{\mathbf{k}'})$$

Majorité des expériences :

élastique + non-résonant

$$\omega = \frac{2\pi}{\hbar} |\langle f | \mathcal{H}_1 + \mathcal{H}_4 | i \rangle|^2 \delta(\hbar\omega_{\mathbf{k}} - \hbar\omega_{\mathbf{k}'})$$



Résonnant + Inélastique :

$$w = \frac{2\pi}{\hbar} \left| \langle f | \mathcal{H}_1 + \mathcal{H}_4 | i \rangle + \underbrace{\sum_n \frac{\langle f | \mathcal{H}_2 + \mathcal{H}_3 | n \rangle \langle n | \mathcal{H}_2 + \mathcal{H}_3 | i \rangle}{E_0 - E_n + \hbar\omega}} \right|^2 \delta(\hbar\omega_{\mathbf{k}} - \hbar\omega_{\mathbf{k}'} - (E_f - E_i))$$

Dénominateur très petit

→ Photon incident proche d'un seuil d'absorption

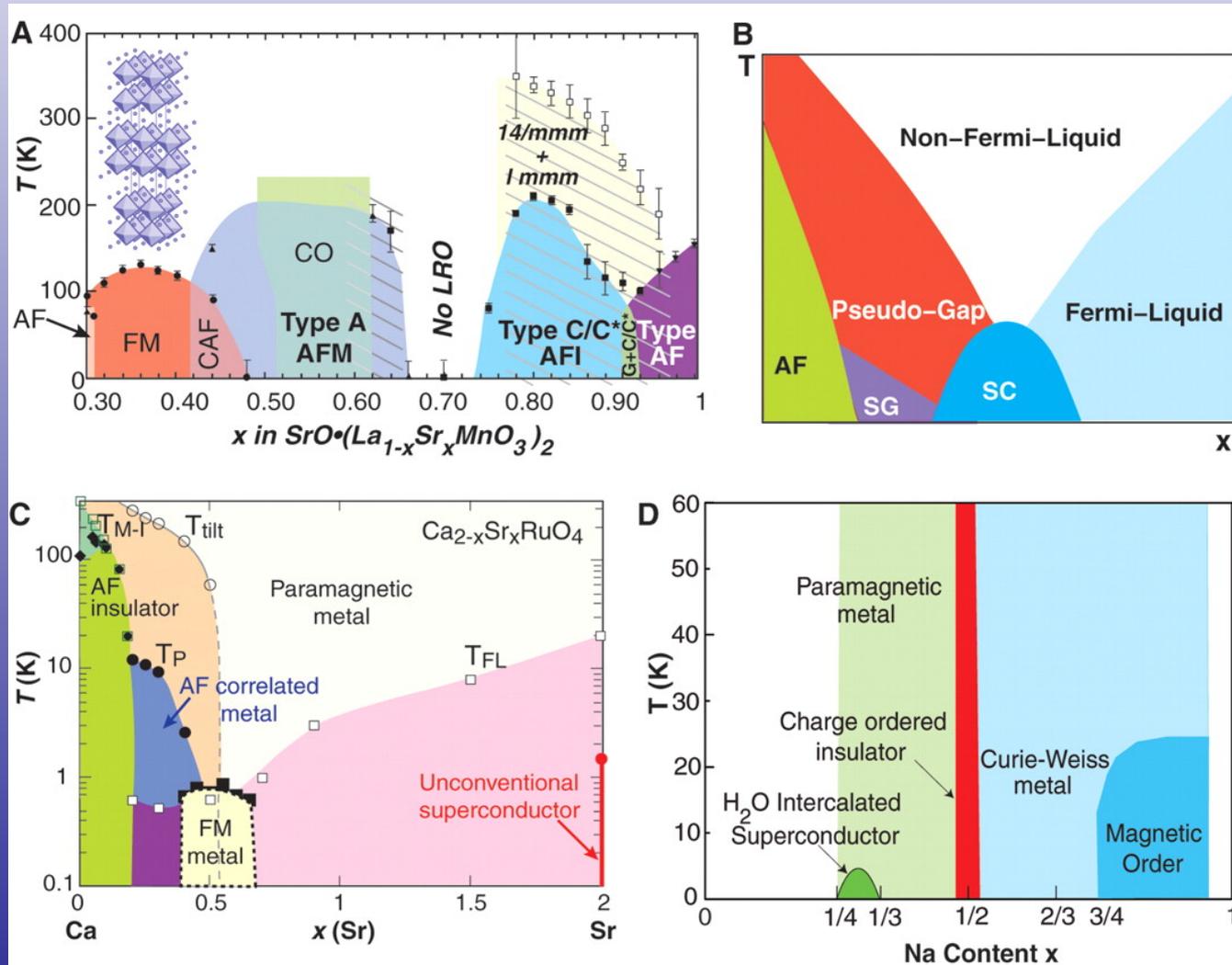
Temps de vie fini : $E_n \rightarrow E_n + i\Gamma$

Cf. Kotani & Shin RMP ('01)

Inélastique

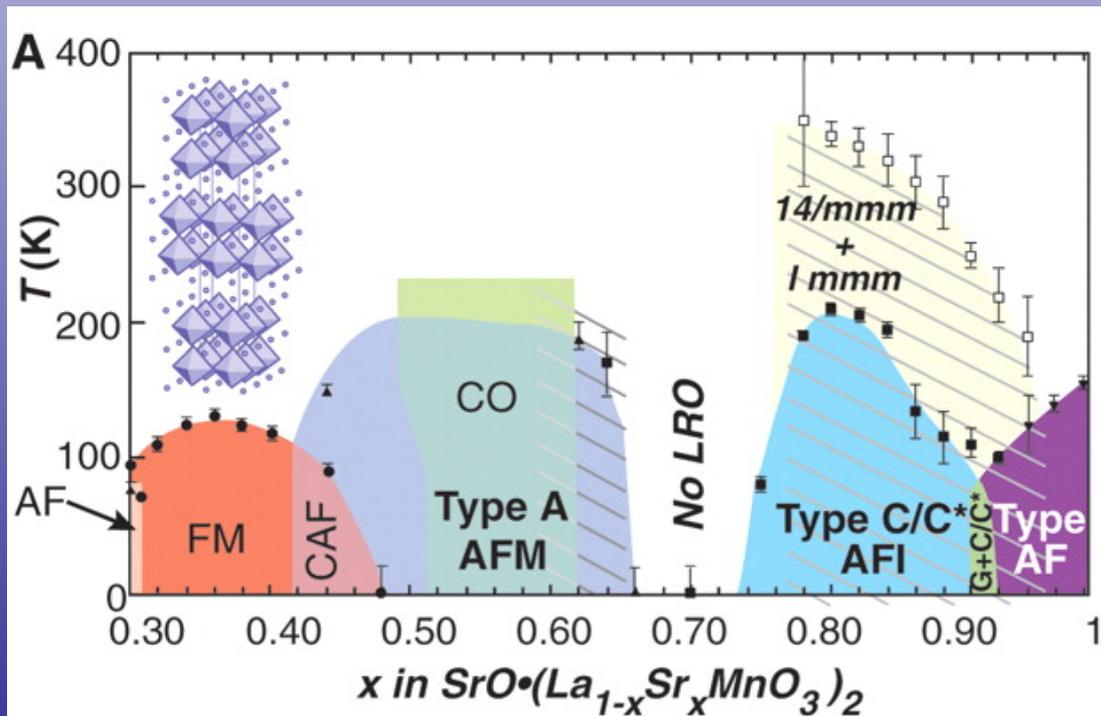
Quel-est notre objectif ?

Dagotto, Science ('05)



Le challenge des matériaux fortement corrélés

Différents degrés de liberté mis en jeu :
spin, charge, orbitale

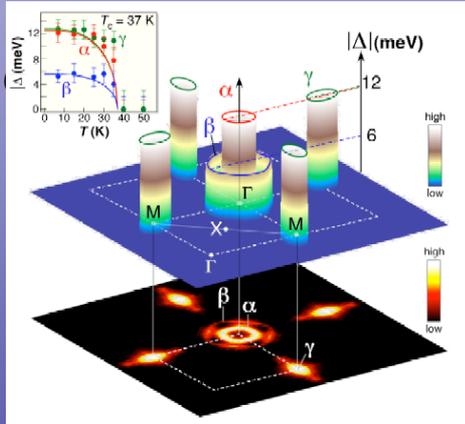


Compétition
→ Emergence de
différentes phases

Il existe déjà d'excellentes sondes !

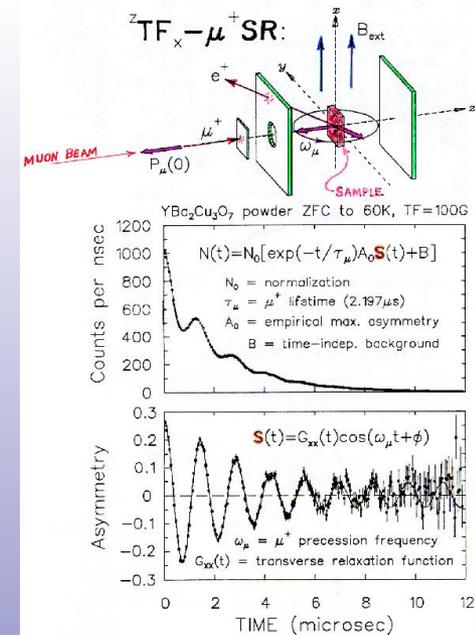
ARPES : (CHARGE)

Surface de Fermi,
structure de bandes

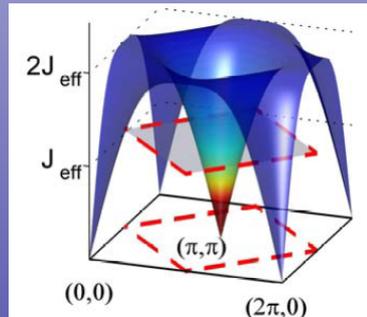


H. Ding et al., EPL ('08)

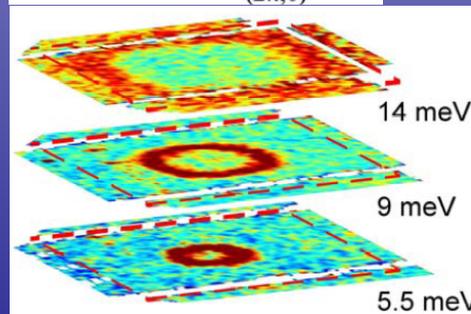
μ SR : sonde
magnétique locale,
vortex,...



N. Christensen et al., PNAS ('07)



Neutrons : (SPIN)
excitations
magnétiques,
spin-waves



La diffusion inélastique résonante (RIXS)

apporte en plus :

1. Polarisation
2. **Sonde résonante → sélection atomique**
3. **Taille des échantillons**
4. Sonde « tout en un » :
charge / magnétique / orbitale
à travers la zone de Brillouin

Outline :

Introduction

Qu'entend-on par diffusion inélastique résonante ?

Motivations

Hard X-rays

(Indirect RIXS)

Excitations de charge

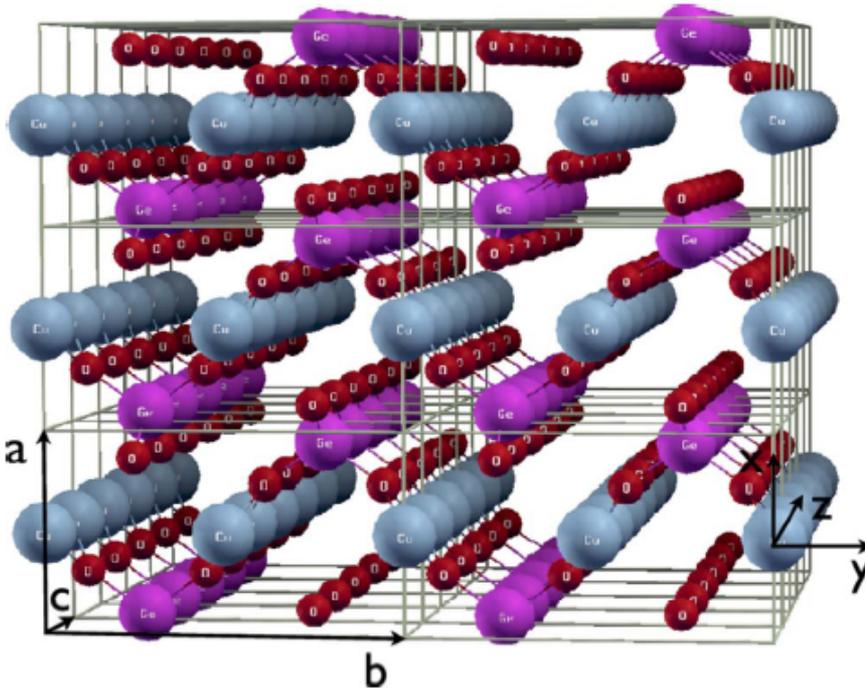
Soft X-rays

(Direct RIXS)

Excitations magnétiques

Structures multiplet

Conclusions

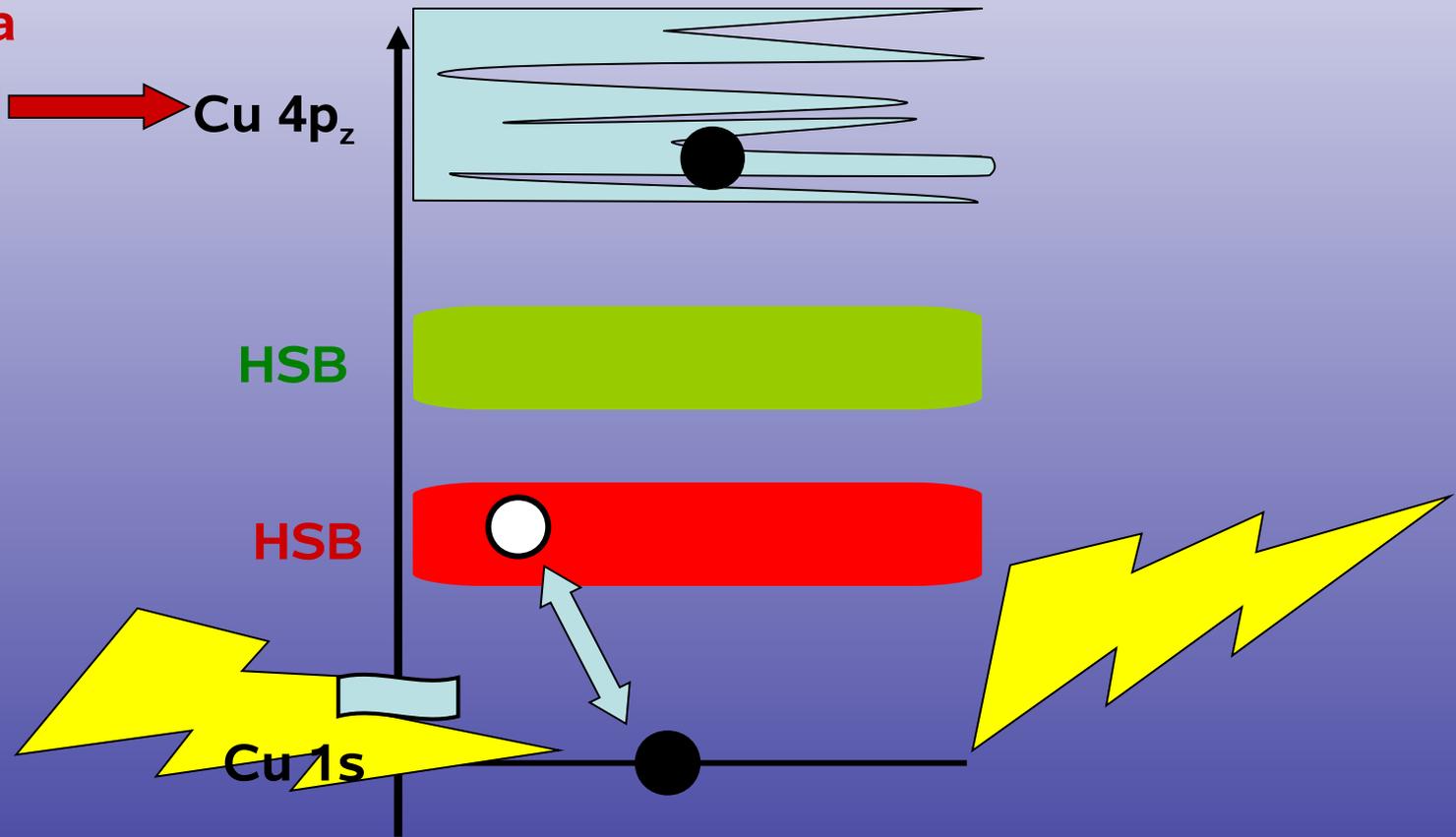


Hard x-ray RIXS :

- **Photon incident ~9 keV** (seuil K du cuivre)
Création d'un trou en Cu-1s (*core-hole*)
→ l'électron 1s va en 4p
- **Création d'un *core-hole* → excitations**
- **Excitations de charge / Zhang-Rice**

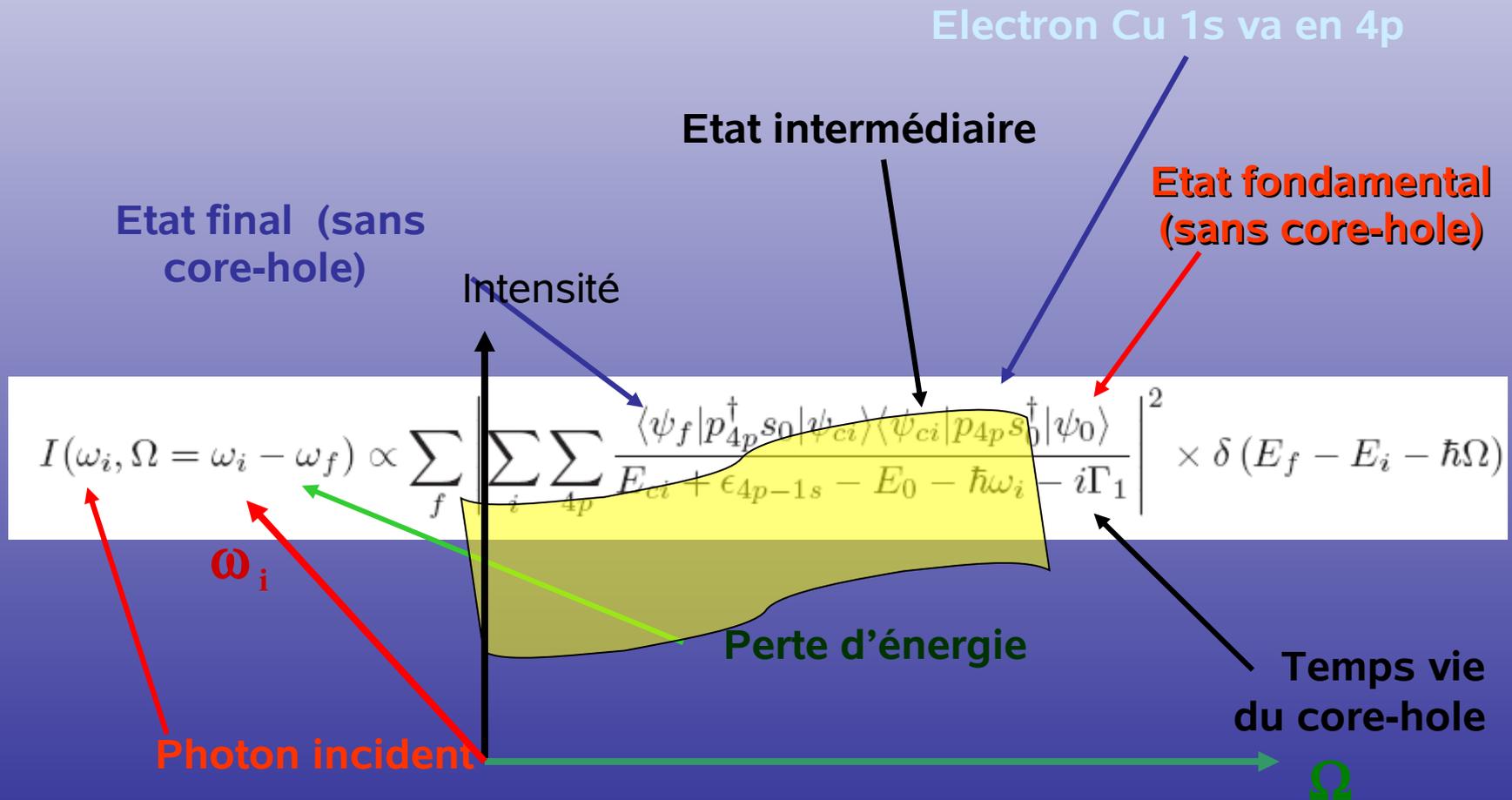
Inelastic (hard) X-ray Scattering

Depend de la polarisation du photon incident



Kramers-Heisenberg

Le spectre RIXS est donné par :



Perspective théorique (I)

- Modèle de Hubbard multi-bandes

$$\mathcal{H}_{ij\sigma}^K = t_{pd} P_{i,j} p_{i,\sigma}^\dagger d_{j,\sigma} + t_{pd_z} P_{i,j}^z p_{i,\sigma}^\dagger d_{z,j,\sigma} \\ + t_{pp} P'_{i,j} p_{i,\sigma}^\dagger p_{j,\sigma} + t'_{pp} p_{i,\sigma}^\dagger p_{j,\sigma} + h.c$$

cinétique

Énergie sur site

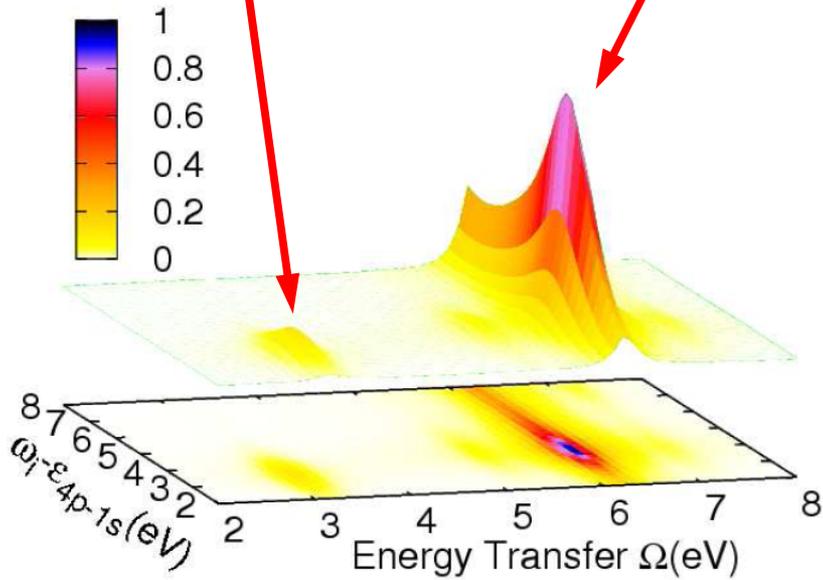
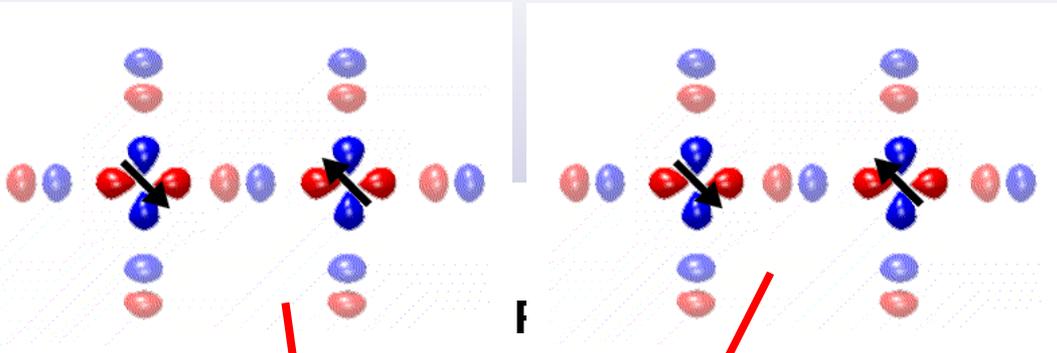
$$\mathcal{H}_i^\epsilon = \epsilon_p (p_{i,\sigma}^\dagger p_{i,\sigma} + p_{i,\sigma}^{\prime\dagger} p_{i,\sigma}') + \epsilon_d d_{i,\sigma}^\dagger d_{i,\sigma} + \epsilon_{d_z} d_{z i,\sigma}^\dagger d_{z i,\sigma}$$

Répulsion Coulombienne

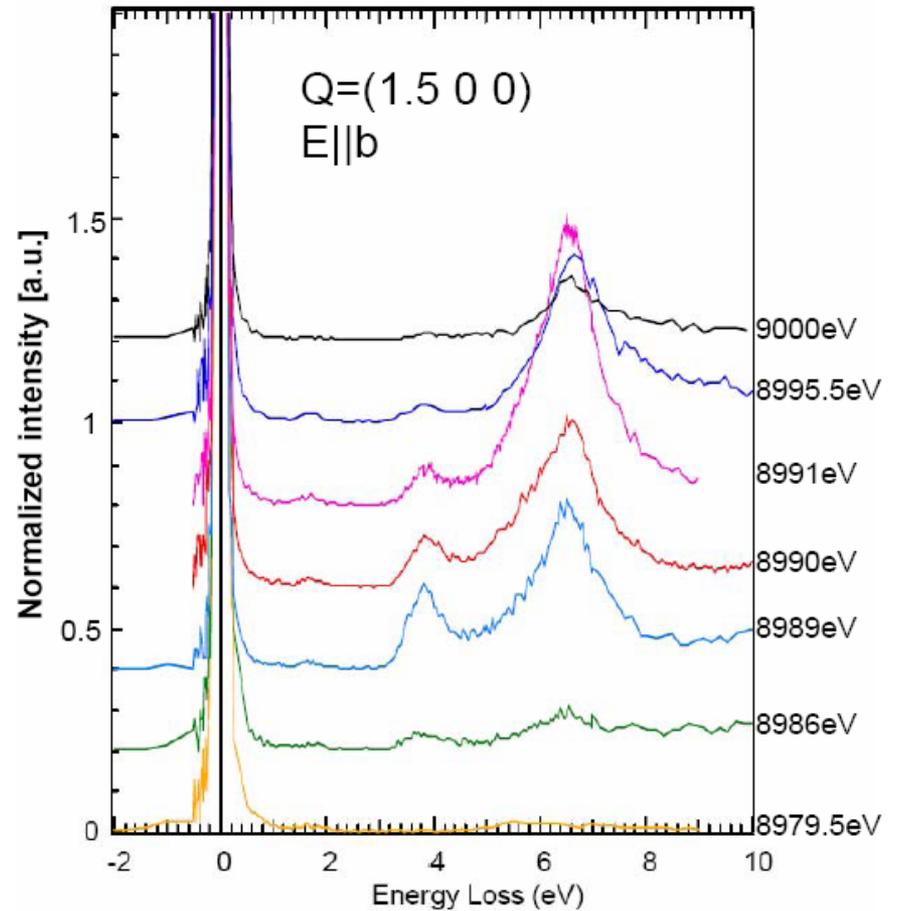
$$\mathcal{H}_i^U = U_{pp} p_{i,\uparrow}^\dagger p_{i,\uparrow} p_{i,\downarrow}^\dagger p_{i,\downarrow} + U_{pp} p_{i,\uparrow}^{\prime\dagger} p_{i,\uparrow}' p_{i,\downarrow}^{\prime\dagger} p_{i,\downarrow}' \\ + U_{dd} d_{i,\uparrow}^\dagger d_{i,\uparrow} d_{i,\downarrow}^\dagger d_{i,\downarrow} + U_{dd} d_{z i,\uparrow}^\dagger d_{z i,\uparrow} d_{z i,\downarrow}^\dagger d_{z i,\downarrow}.$$

→ Modèle difficile à traiter (analytiquement ET numériquement)

Comparaison pour CuGeO_3



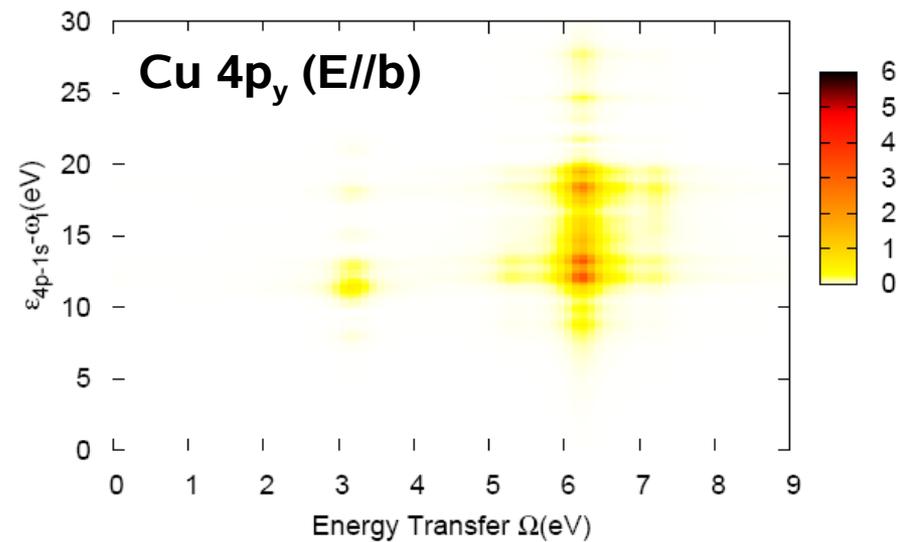
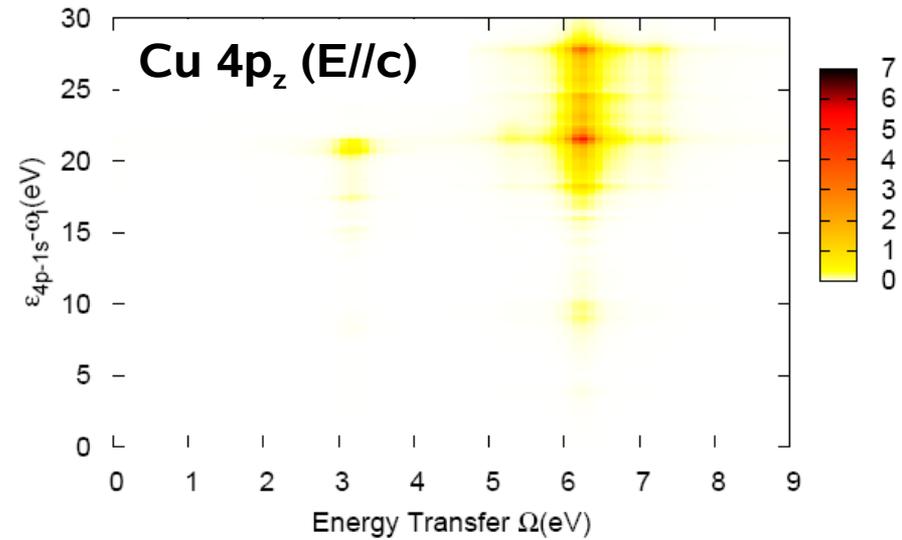
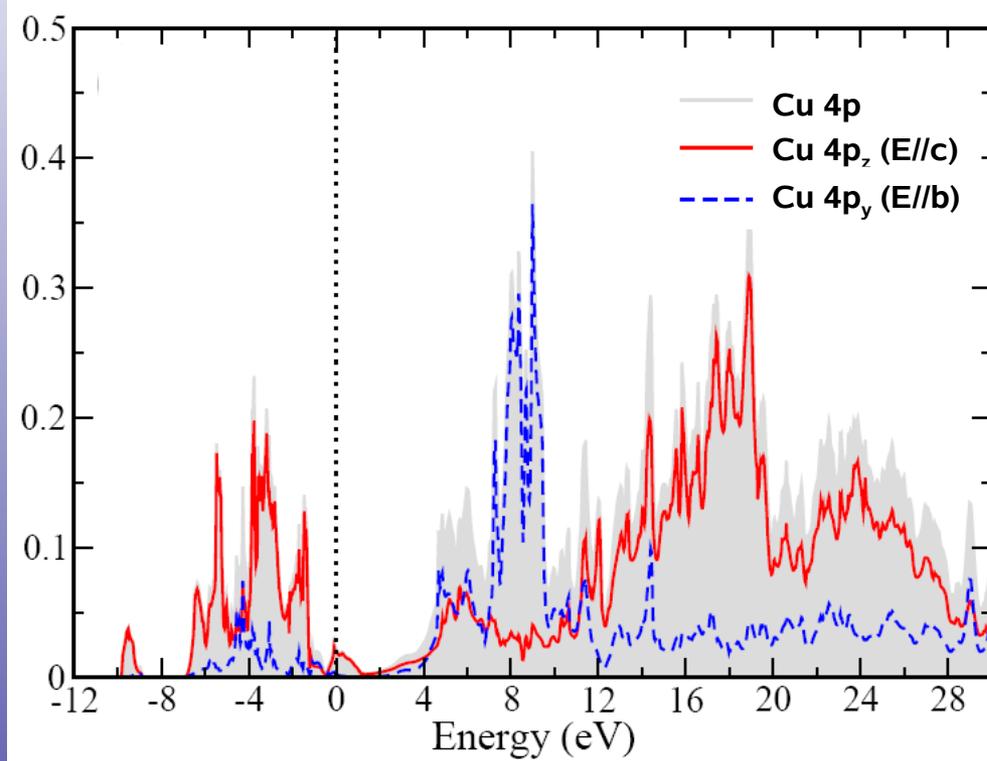
Data by J. Geck, et al.



Polarisation du photon incident : rôle de 4p-DOS

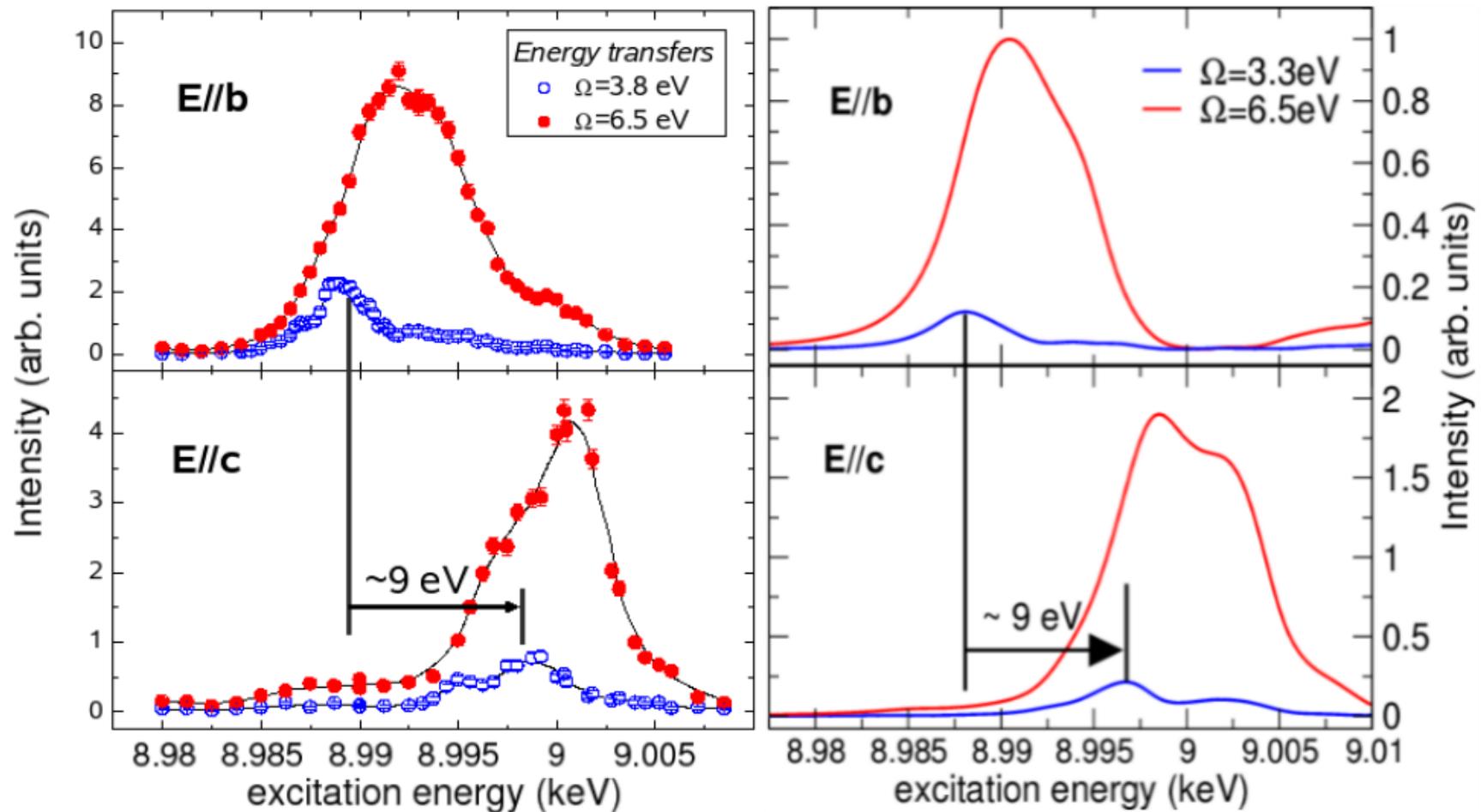
- L'électron Cu-1s ne peut être excité dans les niveaux 4p que si la DOS est non-nulle
- Champ cristallin → 4p-DOS différente pour les orbitales $4p_{xyz}$ → importance de la polarisation
- Les orbitales 4p sont étendues
 - Interaction faible avec les sous-bandes de Hubbard
 - rôle de spectateur

Convolution avec 4p-DOS pour CuGeO₃



Comparaison avec l'expérience

(data J. Geck, D. Hawthorn, *et al.*)



Résumé hard x-ray :

- Excitations de charges
- **Magnons au travers de ZB** (*J. van den Brink EPL('07), Donkov&Chubukov PRB ('08), F.V. et al. PRB ('08) ; J.P. Hill et al. PRL ('08))*)
- **Rôle spectateur des niveaux 1s et 4p**
- **Accès direct au Cu 4p-DOS**

MAIS

- ***Excitations magnétiques / excitations d-d ?***
- ***Accès seulement indirect à Cu 3d DOS ?***
- ...



Regardons les soft x-rays !

Outline :

Introduction

Qu'entend-on par diffusion inélastique résonante ?

Motivations

Hard X-rays

(Indirect RIXS)

Excitations de charge

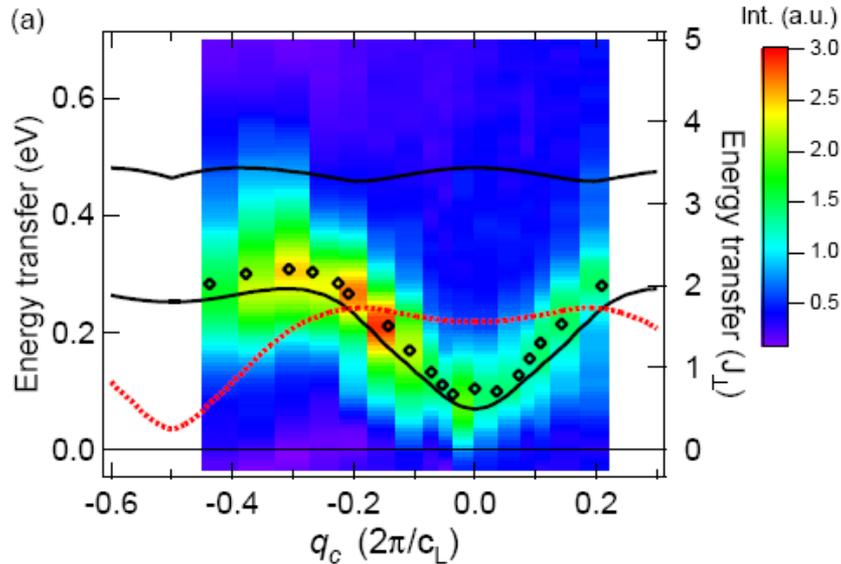
Soft X-rays

(Direct RIXS)

Excitations magnétiques

Structures multiplet

Conclusions



Inelastic Soft X-ray Scattering (seuil L du cuivre) :

Cu 2p → 3d

(~940 eV)

○ = ↑↓ - ↓↑

Excitations magnétiques
de basses énergies

HSB

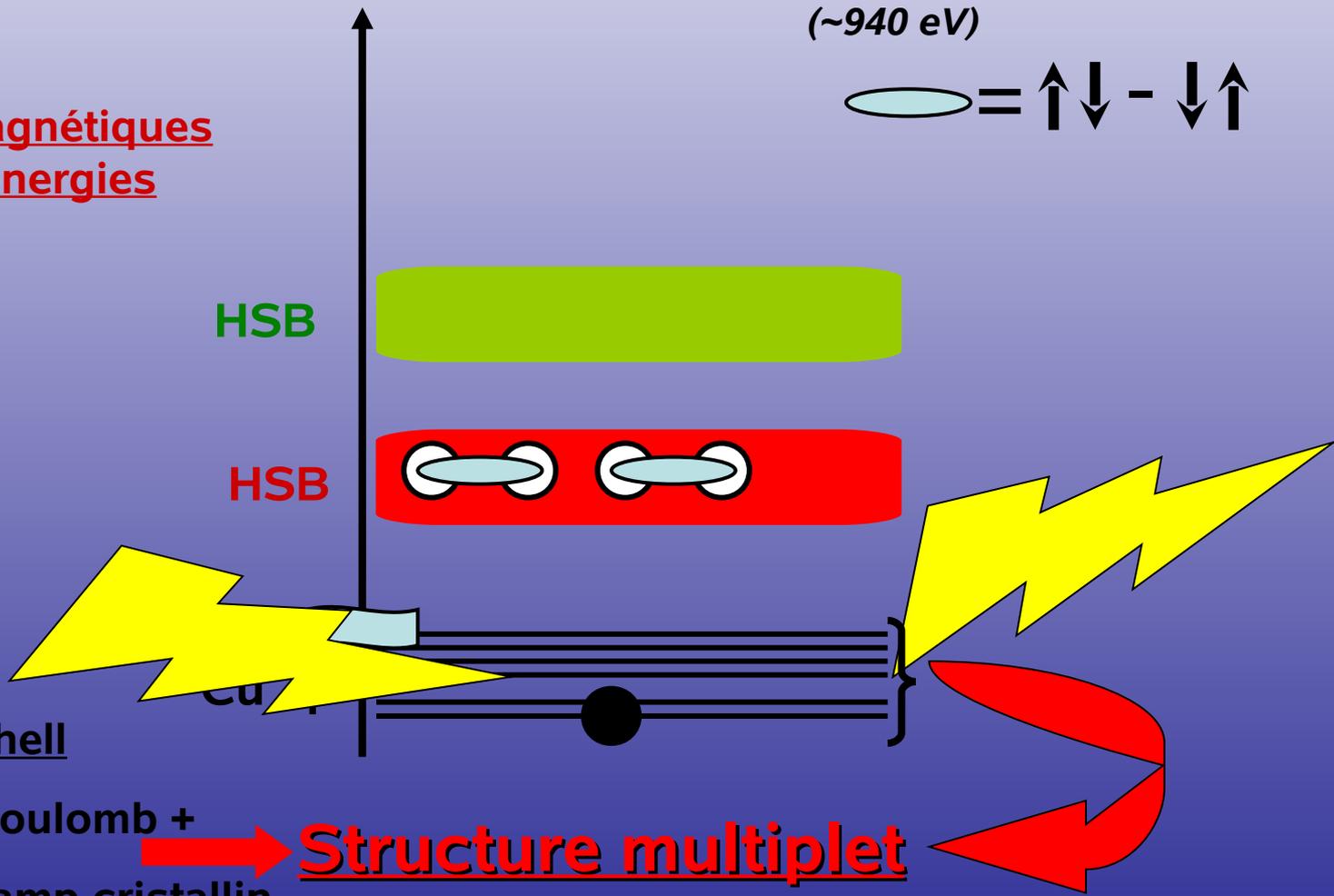
HSB

Open shell

répulsion de coulomb +

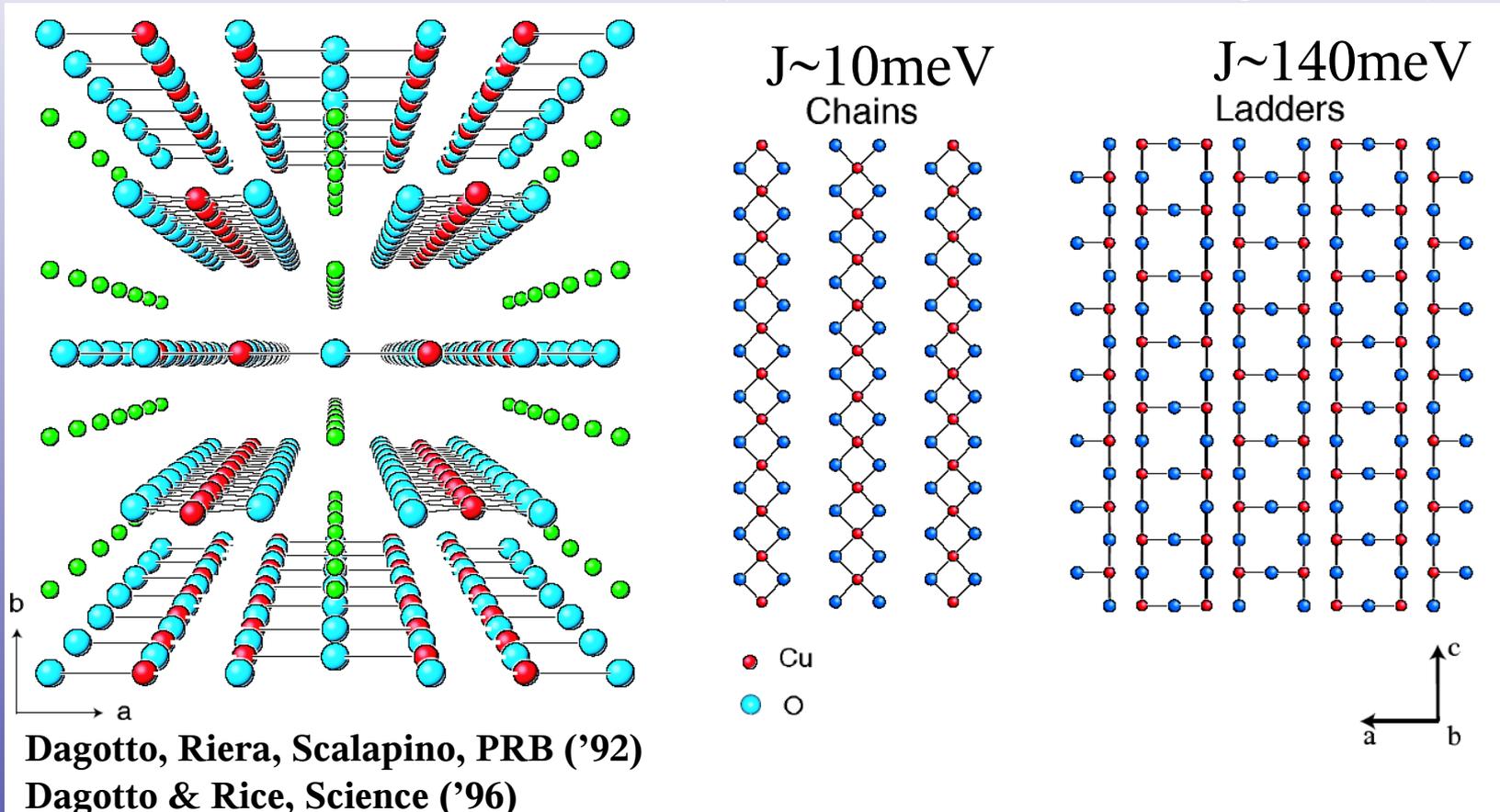
Couplage LS + champ cristallin

→ Structure multiplet



Sr_{1/2}Cu_{2/2}O_{4/4} : échelles de spins

(+ chaînes avec échange à 90°)



Dagotto, Riera, Scalapino, PRB ('92)

Dagotto & Rice, Science ('96)

Rice, Gopalan, Sigrist, EPL ('93),

Gellé & Lepetit, EPJB ('05)

K.P. Schmidt & G.S. Uhrig, Mod. Phys. Lett. B, ('05)

→ échelles ~ singulets

→ excitation = formation de triplets

→ TRIPLONS

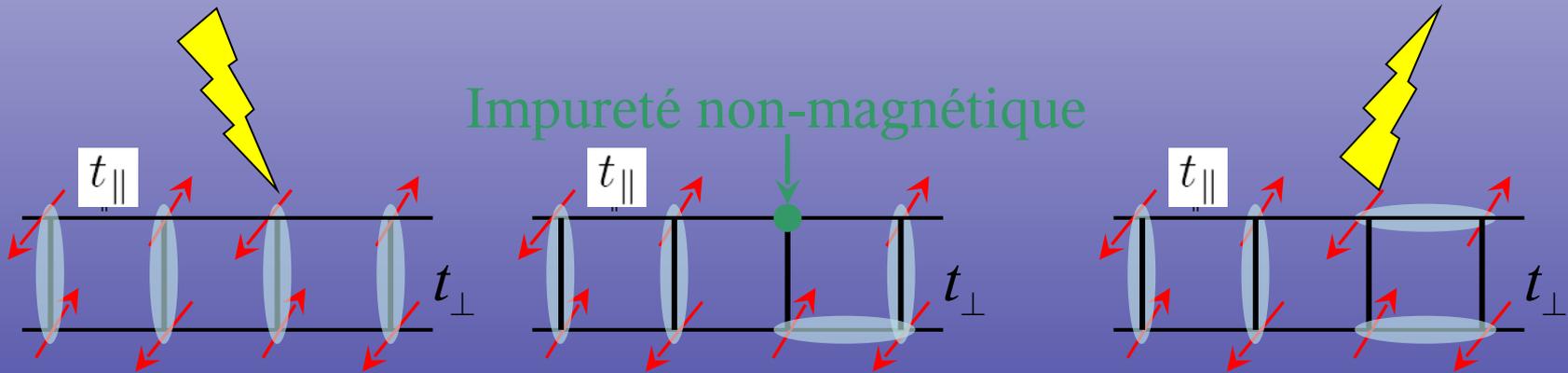
Rayons X résonants (RIXS):

Seuil d'absorption L du cuivre : $\hbar\omega_{in} \sim 940$ eV



Modélisation par un modèle de Hubbard

$$\mathcal{H} = \sum_{\langle i,j \rangle, \sigma} t_{ij} (d_{i,\sigma}^\dagger d_{j,\sigma} + \text{h. c.}) + U \sum_i n_{i,\uparrow} n_{i,\downarrow}$$



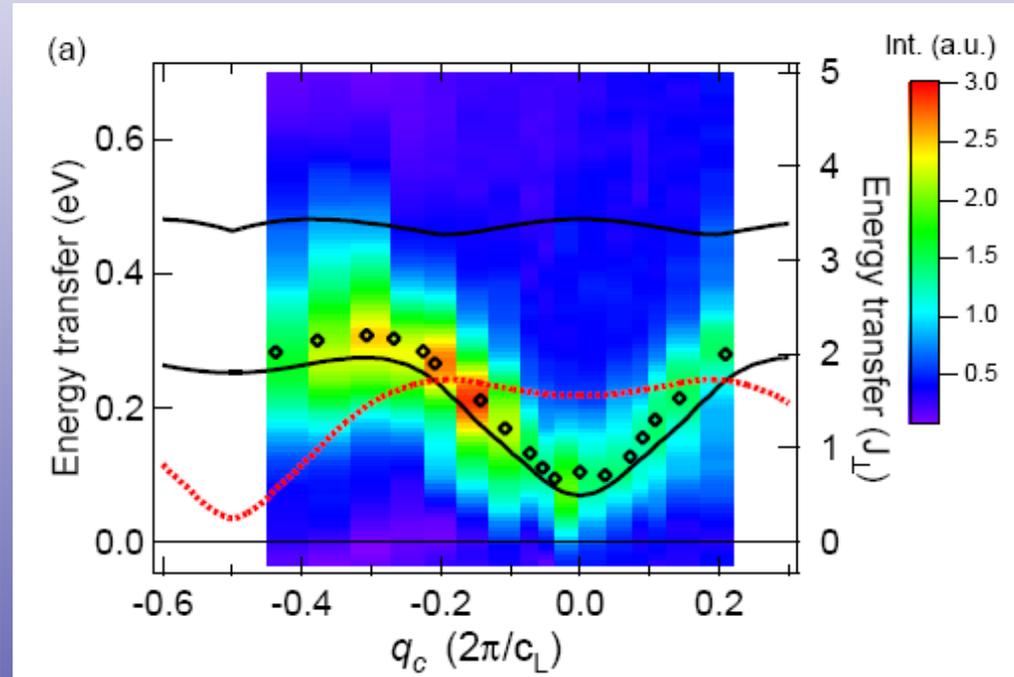
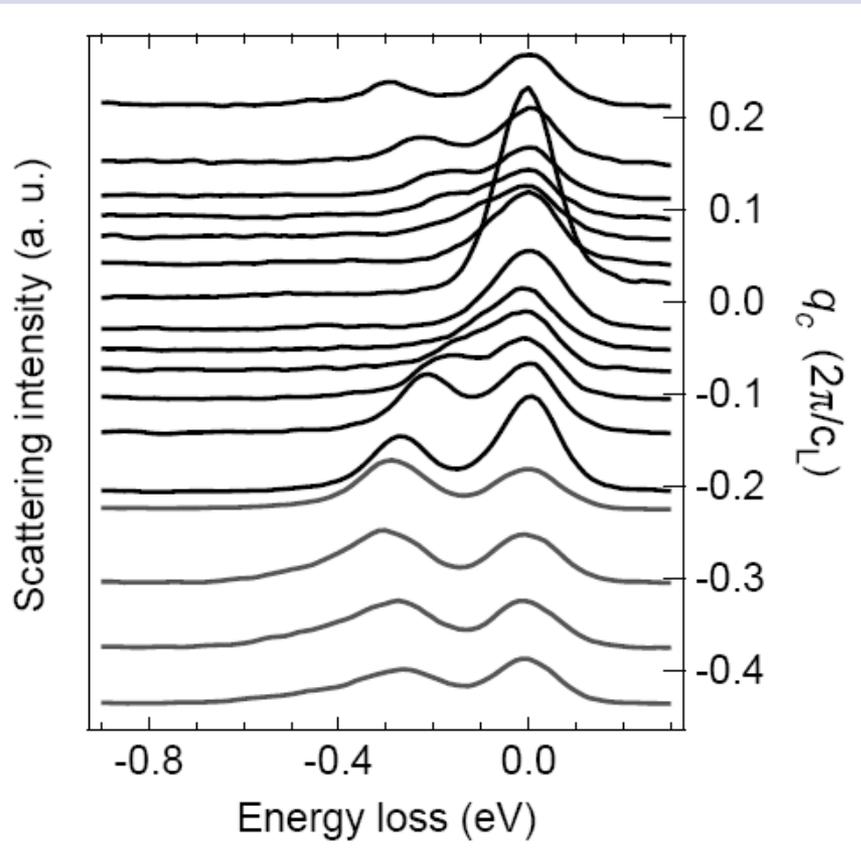
Approximation dipolaire:

$$\Delta L = \pm 1 ; \Delta S = 0$$

\Rightarrow excitation $\Delta S = 0$ \Rightarrow nombre pair de triplons

Expérience menée au PSI:

J. Schlappa *et al.* PRL ('09)



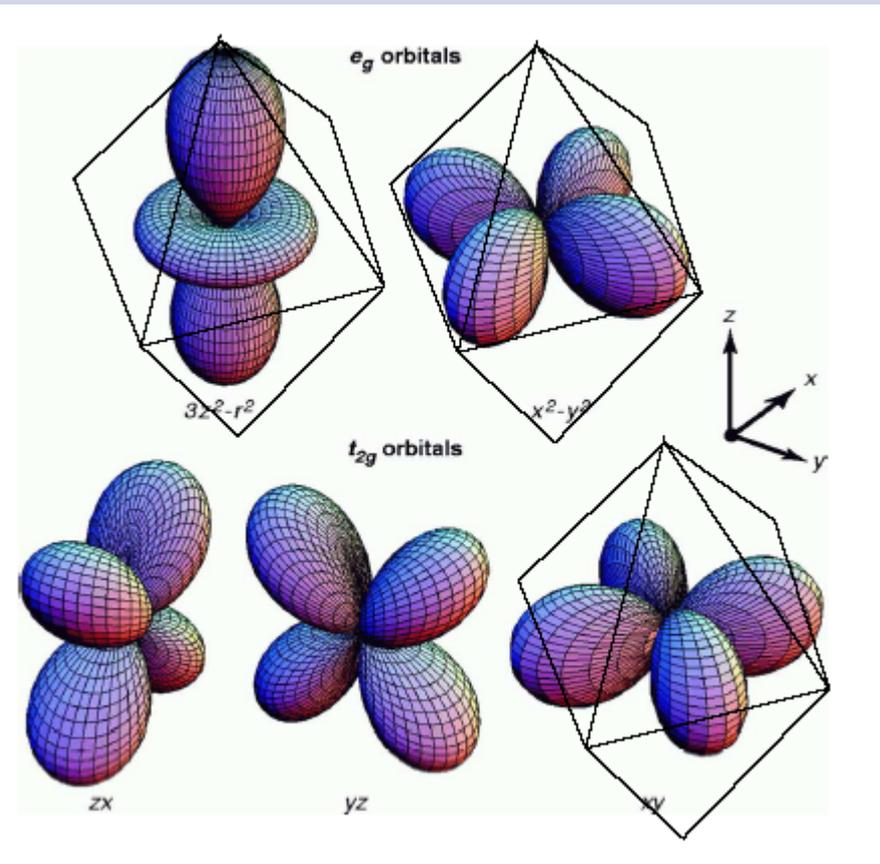
La longueur d'onde du photon incident permet l'étude de la zone de Brillouin

Perspective théorique (II)

- Modèles effectifs se limitant aux basses énergies
 - Single-band Hubbard ou t-J (charge + spin)
plusieurs exemples : *Schlappa et al. PRL ('09)*, ...
 - Kugel-Khomskii (spin + orbitale)
Raman: Okamoto et al. PRB ('02)
RIXS: Forte et al. PRL ('08)
 - Heisenberg (spin)
Van den Brink EPL ('07), Nagao & Igarashi ('07)
Donkov & Chubukov PRB ('07), F.V. et al. PRB ('07)

→ Les corrélations intra-site sont oubliées !

d¹ dans un environnement cubique



Questions :

Plus d'une particule ?

Champ cristallin différent ?

→ Interactions électron-électron :
lèvent la dégénérescence en *termes*

→ Couplage spin-orbite (SOC) :
lève la dégénérescence en *multiplets*

Books: Condon & Shortley *The Theory of Atomic Spectra*,
R. D. Cowan, *Theory of Atomic Structure and Spectra*,
Review: F. de Groot, *Coordination chemistry reviews* ('05), ...

De quoi a-t-on besoin ?

1. Multiplet atomique (SOC) \rightarrow Dirac Eq.
2. Champ cristallin
3. Règles de selection (app. dipôlaire)
4. Calcul de spectres XAS, XPS, RIXS, ...

User-friendly + petits nombre de paramètres

Exemple: $ATiO_3$ ($A \equiv La, Sr$)

- **Soft x-ray XAS / RIXS: Ti L-edge** ($\hbar\omega \sim 460\text{eV}$)



- **Charges ioniques:**

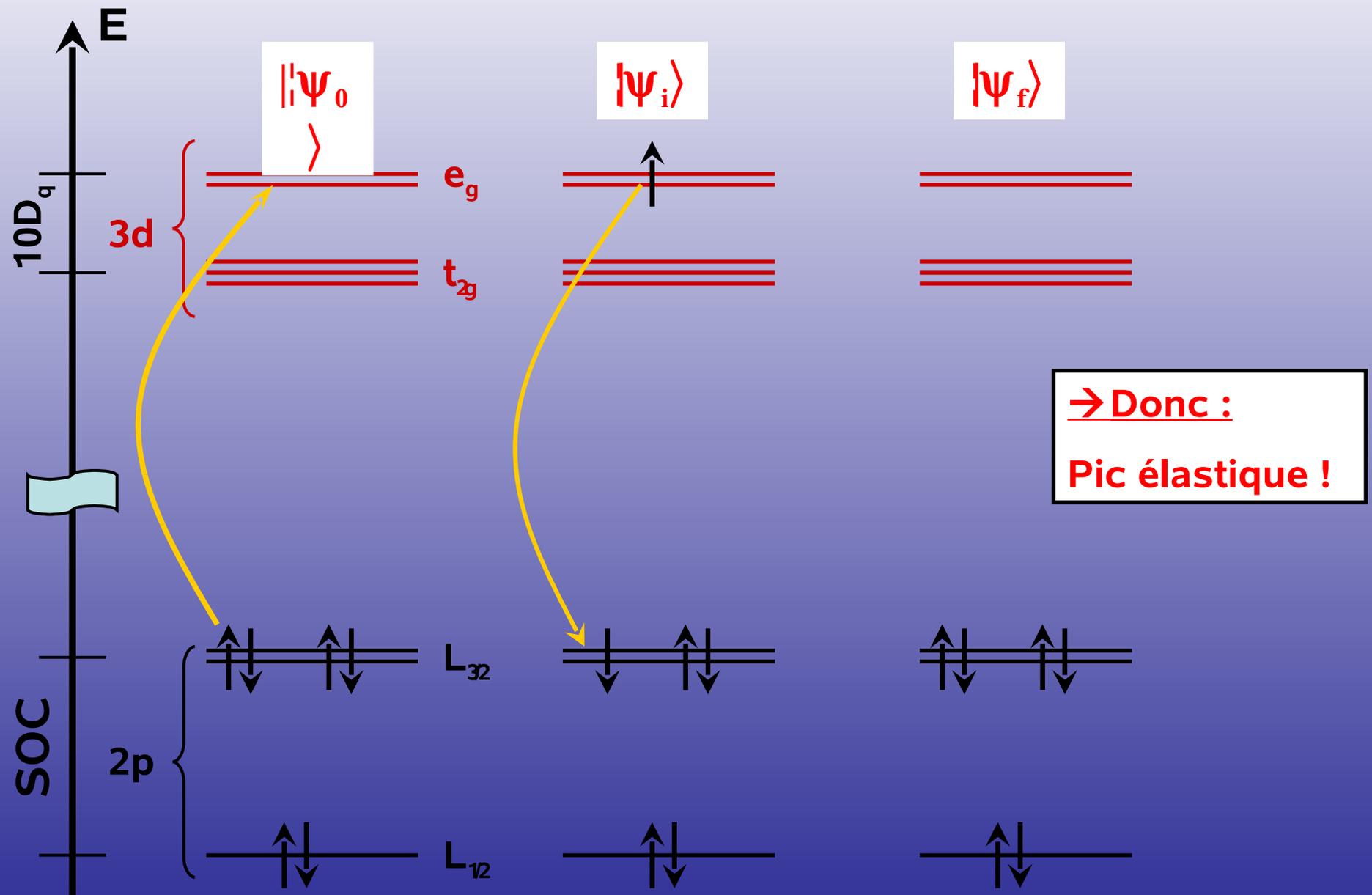


(1) (6x10)

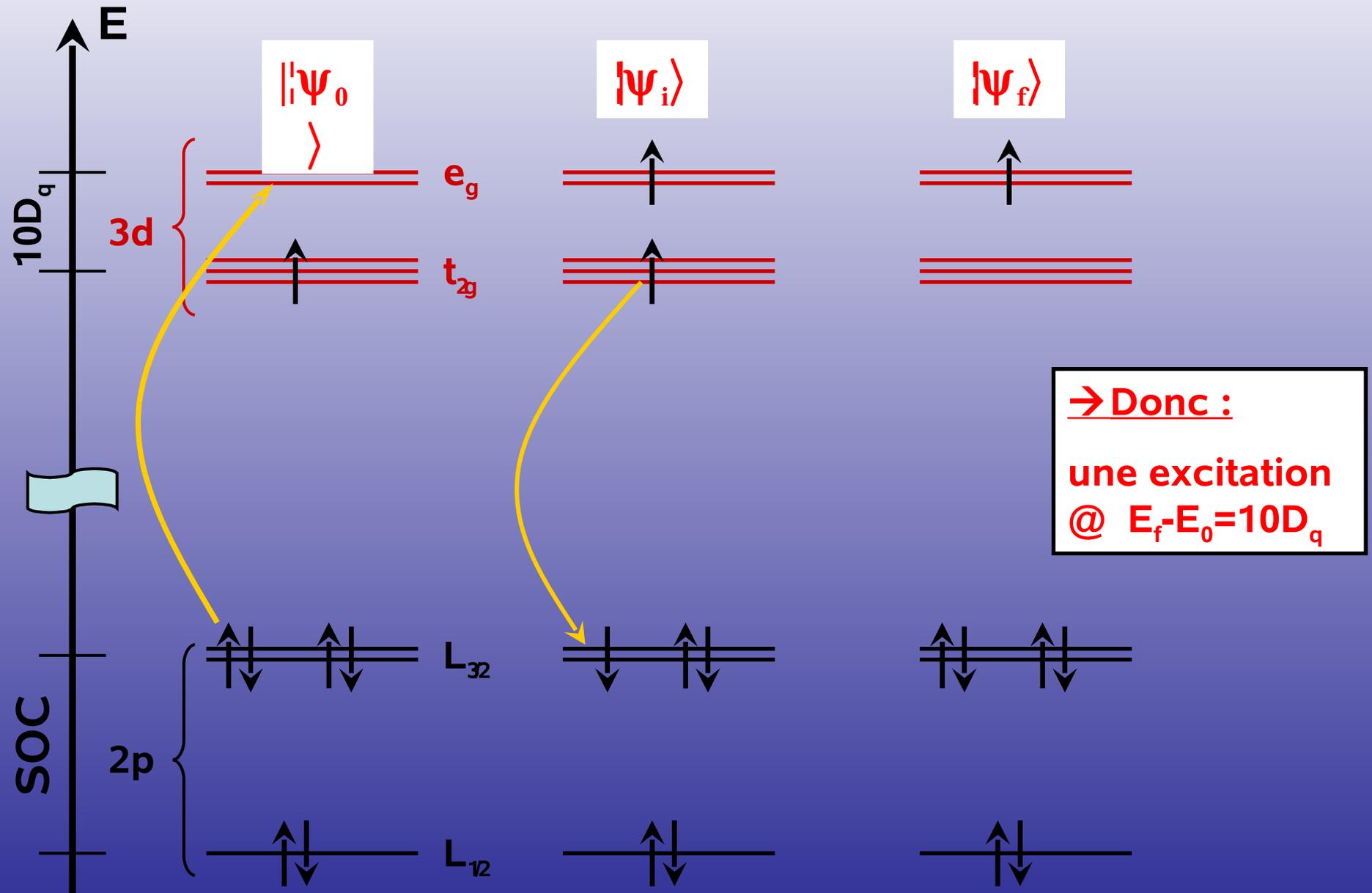


(10) (6x5)

RIXS sketch pour SrTiO₃

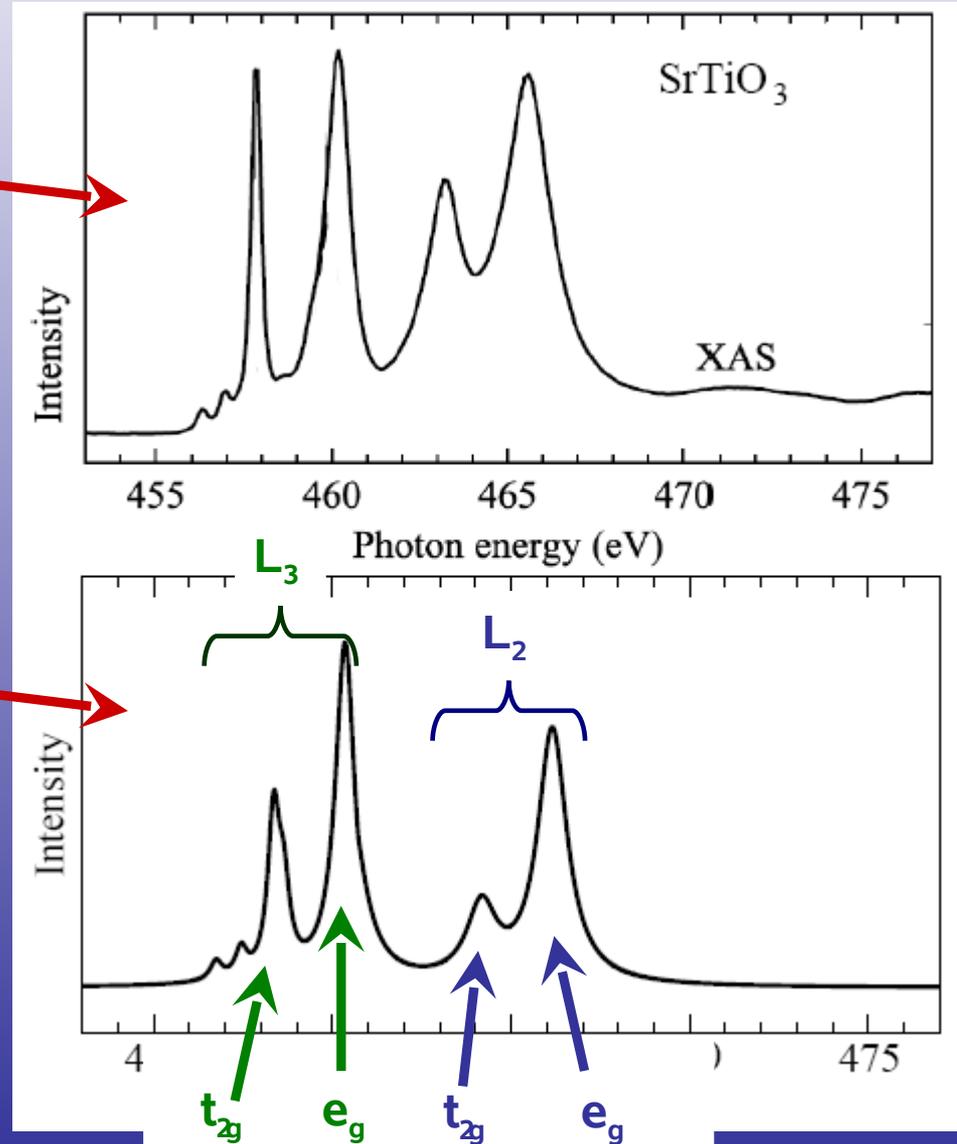


RIXS sketch pour LaTiO_3

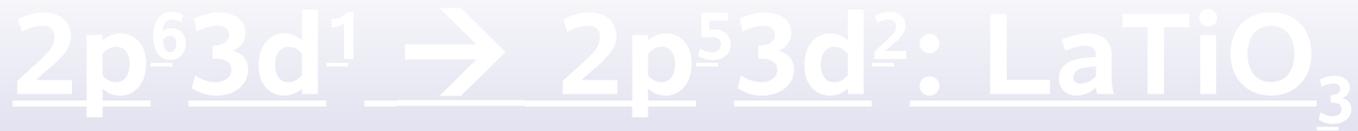




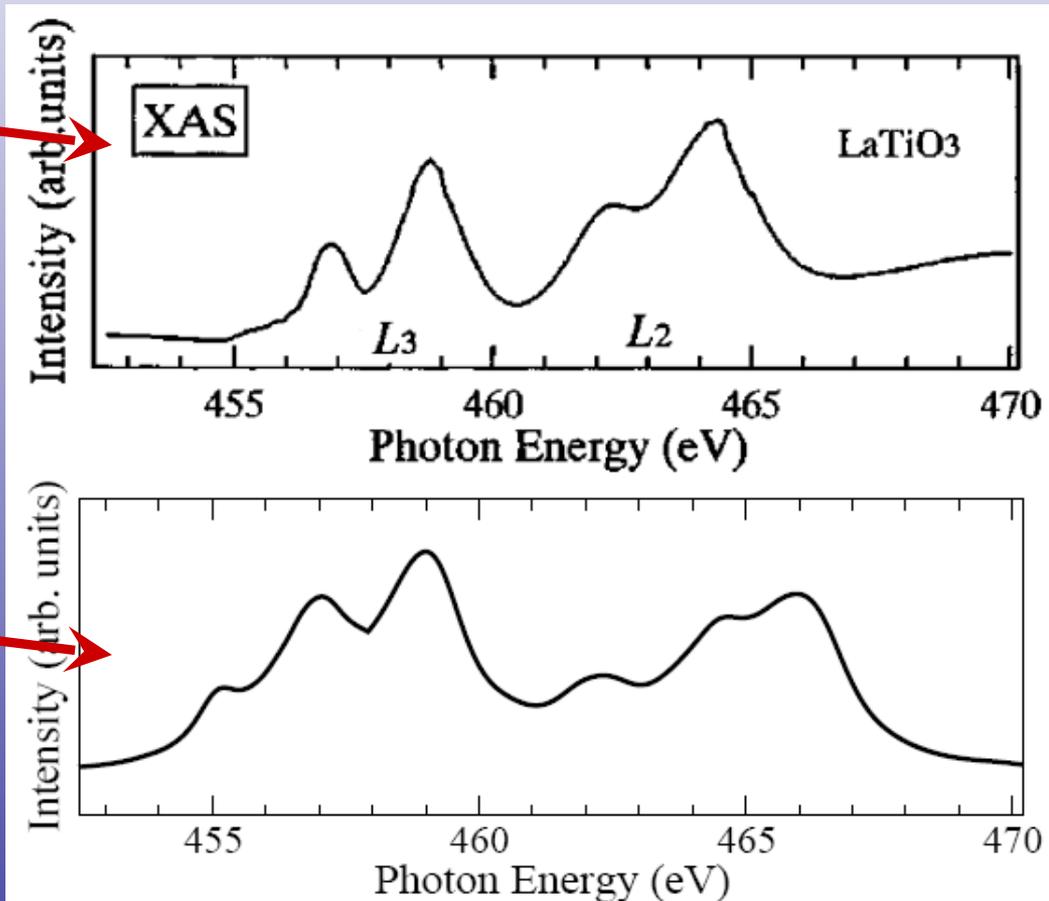
J. Schlappa *et al.* arXiv:0804.2461v1



Multiplet approach



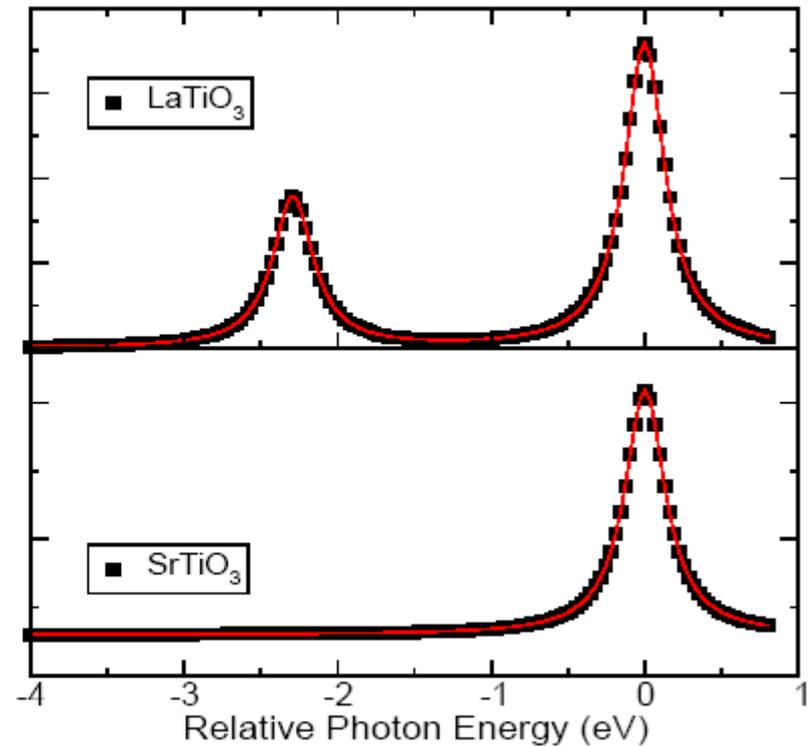
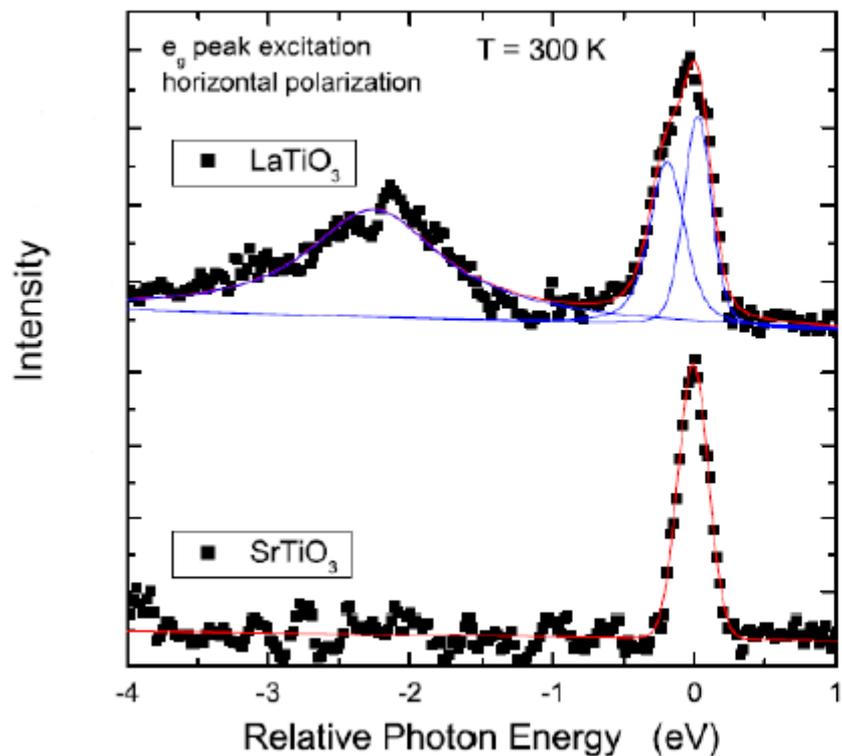
T. Higuchi *et al.* Phys. Rev. B **68**, 104420 (2003)



Multiplet approach

Mott-Hubbard → rôle important des corrélations inter-site

RIXS for SrTiO₃ / LaTiO₃



C. Ulrich *et al.* Phys. Rev. B **77**, 113102 (2008)

Multiplet approach

Outline :

Introduction

Qu'entend-on par diffusion inélastique résonante ?

Motivations

Hard X-rays

(Indirect RIXS)

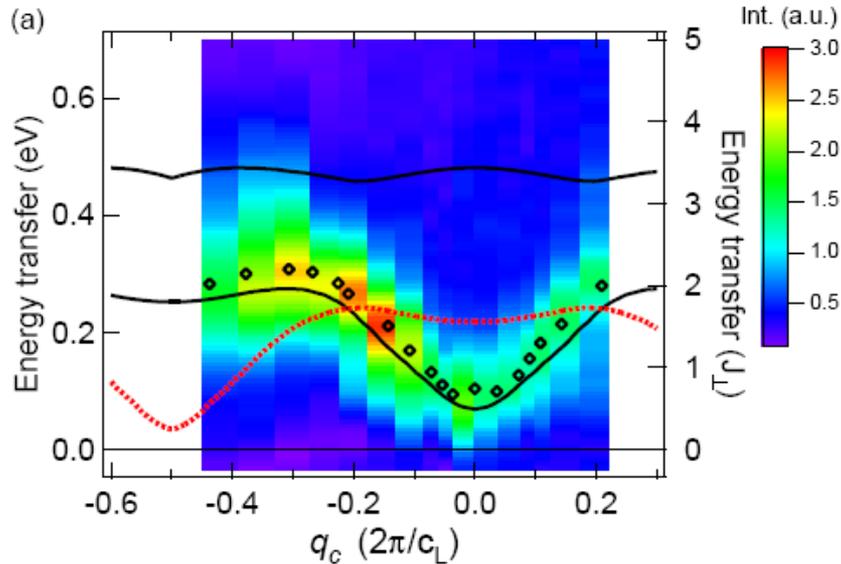
Excitations de charge

Soft X-rays

(Direct RIXS)

Excitations magnétiques

Structures multiplet



Conclusions

Conclusions

- Approche multiplets / règles de selections
 - Traitement correct des corrélations locales
 - Systematique pour champ cristallin et SOC
 - Dépend de la polarisation
- Traitement multi-sites à la Hubbard :
 - Inclusion des corrélations inter-site
 - Inclusion des fluctuations de charge

Merci !

