



**HAL**  
open science

# Études spectroscopiques des nouveaux états électroniques induits par fort couplage spin-orbite dans les iridates

Alex Louat

► **To cite this version:**

Alex Louat. Études spectroscopiques des nouveaux états électroniques induits par fort couplage spin-orbite dans les iridates. Electrons fortement corrélés [cond-mat.str-el]. Université Paris Saclay (COMUE), 2018. Français. NNT : 2018SACLS408 . tel-01957931

**HAL Id: tel-01957931**

**<https://theses.hal.science/tel-01957931>**

Submitted on 17 Dec 2018

**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.

# Études spectroscopiques des nouveaux états électroniques induits par fort couplage spin-orbite dans les iridates

Thèse de doctorat de l'Université Paris-Saclay  
préparée à l'université Paris-Sud

École doctorale n°564 : physique en Île-de-France (PIF)

Spécialité de doctorat: Physique

Thèse présentée et soutenue à Orsay, le 04 décembre 2018, par

**M. Alex Louat**

Composition du Jury :

M. Alex Amato Directeur de laboratoire, PSI (LMU)	Rapporteur
M. Yannick Fagot-Revurat Professeur, Université de Lorraine (IJL)	Rapporteur
Mme Silke Biermann Professeur, École polytechnique (CPHT)	Présidente du jury
M. Philippe Bourges Directeur de recherche, CEA (LLB)	Examineur
M. Marco Moretti Sala Professeur, Politecnico di Milano	Examineur
M. Fabrice Bert Professeur, Université Paris-Saclay (LPS)	Directeur de thèse
Mme Véronique Brouet Directrice de recherche, Université Paris-Saclay (LPS)	Co-directrice de thèse Invitée





# Remerciements

Cette thèse arrive à son terme. De nombreuses personnes ont participé à son bon déroulement, aussi bien sur le plan scientifique que psychologique. Je souhaite tout d'abord remercier Fabrice BERT et Véronique BROUET qui ont tous les deux passés beaucoup de temps à m'encadrer et je pense qu'ils ont accompli cette mission avec brio. Les styles étaient différents mais tout deux efficace. De manière générale, l'ensemble de l'équipe SQM m'a accueilli très chaleureusement et supporté dans tout les moments sans jamais montrer de signe de lassitude. La bonne humeur générale du groupe apporte un peu de douceur au quotidien, les jours, les semaines et les mois défilaient trop vite, vous allez me manquer. Les thésards du laboratoire ont joué un grand rôle dans mon intégration, certains n'ont été là qu'au début de ma thèse comme Jean-Christophe ORAIN et d'autre qu'à la fin avec Brendan LE PENNEC, Marina PASQUET ou Alexandre BERNARD mais certains m'ont côtoyé plus longtemps, je pense en particulier à Shayma ESSGHAIER, Quentin BARTHELEMY ou encore Diana WATFA. Je ne vous remercierai jamais assez pour ces nombreuses poses "café" relaxante et ces bon moments passés en votre compagnie. Vous êtes tous gravé dans mon cœur ! Je souhaite remercier les différentes équipes du laboratoire pour leurs dialogue facile, en particulier les groupes HP et MESO chez qui j'ai passé beaucoup de temps, peut-être même un peu trop. Cette thèse a en partie été possible grâce au différents support qu'offre le laboratoire comme le service informatique, mécanique, l'administration ainsi que la gestion de l'hélium par Pascale SENZIER. Votre aide au quotidien a été indispensable pour le bon déroulement de cette thèse. De manière un peu désordonné, je souhaite remercier Claude PASQUIER pour sa patience lorsque je loupais le rendez-vous annuelle pour l'école doctoral ainsi que ses bons conseils, Jean-Pierre DALAC pour son coup de main régulier et sa bonne humeur, la team normande pour notre solidarité (vous vous reconnaitrez), Pascale FOURY et Antonio TEJEDA pour avoir accepté de faire partie de mon comité de suivi et Sylvain RAVY, Luc ORTEGA et Antoine CASELLES pour la bonne gestion de la rénovation du laboratoire qui, au final n'a pas tellement handicapé ma thèse. Je garderais un très bon souvenir de ce laboratoire et sûrement quelques contacts à plus long termes avec certains des membres.

À l'extérieur du laboratoire, plusieurs personnes et équipes ont activement participé à ma réussite, je pense en premier lieu aux différentes collaborations sur le plateau de Saclay. Les équipes du synchrotron SOLEIL ont quasiment partagé mon quotidien, en particulier la ligne CASSIOPÉE chez qui nous étions très régulièrement accueillis, à chaque fois, dans de bonne conditions et dans la bonne humeur. Du côté théorie, nous avons une forte collaboration avec l'équipe de Silke BIERMANN et Cyril MARTINS mais aussi avec les théoriciens du laboratoire, Marcello CIVELLI et Marcelo ROZENBERG. Les nombreuses collaborations avec par exemple Vita ILAKOVAC et le groupe de Philippe BOURGES donnent tout son sens à l'ANR qui m'a offre un cadre de travail dynamique. Un organisme trop souvent oublié mais qui, sans son soutien, rien de tout cela n'aurait pas été possible, il s'agit du Labex PALM qui a financé en intégralité ma thèse.

Pour finir, le soutien psychologique et morale apporté par les membres du laboratoire précité mais aussi et surtout par ma famille et mes amis m'a permis de passer ces trois dernière année sans baisse de morale. Le trio Kevin, Alice et Luc qui m'ont vu grandir depuis le collège ainsi que

mes parents n'ont jamais remis en question mes choix de parcours (sauf pour l'allemand LV1 au collège) et ont toujours cru en moi. Je souhaite aussi féliciter ma compagne d'être resté à mes côtés depuis la L2.

# Table des matières

<b>Introduction</b>	<b>9</b>
<b>1 La physique de <math>\text{Sr}_2\text{IrO}_4</math></b>	<b>13</b>
1.1 Le contexte	13
1.1.1 Les isolants de Mott	13
1.1.2 Un isolant "Mott spin-orbite"	14
1.1.3 La structure de $\text{Sr}_2\text{IrO}_4$ : une pérovskite lamellaire	15
1.1.4 La structure magnétique de $\text{Sr}_2\text{IrO}_4$	17
1.1.5 Autres membres de la famille pérovskite	18
1.2 La structure électronique de $\text{Sr}_2\text{IrO}_4$	19
1.2.1 La DFT et ses limitations	19
1.2.2 Aller plus loin avec la DMFT	21
1.2.3 Isolant de Mott ou de Slater ?	22
1.3 Analogie avec les cuprates	24
1.4 Induire une transition isolant-métal	26
1.4.1 Appliquer une pression	26
1.4.2 La substitution strontium/lanthane	27
1.4.3 Dopage en surface	27
1.4.4 La substitution iridium/rhodium	29
1.4.5 Autres essais de substitutions	30
1.5 Résumé	31
<b>2 Synthèse et caractérisation</b>	<b>33</b>
2.1 La méthode de flux	33
2.1.1 Les conditions de synthèse	33
2.1.2 Extraction des échantillons	33
2.1.3 Synthèse des échantillons dopés	34
2.2 Composition chimique	35
2.2.1 principe de fonctionnement de l'EDX	35
2.2.2 Les impuretés	37
2.3 L'aimantation	38
2.3.1 Principe de la mesure	38
2.3.2 Traitement des données	39
2.3.3 Transition magnétique dans $\text{Sr}_2\text{IrO}_4$	40
2.3.4 Déstabilisation de la transition par les substitutions	41
2.3.5 Résumé	42
2.4 La résistivité	42
2.4.1 Principe de la mesure	42
2.4.2 L'échantillon pur	43

2.4.3	Transition isolant-métal par dopage . . . . .	44
2.5	Enrichissement et orientation des échantillons pour la RMN . . . . .	45
2.6	Résumé . . . . .	47
<b>3</b>	<b>Les techniques spectroscopiques utilisées</b>	<b>49</b>
3.1	L'ARPES . . . . .	49
3.1.1	Le principe de base . . . . .	49
3.1.2	Modèle à une et trois étapes . . . . .	50
3.1.2.1	L'absorption d'un photon . . . . .	50
3.1.2.2	Déplacement de l'électron vers la surface . . . . .	51
3.1.2.3	Passage dans le vide . . . . .	52
3.1.3	Largeur des pics . . . . .	53
3.1.4	Effets des interactions . . . . .	54
3.1.5	Règles de sélection . . . . .	56
3.1.6	Ligne Cassiopée à SOLEIL . . . . .	57
3.1.7	Résumé . . . . .	58
3.2	La RMN . . . . .	58
3.2.1	Le principe de base . . . . .	58
3.2.2	Interaction avec l'environnement . . . . .	59
3.2.2.1	Interactions magnétiques hyperfines . . . . .	59
3.2.2.2	Détails de $\bar{K}$ . . . . .	60
3.2.2.3	Interactions magnétiques entre noyaux . . . . .	61
3.2.2.4	Interaction quadrupolaire électrique . . . . .	61
3.2.3	Phénomènes de relaxation . . . . .	63
3.2.3.1	Équations du mouvement . . . . .	63
3.2.3.2	Retour à l'équilibre . . . . .	64
3.2.4	L'origine du $T_1$ . . . . .	64
3.2.5	Aspect technique de la RMN . . . . .	65
3.2.5.1	Séquences de pulses . . . . .	65
3.2.5.2	Chaîne d'émission . . . . .	66
3.2.5.3	Tête de mesure . . . . .	67
3.2.5.4	Circuit de réception . . . . .	68
3.2.5.5	Phase des pulses . . . . .	68
3.2.5.6	Intensité du signal . . . . .	69
3.3	La $\mu$ SR . . . . .	70
3.3.1	Production des muons . . . . .	70
3.3.2	Une sonde du magnétisme local . . . . .	70
3.3.3	Dispositif expérimental . . . . .	71
3.3.4	Lieu d'implantation du muon . . . . .	72
3.3.5	L'évolution de l'asymétrie . . . . .	73
3.4	Résumé . . . . .	75
<b>4</b>	<b><math>\text{Sr}_2\text{IrO}_4</math> vu par ARPES</b>	<b>77</b>
4.1	La structure électronique profonde . . . . .	77
4.1.1	Les niveaux de cœur . . . . .	77
4.1.2	Les bandes de valence de l'oxygène . . . . .	79
4.2	Les bandes $J_{eff}=1/2$ et $3/2$ . . . . .	80
4.2.1	Les caractéristiques générales . . . . .	80
4.2.2	Comparaison à la LDA . . . . .	82
4.2.3	Caractère orbital des bandes . . . . .	82

4.2.4	Discussion d'un éventuel ordre caché en X . . . . .	84
4.3	Effet du dopage Rh . . . . .	87
4.3.1	Shift rigide de la structure électronique . . . . .	87
4.3.2	La position du niveau de Fermi dans la phase isolante . . . . .	90
4.3.3	Une phase métallique "incohérente" . . . . .	93
4.3.4	Forme et poids des spectres . . . . .	94
4.3.5	Nombre de trous . . . . .	96
4.3.6	Rôle du désordre . . . . .	97
4.4	Propriétés du pseudogap . . . . .	99
4.4.1	Définition du pseudogap . . . . .	101
4.4.2	Sensibilité aux conditions expérimentales . . . . .	101
4.4.3	Indépendance en $k$ . . . . .	103
4.4.4	Évolution en température . . . . .	104
4.5	Résumé . . . . .	107
<b>5</b>	<b>Propriétés électroniques locales : RMN et <math>\mu</math>SR</b>	<b>109</b>
5.1	Interprétation des paramètres nucléaires de $^{17}\text{O}$ . . . . .	110
5.1.1	Spectre de poudre polycristalline . . . . .	110
5.1.2	Apport des poudres orientées . . . . .	112
5.1.3	Shift orbital et constante hyperfine . . . . .	114
5.2	Transition magnétique dans $\text{Sr}_2\text{IrO}_4$ vue par RMN . . . . .	116
5.2.1	Site apical . . . . .	116
5.2.2	Site du plan . . . . .	116
5.2.3	Moment magnétique sur l'oxygène . . . . .	117
5.3	Effet du dopage . . . . .	117
5.4	Dynamique de spin vue par RMN . . . . .	120
5.4.1	Formes des relaxations . . . . .	121
5.4.2	Échantillon métallique 15% Rh . . . . .	122
5.4.3	Échantillons pur et faiblement dopés Rh . . . . .	125
5.4.4	Dopage La . . . . .	126
5.5	Diagramme de phases en fonction du dopage par $\mu$ SR . . . . .	126
5.5.1	Évolution de l'asymétrie en température dans $\text{Sr}_2\text{IrO}_4$ . . . . .	126
5.5.2	La transition magnétique vue par $\mu$ SR . . . . .	128
5.5.3	Évolution de l'ordre magnétique . . . . .	129
5.6	Ordre caché dans $\text{Sr}_2\text{IrO}_4$ . . . . .	131
5.7	Résumé . . . . .	134
	<b>Conclusion</b>	<b>135</b>
<b>6</b>	<b>Annexe</b>	<b>151</b>
6.1	La structure de bande à 4Ir . . . . .	151
6.1.1	La structure de bande à 2Ir dans un plan . . . . .	151
6.1.2	La structure de bande tridimensionnelle, avec deux plans inéquivalents. . . . .	151
6.2	Géométrie de l'expérience d'ARPES et parité des orbitales . . . . .	153
6.3	Application au cas de $\text{Sr}_2\text{IrO}_4$ . . . . .	156
6.4	Calcul numérique du tenseur $\bar{V}$ . . . . .	158
6.5	Spectre RMN en fonction de l'angle . . . . .	160



# Introduction

La physique des électrons dans un atome isolé est relativement bien comprise dans le cadre de la mécanique quantique et se résout analytiquement dans les cas les plus simples comme l'atome d'hydrogène. À l'échelle supérieure, lorsque les atomes sont regroupés sous la forme de solide, le nombre d'électrons en interaction augmente pour devenir infini au sens de la physique. Malgré le caractère élémentaire de l'électron et la simplicité de son interaction avec son environnement (juste électromagnétique), les électrons sont à l'origine d'une zoologie de comportements très vaste, allant de simple isolant de bande à des matériaux plus exotiques comme les liquides de spin quantique ou les supraconducteurs topologiques.

La théorie de Landau des liquides de Fermi décrit bien une grande partie des états électroniques classiques comme les métaux, les isolants de bandes ou les semi-conducteurs. Dans ces états de la matière, l'interaction des électrons les uns avec les autres peut être décrite en considérant un effet moyen permettant de décrire les propriétés de la matière comme étant constituée d'un grand nombre d'électrons en interactions mais indépendants. Cependant, de nombreux matériaux à fortes corrélations électroniques sont mal décrits par cette théorie. Les interactions fortes entre électrons permettent l'apparition de nombreuses nouvelles phases dont les isolants de Mott, avec parfois une phase supraconductrice à proximité comme dans les cuprates. L'intérêt porté par la communauté pour les isolants de Mott réside dans ces fortes interactions entre électrons qui peuvent induire des phases qui semblaient impossibles dans un cadre conventionnel. La compréhension de l'effet des interactions sur les propriétés électroniques et magnétiques des matériaux fortement corrélés pourrait permettre de découvrir de nouvelles phases électroniques exotiques et de faire des avancées considérables dans le domaine de la supraconductivité, avec comme objectif la découverte d'un matériau de résistance nulle à température ambiante, Graal de la recherche dans le domaine. Les isolants de Mott sont généralement induits par une forte répulsion de Coulomb sur site empêchant la double occupation des sites. Le groupe de B. J. Kim a mis en évidence, en 2008, une nouvelle classe d'isolants de Mott dans la famille des iridates de strontium avec le composé le plus représentatif,  $\text{Sr}_2\text{IrO}_4$  [Kim2008]. Cette famille de composés est exotique car la répulsion de Coulomb est modérée, l'état isolant est stabilisé par un fort couplage spin-orbite. Rapidement, la proximité de sa structure de bande avec celle des cuprates a amené à envisager une phase supraconductrice lors d'un dopage en électrons souvent réalisé en substituant le strontium par du lanthane. L'étude des iridates ouvre une nouvelle voie dans la compréhension du mécanisme de Mott et donc dans ceux de la supraconductivité à haute température critique.

Au début de cette thèse, en octobre 2015, un certain nombre d'études avaient été réalisées sur  $\text{Sr}_2\text{IrO}_4$  et le dopage lanthane. La synthèse et la caractérisation commençaient à être maîtrisées [Kim2009, Chen2015] et les premiers résultats d'ARPES étaient publiés [De La Torre2015, Brouet2015], y compris dans le groupe où j'ai réalisé ma thèse. D'un autre côté, le dopage Rh qui a été au coeur de cette thèse n'avait pas bénéficié d'un si grand intérêt. Il était déjà connu que le rhodium, bien qu'isovalent avec l'iridium, dope en trous [Clancy2014] mais beaucoup de physique restait à explorer. Ce n'est qu'au cours de la thèse que quelques articles sont parus sur ce sujet. Cependant, le dopage Rh reste sous-représenté par rapport au La avec seulement un seul article



d'ARPES paru au cours de ma thèse [Cao2016] et le mécanisme de capture d'un électron par le rhodium reste mal compris. De manière générale, l'étude des iridates est un sujet encore très ouvert, il reste beaucoup à faire. En particulier, à ce jour, aucune étude spectroscopique locale n'a été publiée dans cette famille de composés (sauf de  $\mu$ SR dans le composé pur), ni même dans le système le plus proche,  $\text{Sr}_2\text{RhO}_4$  alors qu'un certain nombre de questions sur le magnétisme restent inexplorées.

Cette thèse a utilisé la complémentarité des sondes locales que sont la RMN et la  $\mu$ SR, qui donnent une vision dans l'espace réel des propriétés électroniques et l'ARPES qui permet des observations directes de la structure électronique dans l'espace réciproque. Le manuscrit est articulé autour de cinq parties.

- Nous commencerons par voir la physique de  $\text{Sr}_2\text{IrO}_4$  avec une introduction à la physique de Mott et les spécificités de ce composé mettant en avant le rôle du fort couplage spin-orbite. Il sera fait une présentation faisant le tour des résultats les plus marquants sur le composé parent et ses dopages. Cette partie sera l'occasion de faire un parallèle avec la physique des cuprates en montrant leurs points communs.
- Dans une seconde partie, nous nous intéresserons à une partie de mon travail de thèse qui a été la synthèse des échantillons que nous avons étudiés et leur caractérisation. Cette partie sera l'occasion d'aborder quelques difficultés rencontrées, en particulier sur l'enrichissement en  $^{17}\text{O}$  des échantillons et l'orientation des poudres en vue des expériences de RMN.
- Nous passerons ensuite, dans une troisième partie, à une présentation des trois principales techniques expérimentales utilisées au cours de la thèse à savoir, la photoémission résolue en angle (ARPES), la résonance magnétique nucléaire (RMN) et la résonance/relaxation de spin de muons ( $\mu$ SR). Il sera détaillé le principe de fonctionnement d'un point de vue théorique mais aussi des aspects plus pratiques.
- Ensuite, viennent les deux parties majeures de la thèse avec en premier, les résultats obtenus par ARPES sur le composé parent et le dopage Rh. L'évolution de la structure de bande de  $\text{Sr}_2\text{IrO}_4$  dopé Rh permet d'obtenir une phase métallique compatible avec un dopage trous mais qui reste cependant très incohérente avec une absence de pic de quasiparticule et un pseudogap sur l'ensemble de la surface de Fermi. Nous discuterons l'origine de ce pseudogap, en comparaison avec la physique des systèmes de basses dimensions et plus particulièrement les cuprates. Nous montrerons également que pour de faibles taux de substitution, c'est l'ajout de porteurs trous dans le système qui modifie le comportement du système alors qu'à des taux de substitutions plus élevés, le nombre de porteurs est stable mais le désordre augmente et prend le dessus pour contrôler à son tour la physique du système.
- La seconde partie expérimentale s'intéressera aux propriétés électroniques et magnétiques sondées par la RMN de l'oxygène 17 et par  $\mu$ SR. Ces techniques vont nous permettre d'ouvrir la voie dans l'étude des iridates via les sondes locales avec des résultats pionniers sur poudre et poudre orientée. La RMN permet de différencier les deux sites d'oxygène de  $\text{Sr}_2\text{IrO}_4$  nous permettant de déterminer certains paramètres nucléaires préalables à l'étude fine des propriétés électroniques. Dans le composé pur, nous étudierons la transition magnétique et ce qui semble être le développement d'un moment sur l'oxygène apical. Dans les composés dopés, nous ne voyons pas de désordre structural important malgré des taux de dopage allant jusqu'à 15% de rhodium, seul le dopage lanthane donne des signes d'une inhomogénéité des propriétés. Nous avons pu extraire les variations de susceptibilité dans la phase haute température en fonction du dopage et la dynamique des fluctuations dans un composé métallique corrélé montrant une prédominance des fluctuations antiferromagnétiques. De son côté, la  $\mu$ SR a permis de construire le diagramme de phases de la transition antiferromagnétique et de mettre en évidence l'inhomogénéité de la transition magnétique dans les échantillons faiblement dopés. Au-dessus de la température de transition antiferro-

magnétique, nous n'avons pas trouvé de signature d'une transition vers une phase de boucles de courant observée par d'autres techniques.

Cette thèse a donné lieu à de nombreuses collaborations avec des théoriciens et des expérimentateurs. En particulier, des études de diffusion de neutrons dans la phase de boucles de courant ont été publiées [Jeong2017] et un second article est en préparation. Un certain nombre d'expériences auxquelles j'ai pris part ne seront pas présentées telles que des mesures de RIXS au seuil K de l'oxygène en collaboration avec V. Ilakovak pour lesquelles un article est en cours d'écriture, ou des mesures d'ARPES sur les composés  $\text{Sr}_2\text{IrO}_4$  et  $\text{Sr}_3\text{Ir}_2\text{O}_7$  dopés lanthane [Brouet2018]. Ce manuscrit de thèse a conduit à deux articles, un premier déjà publié [Louat2018] et un deuxième s'intéressant au caractère orbital des bandes vu par ARPES qui est en cours d'écriture. Un troisième sur les résultats de  $\mu\text{SR}$  et de RMN sera préparé par la suite. Les résultats de cette thèse ont, en partie, été obtenus via des mesures sur grands instruments, à savoir : cinq temps de faisceaux sur la ligne Cassiopée pour l'ARPES, un sur la ligne Antares pour le nano-ARPES et un sur la ligne Sextant pour le RIXS au synchrotron SOLEIL mais aussi deux temps de faisceau pour la  $\mu\text{SR}$ , un sur le spectromètre EMU à ISIS et un sur le spectromètre GPS à PSI. Les données de RMN ont été obtenues au laboratoire de physique des solides sur trois spectromètres différents.



# Chapitre 1

## La physique de $\text{Sr}_2\text{IrO}_4$

### 1.1 Le contexte

#### 1.1.1 Les isolants de Mott

La physique de Mott, contrôlée par les corrélations électroniques, est à l'origine des propriétés émergentes dans les systèmes fortement corrélés dont font partie les oxydes de métaux de transition (TMOs) 3d et 4d [Imada1998]. C'est par exemple le cas de la supraconductivité à haute température dans les cuprates ou de la magnétorésistance géante dans les manganites. Ils sont décrits par un modèle d'Hubbard qui caractérise le système par principalement deux énergies. Tout d'abord, il y a l'interaction de Coulomb intra-site  $U$  qui traduit la répulsion entre électrons et défavorise la double occupation d'un site. D'autre part, il y a la largeur de la bande partiellement remplie  $W$ , qui peut être calculée par la théorie des bandes, et qui dépend du recouvrement entre sites voisins  $t$  et de la coordinence des sites  $z$ . Dans ce modèle, deux situations existent, qui sont schématisées dans la Fig. 1.1(a). Quand  $U \leq W$ , nous sommes dans un cas classique où la théorie des bandes fonctionne bien ce qui donne un état métallique. Dans le cas contraire, quand  $U \gg W$ , la double occupation d'un site coûte cher énergétiquement. À mi-remplissage d'une bande (c'est à dire avec un nombre impair d'électrons par maille élémentaire), le système est isolant avec une charge identique sur chaque site, cet état s'appelle un isolant de Mott. Un isolant de Mott bien connu est  $\text{La}_2\text{CuO}_4$ , un des composés parents des cuprates supraconducteurs, qui est caractérisé par la présence de 9 électrons sur les orbitales 3d du cuivre ( $3d^9$ ). Entre les deux ( $U \sim W$ ), le système est dit fortement corrélé, [Georges1996], il y a des bandes qui coupent le niveau de Fermi, mais elles sont fortement renormalisées, la masse effective des électrons est grande du fait des corrélations électroniques.

Afin d'augmenter  $W$  et de diminuer  $U$ , de façon à se rapprocher d'un métal classique, nous pouvons prendre un TMO à base d'orbitales 4d comme par exemple dans le cas  $\text{Sr}_2\text{RhO}_4$ . En effet, comme visible figure 1.1(c) les orbitales 4d sont plus étendues spatialement ce qui diminue la répulsion Coulombienne entre électrons et augmente le recouvrement  $t$  entre orbitales de sites voisins, donc l'énergie cinétique  $W$ . Effectivement  $\text{Sr}_2\text{RhO}_4$ , qui a une structure proche de  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  et 5 électrons par Rh, est un métal corrélé [Perry2006].

Nous nous attendons naturellement à avoir un métal encore moins corrélé pour des orbitales 5d. Pourtant, plusieurs composés de cette famille sont isolants, comme  $\text{Ba}_2\text{NaOsO}_6$  [Erickson2007],  $\text{Cd}_2\text{Os}_2\text{O}_7$  [Mandrus2001],  $\text{Na}_2\text{IrO}_3$  [Singh2010, Comin2012] ou encore  $\text{Sr}_2\text{IrO}_4$  [Crawford1994]. C'est sur l'étude de ce dernier que porte ma thèse. L'iridium est dans une configuration électronique  $5d^5$  ce qui, dans la théorie des bandes, conduit inéluctablement à un métal. Dans ce composé, l'interaction Coulombienne est modérée  $U \sim 2.25$  eV [Martins2011], mais supérieure à  $W \sim 0.48$  eV [Moon2008]. Par contre, la constante de couplage spin-orbite ( $\lambda$ ) devient du même ordre de grandeur que les autres énergies du système avec une valeur estimée à environ 0.4 eV

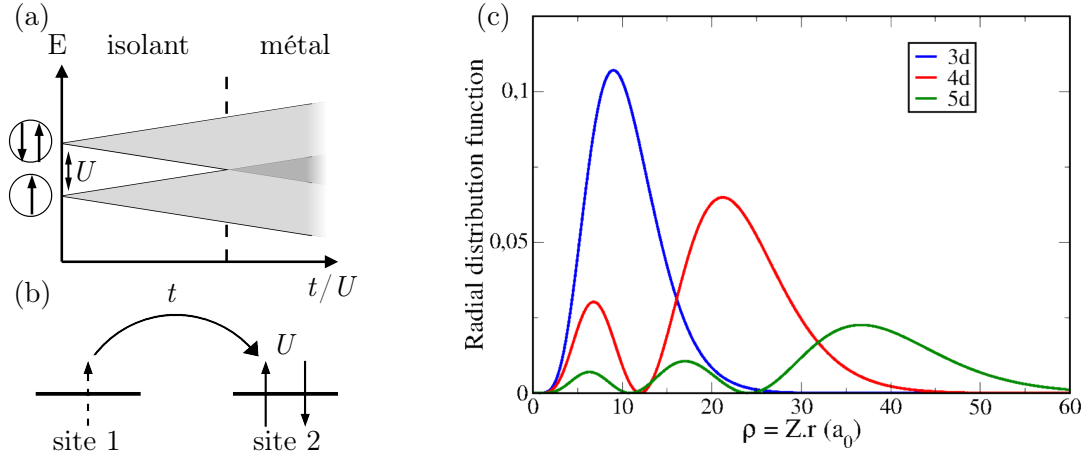


FIGURE 1.1: (a) Pour  $t=0$ , la différence d'énergie entre l'occupation d'un site par un ou deux électrons est due à la répulsion Coulombienne  $U$ . Quand  $t/U$  augmente, les électrons se délocalisent de plus en plus, d'où l'élargissement des niveaux en énergie jusqu'à l'existence d'un recouvrement qui se traduit, dans un modèle à une bande demi-remplie, par une transition isolant-métal. (b) Énergie en jeu dans la physique de Mott : le gain d'énergie dû à la délocalisation (recouvrement)  $t$  et le coût de la double occupation d'un site  $U$ . (c) Figure extraite de [Martins2017]. Fonction de distribution radiale  $r^2 R_{nl}(r)^2$  en fonction de la distance au noyau  $r$  en unité atomique  $a_0$  pour des orbitales 3d, 4d et 5d.  $Z$  est la charge effective du noyau.

[Kim2008, Mattheiss1976] (Le couplage spin-orbite  $\lambda$  est proportionnel à  $Z^2$  avec  $Z$ , la charge du noyau [Landau1991]). Trois énergies du même ordre de grandeur,  $U$ ,  $W$  et  $\lambda$ , entrent en jeu, ce qui modifie la structure de bande proche du niveau de Fermi. Nous allons voir dans le paragraphe suivant que c'est cette situation inhabituelle qui permet d'expliquer le caractère isolant<sup>a</sup>.

C'est en 2008 que l'importance du couplage spin-orbite dans le caractère isolant a été réalisée, en particulier par le groupe de B.J. Kim [Kim2008]. À partir de là, les recherches sur  $Sr_2IrO_4$  se sont faites de plus en plus nombreuses. Cet état isolant de Mott inattendu remet en question les prérequis nécessaires à l'obtention de celui-ci. L'originalité de cette classe de matériaux ouvre la voie à l'étude de nouveaux isolants de Mott, mais aussi à la transition isolant-métal (IMT) qui y est associée. Une des questions majeures du domaine est de comprendre si de nouveaux états métalliques corrélés existent près de ces isolants.

### 1.1.2 Un isolant "Mott spin-orbite"

Avant de nous confronter à la structure de bande réelle de  $Sr_2IrO_4$  (voir section 4.2), nous allons introduire les notions essentielles pour l'obtention d'un isolant de Mott induit par fort couplage spin-orbite [Kim2008]. Dans  $Sr_2IrO_4$ , l'iridium a une valence 4+, c'est à dire qu'il possède cinq électrons sur ses orbitales 5d. Comme illustré figure 1.2(a) pour un modèle ionique, le champ cristallin, dû à l'environnement des oxygènes, lève la dégénérescence en deux orbitales  $e_g$  vides et loin du niveau de Fermi et trois orbitales  $t_{2g}$  partiellement remplies. C'est là que le couplage spin-orbite entre en jeu en séparant ces orbitales  $t_{2g}$  en deux groupes d'orbitales : deux orbitales dégénérées<sup>b</sup> ont un caractère  $J_{eff}=3/2$  ( $J_{3/2}$ ) et sont totalement remplies. L'autre orbitale est non dégénérée, a un caractère  $J_{eff}=1/2$  ( $J_{1/2}$ ) et est demi-remplie. Cette dernière forme une bande étroite ( $W$  petit), ce qui vient du fait qu'elle est, par construction, isotrope, ce qui limite le recouvrement avec les

a. L'interaction de Coulomb est trouvée de 1 eV plus faible dans  $Sr_2RhO_4$  à cause d'un meilleur écrantage. Toutefois, c'est à cause du couplage spin-orbite plus faible (0.161 eV) et de la dégénérescence des bandes coupant le niveau de Fermi que ce composé est compris comme restant métallique [Martins2011]

b. Il y a toujours la dégénérescence de spin en plus.

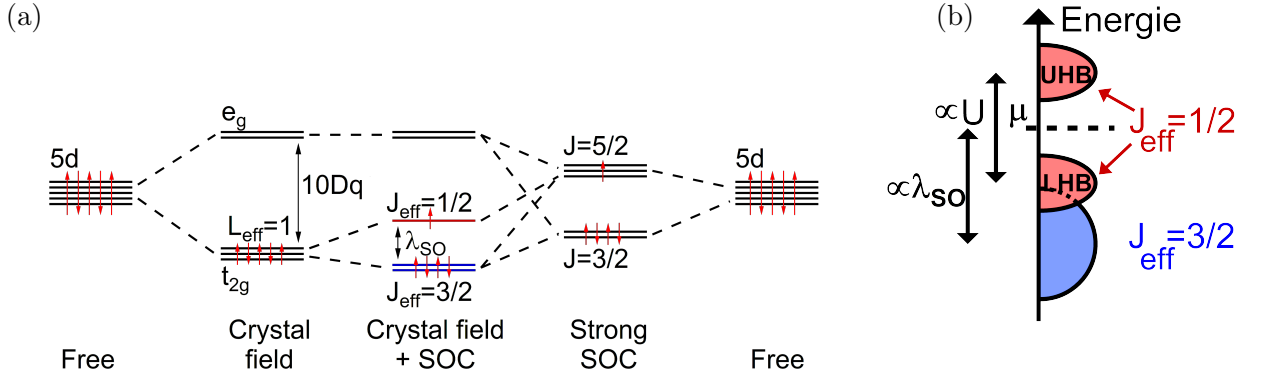


FIGURE 1.2: Figure inspirée de [Kim2008, Di Matteo2016] (a) Levée de dégénérescence des orbitales 5d en présence du champ cristallin  $10Dq$  et/ou du couplage spin-orbite  $\lambda_{SO}$ . (b) Ouverture du gap de Mott par la répulsion Coulombienne  $U$ .  $\mu$  représente le potentiel chimique, LHB et UHB désignent respectivement la bande d'Hubbard inférieure et supérieure.

atomes voisins [Kim2008].

Si nous nous arrêtons ici,  $Sr_2IrO_4$  est toujours attendu métallique, mais en rajoutant le terme  $U$ , un isolant de Mott peut maintenant se former. La bande  $J_{1/2}$  est non dégénérée ce qui rend le composé plus sensible aux corrélations. En effet, le critère de Mott où est attendue la transition métal-isolant est  $U/W > \sqrt{N}$  avec  $N$  la dégénérescence de la bande [Gunnarsson1996].  $Sr_2IrO_4$  satisfait le critère de Mott avec  $U \sim 2.25$  eV [Martins2011] et  $W \sim 0.48$  eV [Moon2008] ce qui permet d'ouvrir un gap. La bande  $J_{1/2}$  se divise en une bande d'Hubbard inférieure (LHB : Lower Hubbard band), totalement remplie, et une bande d'Hubbard supérieure (UHB : Upper Hubbard band), totalement vide, comme schématisé dans la figure 1.2(b).

Pour résumer,  $Sr_2IrO_4$  nécessite à la fois un fort couplage spin-orbite et des corrélations électroniques  $U$  modérées pour devenir isolant. C'est pourquoi il est considéré comme un nouvel archétype d'isolant de Mott, appelé "Mott spin-orbite". Le modèle le plus simple décrivant les propriétés de basse énergie est un modèle à une orbitale  $J_{eff}=1/2$  occupée par un électron.

### 1.1.3 La structure de $Sr_2IrO_4$ : une pérovskite lamellaire

La première synthèse connue de  $Sr_2IrO_4$  date de 1956 [Randall Jr1957], mais la structure précise n'est connue que depuis 1994 [Crawford1994, Huang1994]. Tout comme  $La_2CuO_4$  et  $Sr_2RhO_4$ ,  $Sr_2IrO_4$  a une structure pérovskite lamellaire, composée d'octaèdres d'oxygènes reliés entre eux par leur sommet dans le plan  $ab$  formant des couches, comme visible sur la figure 1.3(a). Les octaèdres ont, en leur centre, un atome de métal de transition, Ir dans le cas de  $Sr_2IrO_4$ , et les plans d'octaèdres sont séparés les uns des autres par des atomes de strontium de telle sorte que la structure peut être vue comme l'empilement de plans  $SrO-IrO_2-SrO$  selon l'axe  $c$ . Le plan à l'origine des propriétés remarquables est  $IrO_2$ , de la même façon que les plans  $CuO_2$  sont à l'origine de la supraconductivité dans les cuprates.

Dans le cas de  $Sr_2IrO_4$  (et aussi de  $Sr_2RhO_4$ ), les octaèdres sont tournés selon l'axe  $c$  d'un angle de  $11^\circ$  ( $9.7^\circ$  pour le cas du Rh), par rapport à la structure de référence  $K_2NiF_4$  [Qi2012]. Du fait de cette rotation, la maille élémentaire est augmentée de  $\sqrt{2} \times \sqrt{2} \times 2$ . Elle est représentée sur la figure 1.3(a), il y a 2 Ir inéquivalents dans un plan (Fig. 1.3(b)) et 2 plans inéquivalents dus à l'empilement. Ceci conduit au groupe d'espace dérivé de  $I4/mmm$ ,  $I4_1/acd$ , avec comme paramètres de maille  $a = 5.4994(1)$  Å et  $c = 25.7841(8)$  Å à température ambiante [Huang1994]. Il est à noter que les octaèdres d'oxygènes sont légèrement allongés, de l'ordre de 4%, selon l'axe  $c$ , avec une distance iridium-oxygène apical (O1) de  $2.067(3)$  Å contre  $1.9832(6)$  Å pour la distance

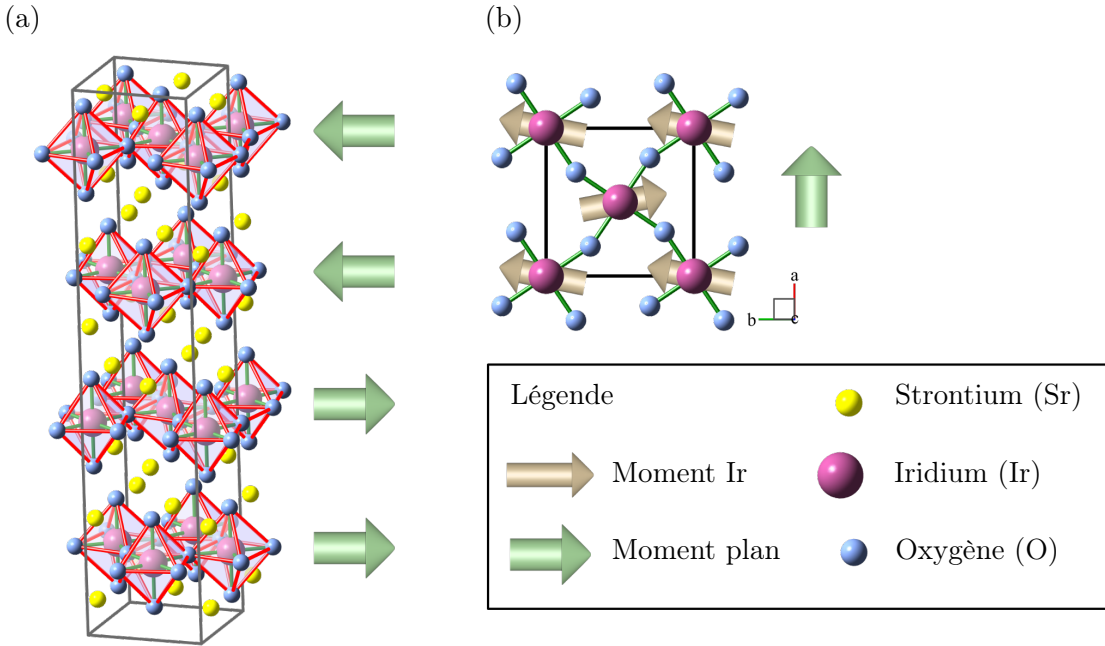


FIGURE 1.3: (a) Structure de  $Sr_2IrO_4$  ( $I4_1/acd$ ) [Crawford1994, Ye2013] générée via Balls&Sticks [Ozawa2004]. Les flèches vertes représentent le moment magnétique de chaque plan. (b) Vue de dessus du plan  $IrO_2$  dans  $Sr_2IrO_4$ . Le carré noir représente la maille élémentaire contenant deux iridiums par plan. Les flèches beiges représentent les moments antiferromagnétiques portés par les Ir. Du fait de la rotation des octaèdres d'oxygène, les moments des iridiums d'un même plan ne se compensent pas et il apparaît une résultante ferromagnétique (flèche verte).

iridium-oxygène du plan ( $O2$ ). Cette élongation a un impact sur la levée de dégénérescence de  $t_{2g}$ , en effet, l'orbitale  $d_{xy}$  est différente énergétiquement des orbitales  $d_{xz}$  et  $d_{yz}$  [Bogdanov2015]. Ceci signifie qu'il n'y a plus strictement la dégénérescence entre ces trois orbitales, nécessaire pour parler de  $J_{eff}=1/2$ .

L'existence d'un angle pour la liaison Ir-O-Ir change le recouvrement entre les orbitales  $5d$  de l'iridium et les orbitales  $2p$  de l'oxygène donc joue un rôle dans le super-échange entre iridiums et autorise l'interaction de Dzyaloshinsky-Moriya (DM) [Dzyaloshinsky1958, Moriya1960] ce qui a un impact sur l'état fondamental magnétique, qui sera discuté dans la section 1.2.

Des mesures assez récentes de neutrons ont montré la présence de pics de Bragg interdit par le groupe d'espace  $I4_1/acd$ , suggérant une structure de symétrie réduite  $I4_1/a$  [Ye2013, Ye2015], où les deux sites d'Ir du plan deviennent inéquivalents, par exemple à travers des élongations différentes. Ceci semblait en accord avec des mesures d'optique non linéaire, observant une même réduction de symétrie [Torchinsky2015]. Toutefois nos collaborateurs neutroniciens ont montré que c'était essentiellement un artefact dû à des diffusions multiples [Jeong2018](à paraître). S'il y a une réduction de symétrie, elle doit être extrêmement faible.

Par contre, il existe une autre brisure de symétrie, révélée à nouveau par des mesures optiques de génération de seconde harmonique [Zhao2016], de l'inversion spatiale et de la rotation, qui apparaît vers 232 K dans le composé pur et diminue légèrement en dopant en Rh. Cette brisure de symétrie pourrait être liée à un ordre magnétique "caché", comme l'a révélé une étude de nos collaborateurs neutroniciens [Jeong2017]. Nous y reviendrons lors de la présentation de nos données de RMN et de  $\mu$ SR acquises pendant ma thèse (voir section 5.5).



### 1.1.4 La structure magnétique de $\text{Sr}_2\text{IrO}_4$

Un état isolant de Mott est souvent associé à une transition antiferromagnétique, c'est le cas de  $\text{Sr}_2\text{IrO}_4$  avec une température de Néel de  $T_N = 240$  K [Cao1998, Crawford1994], comme de  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  avec  $T_N = 300$  K [Thio1988]. Dans ces composés, les moments magnétiques sont portés principalement par les métaux de transition (Ir pour  $\text{Sr}_2\text{IrO}_4$  et Cu pour  $\text{La}_2\text{CuO}_4$ ). Dans  $\text{Sr}_2\text{IrO}_4$ , le moment magnétique est estimé par des mesures de diffraction de neutron à  $\mu=0.208(3)$   $\mu_B/\text{Ir}$  [Ye2013] (il vaut  $0.5$   $\mu_B/\text{Cu}$  [Storchak2014, Vaknin1987] pour  $\text{La}_2\text{CuO}_4$ ). Ceci est bien plus petit que la valeur attendue dans le cas d'un système de spin  $1/2$  ( $\mu=1$   $\mu_B/\text{Ir}$ ).  $\text{Sr}_2\text{IrO}_4$  est bien décrit par un modèle avec  $J_{eff}=1/2$  induit par le fort spin-orbite ce qui amène à avoir un état fondamental de pseudo-spin  $m_{J_{eff}}$  mélangeant spin up ( $\sigma$ ) et spin down ( $-\sigma$ ) [Kim2008] :

$$|J_{eff} = 1/2, m_{J_{eff}} = \pm 1/2\rangle = \frac{|yz, \pm\sigma\rangle \mp i|xz, \pm\sigma\rangle \mp |xy, \mp\sigma\rangle}{\sqrt{3}} \quad (1.1)$$

Le moment magnétique total est dominé par le moment orbital avec  $\langle L_z + 2S_z \rangle = \pm 1$  et  $\left| \frac{L_z}{2S_z} \right| = 2$ , c'est à dire  $|\langle S_z \rangle| = 1/6$  et  $|\langle L_z \rangle| = 2/3$ . Expérimentalement, la valeur mesurée est un peu plus forte :  $\left| \frac{L_z}{2S_z} \right| = 2.5$  [Fujiyama2014]. La réduction du moment magnétique s'explique par la forte hybridation avec l'oxygène, du fait de la grande extension des orbitales 5d, les spins ne peuvent pas être considérés comme isolés, le modèle ionique est inadapté. C'est également le cas dans  $\text{BaIrO}_3$  [Laguna-Marco2010] ou  $\text{Na}_2\text{IrO}_3$  [Ye2012].

En dessous de la température de Néel  $T_N$ , un ordre antiferromagnétique entre iridiums voisins se développe, comme représenté dans la figure 1.3(b). Les moments sont rigidement liés aux octaèdres dans le plan  $ab$  [Fujiyama2012, Ye2013] du fait du fort couplage SO qui corrèle l'orientation du spin à celle des orbitales, elle-même déterminée par la structure. La rotation des octaèdres d'environ  $11^\circ$  évoquée dans la section 1.1.3 fait que les moments ne se compensent pas parfaitement amenant chaque plan à développer un moment macroscopique non nul (flèche verte dans la figure 1.3). En réalité,  $\text{Sr}_2\text{IrO}_4$  n'a pas de moment magnétique macroscopique car ces moments ferromagnétiques des plans s'ordonnent antiferromagnétiquement suivant le schéma up-up-down-down de la figure 1.3(a).

Cet empilement est caractéristique de frustration magnétique, où l'interaction entre les plans plus proches voisins et celle entre plans seconds plus proches voisins sont de signes opposés et du même ordre de grandeur. Ceci est contraire à l'intuition pour un matériau 2D, où les interactions de plan à plan sont attendues comme très faibles, et donc l'interaction au second voisin comme totalement négligeable. Dans  $\text{La}_2\text{CuO}_4$ , l'interaction intra-plan est de  $0.13$  eV [Keimer1992, Thio1988], ce qui est assez proche de  $\text{Sr}_2\text{IrO}_4$ , où elle vaut  $J=0.10\pm 0.01$  eV [Fujiyama2012], alors que l'interaction inter-plan, à l'origine de la mise en ordre, est d'environ  $J_{perp} \sim 1$   $\mu\text{eV}$ , soit cinq ordres de grandeur plus faible (estimé par susceptibilité magnétique à  $15.86$   $\mu\text{eV}$  [Takayama2016] dans  $\text{Sr}_2\text{IrO}_4$ ). Dans  $\text{Sr}_2\text{IrO}_4$ , l'aimantation suit une loi en  $T^2$  à basse température, caractéristique d'un spin  $1/2$  3D en régime de faibles fluctuations [Fruchter2016], ce qui suggère que le couplage perpendiculaire au plan, bien que faible, ne puisse pas être négligé.

Le fait d'avoir des moments dans le plan  $ab$  (l'axe  $c$  est un axe de difficile aimantation), des octaèdres tournés, et un faible couplage inter-plan, fait qu'il est facile d'induire une transition d'antiferromagnétique incliné (cAF) à ferromagnétique faible (WFM), c'est-à-dire que les moments restent antiferromagnétiques dans le plan mais que l'arrangement selon  $c$  du petit moment généré par chaque plan devient ferromagnétique. Pour cela, il suffit d'appliquer un champ magnétique de l'ordre de  $0.15$  T dans le plan  $ab$  [Fruchter2016, Nauman2017].

Les structures magnétiques de  $\text{Sr}_2\text{IrO}_4$  et  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  sont donc assez semblables du point de vue du magnétisme statique. De par la nature différente des moments magnétiques en jeu,  $J_{eff}=1/2$  et  $S=1/2$ , il n'est pas trivial que leurs excitations magnétiques se ressemblent également. La figure 1.4



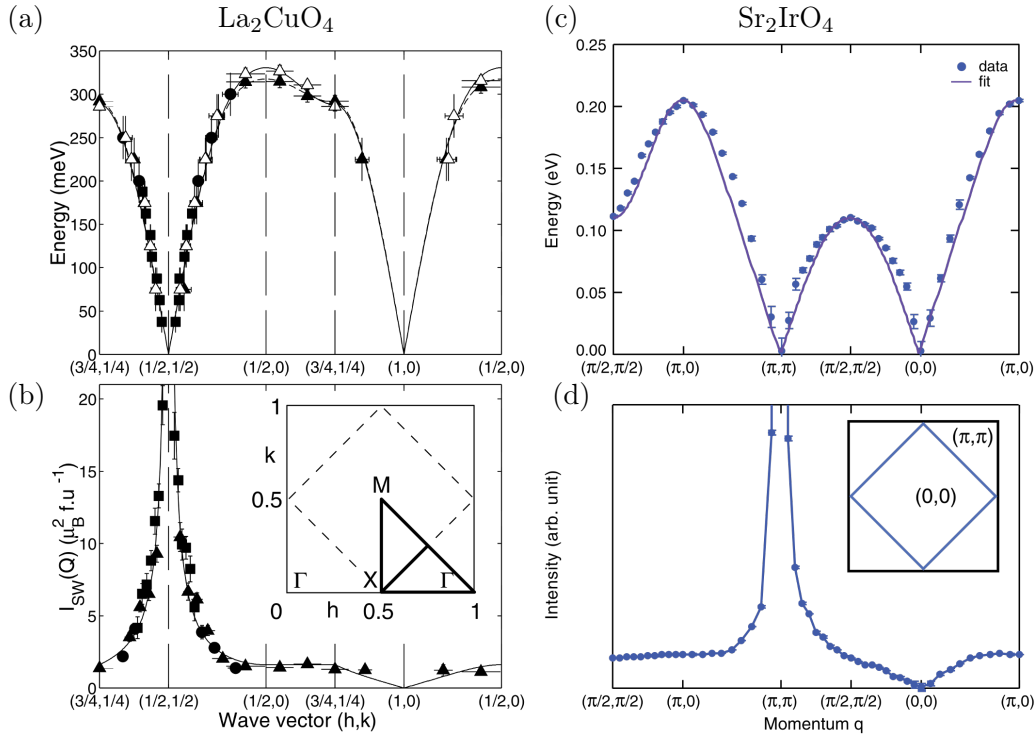


FIGURE 1.4: (a-b) Figures extraites de [Coldea2001]. (a) Dispersion des magnons simples dans  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  suivant les directions de hautes symétries mesurées par neutron. (b) Intensité divergente en  $(1/2, 1/2)$  et tendant vers 0 en  $(0, 0)$ . (c-d) Figures extraites de [Kim2012]. (c) et (d) correspondent respectivement à (a) et (b) pour  $\text{Sr}_2\text{IrO}_4$  mais mesuré par RIXS. La dispersion est qualitativement la même pour les deux composés et l'intensité présente des singularités aux mêmes endroits de la zone de Brillouin.

montre que les dispersions des magnons de  $\text{Sr}_2\text{IrO}_4$  et  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  sont cependant qualitativement les mêmes. L'amplitude en énergie est du même ordre de grandeur (entre 200 et 350 meV) et les variations d'intensité dans l'espace réciproque sont identiques.  $\text{Sr}_2\text{IrO}_4$  présente un gap d'anisotropie de seulement 0.83 meV [Bahr2014] dans le spectre d'excitation AF ce qui met en évidence la bonne approximation par un modèle d'Heisenberg 2D (invariant  $\text{SU}(2)$ )<sup>c</sup>. Cette similarité du magnétisme entre les deux familles jouera un rôle important dans le parallèle qu'il est tentant d'établir entre cuprates et iridates (voir section 1.3).

### 1.1.5 Autres membres de la famille pérovskite

$\text{Sr}_2\text{IrO}_4$  est le premier composé ( $n=1$ ) de la famille de structure Ruddlesden-Popper  $\text{Sr}_{n+1}\text{Ir}_n\text{O}_{3n+1}$ . Le composé  $n=2$ ,  $\text{Sr}_3\text{Ir}_2\text{O}_7$  a une double couche d'octaèdres et donc une coordinence plus élevée ( $z \sim 5$ ). Il y a un dernier composé stable dans cette famille,  $\text{SrIrO}_3$  [Zhao2008] qui correspond à  $n=\infty$ . Ce composé cristallise sous deux formes, mais seule la forme pérovskite nous intéresse. Cette dernière est complètement 3D et possède une coordinence  $z=6$ .

Comme vu dans la section 1.1.1, la transition de Mott est contrôlée par le rapport entre  $U$  et  $W$ . Pour rappel, la largeur de bande  $W$  est modifiée par la coordinence  $z$  des iridiums car, quand la coordinence augmente, l'énergie cinétique est plus importante. Du fait de la structure très proche de  $\text{Sr}_2\text{IrO}_4$ ,  $U$  est à peu près le même. Cette famille permet donc de faire varier ce rapport

c. Une étude Raman donne une valeur similaire de 1.38 meV [Gim2016] mais d'autres valeurs de gap d'anisotropie sont reportées dans la littérature, en particulier, une étude de RIXS donne 20 meV [Pincini2017] et une étude de XRMS trouve 30 meV [Vale2015].

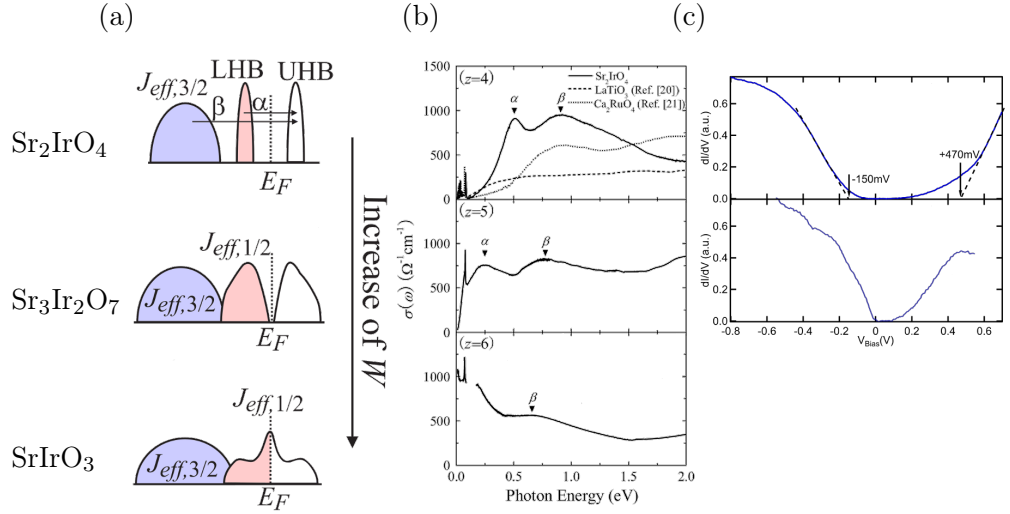


FIGURE 1.5: Comparaison de l'état fondamental de  $\text{Sr}_2\text{IrO}_4$  (isolant de Mott),  $\text{Sr}_3\text{Ir}_2\text{O}_7$  (isolant à faible gap) et  $\text{SrIrO}_3$  (métal corrélé). (a-b) Figure adaptée de [Moon2008]. (a) Schémas de la structure de bande (b) Conductivité optique jusqu'à 2 eV. (c) Spectres tunnels mettant en évidence le changement de gap entre  $\text{Sr}_2\text{IrO}_4$  [Dai2014] et  $\text{Sr}_3\text{Ir}_2\text{O}_7$  [Okada2013].

$U/W$ . La figure 1.5 montre l'évolution des propriétés mesurées par optique et STM.  $\text{Sr}_3\text{Ir}_2\text{O}_7$  est tout de même un isolant de Mott mais son gap de Mott est plus petit [Moon2008], estimé à 130meV par STM [Okada2013](figure 1.5(c)). Il présente une transition magnétique à  $T_N = 285$  K, passant de paramagnétique à antiferromagnétique, mais, contrairement à  $\text{Sr}_2\text{IrO}_4$ , les spins s'alignent selon l'axe  $c$  [Boseggia2012] (ce qui supprime la phase ferromagnétique faible, malgré une rotation similaire des octaèdres).  $\text{SrIrO}_3$  est un métal corrélé dans le sens où il possède une densité d'état non nulle mais sa bande de conduction qui coupe le niveau de Fermi semble fortement renormalisée [Moon2008]. Des études ultérieures ont montré que chacun de ces composés avait leur spécificité, en particulier il existe des points de Dirac dans  $\text{SrIrO}_3$  qui stabilisent l'état métallique [Carter2013].

Dans cette thèse, nous ne parlerons que de  $\text{Sr}_2\text{IrO}_4$ . Nous avons aussi travaillé sur  $\text{Sr}_3\text{Ir}_2\text{O}_7$  et l'existence de cette famille plus élargie permet de mieux appréhender le comportement des corrélations en présence de spin-orbite [Brouet2018].

## 1.2 La structure électronique de $\text{Sr}_2\text{IrO}_4$

Nous avons vu précédemment que  $\text{Sr}_2\text{IrO}_4$  est isolant mais, du fait du grand nombre d'interactions en compétition dans les iridates, sa structure de bande est relativement compliquée à calculer. Le couplage spin-orbite agit sur une échelle d'énergie comparable aux autres énergies du système (interaction de Coulomb, largeur de bande, champ cristallin, ...) et la structure électronique est la résultante d'une interdépendance complexe entre ces différentes énergies [Martins2017].

### 1.2.1 La DFT et ses limitations

Afin d'avoir une première idée de la structure de bande, des calculs de DFT (théorie de la fonctionnelle densité) ont été réalisés. De manière générale, un système en matière condensée comporte un nombre  $N$  d'électrons en interaction très grand, de l'ordre du nombre d'Avogadro. L'Hamiltonien du système fait donc intervenir  $3N$  coordonnées. Afin de rendre les propriétés du système

calculable, il faut revenir à un nombre raisonnable de variables. La DFT utilise la fonction densité électronique  $n(\vec{x})$  :

$$n(\vec{x}) = N \int d^3x_2 \cdots \int d^3x_N \Psi^*(\vec{x}, \vec{x}_2, \cdots, \vec{x}_N) \Psi(\vec{x}, \vec{x}_2, \cdots, \vec{x}_N) \quad (1.2)$$

La densité électronique  $n(\vec{x})$  ne dépend que de la position donc 3 coordonnées pour les trois dimensions de l'espace, au lieu de  $3N$ . Le théorème de Hohenberg-Kohn dit que la densité électronique de l'état fondamental est uniquement déterminée par le potentiel extérieur [Hohenberg1964]. De là, la DFT cherche la fonction  $n(\vec{x})$  qui minimise l'énergie du système. La connaissance de la densité électronique permet de calculer toutes les propriétés du système.

Le problème majeur avec la DFT est que la fonctionnelle d'échange et de corrélation n'est pas connue sauf pour un gaz d'électron libre. Nous devons utiliser des approximations, les plus communes sont la LDA (approximation de la densité locale), qui ne considère que la densité électronique pour le calcul des fonctionnelles, et la GGA (approximation de gradient général), qui prend en plus en compte des termes correctifs en gradient de la densité électronique.

Du fait des approximations faites par la DFT, les résultats sont bons pour des systèmes "faiblement corrélés", mais, ceux dans lesquels les corrélations sont grandes, c'est-à-dire quand une part notable de l'énergie du système provient de la fonctionnelle d'échange et de corrélation, ne sont pas bien décrits. Typiquement, la DFT ne peut pas décrire un isolant de Mott.

De nombreux calculs LDA ont été réalisés dans  $\text{Sr}_2\text{IrO}_4$ . Un exemple est donné en figure 1.6, la structure de bande obtenue est métallique, tant que les corrélations ne sont pas introduites explicitement. Le calcul LDA, s'il ne tient pas compte du spin-orbite (figure 1.6(a)), ne donne pas du tout la bonne structure de bande, connue par exemple grâce à l'ARPES [Kim2008]. Les trois bandes  $d_{xz}, d_{yz}, d_{xy}$  se superposent donnant une largeur de bande totale d'environ 2 eV. Après la prise en compte du couplage spin-orbite (figure 1.6(b)), ces bandes se scindent en deux groupes : deux bandes de largeur environ 0.5 eV avec un caractère majoritaire  $J_{1/2}$  proche de  $E_F$  (bandes roses et violettes) et  $J_{3/2}$  plus bas. Néanmoins, les bandes  $J_{1/2}$  et  $J_{3/2}$  se chevauchent clairement, ce qui mène à de l'hybridation par endroits dans l'espace des  $k$ . Le modèle simpliste dessiné dans la section précédente partait du principe que les états  $J_{3/2}$  sont suffisamment loin du niveau de Fermi pour ne pas jouer de rôle dans les propriétés électroniques de basse énergie, mais nous voyons via la DFT que ce n'est qu'une approximation.

La LDA ne permet pas à elle seule d'obtenir un isolant de Mott. Notons aussi qu'elle ne prédit pas non plus un état fondamental magnétique. Il faut rajouter la répulsion Coulombienne en présence du couplage spin-orbite pour les obtenir. Des calculs allant dans ce sens ont été présentés par Kim *et al.*, en utilisant la façon la plus simple de le faire, c'est à dire le calcul LDA+SO+U de la figure 1.6(c), qui permet l'ouverture d'un gap dans la bande  $J_{1/2}$ . Le résultat n'est toujours pas parfait. Le haut de la bande  $J_{3/2}$  (bande violette en  $\Gamma$ ) est au même niveau que le haut de la LHB (bande violette en X), contrairement au résultat de l'ARPES, que nous décrirons plus loin. Le gap de Mott entre LHB et UHB est bien plus petit que dans l'expérience (environ 0.5eV par STM [Dai2014]) en prenant un  $U$  de 2 eV, c'est à dire proche de la valeur "réaliste" calculée via l'intégrale de Slater [Martins2011] ( $U=2.25$  eV). Des calculs plus récents utilisant GGA+U [Zhang2013] donnent des résultats légèrement meilleurs, car une valeur plus grande de  $U$  a été prise, mais la position relative des bandes  $J_{1/2}$  et  $J_{3/2}$  n'est toujours pas bonne. Ce problème existe aussi dans le cas de  $\text{Sr}_2\text{RhO}_4$  et a été expliqué par un renforcement du couplage spin-orbite apparent par les interactions, d'un facteur proche de 2. Ceci est dû en particulier au terme de répulsion Coulombienne inter-orbitales  $J$ , négligé dans les modèles précédents, qui modifie la façon dont les orbitales sont occupées [Liu2008].

L'état de l'art de la DFT permet d'obtenir une structure de bande d'isolant de Mott mais plusieurs caractéristiques ne sont pas en adéquation avec la réalité. Il faut passer à une autre

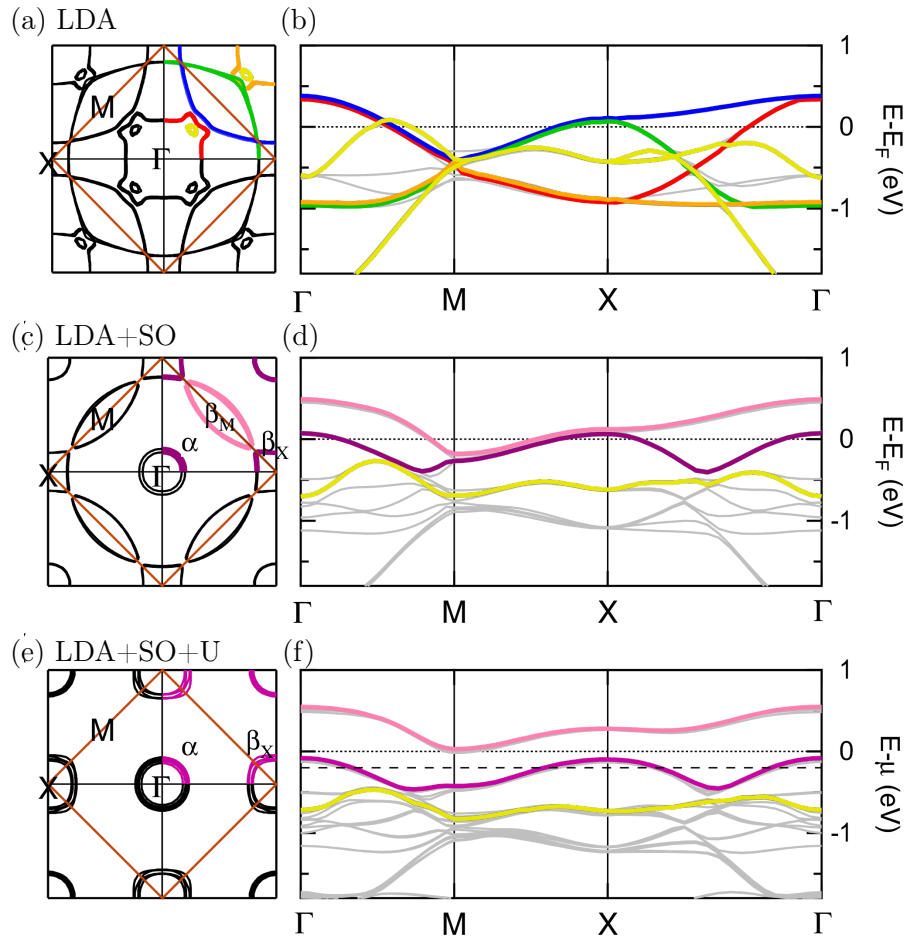


FIGURE 1.6: Figure extraite de [Kim2008] (a) Surface de Fermi de  $\text{Sr}_2\text{IrO}_4$  calculée par LDA et (b) la dispersion correspondante. (c-d) Équivalent à (a-b) pour un calcul LDA+SO. (e) Coupe à une énergie de  $-0.2$  eV avec un calcul LDA+SO+U avec  $U=2$  eV. (f) Dispersion correspondante à (e).

méthode numérique pour essayer de mieux rendre compte des corrélations électroniques.

### 1.2.2 Aller plus loin avec la DMFT

La DFT échoue car elle considère les électrons indépendants. La théorie de champ moyen dynamique (DMFT) ne fait pas cette approximation. L'idée est de faire un traitement non perturbatif des interactions locales entre électrons. Pour cela, la DMFT transforme l'Hamiltonien du système, qui est dans notre cas dérivé du modèle d'Hubbard, en un modèle d'impureté. La DMFT résout le problème d'une impureté couplée à un bain. De ce fait, nous gardons le caractère multi-corps, ce qui permet de prendre en compte de manière plus juste les corrélations. La seule approximation faite par la DMFT est de négliger les fluctuations spatiales des interactions.

La DMFT est une technique puissante dans les systèmes fortement corrélés, qui permet notamment de décrire la transition métal-isolant [Georges1996, Imada1998]. Néanmoins, les résultats peuvent dépendre des paramètres utilisés. Les études que nous trouvons dans la littérature pour  $\text{Sr}_2\text{IrO}_4$  ne sont pas toujours d'accord entre elles. C. Martins *et al.* trouvent un état isolant de Mott dans la phase paramagnétique [Martins2011] et un gap de taille comparable à ce qui est mesuré par optique (gap optique d'environ  $0.26$  eV à  $300$  K [Moon2009])<sup>d</sup> est obtenu. Au contraire, R.

d. Le gap optique n'est pas la distance entre LHB et UHB mais l'énergie du point d'inflexion dans la conductivité

Arita *et al.* trouvent un isolant à basse température, dans la phase magnétique, mais un métal à haute température [Arita2012, Arita2014], ce qui classerait plutôt  $\text{Sr}_2\text{IrO}_4$  en tant qu'isolant de Slater, c'est à dire lié à l'apparition du magnétisme. À mi-chemin entre les deux, H. Zhang *et al.* trouvent un état isolant à basse température mais trouve un très mauvais métal dans la phase paramagnétique [Zhang2013]. Nous reviendrons sur le débat à propos du caractère Mott ou Slater de la phase isolante de  $\text{Sr}_2\text{IrO}_4$  dans la section suivante 1.2.3.

Dans un des calculs DMFT [Martins2011], il est noté qu'il est nécessaire d'avoir la distorsion structurale, ainsi que le couplage spin-orbite, pour ouvrir un gap. Sans cela, il n'y aurait pas une situation à une bande effective demi-remplie, mais plutôt deux bandes 3/4 remplies ou trois bandes 5/6 remplies comme dans  $\text{Sr}_2\text{RhO}_4$  et il faudrait alors une répulsion de Coulomb bien plus importante pour ouvrir un gap. La nécessité de la distorsion structurale est pourtant remise en cause par l'existence de  $\text{Ba}_2\text{IrO}_4$  qui n'a pas la distorsion structurale et est isolant [Okabe2011]. Nous aborderons de nouveau la structure de bande lorsque nous traiterons de nos données expérimentales d'ARPES section 4.2.

### 1.2.3 Isolant de Mott ou de Slater ?

Comme vu précédemment, un isolant de Mott est induit par de fortes corrélations, c'est-à-dire une forte répulsion de Coulomb intra-site  $U$ , qui rend la double occupation d'un site très coûteux énergétiquement [Mott1937]. Pour un matériau avec une bande demi-remplie, l'état fondamental correspond à un électron par site avec un gap dans les excitations. Un isolant de Mott présente très souvent une phase antiferromagnétique (AF) à basse température, qui est stabilisée par l'interaction entre les spins des électrons localisés.

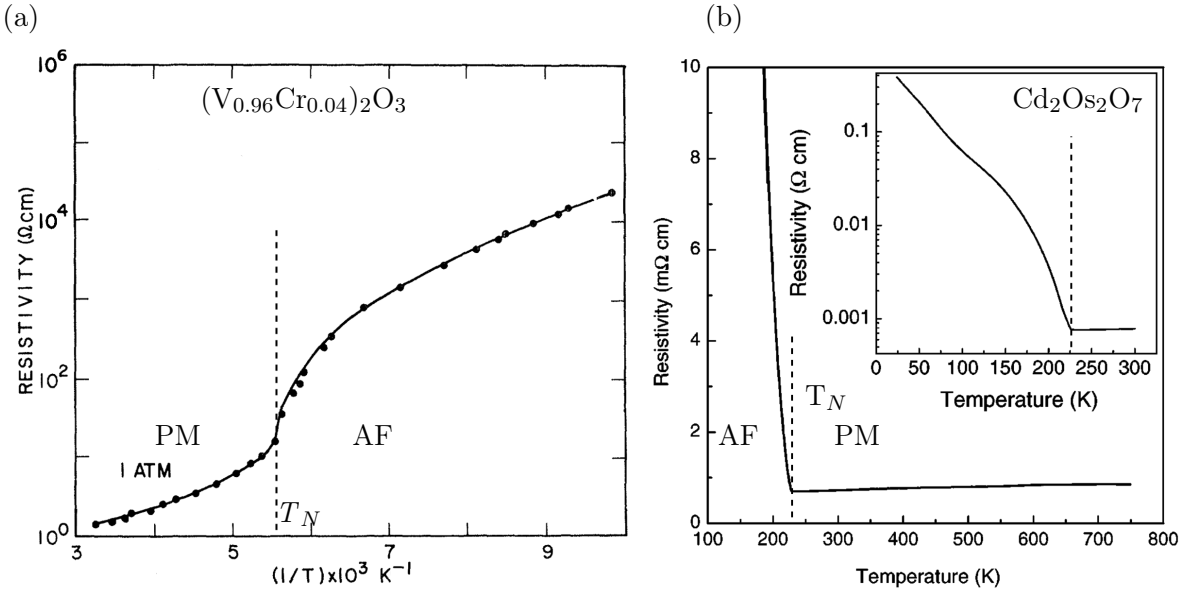


FIGURE 1.7: (a) Figures extraites de [McWhan1969]. Résistivité de l'isolant de Mott  $\text{V}_2\text{O}_3$  dopé à 4% en Cr. Ce matériau est isolant sur toute la gamme de températures affichées. (b) Figures extraites de [Mandrus2001]. Résistivité de l'isolant de Slater  $\text{Cd}_2\text{Os}_2\text{O}_7$  jusqu'à 750 K. La résistivité change brutalement de comportement vers 225 K correspondant à une transition magnétique AF vers PM.

Au contraire, un isolant de Slater est dû à une mise en ordre antiferromagnétique qui double la maille élémentaire [Slater1951] d'un composé initialement métallique. C'est une instabilité de optique [Moon2009], la position de la transition associée à LHB vers UHB est à environ 0.48 eV à 300 K

la surface de Fermi. Si nous avons, au départ, une bande demi-remplie (un électron par maille comme visible figure 1.8(a)), nous nous retrouvons dans la phase antiferromagnétique AF avec deux électrons dans la maille (doublée par la structure AF), donc deux bandes, qui, dans le cas antiferromagnétique, sont séparées par un gap. Nous aurons donc une bande totalement remplie et la deuxième vide comme représentée figure 1.8(b), donc un isolant "de bande". Notons que le cas de  $\text{Sr}_2\text{IrO}_4$  est un peu plus compliqué parce que la rotation des octaèdres provoque déjà le doublement du paramètre de maille, même en l'absence d'ordre AF (voir la figure 1.3(b) et l'annexe 6.1). Ceci dit, un raisonnement sur les symétries du problème montre que la rotation des octaèdres seule ne peut pas ouvrir un gap au point X de la zone de Brillouin, ce que peut faire l'antiferromagnétisme.

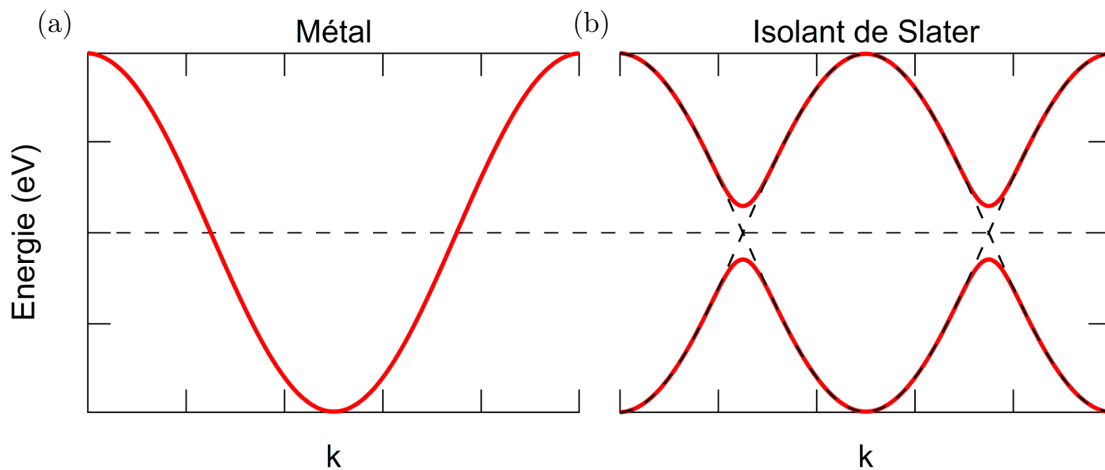


FIGURE 1.8: (a) Bande sinusoïdale quelconque représentant une structure de bande simple d'un métal avec le potentiel chimique (ligne pointillée) à mi-remplissage. (b) Les courbes pointillées montrent le repliement des bandes dû à la mise en ordre antiferromagnétique et les courbes rouges, la dispersion des bandes obtenue à cause de l'interaction des bandes à leur croisement. Le potentiel chimique est maintenant dans un gap, c'est l'état isolant de Slater.

Dans les deux approches, l'état AF est isolant, mais la différence réside dans la phase haute température paramagnétique. Dans le cas d'un isolant de Mott, l'ordre AF est un effet secondaire du caractère isolant, nous ne nous attendons donc pas à avoir de changement important au passage de la transition. Le cas d'un isolant de Mott typique,  $\text{V}_2\text{O}_3$ , est montré en figure 1.7(a). Par contre, dans le cas d'un isolant de Slater, c'est la mise en ordre AF qui provoque le doublement de la maille, l'état attendu dans la phase paramagnétique (PM) est métallique ce qui conduit à une transition isolant-métal corrélé à la transition AF-PM comme visible sur la figure 1.7(b) dans le cas de  $\text{Cd}_2\text{Os}_2\text{O}_7$ .

Dans le cas de  $\text{Sr}_2\text{IrO}_4$ , la résistivité n'est pas affectée par le passage de la transition magnétique [Cao1998], comme le montre la figure 1.9, ce qui suggère a priori plutôt un isolant de Mott. C'est aussi le cas pour  $\text{Ba}_2\text{IrO}_4$ , qui est isolant à toutes les températures [Okabe2011], bien que sa maille change dans la phase magnétique. Des mesures d'ARPES [Moser2014] ont montré que le gap n'est que peu sensible à la température. Toutefois, la forte différence entre le couplage intra-plan et inter-plan évoqué section 1.1.4 fait que l'ordre statique à longue portée est détruit à la température de Néel, mais qu'il reste de très fortes corrélations AF intra-plan bien au-dessus de la transition magnétique. Des mesures de diffusion diffuse de rayon-x résonant magnétique [Fujiyama2012] trouvent une longueur de corrélation dans le plan de 140 liaisons Ir-Ir ( $\sim 54$  nm) 15 K au-dessus de la température de Néel. Cette longueur de corrélation semble évoluer lentement en température, elle suit un modèle 2D d'Heisenberg. De là, nous sommes en droit de nous demander si celle-ci ne suffirait pas à conserver un gap d'origine magnétique [Friedel1988]. C'est un peu le



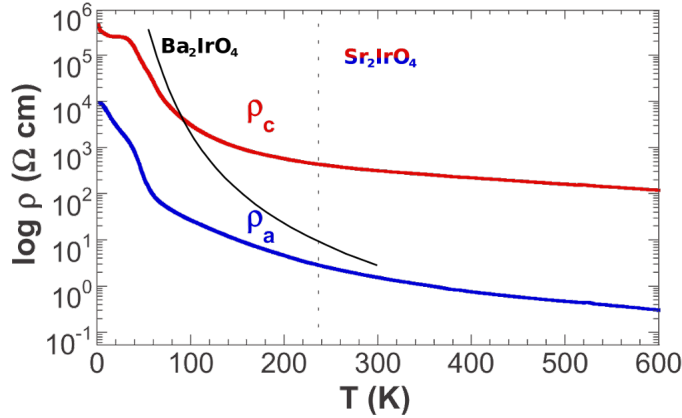


FIGURE 1.9: Figure extraite de [Chikara2009] Résistivité de  $\text{Sr}_2\text{IrO}_4$  selon l'axe  $a$  et l'axe  $c$  jusqu'à 600 K.  $\text{Sr}_2\text{IrO}_4$  montre un comportement isolant à toutes les températures et ne présente pas de cassure vers 240 K qui correspond à la transition magnétique. La résistivité de  $\text{Ba}_2\text{IrO}_4$  sur un échantillon polycristallin a été ajoutée [Okabe2013] et montre qualitativement la même évolution.

sens du "mauvais métal" décrit par certains calculs DMFT à haute température. La distinction entre les deux cas devient donc plus compliquée ici.

De nombreux éléments, dont la taille du gap qui est d'environ 600 meV [Dai2014] alors que le couplage magnétique  $J$  n'est que d'environ 100 meV [Fujiyama2012], conduisent à dire que  $\text{Sr}_2\text{IrO}_4$  n'est pas un isolant de Slater pur mais, le caractère isolant semble tout de même renforcé par la présence d'une phase AF.  $\text{Sr}_2\text{IrO}_4$  doit plutôt être classé comme isolant de Mott mais le modèle le plus adapté pour le décrire n'est ni un modèle d'Hubbard ( $U$  et  $t$ ) qui décrit mal les corrélations AF, ni un modèle  $t$ - $J$  qui décrit mal les corrélations de charge, mais peut-être un modèle d'Hubbard-Heisenberg  $t$ - $J$ - $U$  qui considère un Hamiltonien d'Hubbard avec un terme d'échange en plus [Zhang2003]. Récemment, il a été montré qu'introduire des corrélations magnétiques dans un calcul DMFT, ce qui est possible en considérant plusieurs sites donc un "cluster", permet de beaucoup mieux décrire la structure électronique de  $\text{Sr}_2\text{IrO}_4$  [Martins2018, Moutenet2018].

### 1.3 Analogie avec les cuprates

Une partie des motivations de la communauté dans l'étude de  $\text{Sr}_2\text{IrO}_4$  est l'analogie possible avec les cuprates supraconducteurs, qui restent une des grandes énigmes de la physique de ces dernières décennies. La figure 1.10(a) décrit leur diagramme de phases. À partir d'un composé parent antiferromagnétique et isolant de Mott (en violet), le dopage en trous ou en électrons détruit l'AF et fait apparaître une phase supraconductrice, jusqu'à des températures jamais observées dans d'autres composés. Dans le même temps, la phase "métallique" est "étrange" et abrite un "pseudogap" qui sont deux manifestations de corrélations fortes encore mal comprises et toujours très étudiées. La phase pseudogap est caractérisée par une diminution de la densité d'états autour du niveau de Fermi révélée pour la première fois par RMN [Alloul1989]. Des mesures ARPES ont ensuite montré, comme visible figure 1.10(b) avec l'exemple de  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$  [Yoshida2006], que la surface de Fermi n'est pas triviale dans cette phase alors qu'un simple cercle serait attendu dans un calcul LDA. Du poids apparaît d'abord seulement en M (direction nodale) sous forme "d'arcs de Fermi", mais ne forme pas de contour fermé [Damascelli2003]. Dans le prolongement des arcs de Fermi, il y a une perte de poids spectral, c'est ce qui est appelé "pseudogap" et vu par la RMN. Au fur et à mesure que le dopage augmente ou que la température augmente, les arcs de Fermi se développent jusqu'à former un contour fermé ce qui marque la fin de la phase pseudogap. Ce

pseudogap a une symétrie  $d$  très anisotrope dans l'espace réciproque, contraignant fortement les interactions à l'origine de sa formation.

Nous avons vu que le composé  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  a une structure proche de celle de  $\text{Sr}_2\text{IrO}_4$ , mais sa structure électronique peut également être vue comme assez comparable. Dans le cas de  $\text{La}_2\text{CuO}_4$ , il y a 9 électrons sur les orbitales 3d du Cu. Le champ cristallin, de par sa symétrie cubique, lève la dégénérescence avec trois orbitales  $t_{2g}$  pleines sous le niveau de Fermi et deux orbitales  $e_g$  occupées par trois électrons. L'octaèdre d'oxygène présente une petite elongation selon l'axe  $c$  qui se traduit par une orbitale  $d_{z^2}$  ( $a_{1g}$ ) plus favorable énergétiquement que l'orbitale  $d_{x^2-y^2}$  ( $b_{1g}$ ). Finalement, il reste un électron (ou un trou) dans l'orbitale non dégénérée  $d_{x^2-y^2}$ . À l'ordre 0, nous pouvons approximer la structure électronique basse énergie de  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  par un modèle d'Hubbard à une bande invariant par  $\text{SU}(2)$  [Wang2011, Zhang2013]. Cette situation de "non-dégénérescence" est en fait très rare dans les oxydes et pourrait être à l'origine des propriétés si uniques des cuprates. En présence de dégénérescences, de nombreuses instabilités concurrentes de la supraconductivité peuvent en effet être favorisées pour lever ces dégénérescences.

Pour  $\text{Sr}_2\text{IrO}_4$ , si nous négligeons le recouvrement de la bande  $J_{1/2}$  par la  $J_{3/2}$ , nous pouvons considérer que nous avons aussi une seule bande autour du niveau de Fermi et donc,  $\text{Sr}_2\text{IrO}_4$  peut-être modélisé, en première approximation par un modèle d'Hubbard à une bande invariant par  $\text{SU}(2)$  [Wang2011]. Le fait que les excitations magnétiques soient si proches dans les deux composés (voir section 1.1.4) renforce l'idée que ce sont deux familles voisines. En particulier, ces excitations jouent un rôle primordial pour beaucoup de modèles de la supraconductivité dans les cuprates, et l'apparition de supraconductivité a été proposée par certains théoriciens [Sumita2017, Yang2014, Wang2011, Watanabe2013].

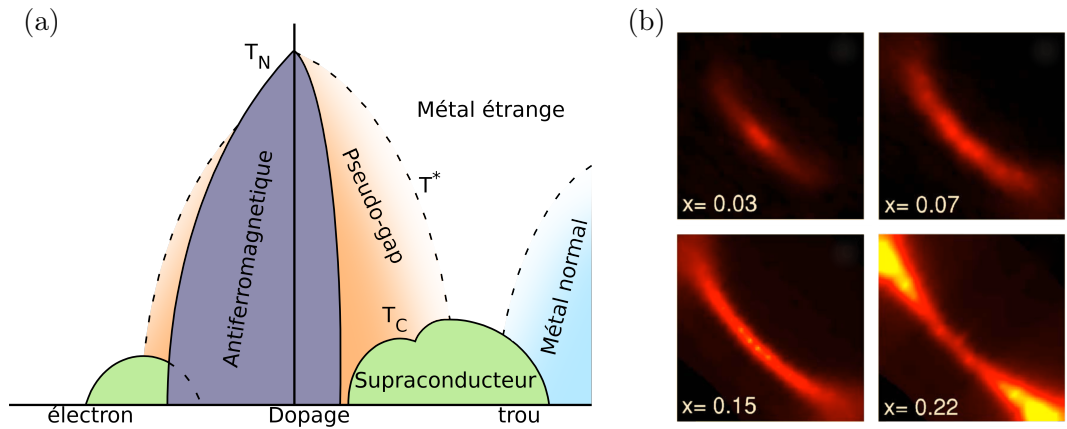


FIGURE 1.10: (a) Diagramme de phases typique des cuprates avec par exemple  $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$  pour le dopage électron et  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$  pour le dopage trou. (b) Figure extraite et adaptée de [Yoshida2006] présentant l'évolution de la surface de Fermi de  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$  pour différentes valeurs de  $x$ . À faible dopage, un pic de quasiparticule apparaît en  $M$  ( $\pi/2, \pi/2$ ) mais ne forme pas une poche fermée. L'arc de Fermi s'étend avec le dopage jusqu'à former un cercle complet.

Les deux composés peuvent être décrits par le même modèle, mais avec des paramètres légèrement différents, en particulier, le rapport du saut au deuxième voisin et au premier voisin  $t'/t$  est du même ordre de grandeur mais de signe opposé. Ceci crée une symétrie électron-trou entre les deux systèmes [Wang2011] : un dopage en trous des cuprates sera équivalent à un dopage en électrons des iridates et vice-versa. La similarité dans le modèle utilisé pour les deux composés amène des ressemblances dans les phases attendues. En particulier,  $\text{Sr}_2\text{IrO}_4$  est potentiellement attendu comme présentant une phase supraconductrice à haute  $T_C$  [Watanabe2013, Kim2016] s'il est dopé électrons.



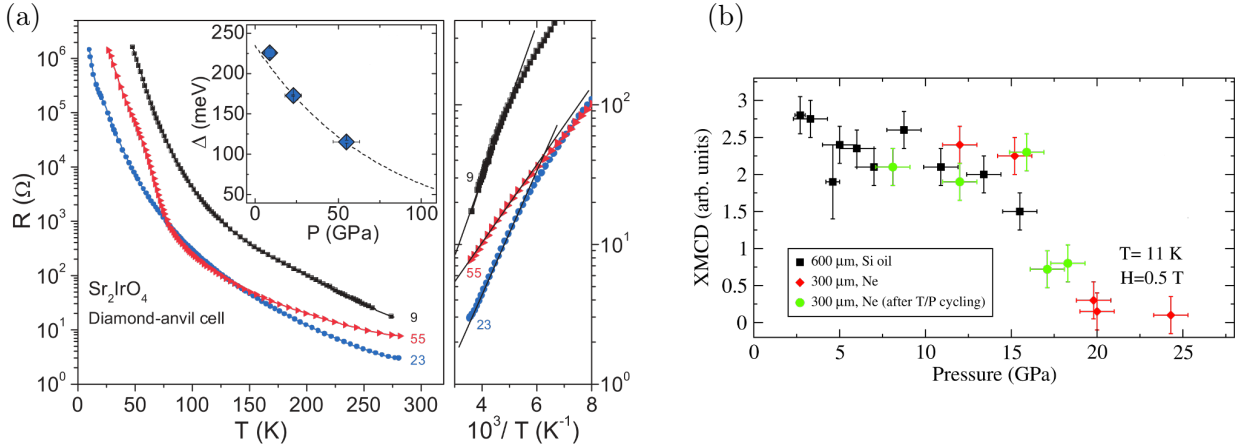


FIGURE 1.11: (a) Figure extraite de [Zocco2014] présentant la résistivité de  $\text{Sr}_2\text{IrO}_4$  pour trois pressions différentes : 9, 23, et 55 GPa. En insert, le gap extrait par une fonction exponentielle dans la partie haute température (b) Figure extraite de [Haskel2012] mettant en évidence une transition de phase magnétique de  $\text{Sr}_2\text{IrO}_4$  vers 20 GPa par dichroïsme circulaire magnétique de rayons X (XMCD).

La comparaison entre  $\text{Sr}_2\text{IrO}_4$  et les cuprates, en particulier  $\text{La}_2\text{CuO}_4$ , est plutôt naturelle mais, il ne faut pas oublier que la forte interaction spin-orbite, la différence d'orbitale active ( $J_{eff}=1/2$  contre  $d_{x^2-y^2}$ ) et la distorsion structurale sont des facteurs qui peuvent grandement influencer le diagramme de phases obtenu réellement.

## 1.4 Induire une transition isolant-métal

L'étude de  $\text{Sr}_2\text{IrO}_4$  en lui-même est intéressante car son état fondamental est complexe et intrigant. Son caractère isolant de Mott induit d'une façon inhabituelle repose la question de la transition isolant-métal. Afin d'induire cette transition, un des paramètres tels que la répulsion Coulombienne  $U$ , l'intégrale de saut  $t$ , le couplage spin-orbite  $\lambda$  ou encore la densité de porteurs doit être modifié. Un exemple a été présenté précédemment avec le passage de 2D à 3D dans la section 1.1.5, qui modifiait la coordinence de l'iridium donc la largeur de bande  $W$ . Le défaut de cette méthode est qu'elle est discrète et que la structure change légèrement d'un composé à un autre. Plusieurs façons permettent de passer ou au moins d'approcher la transition isolant-métal de manière continue.

### 1.4.1 Appliquer une pression

Une façon apparemment simple de modifier un système est de lui appliquer une pression hydrostatique afin de compresser sa structure. Le changement de la distance interatomique modifie le recouvrement des orbitales, donc l'intégrale de saut, ce qui augmente la largeur de bande. Si la pression est suffisamment élevée, nous nous attendons à avoir  $W > U$ . Dans le cas de  $\text{Sr}_2\text{IrO}_4$ , il peut aussi y avoir une plus forte hybridation entre  $J_{1/2}$  et  $J_{3/2}$  qui peut totalement remodeler la structure de bande. Nous nous attendons alors à avoir, pour des pressions suffisamment fortes, une structure de bande similaire à  $\text{Sr}_2\text{RhO}_4$  avec un état fondamental métallique.

Pourtant, une des deux seules études sous pression de la résistivité que nous connaissions indique un caractère restant isolant jusqu'à au moins 55 GPa (figure 1.11 [Zocco2014]). À haute température, la résistivité suit une loi d'activation permettant d'extraire une valeur de gap. D'une valeur de l'ordre de 250 meV à pression atmosphérique, ce gap passe à environ 115 meV à 55 GPa [Zocco2014].

De là, en extrapolant, une pression de l'ordre de 300-400 GPa serait nécessaire pour atteindre un gap inférieur à 1 meV. D'un autre côté, une étude par dichroïsme circulaire magnétique de rayons X (XMCD) réalisée sur  $\text{Sr}_2\text{IrO}_4$  [Haskel2012] indique la disparition de la composante ferromagnétique vers 20 GPa (figure 1.11) et peut s'interpréter comme le passage dans une phase paramagnétique ou bien comme le passage dans une phase antiferromagnétique avec les spins alignés selon l'axe  $c$ . Il est à noter que des mesures de diffraction de rayon-x sur poudre ont montré (voir le matériel supplémentaire de [Haskel2012]) qu'il n'y a pas de changement abrupt des paramètres de maille détectés autour de la transition, ni même sur une plage allant 0 à 40 GPa éliminant a priori la possibilité d'une transition magnétique induite par une transition de phase structurale. Il serait intéressant de connaître la nature exacte de ce changement de magnétisme afin de discriminer entre les différents scénarios possibles quant à l'origine de l'état isolant : Mott, Mott-Hubbard et Slater.

À pression atmosphérique, l'octaèdre d'oxygène est légèrement allongé selon l'axe  $c$  [Crawford1994] (distorsion tétragonale) et cette distorsion semble augmenter avec la pression car la contraction selon les axes  $a$  et  $b$  est plus rapide que selon l'axe  $c$ . La distorsion de l'octaèdre lève la dégénérescence des orbitales  $t_{2g}$ , en particulier  $d_{xy}$  par rapport à  $d_{xz}$  et  $d_{yz}$ , ce qui, associé au petit mélange de  $J_{1/2}$  et  $J_{3/2}$ , éloigne le système de la limite de fort couplage spin-orbite, au fur et à mesure de l'augmentation de la pression, qui n'est déjà qu'une approximation à pression atmosphérique.

Il est intéressant et assez mal compris de voir que l'état isolant reste robuste sous pression, malgré les changements assez importants de la structure classique et électronique et peut-être l'absence de magnétisme.

### 1.4.2 La substitution strontium/lanthane

La méthode la plus classique pour induire une transition isolant-métal est le dopage. Le plus souvent, ceci est obtenu par substitution partielle d'une espèce chimique par une autre. Au vu du tableau périodique, pour réaliser un dopage électron sur le site du strontium qui a une valence de  $2+$ , il faut le substituer par un lanthanide afin d'avoir une valence  $3+$ . Le lanthanide ayant le rayon atomique et l'électronégativité la plus proche du strontium est le lanthane, c'est donc ce dernier qui est couramment utilisé dans les pérovskites.

Dans les iridates, le lanthane peut être substitué sur le site du strontium avec une valence  $3+$ , mais à hauteur de 5% maximum (avec  $(\text{Sr}_{0.95}\text{La}_{0.05})_2\text{IrO}_4$ ). Quelques groupes ont reporté récemment des dopages de 10% [Cosio-Castaneda2007, Wang2018] qui ne sont pas encore complètement caractérisés. Cette limite n'est pas habituelle dans des structures similaires et n'est pas bien comprise à l'heure actuelle. La stœchiométrie du strontium par rapport à l'iridium fait que 5% de dopage représente tout de même 0.1 électron supplémentaire par iridium. Ce dopage permet juste d'approcher la phase métallique [Brouet2015, De La Torre2015, Terashima2017] et aucune phase supraconductrice n'a été rapportée jusqu'à présent. Une petite poche apparaît autour du point M (voir figure 1.12(b)) qui peut être vue comme l'équivalent d'un arc de Fermi dans les cuprates. Le repliement est ici systématique à cause de la distorsion structurale. La nature de la surface de Fermi dans cette phase, ainsi que la fermeture complète ou non du gap de Mott, sont des sujets encore très débattus. Nous pouvons aussi citer ici une étude STM [Battisti2017] qui indique que la transition vers l'état métallique se produit de manière inhomogène, avec une distribution de gap selon la proximité des défauts (sites de substitution, mais peut-être aussi défauts comme des lacunes d'oxygène...). Ce type de situation se retrouve assez généralement dans les composés fortement corrélés [Kohsaka2004, Cai2016, Okada2013, Dhital2014].

### 1.4.3 Dopage en surface

Une façon alternative consiste à doper en surface et a été utilisée avec succès par le groupe de B. J. Kim. L'idée a été d'évaporer sous ultravide du potassium sur la surface d'un échantillon

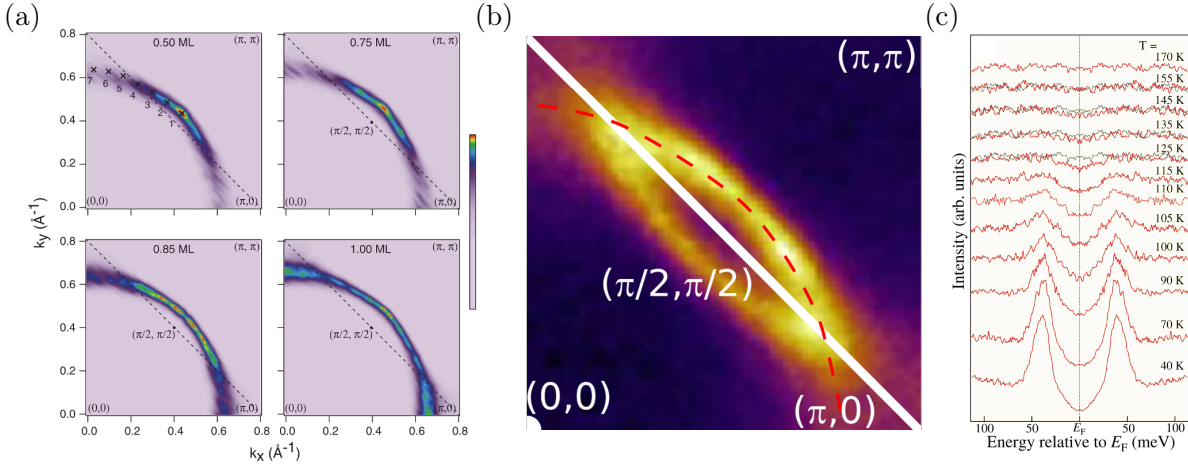


FIGURE 1.12: (a) Figure extraite de [Kim2014] présentant la variation de la surface de Fermi de  $\text{Sr}_2\text{IrO}_4$  vue par ARPES en fonction de l'épaisseur de potassium en surface indiquée en nombre de monocouche (ML). (b) Figure extraite et adaptée de [De La Torre2015] présentant la surface de Fermi de  $\text{Sr}_2\text{IrO}_4$  dopé à 5% en La. Le cercle rouge pointillé est la forme attendue dans un calcul LDA, créé par la bande  $J_{1/2}$ . (c) Figure extraite de mesure ARPES [Sato2002]. Courbes de distribution en énergie symétrisées dans  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10}$  ( $\text{Bi}2223$ ) à l'endroit où passe l'arc de Fermi dans la direction  $(\pi,0)$ - $(\pi,\pi)$ . En dessous de la température supraconductrice  $T_C=125$  K, le gap supraconducteur est clairement visible mais au-dessus, entre 125 et 155 K, le poids spectral présente une déplétion visible par comparaison à la courbe grise qui est la courbe obtenue à 170 K. Cette déplétion est la signature du pseudogap en ARPES.

clivé. Le potassium peut transférer des électrons aux premières couches du cristal et réaliser un dopage électron. Bien que cette méthode soit difficile à contrôler, instable dans le temps, et ne permette que quelques expériences sensibles seulement à la surface (ARPES, STM), elle a permis apparemment d'obtenir des dopages plus élevés qu'avec le dopage La, donc d'aller plus loin dans la transition isolant-métal et même de suggérer l'apparition de supraconductivité.

La figure 1.12(a) montre l'évolution de la surface de Fermi dans un quart de la zone de Brillouin pour différents "dopages", c'est à dire différents taux de couverture par le K. Pour rappel, la surface de Fermi de la phase métallique, telle que calculée en DFT, serait un cercle, centré au point  $\Gamma$ , tracée par la bande  $J_{eff}=1/2$  comme visible en pointillé sur la figure 1.12(b). Or l'apparition du poids au niveau de Fermi se produit au point M et se développe ensuite comme un arc de cercle, jusqu'à former un cercle quasiment complet pour 1 ML [Kim2014]. Ce comportement rappelle très fortement la situation observée dans les cuprates où un "arc de Fermi" est observé autour de M, le reste de la surface de Fermi étant affecté par un pseudogap. Ceci est montré en figure 1.10(b) pour le composé LSCO. Cette expérience est celle qui suggère le plus nettement une analogie directe avec les cuprates et a donc eu un certain retentissement. Des expériences d'ARPES [Kim2014] et de STM [Yan2015] ont montré qu'un gap s'ouvrait en fonction de la température avec une symétrie  $d$ -wave. Là aussi, cela rappelle la situation des cuprates visible figure 1.12(c) avec le cas de  $\text{Bi}2223$  et pourrait suggérer l'apparition de la supraconductivité, même si ce n'est pas une preuve directe. D'autres instabilités pourraient ouvrir un tel gap.

Pour un dopage d'une monocouche (ML), la taille de la surface de Fermi représente 54.3% de la zone de Brillouin (BZ), ce qui correspond, en appliquant le théorème de Luttinger, à un dopage effectif en électrons de 8.6%. Bien que comparable à ce qui peut être atteint avec le dopage en volume par le lanthane, la surface de Fermi au dopage maximum en La ressemble plutôt à un dopage plus faible de l'ordre de 0.5 ML. La différence de comportement entre les deux façons de doper n'est pas encore comprise. Peut-être que le dopage en surface est plus "propre" parce qu'il n'introduit pas de défauts qui pourraient déformer la structure. Cette possibilité nous incite aussi

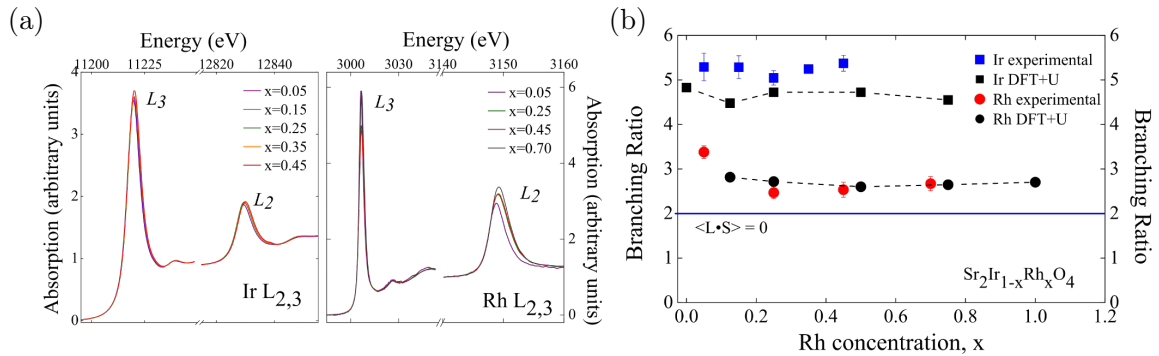


FIGURE 1.13: Figures extraites de [Chikara2015]. (a) Absorption au seuil  $L_{2,3}$  de l'iridium et du rhodium. Le rapport d'intensité entre  $L_2$  et  $L_3$  ne varie pas avec le dopage or ce rapport dépend du couplage spin-orbite. (b) Branching ratio (BR) mesuré par absorption de rayons X et DFT mettant en évidence l'absence d'effet du rhodium sur le couplage spin-orbite dans  $Sr_2IrO_4$ .

à mieux comprendre l'influence locale des défauts.

#### 1.4.4 La substitution iridium/rhodium

Ce type de substitution dans le plan  $IrO_2$  un peu inhabituels sera le sujet central de cette thèse. Nous avons vu en section 1.1.3 que les composés  $Sr_2RhO_4$  et  $Sr_2IrO_4$  sont isoélectroniques et isostructuraux avec des paramètres de maille très proches, mais que le premier est métallique tandis que le second est isolant. Le composé  $Sr_2Ir_{1-x}Rh_xO_4$  est stable pour toutes les valeurs de  $x$  [Qi2012], ce qui devrait permettre de passer progressivement d'un isolant magnétique à un métal paramagnétique. Il se produit effectivement une transition isolant-métal qui sera étudiée tout au long de cette thèse.

La première idée qui vient à l'esprit pour expliquer cette transition, c'est que, l'iridium et le rhodium étant isovalent, mais l'un étant 5d et l'autre 4d, la substitution permet de diminuer le couplage spin-orbite [Qi2012]. En réalité, des mesures de spectre d'absorption de rayons X au seuil L de l'iridium et du rhodium ont montré que le couplage spin-orbite change peu quand nous dopons en rhodium [Chikara2015] (voir figure 1.13). L'intensité de celui-ci n'est pas affectée sur le site de l'iridium et sur les sites de rhodium, il a une valeur semblable au site d'iridium, donc une valeur plus élevée que dans le composé totalement substitué  $Sr_2RhO_4$ . Ceci implique que les iridiums entourant le rhodium accroissent le couplage spin-orbite sur le site du rhodium.

Des mesures de spectroscopie par absorption de rayon-X (XAS) ont surtout montré que le rhodium n'était pas isovalent à l'iridium dans  $Sr_2IrO_4$ . La figure 1.14(a) compare les spectres d'absorption au seuil  $L_3$  du rhodium en fonction du taux de substitution et suggère une valence 3+ pour le rhodium pour les petits dopages [Clancy2014]. Par la suite, il a été montré que sa valence augmentait jusqu'à atteindre 4+ quand le taux de substitution augmente [Chikara2017] (figure 1.14(b)). Se pose alors la question de la façon dont sont compensées ces charges. Il n'y a pas de transfert de charge sur les sites d'oxygène [Sohn2016], c'est l'iridium qui les récupère [Liu2016]. Il s'agit donc d'un dopage effectif en trous, même s'il procède d'une façon assez particulière. Chaque Rh introduit en effet un défaut directement dans le plan actif et donc est aussi source de désordres.

Dans un modèle simple introduit par J. P. Clancy [Clancy2014], chaque rhodium induit deux sites sans moment magnétique, celui du  $Rh^{3+}$  ( $S=0$ ) et celui d'un  $Ir^{5+}$  ( $J_{eff}=0$ ) ceci permet de prédire l'absence de percolation des sites avec moment quand ceux-ci ne représentent plus qu'environ 59% du nombre de sites totaux [Feng2008] soit  $x=0.2$ . Pour  $x=0.2$ , il n'y a, en effet, plus du tout de magnétisme à longue portée. Il s'agit néanmoins d'une preuve indirecte de la

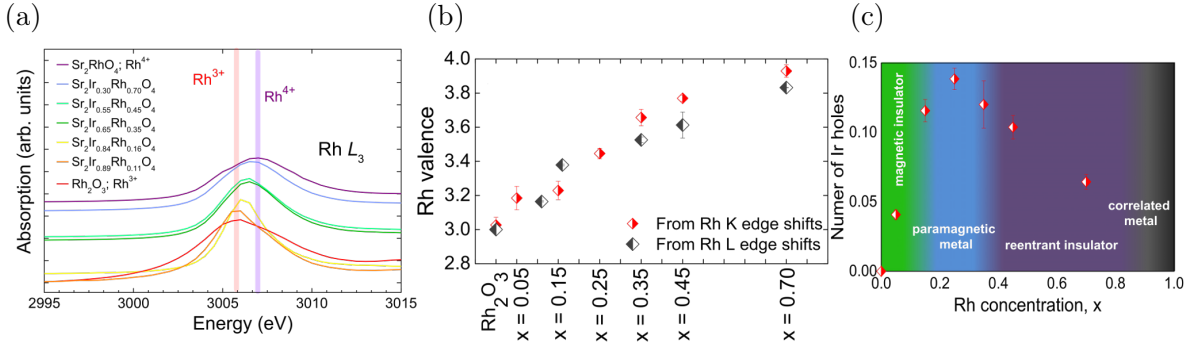


FIGURE 1.14: Figures extraites de [Chikara2017]. (a) Spectre d'absorption au seuil  $L_3$  du rhodium pour différents taux de substitution  $x$  dans  $\text{Sr}_2\text{Ir}_{1-x}\text{Rh}_x\text{O}_4$  et dans  $\text{Rh}_2\text{O}_3$ . (b) Valence du rhodium en fonction de  $x$ . La valence varie de manière monotone de  $3+$  ( $x \rightarrow 0$ ) vers  $4+$  ( $x \sim 1$ ). (c) Déduction du nombre de trous par site d'iridium en surimpression de l'état fondamental du système.

présence d' $\text{Ir}^{5+}$ , il est aussi possible que le trou introduit se délocalise, conduisant à une valence moyenne  $(4 + \delta)+$  des iridiums.

#### 1.4.5 Autres essais de substitutions

De nombreux autres dopages ont été testés sur  $\text{Sr}_2\text{IrO}_4$ , mais il s'avère difficile d'obtenir des états très métalliques. Un grand nombre de substitutions peuvent être faites sur le site de l'iridium, avec par exemple du cobalt (Co) [Gatimu2012, Agrestini2017, Agrestini2018], du cuivre (Cu) [Bhatti2017], du terbium (Tb) [Wang2015], du fer (Fe), du titane (Ti) [Gatimu2012] ou encore du ruthénium (Ru) [Cava1994, Glamazda2014, Cao2017, Calder2016, Yuan2015]. Aucune ne permet d'atteindre un état métallique à des dopages suffisamment faibles pour conserver une structure plus proche de  $\text{Sr}_2\text{IrO}_4$  que de  $\text{Sr}_2\text{MO}_4$  ( $M = \text{Co}, \text{Cu}, \text{Tb}, \text{Fe}, \text{Ti}, \text{Ru}$ ). Par contre, pour la plupart d'entre eux, la phase magnétique est modifiée avec la disparition de l'ordre à longue distance (sauf pour Ru qui le conserve jusqu'à environ  $x=0.5$  qui correspond à une transition structurale vers le groupe d'espace  $I4/mmm$  [Yuan2015]). La phase isolante de  $\text{Sr}_2\text{IrO}_4$  peut sembler facile à détruire au vu du nombre de conditions à réunir : fort SOC,  $U$  modéré, structure 2D (faible couplage inter plan), etc. mais nous nous rendons compte qu'elle est en fait assez robuste. Dans le cas de ces substitutions intra-plan, le désordre introduit pourrait aussi avoir un rôle non négligeable et entraîner un état isolant du type Anderson, dont nous reparlerons dans le cas du Rh.

L'autre site de substitution privilégié est celui du strontium. Nous avons déjà vu qu'il était possible de le substituer par du lanthane, ce qui permet de doper en électrons. Malheureusement, il n'a pas été possible de le substituer avec un élément monovalent, par exemple K (un seul dopage à 2% de K est reporté dans la littérature mais n'a jamais été reproduit [Ge2011]), pour obtenir un dopage en trou, ce qui est pourtant possible dans le cas de  $\text{Ba}_2\text{IrO}_4$  [Okabe2013]. Il est aussi possible de substituer le strontium par des atomes isovalents, afin de changer les paramètres de maille du système, soit par le calcium (Ca) [Chen2016, Zhao2017a] soit par le baryum (Ba) [Zhao2017a]. La substitution Ca comprime les axes  $a$ ,  $b$  et  $c$  tout en conservant l'angle de rotation des octaèdres, alors que celle Ba conserve les axes  $a$ ,  $b$  et  $c$ , mais diminue la rotation des octaèdres. Une étude par résistivité [Zhao2017a] révèle que le composé deviendrait métallique, avec seulement 3% de Ba, alors que  $\text{Ba}_2\text{IrO}_4$  est isolant. Cette même étude montre un état proche d'un état métallique au-delà de 15% de Ca mais, contrairement aux substitutions sur le site de l'iridium, la transition AF n'est pas du tout affectée, ni avec Ba ni avec Ca. Il semble possible que ce soit la création de défauts qui permette la création de "chemins" métalliques dans ces cas, comme peut être dans le cas de lacunes d'oxygène.

En effet, il n'a été reporté qu'avec un taux de lacune en oxygène de 4% ( $\text{Sr}_2\text{IrO}_{3.96}$ ), un état métallique s'établit au-dessus de  $T_{MI}=105$  K puis, au-delà, il est de nouveau isolant. Cet état métallique présente une caractéristique étonnante, il est déstabilisé par un champ magnétique ( $T_{MI}$  diminue). Nous pouvons noter que l'état AF est stabilisé par ce type de dopage ce qui est inhabituel, tous les autres types de dopage étudiés jusqu'à maintenant ne modifient pas ou déstabilisent cet état magnétique. Avec seulement 4% d'oxygène vacant, l'angle de rotation des octaèdres est diminué de près de  $0.8^\circ$  avec une diminution du volume de 0.14% or, c'est cet angle qui contrôle le saut des électrons 5d via les oxygènes ainsi que le superéchange. Les auteurs de cette étude attribuent la métallité à ce changement structural. Malheureusement, cet état est difficile à reproduire et aucune autre étude n'y est parvenue.

La dernière façon de modifier cette structure est de créer des lacunes de strontium. Les mesures de structure font apparaître un effet contre intuitif [Kong2015], l'axe  $c$  se contracte avec le dopage mais la distance iridium-oxygène apical augmente. Cette propriété est aussi observée dans le cas du dopage lanthane [Cosio-Castaneda2007]. Au-delà de  $x=0.48$  ( $\text{Sr}_{1.52}\text{IrO}_4$ ), il y a une variation brusque des paramètres de maille qui s'accompagne d'une transition vers un état métallique [Sun2016].

## 1.5 Résumé

Bien que présentant des orbitales actives 5d sur le site de l'iridium,  $\text{Sr}_2\text{IrO}_4$  est un isolant. Sa compréhension nécessite de faire intervenir le fort couplage-spin orbite inhérent à ces atomes lourds.  $\text{Sr}_2\text{IrO}_4$  est l'archétype des isolants de Mott induit par fort couplage spin-orbite. Son comportement magnétique est très proche de celui de  $\text{La}_2\text{CuO}_4$ , avec un fort couplage isotrope intra-plan et un couplage inter-plan très faible rendant un modèle Heisenberg 2D particulièrement adapté à sa description.

La reproduction numérique détaillée de la structure de bande complexe, à cause du grand nombre d'interactions en compétition, reste une étape importante sur le plan théorique. La théorie permettra, sans doute, d'améliorer notre compréhension de la transition isolant-métal dans ce composé mais aussi, plus généralement, dans les isolants de Mott.

Induire une transition isolant-métal par dopage chimique peut se faire en substituant le strontium par du lanthane (dopage électron) ou alors en substituant l'iridium par du rhodium (dopage trou). Les deux dopages montrent des comportements semblables mais aussi des différences menant à une physique riche. Cette transition vers un état métallique est au centre de ce manuscrit.





## Chapitre 2

# Synthèse et caractérisation

Le travail de synthèse et de caractérisation est essentiel avant toute étude fine des propriétés d'un matériau. Le but est d'avoir les cristaux les plus purs possibles, c'est à dire sans phase parasite et avec peu de défauts structuraux, comme des lacunes ou des atomes interstitiels. La caractérisation permet de mieux connaître les propriétés du matériau synthétisé et leur reproductibilité et permet souvent en retour d'améliorer les synthèses.

Dans cette thèse nous avons synthétisé et caractérisé nous-mêmes les composés sur lesquels nous avons par la suite travaillé avec les techniques d'ARPES, de RMN et de  $\mu$ SR. Le but de cette section est de décrire les conditions de croissance des cristaux de  $\text{Sr}_2\text{IrO}_4$  et ses différents dopages. Dans un second temps, nous allons décrire les méthodes de caractérisation utilisées pour déterminer leur composition chimique et leurs propriétés magnétiques et de transport et pour finir, nous verrons comment ont été préparés les échantillons destinés aux mesures RMN

### 2.1 La méthode de flux

#### 2.1.1 Les conditions de synthèse

La synthèse de  $\text{Sr}_2\text{IrO}_4$  se fait par une méthode de flux. Le flux, qui sera ici  $\text{SrCl}_2$ , sert principalement à diminuer la température de fusion de l'ensemble des composants. Nous avons repris des méthodes de synthèse publiées dans la littérature [Kim2009], initialement avec l'aide du groupe de I.R. Fisher (université de Stanford). Pour  $\text{Sr}_2\text{IrO}_4$ , nous mélangeons en proportion 1 : 2 : 7 les poudres  $\text{IrO}_2$ ,  $\text{SrCO}_3$  et  $\text{SrCl}_2$  respectivement, dans un creuset en platine Pt ou platine-iridium [Sung2016]. Après avoir bien mélangé les poudres, nous refermons le creuset avec un couvercle de même composition que celui-ci afin d'avoir une atmosphère maîtrisée au cours de la synthèse. Le tout est placé dans des pierres réfractaires, elles-mêmes placées dans un four Carbolite RHF 16/8. De nombreux cycles de température ont été testés, avec des vitesses de chauffage et refroidissement différentes, des paliers de durée variable et différentes températures maximales ou de trempe. Toutefois, les cristaux présentés dans le reste de la thèse ont été principalement synthétisés par le cycle de la figure 2.1. Il consiste à chauffer rapidement à  $1300^\circ\text{C}$  puis utiliser une rampe de  $-8^\circ\text{C}\cdot\text{h}^{-1}$  jusqu'à  $900^\circ\text{C}$  et enfin couper le chauffage pour réduire rapidement la température jusqu'à l'ambiante.

#### 2.1.2 Extraction des échantillons

En sortie de four, les cristaux sont mélangés à des restes de flux en excès. Nous pouvons dissoudre ce flux avec de l'eau distillée, à plusieurs reprises, pour extraire les cristaux. Une bonne partie des cristaux ne tiennent que faiblement aux parois, par contre, certains sont fortement accrochés. Ces derniers se cassent souvent lors de leur extraction formant une poudre qui ne sera pas utilisée.



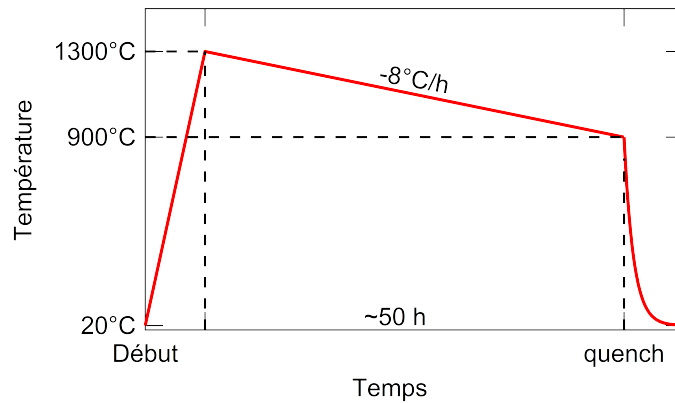


FIGURE 2.1: Cycle de température utilisé pour la synthèse des cristaux de  $\text{Sr}_2\text{IrO}_4$ .

Les creusets sont ensuite grattés puis trempés dans de l'acide nitrique pendant environ 12 h pour nettoyage. Ils sont ensuite rincés à l'eau distillée avant de servir à nouveau et sont régulièrement renouvelés.

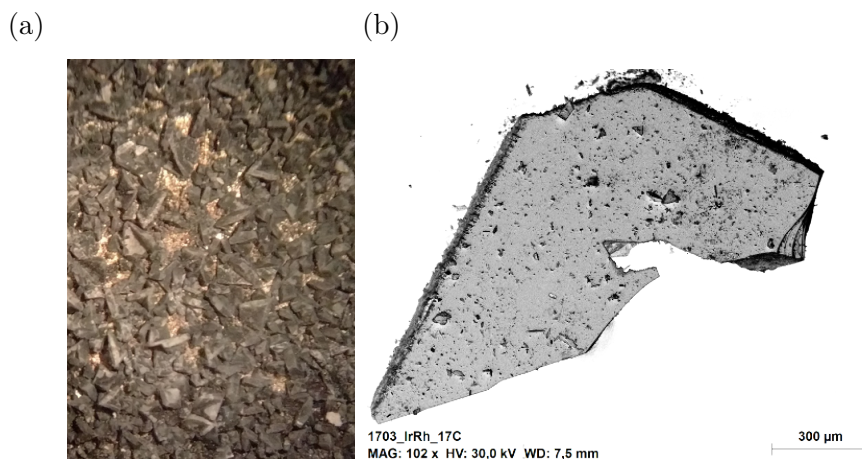


FIGURE 2.2: (a) Fond d'un creuset rempli de cristaux de  $\text{Sr}_2\text{IrO}_4$  après avoir enlevé le flux à l'eau distillée. (b) Monocristal observé par microscope électronique à balayage.

Les cristaux obtenus ont souvent une forme allongée avec une taille allant de 100 micromètres à quelques millimètres et des arêtes bien définies. Ces arêtes correspondent aux directions  $\vec{a}$  et  $\vec{b}$  pour les échantillons purs. L'épaisseur des cristaux est souvent faible, de l'ordre de 100  $\mu\text{m}$ .

### 2.1.3 Synthèse des échantillons dopés

Pour les échantillons dopés Rh, nous substituons une partie de l'oxyde d'iridium  $\text{IrO}_2$  par de l'oxyde de rhodium  $\text{Rh}_2\text{O}_3$ . Le cycle de température utilisé est le même. Nous n'avons pas remarqué d'influence significative sur les propriétés des échantillons avec des températures de trempe ou des proportions initiales légèrement différentes. Les cristaux obtenus sont de plus en plus petit à mesure que le taux de rhodium augmente. Par contre, la forme des cristaux change, l'axe  $c$  qui était fin dans les échantillons purs devient l'axe de croissance principal pour les plus fortement dopés. De même, les arêtes des échantillons sont orientées à  $45^\circ$  par rapport à ceux du pur. Malgré le peu

de modification des paramètres de maille avec le dopage Rh [Ye2015], la croissance des cristaux change beaucoup.

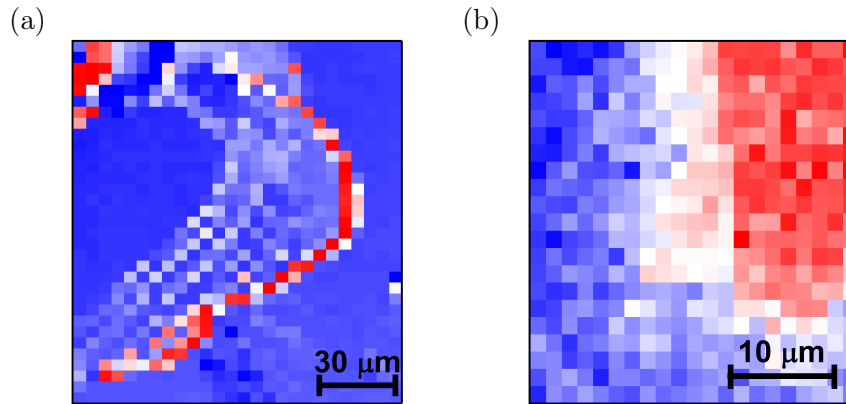


FIGURE 2.3: (a) Carte obtenue par nano-ARPES de la surface d'un échantillon dopé Rh. La surface est homogène et présente de nombreuses marches. La ligne rouge est une marche importante qui arrête les électrons allant vers l'analyseur. (b) Carte d'un échantillon dopé La avec une inclusion de  $\text{Sr}_3\text{Ir}_2\text{O}_7$  (zone rouge).

Pour le dopage La, nous substituons une partie du  $\text{SrCO}_3$  par du  $\text{LaO}_2$ . Ici non plus le cycle de température ne change pas significativement mais nous n'arrivons pas à dépasser une limite de dopage d'environ 5% ( $(\text{Sr}_{0.95}\text{La}_{0.05})_2\text{IrO}_4$ ). Très récemment, quelques groupes ont publié des résultats avec des dopages allant jusqu'à 10% La [Cosio-Castaneda2007, Wang2018]. Le dopage La est moins facile à contrôler que le dopage Rh. Alors qu'avec le dopage rhodium, nous avons un taux de substitution à peu près équivalent avec le dopage nominal, le taux de substitution du La est beaucoup moins reproductible avec des variations assez importantes pour une même stoechiométrie et un même cycle de température. De plus, nous avons à quelques reprises constatées des inclusions de  $\text{Sr}_3\text{Ir}_2\text{O}_7$ . Comme le montre la figure 2.3(a), présentant une carte spatiale de nano-ARPES du poids spectral intégré légèrement sous le niveau de Fermi dans le cas d'un échantillon dopé Rh, l'ensemble de l'échantillon est homogène malgré la présence d'un grand nombre de marche. Au contraire, nous avons trouvé plusieurs inhomogénéités sur la surface des échantillons dopés La. Ces inhomogénéités représentés par la zone rouge sur la figure 2.3(b) ont été associé à du  $\text{Sr}_3\text{Ir}_2\text{O}_7$  avec des tailles typiques de quelques dizaines de micromètres.

## 2.2 Composition chimique

L'étude de la transition isolant-métal par substitution chimique nécessite de connaître avec une précision suffisante le taux de substitution. En effet, la stoechiométrie Ir/Rh ou Sr/La utilisé lors de la synthèse n'est pas nécessairement la même que celle retrouvée dans les cristaux. Afin d'avoir le taux de substitution, nous utilisons la spectroscopie de rayons-X à dispersion d'énergie (EDX pour Energy Dispersive X-ray).

### 2.2.1 principe de fonctionnement de l'EDX

L'EDX consiste à envoyer un faisceau d'électrons de 30 keV dans notre cas sur un échantillon. Les électrons énergétiques excitent les atomes de l'échantillon en créant un trou sur un niveau de cœur. Ce trou va être comblé par un électron d'énergie supérieure ce qui provoque l'émission d'un photon par luminescence (fluorescence) d'énergie correspondant à la différence d'énergie entre les

deux niveaux comme le montre la figure 2.4(a,b). Chaque atome a un spectre qui lui est propre. La collecte et l'analyse de l'énergie des rayons X émis par l'échantillon renseignent sur sa composition.

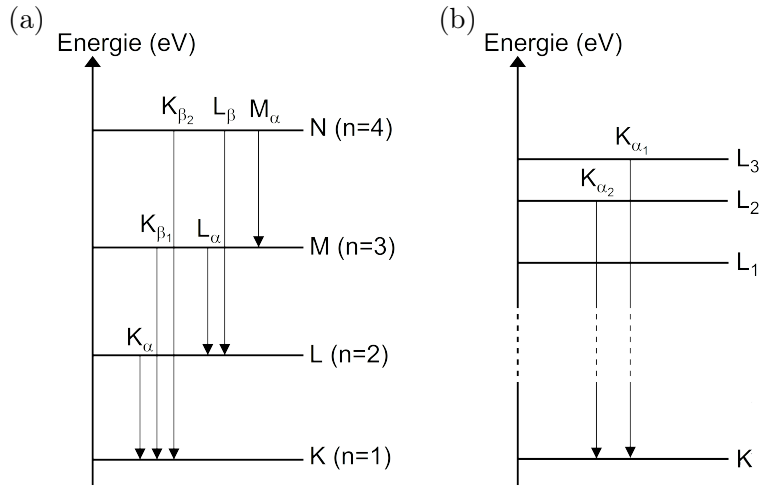


FIGURE 2.4: (a) Niveaux d'énergie des couches électroniques d'un atome et les transitions optiques associées en notation de Siegbahn. Le nom de la raie correspond à la couche électronique sur laquelle l'électron arrive et l'indice en lettre grecque à celle de départ (l'indice peut être suivi d'un chiffre). (b) Zoom sur les transitions  $K_{\alpha_1}$ . Une couche électronique est composée de plusieurs orbitales, l'orbitale  $2s$  et les trois orbitales  $2p$  pour la couche L. La transition  $L_1 \rightarrow K$  ( $2s \rightarrow 1s$ ) est interdite par les règles de sélections d'optique. La transition  $L_3 \rightarrow K$  est notée  $K_{\alpha_1}$  et la transition  $L_2 \rightarrow K$  est notée  $K_{\alpha_2}$ .

Pour cela, nous utilisons un microscope électronique à balayage Supra 55VP Zeiss avec un analyseur Xflash detector 5030. La figure 2.5 présente le spectre d'un échantillon pur non clivé. Le spectre est composé de deux contributions. La contribution qui nous intéresse correspond aux pics. Les pics produits par une seule espèce chimique sont identifiés par le nom de l'élément. La seconde contribution produit un fond continu, identifié ici par la coloration bleue. Il est dû au bremsstrahlung (rayonnement continu de freinage) produit par les électrons ralentissant en arrivant dans l'échantillon. La contribution du bremsstrahlung aux énergies inférieures à 2.4 keV ne peut pas être déterminée car les espèces chimiques présentes dans  $\text{Sr}_2\text{IrO}_4$  donnent du signal à toutes les énergies empêchant de définir une ligne de base.

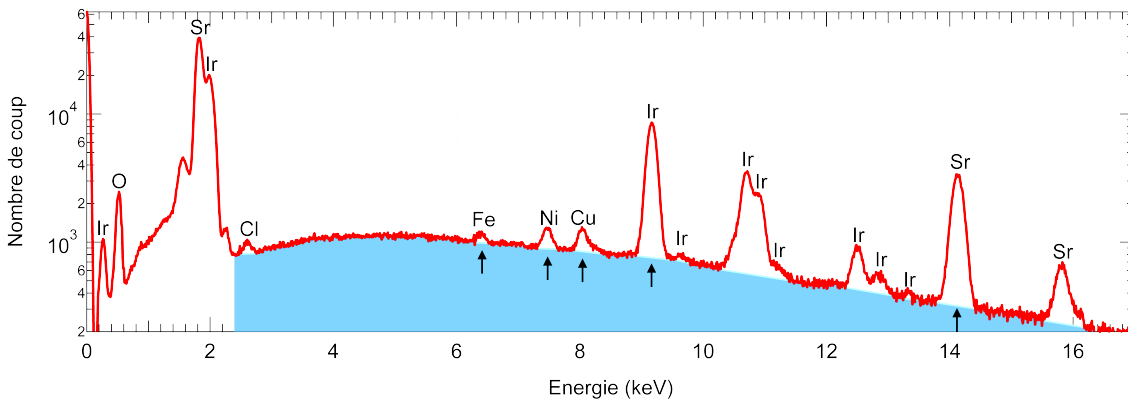


FIGURE 2.5: Spectre EDX d'un échantillon pur après la synthèse. Le fond bleu marque la contribution du bremsstrahlung et les flèches, les raies utilisées pour la quantification de l'abondance.

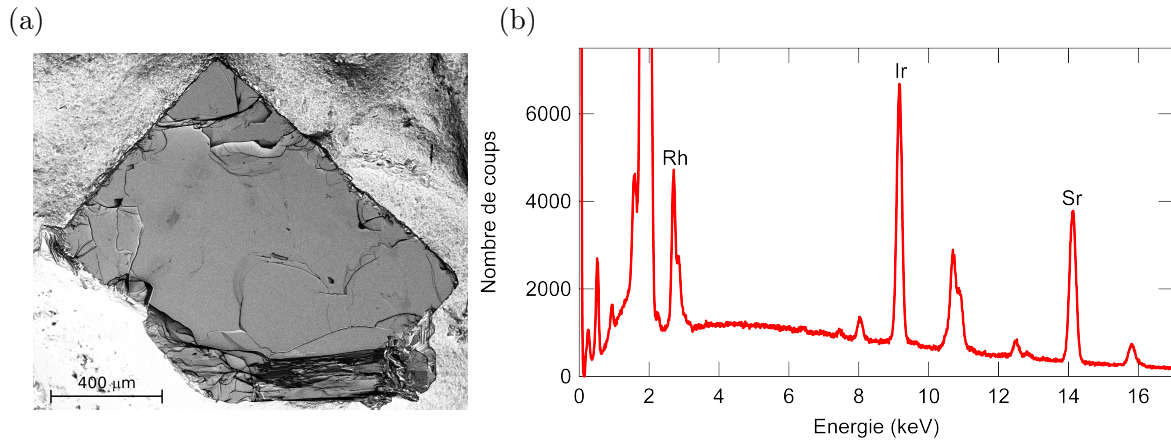


FIGURE 2.6: Image EDX d'un échantillon 35% Rh après avoir été mesuré en ARPES. (b) Spectre correspondant avec les raies utilisées pour la quantification identifiées par le nom de l'élément chimique.

La quantification des espèces chimiques est faite par intégration de l'aire des pics pointés par les flèches de la figure 2.5, via le logiciel de Bruker, Esprit 1.9.1.2421 en utilisant la méthode P/B-ZAF [Castaing1952] sans témoin. Les erreurs de mesures proviennent de plusieurs facteurs, il y a pour commencer la définition du bremsstrahlung puis, le bruit de mesure dû au temps fini d'acquisition et pour finir, la quantification qui est faite sans témoin. Via la quantification du dopage sur plusieurs échantillons ayant les mêmes propriétés en résistivité et en SQUID, nous estimons que la mesure du dopage est entachée d'une incertitude d'environ un point. Nous ne pouvons pas mesurer la quantité d'oxygène car c'est un atome trop léger, il donne des pics qu'à faible énergie, là où le bremsstrahlung est mal défini.

La présence de chlore sur le spectre 2.5 provient des restes de flux car l'échantillon n'a pas été clivé. La figure 2.6(a) représente une image d'un échantillon dopé 35% Rh après une mesure ARPES, la figure 2.6(b) est le spectre correspondant. Le rhodium est identifié sur la raie  $L_{\alpha_1}$  vers 2.7 keV, à 300 eV de la raie  $K_{\alpha_1}$  du chlore. La quantification du rhodium doit donc se faire sur des échantillons clivés pour ne pas induire d'erreur supplémentaire.

Au-delà de l'estimation des concentrations, ces spectres nous permettent aussi de cartographier l'homogénéité du dopage. Elle nous a toujours semblé bonne dans un plan, surtout pour les échantillons au Rh, même s'il peut y avoir des gradients en fonction de l'épaisseur (ce que nous estimons par clives successives), surtout pour les échantillons au La, ou au voisinage de défauts et d'impuretés.

### 2.2.2 Les impuretés

Les poudres utilisées pour la synthèse des échantillons sont pures à plus de 99,99% mais il reste quelques impuretés. Comme visible figure 2.5, les plus importantes sont Fe, Ni, et Cu avec des concentrations rarement supérieur à 1%, 3% et 3% respectivement (pourcentage par rapport nombre de sites d'iridium). De par leur place dans le tableau périodique, ils se mettent sans doute à la place de l'iridium. Nous avons constaté que dans les composés dopés La, la répartition du lanthane était parfois inhomogène comme visible figure 2.7(a). La figure 2.7(b) présente un spectre des raies du lanthane et des impuretés pour deux zones ayant des concentrations en lanthane différentes. La concentration en Fe et Cu est homogène mais celle de Ni évolue de la même manière que le La. Une forte concentration de Ni a l'air de favoriser le dopage en La, même au-delà de 5%, comme si le La se plaçait préférentiellement à côté d'un Ni. Ceci est tout à fait plausible sachant que, comme le Rh, le Ni adopte plutôt une valence plus faible que Ir et constitue donc une charge

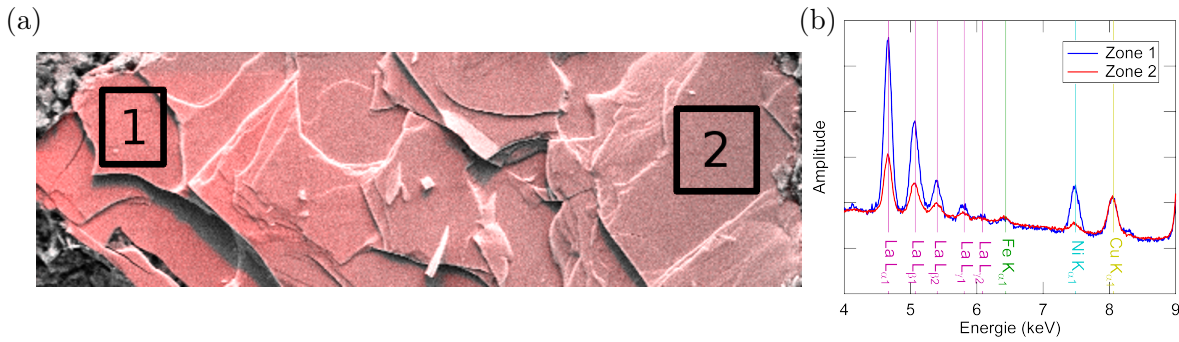


FIGURE 2.7: (a) Image d'un échantillon dopé La clivé avec en surimpression rouge, la concentration de lanthane. (b) Spectre EDX prit dans les zones 1 et 2 de la figure (a) montrant la différence de concentration en La et Ni.

négative qui peut stabiliser la charge positive du La.

Pour vérifier cette idée, nous avons même tenté des dopages Ni ou mixte Ni/La pour lequel nous avons sciemment introduit du nickel à la synthèse. Nous parvenons ainsi à introduire plus de La, jusqu'à 10%, mais ceci ne produit pas un meilleur métal, parce que le Ni induit, comme le Rh, un dopage en trous qui annule le dopage en électrons du La. De plus, il introduit un désordre important.

## 2.3 L'aimantation

De manière générale, les mesures d'aimantation apportent des informations sur la nature magnétique des phases rencontrées mais aussi sur la qualité des cristaux. Selon les transitions rencontrées, la réponse de l'aimantation sera différente, par exemple, une phase ferromagnétique (FM) donnera un cycle d'hystérésis alors qu'une phase liquide de spin n'en donnera pas.

Nous savons que la température de transition magnétique est maximale pour un composé  $\text{Sr}_2\text{IrO}_4$  pur avec  $T_N \sim 240$  K et nous nous attendons à ce qu'elle diminue de manière monotone avec les dopages Rh ou La. Dans les composés présentant encore une phase magnétique, la température de transition permet un premier classement des composés synthétisés selon leur dopage. En particulier, pour le dopage La, la transition magnétique évolue très rapidement et l'estimation du dopage obtenue par EDX (voir section 2.2) a une incertitude de l'ordre de 1%, qui est parfois moins précise que le classement obtenu par aimantation. Dans l'échantillon pur, la température de transition peut aussi donner des informations sur la qualité de l'échantillon. Plus les échantillons ont des défauts, plus la température de transition peut être basse.

### 2.3.1 Principe de la mesure

Pour réaliser les mesures d'aimantation, nous utilisons un magnétomètre basé sur un supraconducteur à interférence quantique (SQUID) de chez Quantum design MPMS-XL pouvant atteindre un champ magnétique de 7 T et une plage de températures de 1.9 à 400 K. L'aimantation est mesurée par un gradiomètre de second ordre constitué de trois bobines branchées de manière successivement opposée comme schématisé figure 2.8(a). La bobine centrale a deux fois plus de spires que les deux bobines des bouts. L'ensemble est plongé dans un champ magnétique externe  $B_0$ . L'échantillon peut être déplacé pas à pas à travers les trois bobines selon l'axe  $z$  tel que défini figure 2.8(a). La présence de l'échantillon modifie le flux traversant les bobines. Ce flux est transféré par une bobine secondaire à proximité d'un SQUID. Le SQUID permet d'obtenir une courbe représentée figure 2.8(b) d'amplitude proportionnelle au moment généré par l'échantillon. Il y a

plusieurs bobines secondaires avec des couplages au SQUID différents permettant d'avoir plusieurs calibres de mesure afin de toujours utiliser la bobine adaptée au moment mesuré.

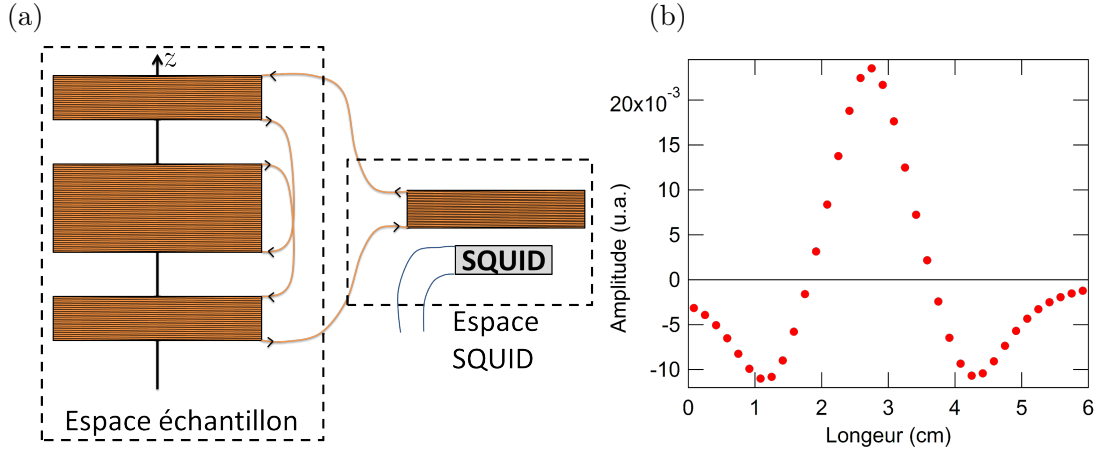


FIGURE 2.8: (a) Schéma de fonctionnement d'un magnétomètre à interférence quantique (SQUID). Trois bobines supraconductrices sont situées dans l'espace échantillon. Celle du milieu est deux fois plus grosse que les bobines externes et branchée en sens opposé. Elles sont toutes en série. L'espace échantillon est plongé dans un champ magnétique  $B_0$  selon  $z$  et l'échantillon se déplace aussi selon  $z$ . Le flux de l'échantillon produit un courant électrique dans les bobines supraconductrices. Le courant induit est transporté dans une chambre séparée et blindée du champ magnétique extérieur jusque dans une bobine qui va créer un champ magnétique auquel le SQUID sera sensible. Cette bobine peut être changée automatiquement au cours de la mesure afin de toujours être dans la plage de fonctionnement optimal du SQUID. (b) Signal perçu par le SQUID quand l'échantillon se déplace sur l'axe  $z$ . Le pic central est bien deux fois plus grand que les pics latéraux. La distance entre les deux bobines extérieures est de 4 cm.

Sur la courbe de la figure 2.8(b), nous voyons bien la présence de trois pics associés aux trois bobines. Le pic central a une intensité deux fois plus importante que les pics latéraux et de signe opposé. Le principe de la mesure nécessite d'avoir un échantillon ponctuel, c'est à dire de dimension faible devant l'écartement des bobines. Pour réaliser la mesure, les échantillons monocristallins sont placés entre deux longs tubes plastiques. Ces longs tubes ont une symétrie continue par translation dans le sens du mouvement de mesure (l'axe  $z$ ) et présentent une faible susceptibilité. Ils ne contribuent pas au signal mesuré. Par contre, pour faire des mesures sur poudre, il faut mettre cette dernière dans un contenant. Nous utilisons communément des gélules pharmaceutiques placées dans le même sens afin de compresser la poudre et ainsi éviter qu'elle ne s'oriente sous l'effet du champ magnétique  $B_0$ , pour garder une isotropie d'orientation. Cette gélule donne un signal diamagnétique de  $-2 \cdot 10^{-8} \text{ emu.Oe}^{-1}$ . La gélule donne un signal connu mais le barycentre de la gélule n'est pas centré sur le barycentre de la poudre ce qui déforme la courbe de la figure 2.8(b) en la rendant asymétrique. Dans la mesure du possible, nous essayons de mesurer des quantités de poudre suffisantes pour que le signal de la gélule soit négligeable.

### 2.3.2 Traitement des données

Le SQUID fournit en sortie un moment exprimé en  $emu$ . Afin d'en extraire la susceptibilité, il faut renormaliser par la masse et le champ magnétique et appliquer les bons facteurs multiplicatifs. La formule utilisée dans le système CGS est :

$$\chi = \frac{\mu M}{mB} \quad (2.1)$$

Avec  $\chi$  la susceptibilité en  $\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ ,  $\mu$ , le moment en  $emu$ ,  $M$ , la masse molaire de  $\text{Sr}_2\text{IrO}_4$  qui



CGS	SI
1 emu	$10^{-3} \text{ A.m}^2$
1 G	$10^{-4} \text{ T}$
1 Oe	$\frac{10^3}{4\pi} \text{ A.m}^{-1}$
$1 \text{ cm}^3.\text{mol}^{-1}$	$4\pi \text{ cm}^3.\text{mol}^{-1}$

TABLE 2.1: Tableau de conversion CGS vers SI des unités couramment utilisées en magnétisme.

est de  $431.455 \text{ g.mol}^{-1}$  et B, le champ magnétique appliqué en Oe. L'unité de la susceptibilité dans le système SI reste  $\text{cm}^3.\text{mol}^{-1}$  mais doit être multiplié par un facteur  $4\pi$  par rapport à la valeur CGS. Le tableau 2.1 donne la valeur des unités CGS en SI mais dans la suite, nous ne travaillerons que en CGS pour ce qui est de la susceptibilité car c'est la norme dans la littérature scientifique.

Quand nous aurons une phase magnétique gelée (ferromagnétique ou antiferromagnétique) dans laquelle le moment mesuré n'est pas proportionnel au champ appliqué, nous parlerons d'aimantation par site d'iridium :

$$\mathcal{M} = \frac{\mu M}{m \mathcal{N}_A} \quad (2.2)$$

Avec  $\mathcal{N}_A$ , le nombre d'Avogadro. L'unité de  $\mathcal{M}$  en CGS est  $\text{erg.G}^{-1}$  et doit être divisé par  $\mu_B = 0.927 \cdot 10^{-20} \text{ erg.G}^{-1}$  pour l'avoir en magnéton de Bohr par iridium.

### 2.3.3 Transition magnétique dans $\text{Sr}_2\text{IrO}_4$

Les données de SQUID sur un échantillon de  $\text{Sr}_2\text{IrO}_4$  sont présentées figure 2.9 sur une plage de 4 à 300 K à 200 G et 1 T. Dans un premier temps, nous nous intéresserons qu'à la courbe prise à 1 T. Elle présente une cassure vers 230 K avec une augmentation brutale de celle-ci qui sature à plus basse température. Dans le cas d'une transition AF, nous attendons un pic de susceptibilité à la transition comme dans le cas de  $\text{Cu}_2\text{FeSnS}_4$  [Caneschi2004], soit le contraire de ce que nous obtenons. Notre courbe d'aimantation semble plutôt montrer une transition ferromagnétique avec une courbe proche de ce qui est trouvé lors de la transition ferromagnétique du nickel [Weiss1926]. À la transition ferromagnétique, il y a une susceptibilité infinie car une aimantation spontanée apparaît. Plus la température diminue, plus les excitations magnétiques diminuent ce qui stabilise l'ordre FM des moments et fait apparaître cette saturation dans l'aimantation.

Nous avons rappelé la structure magnétique de  $\text{Sr}_2\text{IrO}_4$  en figure 1.3. En dessous de la température de Néel, la rotation des octaèdres crée une composante ferromagnétique dans chaque plan. Dans un champ de 1 T, la composante ferromagnétique est alignée de plan à plan, c'est pourquoi la signature observée à ce champ est celle d'une transition ferromagnétique. Pour la courbe à 200 G, la structure est plus compliquée. Il est connu qu'en dessous d'environ 0.15 T, l'arrangement du moment de chaque plan suit un schéma up-up-down-down [Fruchter2016, Nauman2017] ce qui est analogue à une phase AF 3D. Effectivement, nous remarquons un pic de susceptibilité vers 227 K, signature d'une transition AF. Par contre, en dessous de  $T_N$ , il y a un signal fort dans l'aimantation qui n'est pas bien compris et diffère beaucoup d'un échantillon à l'autre. Les "meilleurs" échantillons semblent être caractérisés par un signal faible dans cette gamme de températures [Sung2016].

Sur la figure 2.9(a), il est clair que l'aimantation extraite aux deux champs n'est pas proportionnelle à celui-ci. La figure 2.9(b) montre que l'aimantation n'est plus linéaire en dessous de 240 K via la divergence des courbes de susceptibilité à 200 G et 1 T. Au-dessus de  $T_N$ , il y a une phase paramagnétique, il est donc normal que l'aimantation soit linéaire sur une très grande plage de champ. En insert de la figure 2.9(b), nous montrons que la susceptibilité évolue comme une loi de

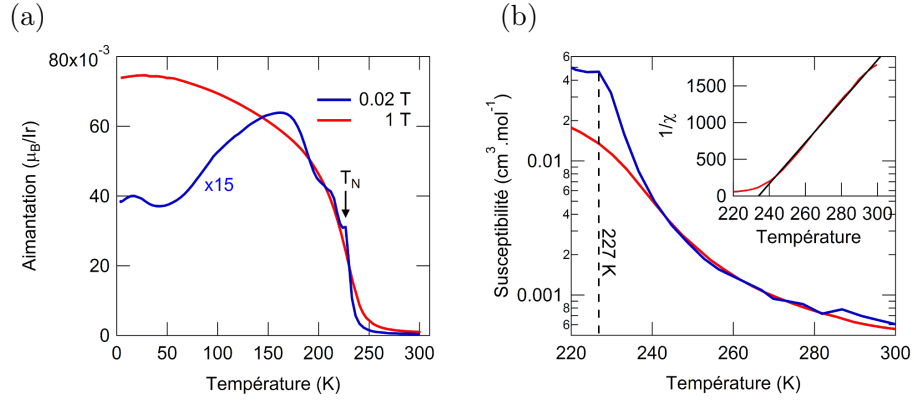


FIGURE 2.9: (a) Aimantation de  $\text{Sr}_2\text{IrO}_4$  sous 1 T et 200 G. La courbe à 200 G a été multipliée par 15. (b) Susceptibilité à 200 G et 1 T dans la phase paramagnétique. L'insert montre  $1/\chi$  en fonction de la température et la ligne noire est un ajustement sur la partie linéaire par une fonction de Curie-Weiss (voir texte).

Curie-Weiss  $\chi(T) = \frac{C}{T-\theta}$  au-dessus de  $T_N$ . Le résultat d'un ajustement donne une température de Néel de  $T_N=234,0(5)$  K et une constante de Curie de  $C=3,54(4) \cdot 10^{-2} \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$  soit un moment effectif de :

$$\mu_{eff} = \sqrt{\frac{3Ck_B}{N_A\mu_0}} = 4.934 \cdot 10^{-21} \text{ erg} \cdot \text{G}^{-1} = 0.532 \mu_B \cdot \text{Ir}^{-1} \quad (2.3)$$

La valeur obtenue est en accord avec [Cao1998] mais bien inférieure à la valeur attendue dans le cas d'un spin  $1/2$ ,  $\mu_{eff} = 1.7$ .

### 2.3.4 Déstabilisation de la transition par les substitutions

Les substitutions Ir/Rh et Sr/La déstabilisent la phase ordonnée, ce qui se voit par la diminution de la température de Néel comme le montre la figure 2.10(a) pour les substitutions Rh. Afin de relever la température de Néel pour les différents dopages, nous nous servirons de courbe de susceptibilité prise à 1 T. La dérivée de ces courbes est présentée figure 2.10(b), le maximum de la dérivée de la susceptibilité indique la position de la transition magnétique.

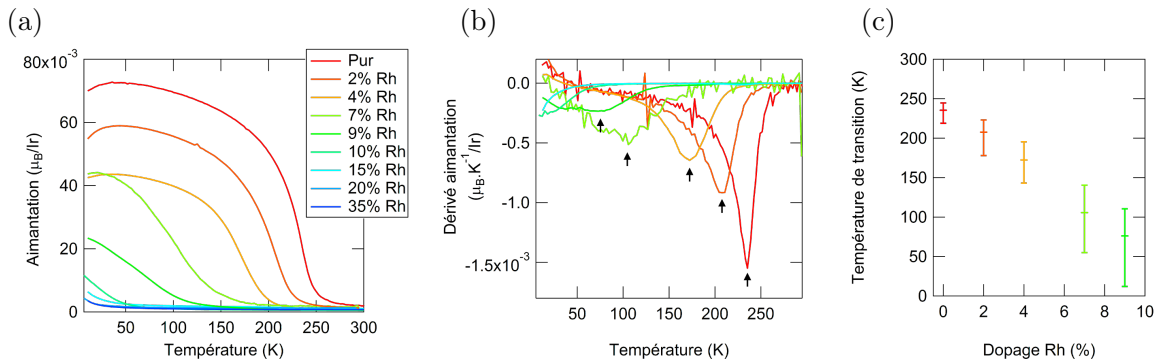


FIGURE 2.10: (a) Aimantation de  $\text{Sr}_2\text{IrO}_4$  dopé Rh pour des dopages allant jusqu'à 35%. (b) Dérivée des aimantations de la figure (a). Les flèches pointent les maximums pour les courbes en présentant un. (c) Maximum de la dérivée de l'aimantation en fonction du dopage. Les barres indiquent la largeur à mi-hauteur.



Nous remarquons que la saturation de l'aimantation est de plus en plus lente au fur et à mesure que le taux de dopage augmente. Comme nous le verrons avec les mesures de  $\mu$ SR section 5.5, c'est un signe que la transition magnétique se produit de manière inhomogène, il y a une distribution de  $T_N$ . La transition magnétique semble disparaître totalement pour des dopages supérieurs à 9% Rh ou 2% La, il n'y a plus qu'une remontée de l'aimantation à basse température mais elle n'est pas linéaire en champ, signe de la présence de moments gelés. En réalité, les mesures de  $\mu$ SR de la section 5.5.2 montrent que la transition persiste encore au-dessus mais ne concerne plus la majeure partie de l'échantillon et disparaît totalement seulement pour un taux de dopage de 16% Rh.

### 2.3.5 Résumé

L'aimantation dans  $\text{Sr}_2\text{IrO}_4$  présente la signature d'une transition AF ou FM selon le champ appliqué à cause d'une mise en ordre différente des moments générés par les plans. En dessous de la transition magnétique, il y a un cycle d'hystérésis expliquant pourquoi la susceptibilité n'est pas linéaire en champ [Cao1998, Pallecchi2016]. Cette phase bien connue dans la littérature est déstabilisée avec les dopages Rh et La. La transition se déroule alors de manière inhomogène jusqu'à totalement disparaître à fort dopage.

## 2.4 La résistivité

L'aimantation donne des informations sur le magnétisme qui a un lien avec la structure électronique mais la résistivité donne des informations complémentaires et plus directes du comportement électronique. En particulier, la résistivité mesure directement la transition isolant-métal.

### 2.4.1 Principe de la mesure

Pour mesurer la résistivité, il faut mesurer la résistance et lui appliquer un facteur géométrique dépendant de la forme de l'échantillon et du placement des contacts électriques (voir la légende de la figure 2.11(c)). Pour mesurer la résistance, il faut faire passer un courant connu dans l'échantillon et mesurer la chute de tension correspondante. Pour cela, quatre contacts sont collés sur la longueur de l'échantillon comme représenté figure 2.11(a). Le courant circule entre les deux contacts extérieurs et la tension est mesurée entre les deux contacts intérieurs. Une mesure de résistance quatre fils permet de mesurer la résistance intrinsèque de l'échantillon sans avoir de contribution des fils ou des contacts. Le schéma électrique correspondant est représenté figure 2.11(b). Une condition pour avoir une mesure fiable est que l'échantillon ait une résistivité homogène et que la distance entre les contacts de courant et de tension soit suffisante afin que la densité de courant soit homogène dans toute la section de l'échantillon au niveau des contacts de tension.

Nous réalisons la mesure en faisant passer un courant de 100  $\mu\text{A}$  maximum afin de conserver un comportement ohmique. À fort courant,  $\text{Sr}_2\text{IrO}_4$  présente une résistivité différentielle négative [Cao1998, Pallecchi2016]. Afin de ne pas induire d'échauffement important par effet joule, la puissance dissipée est limitée à 100  $\mu\text{W}$ . Pour être moins sensible aux effets magnétiques comme des forces électromotrices, la tension relevée est la moyenne de la tension mesurée pour les deux sens de circulation de courant et pour ne pas être sensible aux effets capacitifs qu'il pourrait y avoir entre les contacts et l'échantillon, le courant change de sens (créneaux alternés) à très basse fréquence.

Nous choisissons des cristaux réguliers pour faire la mesure, comme celui en exemple figure 2.11(c), c'est à dire sans trou ou déformation trop importante rendant la section de l'échantillon variable entre les contacts de tension car les plus grandes incertitudes dans le calcul de la résistivité proviennent de la mesure des dimensions de l'échantillon.

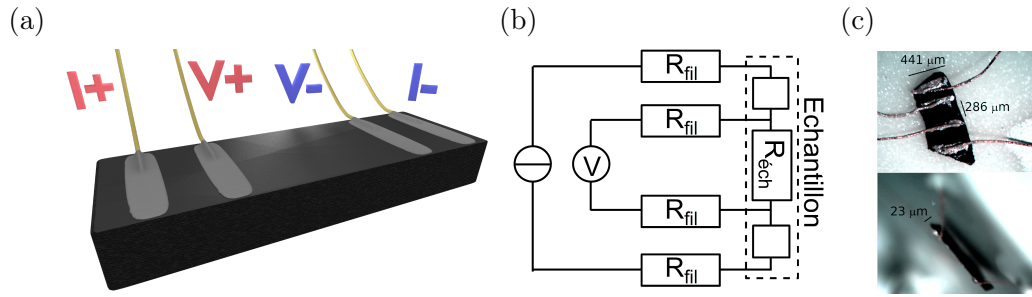


FIGURE 2.11: (a) Représentation d'un montage 4 fils pour la mesure de résistance d'un échantillon. Le courant circule entre les deux contacts extérieurs et la tension est mesurée entre les deux contacts intérieurs. (b) Schéma électrique équivalent, la tension mesurée n'a pas d'erreur liée à la résistance des fils ou des contacts  $R_{fil}$  si l'impédance du voltmètre est grande devant l'impédance de l'échantillon  $R_{ech}$ . Le rapport  $U/I$  donne la résistance entre les deux contacts de tension (contacts intérieurs)  $R_{ech}$ . (c) Photo d'un échantillon avec les quatre contacts vu du dessus (haut) et par la tranche (bas). Les fils en argent sont collés avec de l'époxy d'argent sur la surface de l'échantillon. La distance entre les contacts de tension est de  $286 \mu\text{m}$  pour une largeur de  $441 \mu\text{m}$  et une épaisseur de  $23 \mu\text{m}$ . le facteur géométrique est de  $f = \frac{S}{l} = 35.5 \mu\text{m}$ .  $S$  est la section de l'échantillon et  $l$  la longueur entre les contacts de tension.

### 2.4.2 L'échantillon pur

La résistivité d'un échantillon pur est présentée figure 2.13(a). Elle est caractéristique de celle d'un isolant car elle est décroissante sur toute la plage de températures mesurées, passant de plus de  $45 \text{ k}\Omega\cdot\text{cm}$  à  $15 \text{ K}$  à environ  $0.1 \Omega\cdot\text{cm}$  à  $300 \text{ K}$ , soit des valeurs similaires à  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  [Uchida1987].

Il y a un consensus sur le fait que la résistivité ne peut pas être décrite de façon simple et unique sur toute la gamme de températures. Elle est souvent décrite par la présence de trois régimes différents.

- À haute température ( $>200 \text{ K}$ ), il semble qu'il y ait une phase de localisation faible avec une résistivité qui suit la loi  $\rho = \rho_0 e^{-\alpha T}$  [Kini2006, Kong2015, Pallecchi2016], seul [Cao1998] voit un régime 3D de saut à distance variable (3D-VRH) avec une résistivité qui suit la loi  $\rho = \rho_0 e^{\left(\frac{T_0}{T}\right)^{\frac{1}{4}}}$ .
- À basse température ( $<100 \text{ K}$ ), il y a par contre bien un régime 3D-VRH [Kong2015, Pallecchi2016, Cao1998, Cosio-Castaneda2007, Kini2006].
- Pour les températures intermédiaires, plusieurs régimes sont discutés dans la littérature dont un plus fréquemment, il s'agit d'une loi d'Arrhenius [Kong2015, Kini2006], la résistivité suit la loi  $\rho = \rho_0 e^{\frac{T_0}{T}}$ .

L'état électronique de  $\text{Sr}_2\text{IrO}_4$  ne change pas en température, mise à part la transition magnétique qui n'a qu'un faible impact sur la résistivité [Fruchter2016], mais, comme nous le verrons au chapitre 4.3.2, il y a une petite densité d'état dans le gap de Mott qui change assez fortement en température [Moon2009]. La résistivité est sans doute dominée par ces états, comme le montre les valeurs de gap assez faibles devant le gap de Mott extraite des lois activées (de l'ordre de  $60 \text{ meV}$ ). Le changement de comportement de la résistivité traduit sans doute une modification des états dans le gap plus qu'une réelle modification des mécanismes de conduction. La sensibilité aux états dans le gap se voit sur des cristaux ayant des caractéristiques assez semblables en SQUID ou en ARPES mais ayant des résistivités assez différentes. D'ailleurs, la résistivité d'un échantillon peut être modifiée par un recuit qui va modifier la nature et la concentration en défaut comme visible figure 2.12 avec un échantillon pur avant et après un recuit à  $600^\circ\text{C}$  pendant  $120 \text{ h}$  sous vide et un refroidissement linéaire jusqu'à  $20^\circ\text{C}$  qui a duré  $24 \text{ h}$ .

La figure 2.13(a) présente la courbe de résistivité d'un échantillon pur bien isolant à basse

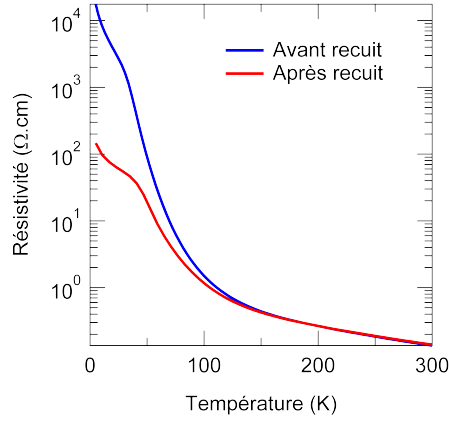


FIGURE 2.12: Résistivité d'un échantillon pur avant et après recuit à 600°C pendant 120 h sous vide avec un pompage dynamique.

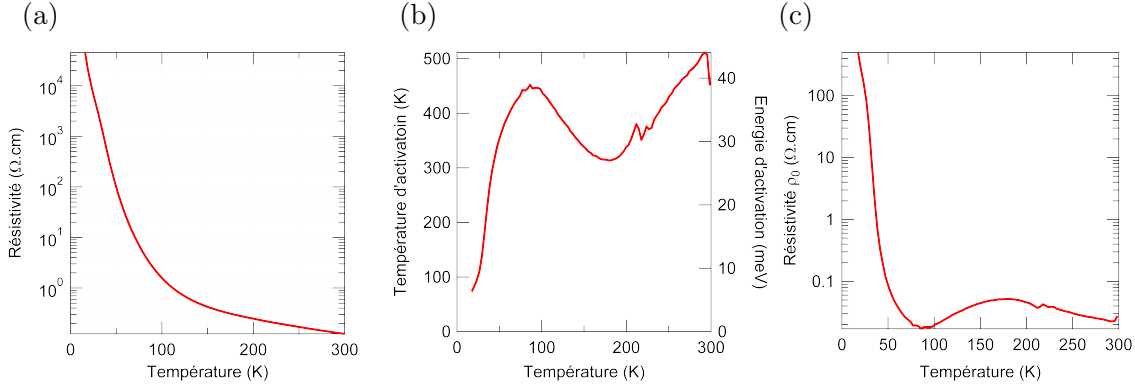


FIGURE 2.13: (a) Résistivité d'un échantillon pur  $\text{Sr}_2\text{IrO}_4$  entre 15 et 300 K. (b, c) Évolution des paramètres  $T_0(T)$  et  $\rho_0(T)$  en considérant que la résistivité suit la loi  $\rho(T) = \rho_0(T)e^{-T_0(T)/T}$ .

température. Nous avons dit que l'extraction d'une énergie d'activation n'a pas beaucoup de sens car la résistivité sonde principalement les niveaux intra-gap qui varient en température. Afin de le démontrer, la figure 2.13(b) montre la variation de la température d'activation en considérant que la résistivité suit la loi d'Arrhenius  $\rho = \rho_0 e^{-\frac{T_0}{T}}$  avec  $\rho_0$  et  $T_0$  dépendant de la température.  $T_0$  est extrait via l'équation :

$$T_0 = -\frac{T^2}{\rho(T)} \cdot \frac{\partial \rho}{\partial T}(T) \quad (2.4)$$

L'évolution de  $T_0(T)$  ne montre aucun plateau, ni une évolution monotone et change d'un facteur 5 entre 15 et 300 K. D'ailleurs, la valeur du gap donnée par  $T_0$  ne correspond pas du tout au gap de Mott d'environ 0.6 eV [Kimi2006], et ce à aucune température. L'évolution de  $\rho_0(T)$ , présentée figure 2.13(c), a aussi un comportement étrange. L'analyse par une loi d'activation n'est pas pertinente pour la compréhension de la résistivité.

### 2.4.3 Transition isolant-métal par dopage

La figure 2.14(a) présente la résistivité d'échantillons dopés Rh jusqu'à 35%. Deux phénomènes se produisent, le plus flagrant est une diminution de la résistivité avec le dopage jusqu'à 16%. Ce-

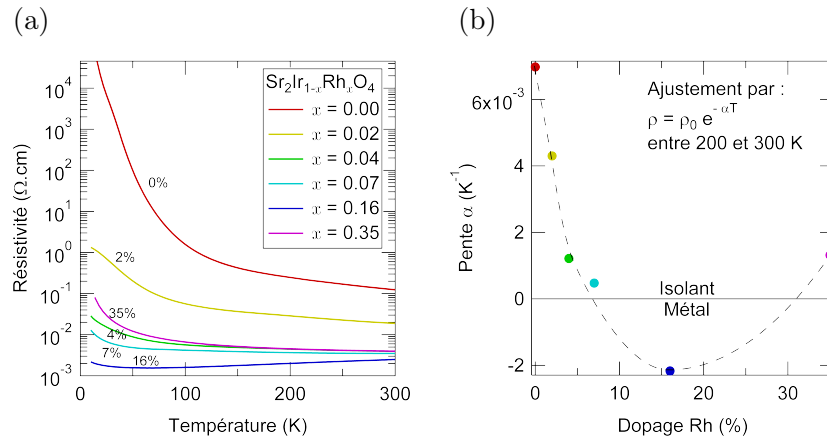


FIGURE 2.14: (a) Résistivité dans des échantillons dopés Rh jusqu'à 35%. (b) Évolution de la pente  $\alpha$  donnée par un ajustement de  $\rho(T) = \rho_0 e^{-\alpha T}$  entre 200 et 300 K d'un échantillon pur  $\text{Sr}_2\text{IrO}_4$  entre 15 et 300 K.

pendant, cette diminution n'est pas le signe d'une transition isolant-métal, il peut tout simplement s'agir qu'une réduction du gap. Afin de réellement sonder le type de conduction, il vaut mieux regarder la pente de la résistivité. Par définition, une résistivité qui augmente avec la température est caractéristique d'un métal. C'est le cas, au moins à haute température, entre 7 et 15% et ce changement de signe est la signature de la transition isolant-métal. À basse température une remontée de résistivité est toujours observée, sans doute liée au désordre. Pour les échantillons avec un dopage plus élevé, la résistivité augmente à nouveau et redevient celle d'un isolant (résistivité décroissante en température), en bon accord avec la littérature [Qi2012]. Comme nous le reverrons au chapitre 4.3.6, la substitution Ir/Rh conduit à un désordre important qui va provoquer une localisation d'Anderson.

La localisation d'Anderson correspond à l'absence de diffusion d'une onde en présence de fort désordre [Anderson1958, Abrahams1979]. Dans le cas de la matière condensée, l'onde qui nous intéresse est la fonction d'onde, celle-ci peut emprunter différents chemins qui vont interférer. Dans un milieu désordonné, l'interférence des nombreux chemins de propagation est destructive et empêche la délocalisation de la fonction d'onde, celle-ci reste localisée. Une transition isolant-métal peut ainsi être induite par le désordre.

Comme visible figure 2.14(a), en échelle semi-log, la résistivité forme une droite à haute température, c'est à dire qu'elle peut être ajustée par  $\rho(T) = \rho_0 e^{-\alpha T}$ . Cette fonction d'ajustement a l'avantage que  $\alpha$  n'est pas affecté par l'incertitude sur les dimensions de l'échantillon qui est la plus grande source d'incertitude dans les mesures de résistivité et permet de suivre la transition isolant-métal de manière quantitative. La figure 2.14(b), présente le coefficient  $\alpha$  pour les différents dopages de la figure 2.13(a). Il diminue avec le dopage et change de signe vers 7%, puis à nouveau vers 30%.

## 2.5 Enrichissement et orientation des échantillons pour la RMN

Dans cette section, nous allons rapidement expliquer la procédure utilisée pour préparer les échantillons utilisés pour les mesures de RMN. Après la synthèse des cristaux, ceux-ci ne contiennent pas de noyaux propices aux mesures par RMN, les noyaux n'ont soit pas de spin soit un rapport gyromagnétique trop faible, il nous faut donc remédier à cela. Le strontium et l'iridium n'ont pas d'isotope adaptés à la RMN, par contre, l'oxygène 17, absent à l'état naturel est noyau acceptable, de spin 5/2 et avec un rapport gyromagnétique d'environ  $5.77 \text{ MHz} \cdot \text{T}^{-1}$ . L'intérêt de l'oxygène

est qu'il est généralement bien hybridé avec les métaux de transition dans les oxydes et constitue donc une bonne sonde des propriétés électroniques. Afin de le substituer au sein de l'échantillon, nous avons procédé à des recuits en phase gazeuse. Les échantillons sont placés dans un support en alumine, lui-même dans un tube en alumine ou en quartz isolé de l'extérieur. Le tube est pompé sous vide avant d'être remplie avec 0.3 bar de dioxygène enrichi à 90% en  $^{17}\text{O}$ . Le tube est chauffé par un four tubulaire Nabertherm R40/500/12-P-320 à une température comprise entre 600 et 1200°C pendant quelques jours à quelques semaines. Avec l'agitation thermique, l'oxygène en surface de l'échantillon s'échange avec l'oxygène du gaz qui va ensuite diffuser au sein de l'échantillon. Nous avons essayé d'enrichir des monocristaux allant jusqu'à 5.9 mg en faisant des recuits d'environ deux semaines à 1050°C mais le signal RMN obtenu était trop faible pour être exploité, la vitesse de diffusion de l'oxygène est trop faible, seule une fine couche en surface était enrichie. Nous avons donc travaillé avec des cristaux broyés en poudre afin d'augmenter le rapport surface/volume. Une image des cristaux constituant une poudre est disponible figure 2.15(a).

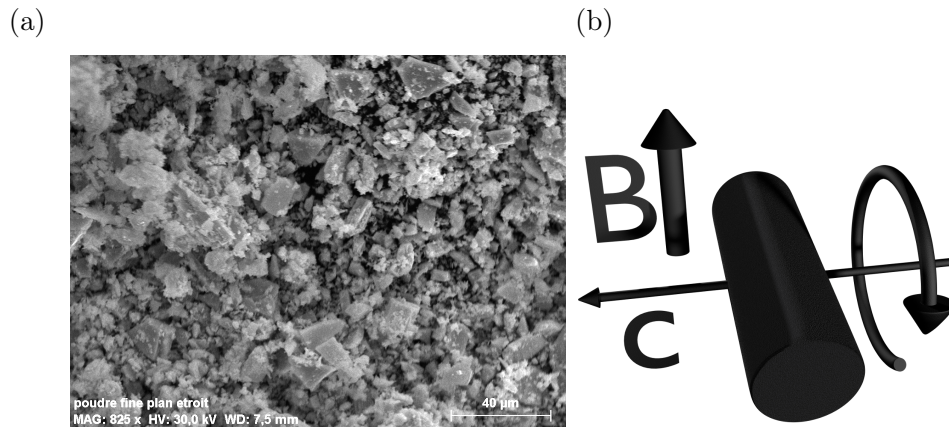


FIGURE 2.15: (a) Image EDX de poudre obtenue en broyant des cristaux. La taille typique des grains est inférieure à  $10\ \mu\text{m}$ . (b) Schéma du processus d'orientation. Le barreau de résine tourne perpendiculairement à son axe de révolution et perpendiculairement au champ magnétique extérieur. L'axe cristallographique  $c$  s'oriente selon l'axe de rotation.

Comme nous le verrons au chapitre 5, la majorité des mesures RMN ont été réalisées sur poudre. Afin de retrouver partiellement une information sur l'orientation des différents tenseurs, nous avons tenté d'orienter la poudre afin que l'axe  $c$  de tous les grains soit identique. Pour cela, nous avons dilué de la poudre dans de la résine (stycast) que nous avons placée dans un petit tube en téflon afin d'obtenir un barreau solide. L'ensemble a été placé dans un champ magnétique de 7,5 T pendant son durcissement. Si l'axe  $c$  est un axe d'aimantation facile, il suffit de laisser le barreau statique dans le champ pour obtenir une poudre orientée mais ce ne fut pas le cas, la dépendance en fonction de l'angle obtenue avec cette façon d'orienter ne donnait pas une dépendance angulaire typique d'une poudre orientée. L'axe  $c$  est un axe d'aimantation difficile [Takayama2016]. Nous avons donc fait tourner le barreau sur lui-même comme indiqué figure 2.15(b) pendant le durcissement de la résine afin d'orienter l'axe  $c$  suivant l'axe de rotation. Même dans ces conditions, nous n'avons obtenu qu'un seul essai fructueux, avec une poudre d'un échantillon dopé La. Ce sera le seul échantillon de poudre orientée qui sera présenté chapitre 5. La viscosité de la résine et la faible susceptibilité de  $\text{Sr}_2\text{IrO}_4$  rendent l'orientation difficile. La méthode est aussi très dépendante de la morphologie des grains. Il faut arriver lors du broyage à isoler les grains les uns des autres pour qu'ils puissent s'orienter individuellement dans le champ.

## 2.6 Résumé

La caractérisation par résistivité et aimantation fait correspondre la transition isolant-métal à la disparition de la phase antiferromagnétique. À fort dopage Rh, la résistivité remonte jusqu'à repasser dans une phase isolante à cause du désordre. L'EDX nous permet de quantifier le taux de dopage et ainsi dire que la transition isolant-métal se trouve vers 7% de Rh. La caractérisation ne fournit pas de données nouvelles, mais permet avant tout de comparer la qualité de nos échantillons à ceux utilisés dans la littérature.



## Chapitre 3

# Les techniques spectroscopiques utilisées

Au cours de cette thèse, nous nous sommes servis de six techniques expérimentales différentes, le SQUID, le transport et l'EDX qui ont servi à caractériser les échantillons et la photoémission résolue en angle (ARPES), la résonance magnétique nucléaire (RMN) et pour finir, la résonance/relaxation de spin de muons ( $\mu$ SR). L'ARPES nous a servi à comprendre l'effet du dopage électron ou trou sur la structure électronique des iridates. Il s'agit d'une mesure directe de la dispersion des bandes, idéale pour suivre le déroulement d'une transition isolant-métal. De leur côté, la RMN et la  $\mu$ SR sont des sondes locales du magnétisme permettant de sonder à l'échelle atomique le magnétisme statique et dynamique. La RMN fournit en plus des informations sur l'environnement électrostatique.

Dans ce chapitre, nous traiterons du principe de l'ARPES, de la RMN et de la  $\mu$ SR ainsi que de leurs avantages et inconvénients dans l'étude des iridates.

### 3.1 L'ARPES

Lorsqu'un photon suffisamment énergétique atteint la surface d'un cristal, un électron peut être arraché par l'effet photoélectrique, ces électrons seront appelés des photoélectrons. Ce principe a été découvert relativement tôt [Hertz1887] mais ne fut expliqué qu'en 1905 [Einstein1905] avec le début de la mécanique quantique. Il y a une énergie seuil de photon sous laquelle les électrons ne sont pas arrachés à la matière. Au-dessus de cette énergie, les électrons arrachés n'ont pas des directions isotropes et n'ont pas une distribution aléatoire de leur vitesse. Les photoélectrons émis permettent de remonter à la dispersion des bandes dans tout l'espace réciproque (espace des  $\vec{k}$ ) en cartographiant la direction et l'énergie des électrons.

Les débuts de la photoémission ont commencé par la détermination des énergies d'ionisation d'atome ou molécule mais rapidement, le développement de la technique a permis la résolution angulaire, ce sont les débuts de la spectroscopie par photoémission résolue en angle (ARPES). Dans cette section, nous allons voir les lois physiques qui permettent de remonter à la structure de bande à partir de la vitesse et la direction des photoélectrons, et voir les processus d'interactions lumière-matière mis en jeu.

#### 3.1.1 Le principe de base

Un électron dans la matière est à un potentiel inférieur à celui du vide, c'est ce qui fait qu'il ne peut pas s'extraire de la matière seul, sans apport d'énergie. L'énergie la plus faible qu'il faut fournir à un matériau métallique à température nulle pour pouvoir arracher un électron est appelé travail de sortie  $\Phi$  qui est typiquement de l'ordre de 4-5 eV. En plus de ce travail de sortie, l'électron va être soit lié à un noyau s'il est dans une couche interne, soit délocalisé entre plusieurs atomes s'il est dans une bande de valence et va donc voir son énergie abaissée d'une certaine quantité appelée



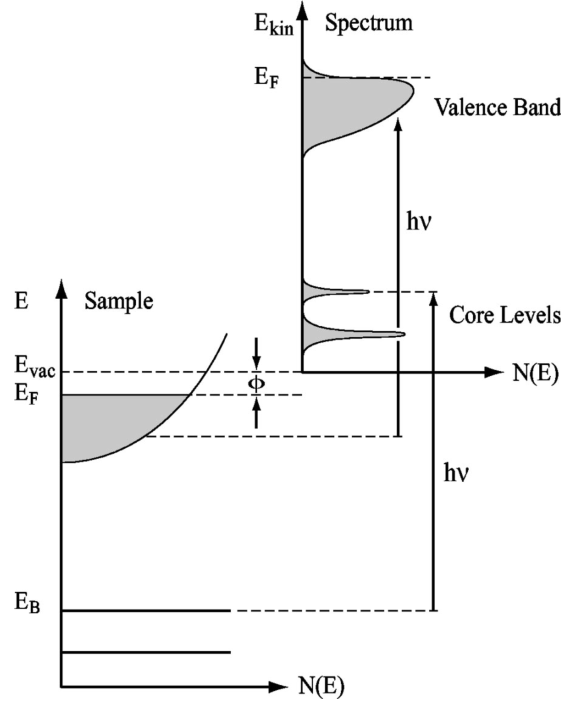


FIGURE 3.1: Figure extraite de [Hüfner1995] présentant les énergies en jeu dans le processus de photoémission. À gauche, l'énergie des électrons dans la matière et à droite, énergie des photoélectrons.  $E_{vac}$ ,  $E_F$  et  $E_B$  désigne l'énergie du vide, l'énergie de Fermi et l'énergie de liaison de l'électron considéré respectivement. L'énergie des photons incidents est  $h\nu$ .

énergie de liaison  $E_B$  comme représenté figure 3.1. L'absorption d'un photon d'énergie suffisante pourra arracher l'électron au cristal. Les règles de conservation de l'énergie et de la quantité de mouvement vont donner une distribution en énergie et en direction aux photoélectrons dépendant de la structure de bande du composé.

### 3.1.2 Modèle à une et trois étapes

Les processus de la photoémission sont compliqués à traiter du point de vue de la mécanique quantique. Le processus de l'absorption à la détection doit à priori être traité comme une unique étape cohérente ce qui implique de prendre en compte les états de volumes, de surface et le vide dans l'Hamiltonien décrivant le cristal. Plusieurs modèles ont été mis en place afin de décrire la photoémission, le premier est un modèle à une étape, c'est le plus complexe mais le plus réaliste (figure 3.2(b)). Un autre modèle plus simple et beaucoup utilisé est celui à trois étapes qui sépare le processus en trois parties [Fan1945, Berglund1964]. Le modèle à trois étapes a su prouver de manière phénoménologique sa bonne description du phénomène (figure 3.2(a)). Dans la suite, nous allons décrire en détail ce dernier.

#### 3.1.2.1 L'absorption d'un photon

La première étape consiste en l'absorption d'un photon d'énergie  $h\nu$  par un électron d'énergie  $E_B$ . La probabilité de transition est donnée par la règle d'or de Fermi :

$$w_{fi} = \frac{2\pi}{\hbar} |\langle \Psi_f^N | \mathcal{H}_{int} | \Psi_i^N \rangle|^2 \delta(E_f^N - E_i^N - h\nu) \quad (3.1)$$

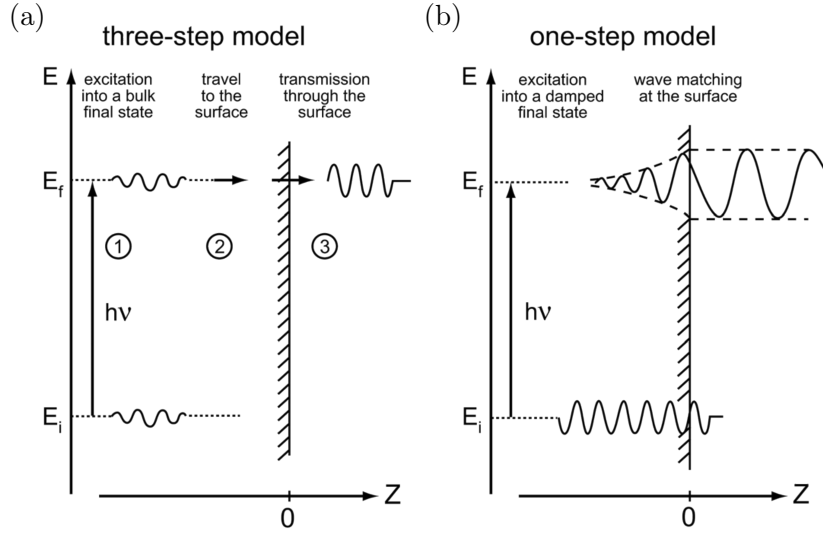


FIGURE 3.2: Image descriptive du processus de photoémission à trois étapes (a) et une étape (b) de [Hüfner1995].

avec  $E_i^N = E_i^{N-1} + E_B$  et  $E_f^N = E_f^{N-1} + E_{kin}$ , les énergies du système à  $N$  particules dans l'état initial et final respectivement. L'interaction avec le photon est traitée comme une perturbation [Damascelli2004] :

$$\mathcal{H}_{int} = \frac{e}{2mc} (\vec{A} \cdot \vec{p} + \vec{p} \cdot \vec{A}) = \frac{e}{mc} \vec{A} \cdot \vec{p} \quad (3.2)$$

avec  $\vec{p}$ , la quantité de mouvement électronique et  $\vec{A}$ , le vecteur potentiel. Le commutateur  $[\vec{p}, \vec{A}] = -i\hbar \nabla \cdot \vec{A}$  est nul dans la limite de l'approximation dipolaire, c'est à dire que  $\vec{A}$  est considéré comme constant sur la dimension des atomes. Cette approximation est valable pour des photons suffisamment peu énergétique ( $h\nu = 100$  eV correspond à  $\lambda = 124$  Å) et loin de la surface du cristal.

L'absorption d'un photon par un électron induit par conservation de l'énergie et de la quantité de mouvement, un électron avec une énergie  $E_f = E_i + h\nu$  et un vecteur d'onde  $\vec{k}_f = \vec{k}_i + \vec{k}_{h\nu}$ . Pour des photons de basse énergie ( $< 100$  eV),  $\vec{k}_{h\nu} = 2\pi \frac{\nu}{c}$  est petit devant la taille de la zone de Brillouin et peut donc être négligé ( $\vec{k}_f = \vec{k}_i$ )<sup>a</sup>. En négligeant la quantité de mouvement du photon, l'absorption de celui-ci correspond à une transition directe sur un niveau d'énergie  $h\nu$  plus haut. Dans un modèle de gaz d'électron libre avec une dispersion parabolique, le processus de photoémission ne peut pas avoir lieu car il n'existe qu'un seul niveau d'énergie par vecteur  $\vec{k}$ . Dans un cristal périodique, la périodicité du cristal crée des répliques des bandes décalées de tout vecteur unitaire du réseau réciproque  $\vec{G}$  créant ainsi une infinité de bandes en tout point  $\vec{k}$  (voir figure 3.3(a)) avec, à suffisamment grande énergie, un quasi-continuum.

### 3.1.2.2 Déplacement de l'électron vers la surface

Une fois le système excité, l'électron va se déplacer. Dans le processus de photoémission, nous ne détectons qu'une partie des électrons qui vont vers la surface. Une partie des électrons détectés vont avoir atteint la surface sans subir de collision, les autres auront changé d'énergie et/ou de vecteur d'onde ce qui, s'ils ont encore suffisamment d'énergie pour sortir du cristal, donne un fond

a. Pour un photon de 100 eV, son vecteur d'onde ne représente que 3% de la taille de la zone de Brillouin de  $\text{Sr}_2\text{IrO}_4$ .

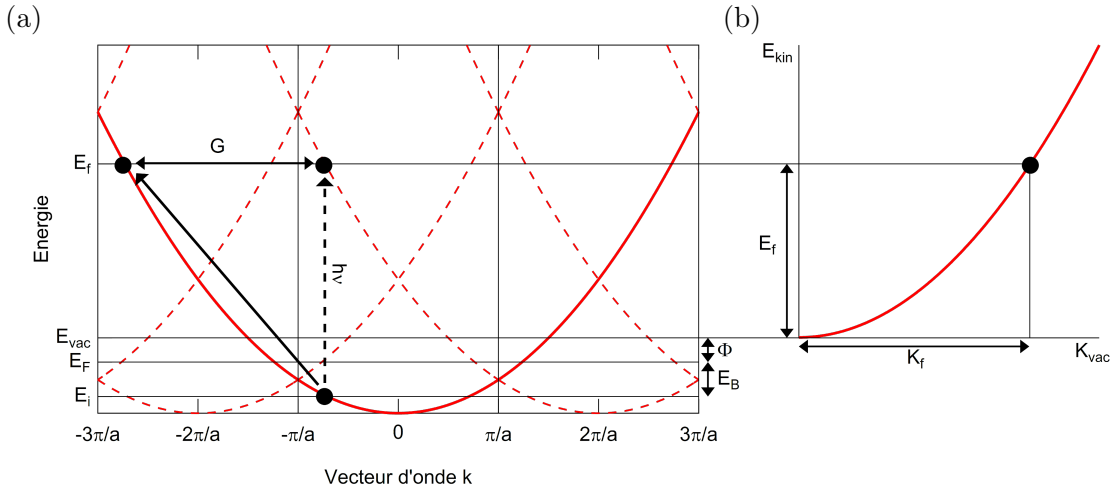


FIGURE 3.3: Schéma du processus de photoémission dans le modèle à trois étapes. (a) Un électron est excité par un photon d'un niveau d'énergie  $E_i$  sur un niveau d'énergie supérieur  $E_f$ . Deux visions sont possibles, soit l'électron a une quantité de mouvement définie modulo  $\vec{G}$  grâce à la périodicité du cristal (vision en zone étendue), dans ce cas, nous ne considérons que la courbe pleine et l'électron subit un changement de vecteur d'onde de  $n\vec{G}$  avec  $n \in \mathbb{Z}^*$  [Mahan1970], soit l'électron subit une transition directe mais arrive sur un niveau d'énergie correspondant à une réplique de la courbe pleine mais décalée d'un nombre entier de vecteurs  $\vec{G}$  (vision en zone réduite). (b) Après avoir voyagé vers la surface, si l'électron n'a pas subi de collision, il va sortir avec une énergie  $E_f$  et un nombre d'onde  $K_f = \frac{1}{\hbar} \sqrt{2mE_f}$

continu dans les spectres d'ARPES. Ils sont appelés électrons secondaires. Le libre parcours moyen des électrons dans la matière dépend de leur énergie. La relation est donnée figure 3.4, elle est indépendante du matériau.

Au cours de cette thèse, nous avons principalement travaillé avec une énergie de photon de 100 eV ce qui correspond à un libre parcours des électrons de l'ordre de 5 Å soit la taille d'une monocouche dans  $\text{Sr}_2\text{IrO}_4$ . L'ARPES est une technique très sensible à la surface. Pour avoir une meilleure sensibilité au volume, il faut utiliser des énergies de photon beaucoup plus grandes mais dans ce cas, nous perdons en résolution en énergie et en vecteur d'onde.

Dans le cas de  $\text{Sr}_2\text{IrO}_4$ , nous n'avons pas observé de différence de dispersion pour différentes énergies, signe qu'il n'y a pas eu de reconstruction de la surface. Les dispersions mesurées sur la première couche semblent représentatives des états de volume. Des états de surface différents de ceux en volume sont observés quand il y a des reconstructions de la surface ou dans le cas des composés topologique.

### 3.1.2.3 Passage dans le vide

Une fois qu'un électron d'énergie supérieure à l'énergie du vide atteint la surface, celui-ci va pouvoir s'extraire du cristal et donner une onde plane dans le vide. Les règles de conservation de l'énergie et de la quantité de mouvement permettent de lier la direction et la vitesse de l'électron dans le vide, définies de manière unique par le couple  $(E_{kin}, \vec{K})$ , à son énergie et son vecteur d'onde dans l'état initial  $(E_B, \vec{k})$  en considérant qu'il n'a pas subi de collision pendant son voyage vers la surface. Nous commençons par différencier le vecteur d'onde parallèle au plan de la surface du cristal ( $\vec{k}_{\parallel}$ ) du vecteur d'onde qui lui est perpendiculaire ( $k_{\perp}$ ) que nous considérerons orienté selon  $z$ . Le cristal est décrit comme semi-infini, il y a une symétrie de translation dans le plan  $xy$ , le vecteur d'onde dans ce plan est conservé lors de la traversée de la surface et nous obtenons :

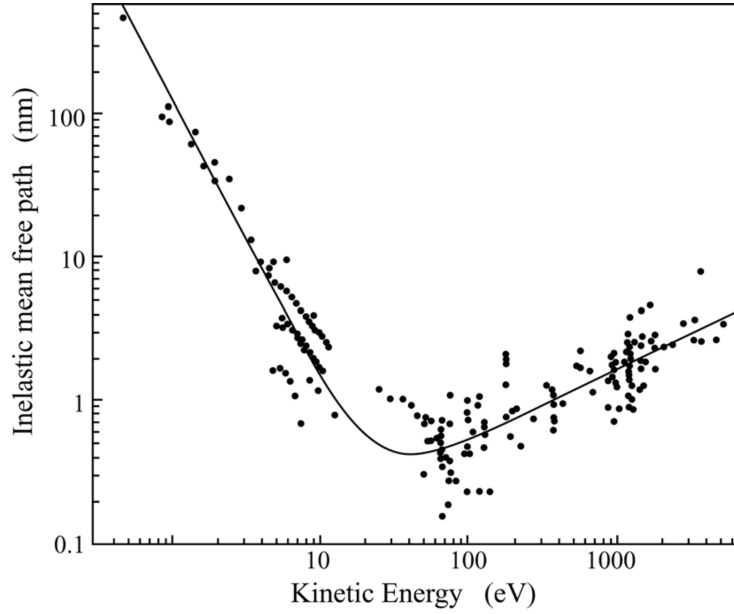


FIGURE 3.4: Courbe universelle du libre parcours moyen des électrons dans la matière (en nanomètre) en fonction de leur énergie [Seah1979, Damascelli2004].

$$k_{\parallel} = \frac{1}{\hbar} \sqrt{2mE_f} \sin\theta \quad (3.3)$$

avec  $\theta$ , l'angle entre la direction de l'électron dans le vide et l'axe  $z$  comme représenté figure 3.6(a). Par contre selon  $z$ , le vecteur d'onde n'est pas conservé. Le lien entre  $E_f$  et  $k_{\perp}$  est :

$$k_{\perp} = \frac{1}{\hbar} \sqrt{2m(E_f \cos^2\theta + V_0)} \quad (3.4)$$

avec  $V_0$ , une constante dépendant de la bande d'origine de l'électron et de la position du niveau de Fermi. Dans le cas des composés 2D dont fait partie  $\text{Sr}_2\text{IrO}_4$ , il n'y a pas de dispersion suivant  $k_z$  [Damascelli2003], c'est pourquoi nous ne détaillerons pas son origine, ni les différentes façons de déterminer  $V_0$  car cette relation ne sera pas utilisée dans cette thèse.

### 3.1.3 Largeur des pics

Nous venons de voir les bases de la photoémission. Pour l'instant, l'énergie des niveaux était connue avec une précision infinie (distribution de Dirac) mais les niveaux ont des temps de vie finis qui créent un élargissement en appliquant le principe d'incertitude d'Heisenberg. Nous allons présenter les paramètres déterminant la largeur d'un pic dans une coupe en énergie à vecteur d'onde fixe (**E**nergy **D**istribution **C**urve) comme représenté figure 3.5. Deux quasiparticules vont nous intéresser, il y a tout d'abord le photoélectron généré par l'absorption d'un photon mais aussi le phototrou laissé par celui-ci. Les deux vont avoir un temps de vie différent. Nous noterons  $\Gamma_e$  et  $\Gamma_h$  l'inverse du temps de vie du photoélectron et du phototrou respectivement et  $\nu_e$  et  $\nu_h$ , les vitesses de groupe ( $\hbar\nu_{\alpha} = \frac{\partial E_{\alpha}}{\partial k}$ ). La largeur de bande observée  $\Gamma_m$  sur une EDC sera [Smith1993] :

$$\Gamma_m = \frac{\frac{\Gamma_h}{|\nu_{h\perp}|} + \frac{\Gamma_e}{|\nu_{e\perp}|}}{\left| \frac{1}{\nu_{h\perp}} \left( 1 - \frac{m\nu_{h\parallel} \sin^2\theta}{\hbar k_{\parallel}} \right) - \frac{1}{\nu_{e\perp}} \left( 1 - \frac{m\nu_{e\parallel} \sin^2\theta}{\hbar k_{\parallel}} \right) \right|} \quad (3.5)$$

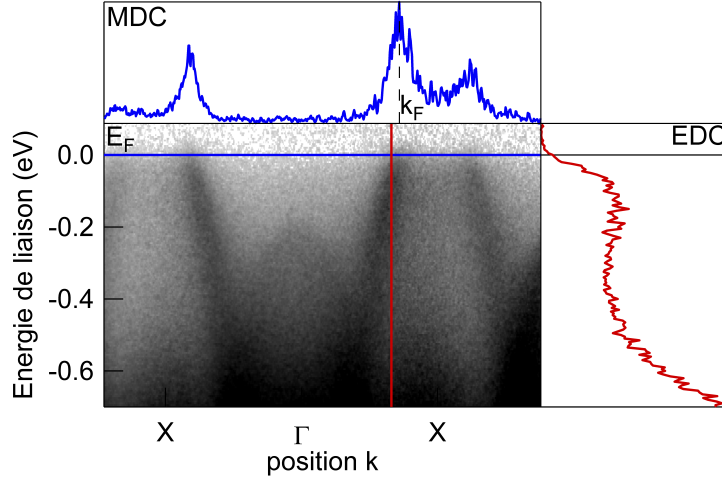


FIGURE 3.5: Coupe en énergie et en moment dans l'espace réciproque un échantillon de  $\text{Sr}_2\text{IrO}_4$  dopé Rh métallique. La courbe bleue en haut représente la variation d'intensité au niveau de la ligne bleue (au niveau de Fermi), il s'agit d'une courbe de distribution en vecteur d'onde (**M**omentum **D**istribution **C**urve). La courbe rouge de droite correspond à la variation d'intensité le long de la ligne rouge (proche de  $k_F$ ), il s'agit d'une courbe de distribution en énergie (**E**nergy **D**istribution **C**urve).

Il existe une situation particulière où cette expression devient simple. Pour un composé quasi-bidimensionnel, la vitesse de groupe dans l'état initial perpendiculaire à la surface sera très faible ( $|\nu_{h\perp}| \sim 0$ ) car il n'y a presque pas de dispersion suivant  $k_z$ , l'équation 3.5 devient :

$$\Gamma_m \sim \frac{\Gamma_h \hbar k_{\parallel}}{|\hbar k_{\parallel} - m \nu_{h\parallel} \sin^2 \theta|} = C \Gamma_i \quad (3.6)$$

La largeur intrinsèque dépend uniquement de l'angle entre l'analyseur et la normale à l'échantillon. La largeur selon une coupe en moment (MDC) est juste donnée par la largeur selon l'EDC divisé par la vitesse :  $\Gamma_{MDC} = \Gamma_{EDC} \left(\frac{\partial E}{\partial k}\right)^{-1}$ . La largeur de courbes de distribution en énergie (EDC) ou en moment (MDC) pris dans des conditions similaires sont donc comparables et inversement proportionnelles au temps de vie du phototrou. Nous nous servirons de cette propriété pour calculer le libre parcours moyen dans la section 4.3.6.

### 3.1.4 Effets des interactions

Pour commencer, plaçons-nous dans le cadre d'un système d'électron sans interaction. Supposons que le système soit dans son état fondamental  $m_0$  alors, les fonctions d'onde à N-1 particules des équations 3.7 et 3.8 sont les mêmes états et sont un état propre du système à N-1 particules. Dans ce cas, le coefficient  $|c_{m_0,i}|^2$  est unitaire, tous les autres sont nuls, l'intensité est représentée par une distribution de Dirac pour tous les vecteurs  $\vec{k}$  comme visible figure 3.6(b).

Quand les interactions sont rajoutées,  $|\Psi_i^{N-1}\rangle$  n'est plus un état propre du système à N-1 électrons et chaque état propre  $|\Psi_m^{N-1}\rangle$  aura une énergie propre  $E_m^{N-1}$  différentes. La conséquence est la présence d'une multitude de pics dans le spectre. Dans un solide, la distance entre pic et la résolution expérimentale font que le spectre sera composé d'un pic fin (quasiparticule) correspondant au poids de l'état fondamental  $|c_{m_0,i}|^2$  suivi d'un poids spectral large et correspondant à la somme de toutes les autres contributions (satellites) comme représenté figure 3.6(c). À mesure que le photoélectron provient d'un niveau proche du niveau de Fermi, la fonction d'onde se rapproche de l'état fondamental à N-1 électron ( $|c_{m_0,i}|^2$  augmente) avec comme cas limite, le retrait de l'électron de

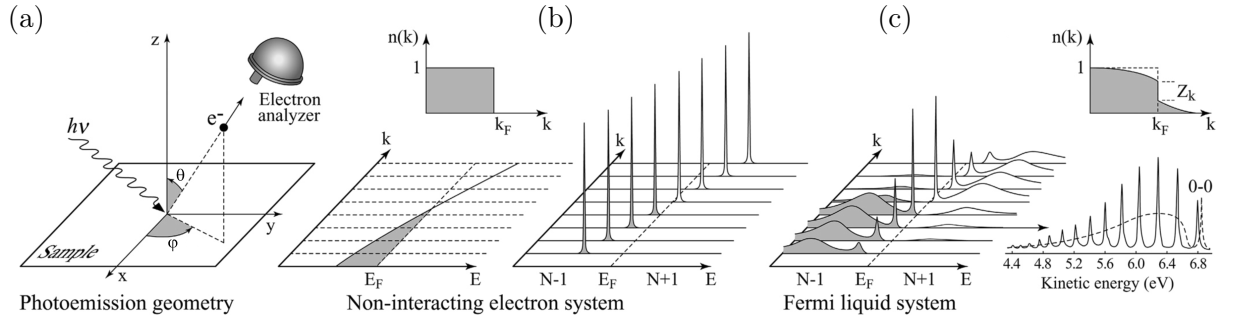


FIGURE 3.6: Figure extraite de [Damascelli2004]. (a) Géométrie d'une expérience d'ARPES. La direction d'émission du photoélectron est repéré par les angles polaire  $\theta$  et azimutal  $\varphi$ . Spectre d'addition et de soustraction d'un électron résolue en vecteur d'onde pour : (b) un système sans interactions (avec une seule bande croisant le niveau de Fermi) ; (c) un système de liquide de Fermi en interaction. La fonction de distribution résolue en moment  $n(\vec{k})$  à  $T=0$  K est aussi représenté. (c) En bas à droite : spectre de photoémission d'un gaz d'hydrogène et spectre d'ARPES d'hydrogène solide de [Damascelli2003].

plus haute énergie où nous aurons  $|\Psi_i^{N-1}\rangle \sim |\Psi_{m_0}^{N-1}\rangle$ . Dans cette limite, nous retrouvons presque une distribution de Dirac de l'intensité. L'intensité mesurée en ARPES dans le cadre d'un liquide de Fermi correspond à un pic de quasiparticule proche du niveau de Fermi qui transfère du poids à mesure qu'il s'en éloigne à un pic large et de plus grandes énergies de liaison jusqu'à totalement disparaître comme représenté figure 3.6(c).

D'un point de vue un peu plus formel, la paire électron-trou se déplace dans un potentiel qu'elle a elle-même créé via les interactions avec l'environnement. Ces interactions sont représentées par une self-énergie complexe  $\Sigma = \Sigma' + i\Sigma''$ . La masse effective  $m^*$  de la quasiparticule est représentée par la partie réelle de la self-énergie alors que la partie imaginaire représente le temps de vie. Le changement de masse de la quasiparticule due aux interactions va renormaliser de la vitesse  $\frac{\partial E}{\partial k}$  d'un facteur  $m/m^*$  ce qui va renormaliser la dispersion par rapport à des électrons nus (diminuer la largeur de bande).

La définition de cohérence d'une bande est complexe et délicate. Il n'y a pas de définition simple et universelle. Dans un système quantique de particule en interaction à basse température (petit devant la température de Fermi), les excitations élémentaires se comportent comme des particules et sont appelées des quasiparticules. Les quasiparticules vont avoir un temps de vie relativement long (taux de relaxation  $\tau$  faible) car elles sont issues des excitations thermiques or nous serons toujours dans le cas d'une température faible devant la température de Fermi ( $T \ll T_F$ ) et le nombre d'états vides accessible par interaction entre QPs de basses énergies est faible (principe d'exclusion de Pauli). Dans ce cas, les excitations de QPs peuvent être considérées comme stables et donnent en ARPES une bande dite cohérente. Ces QPs ont une masse effective différentes de celle d'un électron ce qui va renormaliser la bande ( $m^*$ ). Cependant, pour des énergies de liaison grande devant le temps de vie de ces excitations ( $E_B > \tau$ ), les QPs ne sont plus pertinentes et disparaissent laissant place à un poids spectral large visible figure 3.6(c) appelé bande incohérente en ARPES et donne une dispersion correspond à ce qui est attendu en l'absence de corrélation électronique. L'origine et le sens physique des QPs est largement discuté dans la revue [Wölfle2018].

En résumé, en photoémission, une bande cohérente sera caractérisée par un affinement important en se rapprochant du niveau de Fermi (temps de vie qui augmente) et d'une renormalisation de la dispersion sous l'effet des interactions entre électrons (masse effective  $m^*$ ). Tout ce qui n'est pas cohérent sera appelé incohérent et formera un pic large (excitation localisée) qui persiste même pour de grandes énergies de liaison et présente une dispersion non renormalisée.

### 3.1.5 Règles de sélection

Nous avons vu section 3.1.2.1 la règle d'or de Fermi (équation 3.1). Nous allons aller un peu plus loin pour essayer de quantifier l'intensité de la photoémission en séparant les états à  $N$  électrons en états à  $N-1$  électrons et un électron comme nous l'avons fait avec les énergies. Cette transformation n'est pas triviale car le système relaxe pendant le processus de photoémission [Gadzuk1975]. Lorsque le photoélectron a une énergie suffisante, l'approximation soudaine permet de considérer le processus comme instantané : l'électron est directement dans le vide et le potentiel effectif du cristal change discontinûment. L'autre limite est appelée limite adiabatique et sert principalement pour les niveaux de cœur profond. Avec l'approximation soudaine, l'état final peut s'écrire :

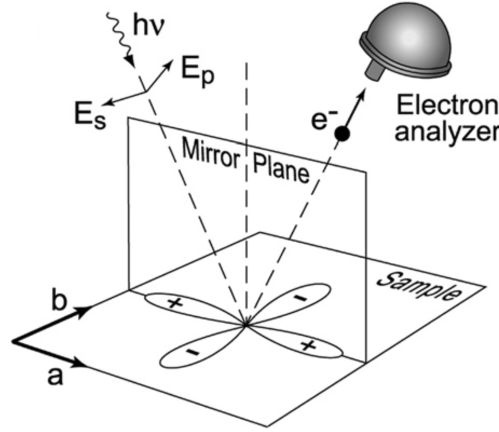


FIGURE 3.7: Schéma représentant le plan miroir dans le processus de photoémission et une orbitale  $d_{x^2-y^2}$ . Figure extraite de [Damascelli2004].

$$\Psi_f^N = \mathcal{A} \phi_f^{\vec{k}} \Psi_f^{N-1} \quad (3.7)$$

avec  $\mathcal{A}$ , l'opérateur d'antisymétrisation afin de satisfaire le principe d'exclusion de Pauli,  $\phi_f^{\vec{k}}$ , la fonction d'onde du photoélectron avec un vecteur d'onde  $\vec{k}$  et  $\Psi_f^{N-1}$ , la fonction d'onde des  $N-1$  électrons restants que nous pouvons choisir comme un état propre  $\Psi_m^{N-1}$  et d'énergie  $E_m^{N-1}$ .

Pour l'état initial, nous supposons que  $\Psi_i^N$  est un déterminant de Slater pour simplifier. Nous pouvons écrire l'état initial comme :

$$\Psi_i^N = \mathcal{A} \phi_i^{\vec{k}} \Psi_i^{N-1} \quad (3.8)$$

De manière générale,  $\Psi_i^{N-1}$  n'est pas un état propre du système à  $N-1$  électrons car il peut s'écrire  $\Psi_i^{N-1} = c_{\vec{k}} \Psi_i^N$  avec  $c_{\vec{k}}$  l'opérateur d'annihilation. L'élément de matrice de la règle d'or de Fermi (équation 3.1) peut s'écrire :

$$\langle \Psi_f^N | \mathcal{H}_{int} | \Psi_i^N \rangle \propto \langle \phi_f^{\vec{k}} | \mathcal{H}_{int} | \phi_i^{\vec{k}} \rangle \langle \Psi_m^{N-1} | \Psi_i^{N-1} \rangle \quad (3.9)$$

avec  $\langle \phi_f^{\vec{k}} | \mathcal{H}_{int} | \phi_i^{\vec{k}} \rangle \equiv M_{f,i}^{\vec{k}}$ , l'élément de matrice à un électron. Le second terme  $\langle \Psi_m^{N-1} | \Psi_i^{N-1} \rangle$  est l'intégrale de recouvrement des  $N-1$  électrons. L'intensité mesurée en photoémission est  $I(\vec{k}, E_{kin}) = \sum_{f,i} w_{f,i}$  et est proportionnelle à :

$$\sum_{f,i} \left| M_{f,i}^{\vec{k}} \right|^2 \sum_m |c_{m,i}|^2 \delta(E_{kin} + E_m^{N-1} - E_i^N - h\nu) \quad (3.10)$$



avec  $|c_{m,i}|^2 = |\langle \Psi_m^{N-1} | \Psi_i^{N-1} \rangle|^2$  la probabilité que le retrait d'un électron de l'état  $i$  laisse le système dans l'état propre  $|\Psi_m^{N-1}\rangle$ . En utilisant le commutateur  $\frac{\hbar \vec{p}}{m} = -i[\vec{x}, \mathcal{H}]$ , nous pouvons écrire  $|M_{f,i}^{\vec{k}}|^2 \propto |\langle \phi_f^{\vec{k}} | \vec{\epsilon} \cdot \vec{x} | \phi_i^{\vec{k}} \rangle|^2$  avec  $\vec{\epsilon}$ , le vecteur unitaire selon la direction de polarisation du vecteur potentiel  $\vec{A}$ . Sur la figure 3.7, nous considérons le processus de photoémission à partir d'une orbitale  $d_{x^2-y^2}$  avec le détecteur dans le plan miroir. Pour avoir une intensité non nulle, l'intégrande dans l'intégrale de recouvrement doit être une fonction paire par rapport au plan miroir. L'état final ne peut pas être impair car il serait nul sur l'ensemble du plan miroir donc sur le détecteur. La fonction d'onde  $\phi_f^{\vec{k}}$  doit donc être paire. Au niveau du détecteur, le photoélectron est décrit par une onde plane paire  $e^{i\vec{k}\vec{r}}$  avec le vecteur d'onde dans le plan miroir et la direction de propagation normale au détecteur. La contrainte sur l'état final implique que  $(\vec{\epsilon} \cdot \vec{x})|\phi_i^{\vec{k}}\rangle$  soit aussi pair. La parité de  $(\vec{\epsilon} \cdot \vec{x})$  est déterminée par celle de  $\vec{\epsilon}$ . Deux situations vont permettre d'avoir une intensité non nulle :

- Si l'orbitale  $|\phi_i^{\vec{k}}\rangle$  est paire par rapport au plan miroir comme c'est le cas sur la figure 3.7 pour l'orbitale  $d_{x^2-y^2}$ ,  $\vec{\epsilon}$  doit aussi être paire de manière à ce que  $(\vec{\epsilon} \cdot \vec{x})|\phi_i^{\vec{k}}\rangle$  le soit, c'est à dire que le vecteur  $\vec{\epsilon}$  doit être dans le plan miroir.
- Si l'orbitale est impaire par rapport au plan miroir comme ce serait le cas avec une orbitale  $d_{xy}$  sur la figure 3.7, alors, le vecteur  $\vec{\epsilon}$  doit être en dehors du plan (perpendiculaire au plan miroir).

L'application des règles de sélection à  $\text{Sr}_2\text{IrO}_4$  est présentée en détail en annexe 6.2. En plus de la parité de l'orbitale, sa géométrie par rapport au vecteur polarisation (dans le plan ou hors du plan) ainsi que l'énergie des photons incidents aura un impact sur l'intensité mesurée en ARPES. L'élément de matrice sera proportionnel à l'intégrale de recouvrement entre le photon incident et l'orbital  $|M_{f,i}^{\vec{k}}|^2 \propto |(\vec{\epsilon} \cdot \vec{k})\langle \phi_i^{\vec{k}} | e^{i\vec{k}\vec{r}} \rangle|^2$  [Damascelli2004] ce qui donne des variations non monotones de l'intensité en énergie avec plusieurs minimums comme démontré en particulier pour les éléments 5d [Molodtsov2000]. À basse énergie de photon, des variations d'intensité peuvent aussi être dues à l'absence de niveau final accessible.

### 3.1.6 Ligne Cassiopée à SOLEIL

Au cours de cette thèse, toutes les mesures d'ARPES ont été réalisées au synchrotron SOLEIL, sur la ligne Cassiopée (voir figure 3.8). Nous allons donner les caractéristiques de cette ligne de lumière. Deux onduleurs sont présents, HU256 pour les basses énergies (8-155 eV) et HU60 pour les hautes énergies (100-1500 eV). La ligne permet une résolution relative en énergie de  $5 \cdot 10^{-5}$  à  $1.4 \cdot 10^{-5}$  selon l'énergie utilisée qui est permît par l'utilisation d'un monochromateur à espacement de ligne (VLS) et profondeur de gorge variable (VGD). Le flux de photon au niveau de l'échantillon est de  $2 \cdot 10^{13}$  photon/s/0.1% bw avec une polarisation qui peut être linéaire horizontal, linéaire verticale ou circulaire. La taille du faisceau sur l'échantillon est comprise entre  $40 \times 20$  et  $100 \times 100 \mu\text{m}^2$ .

Les premières expériences ont été réalisées sur un manipulateur 4 axes ( $x$ ,  $y$ ,  $z$  et  $\theta$ ) ce qui nécessitait d'orienter les échantillons avant de les coller sur le porte échantillon et empêchait donc de changer l'orientation des axes du cristal par rapport au plan de mesure. Le manipulateur a été changé en 2017 pour un fonctionnant sur 6 axes permettant d'orienter l'échantillon directement sous le faisceau. Les températures atteignables vont d'environ 5 K à 400 K et l'espace échantillon est sous un vide typique de  $5 \cdot 10^{-11}$  mbar.

L'analyseur est un Scienta R4000 avec lentille grand angle permettant une acceptation angulaire de  $\pm 15^\circ$ . Les fentes sont verticales (selon l'axe  $b$  de la figure 3.7) permettant de couvrir une large surface dans l'espace réciproque en faisant varier l'angle  $\theta$ .



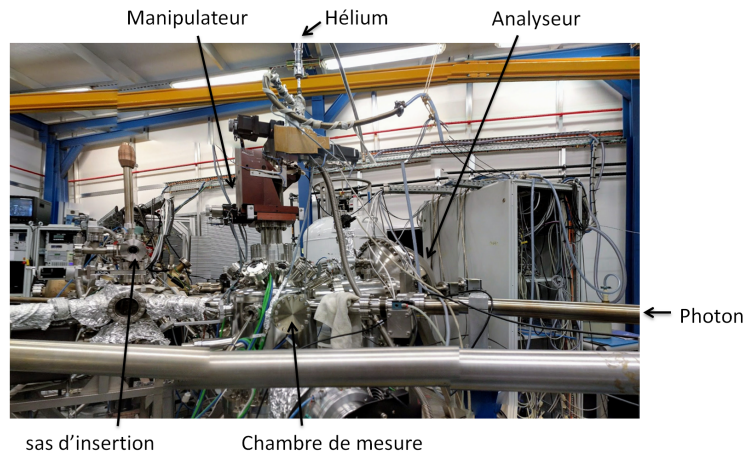


FIGURE 3.8: Photo de la ligne de lumière Cassiopée au synchrotron SOLEIL. Les principaux éléments sont légendés.

### 3.1.7 Résumé

L'ARPES permet une mesure directe et avec une grande précision de la structure de bande. Cette technique est particulièrement adaptée aux matériaux 2D pour lesquelles il n'y a pas de dispersion selon  $k_z$ . De plus, le petit libre parcours moyen des photoélectrons rend cette technique principalement sensible à la surface, ce qui a des avantages dans certains cas (étude des états de surface) mais peut être un défaut dans l'étude des états de volume. L'ARPES est un outil puissant dans les systèmes corrélés, les interactions entre électrons ont des répercussions sur la distribution de poids spectral. Le choix de la polarisation et de l'énergie des photons incidents permet de sélectionner les orbitales visibles.

Les différentes caractéristiques de l'ARPES rendent cette technique particulièrement adaptée à l'étude des iridates dans lesquelles nous pourrions extraire la structure de bande, le caractère orbital, le nombre de porteurs ou encore le libre parcours moyen des quasiparticules au chapitre 4.

## 3.2 La RMN

La résonance magnétique nucléaire (RMN) utilise le spin nucléaire des noyaux pour sonder l'environnement proche. Contrairement à la résonance nucléaire quadrupolaire qui se passe en champ nul, la RMN nécessite un fort champ magnétique extérieur. La partie statique du magnétisme est sondée en faisant l'histogramme des fréquences de précession des spins nucléaires. Cette fréquence est affectée par différents facteurs tels que la susceptibilité ou les couplages hyperfins. Pour la partie magnétique dynamique, le temps de relaxation des spins nucléaires vers l'équilibre apporte des informations sur les fluctuations du système. Enfin, l'environnement électrostatique est sondé grâce aux noyaux de spin supérieur à  $1/2$ . Ces derniers ont une distribution de charge non homogène qui conduit à une différenciation de la fréquence de précession en fonction de la composante du spin selon le champ extérieur quand ils sont plongés dans un gradient de champ électrique.

### 3.2.1 Le principe de base

Un noyau est composé de protons et de neutrons, chacun ayant un spin  $1/2$ , ce sont des fermions. Dans l'état fondamental du noyau, le seul utilisé en matière condensée, les protons et les neutrons remplissent des couches comme le font les électrons autour du noyau. Une couche pleine ne va pas contribuer au spin du noyau. Pour chaque atome, le nombre atomique  $Z$  et le nombre de masse  $A$

vont définir le nombre de protons et de neutron. Selon leur nombre, le remplissage des couches va être différent et selon le nombre de nucléons sur des couches non pleines, le spin nucléaire pourra aller de 0 à 6 pour le  $^{50}\text{V}$  par pas de  $1/2$ .

Considérons un noyau de spin nucléaire  $I$  non nul, la composante  $I_z$  pourra prendre  $2I+1$  valeurs, elle sera comprise entre  $-I$  et  $+I$ . Le noyau développe un moment magnétique donné par  $\vec{m} = \gamma_n \hbar \vec{I}$  avec  $\gamma_n$ , le rapport gyromagnétique du noyau considéré et  $\hbar$ , la constante de Planck réduite ( $\hbar = 6.582119514 \cdot 10^{-16}$  eV.s). La RMN consiste à placer l'échantillon dans un champ magnétique (champ d'induction magnétique) statique  $\vec{H}_0$  considéré orienté selon  $\vec{z}$  qui fixe l'axe de quantification. Le champ magnétique va créer une levée de dégénérescence Zeeman suivant l'Hamiltonien :

$$\mathcal{H}_{Zeeman} = -\vec{m} \cdot \vec{H}_0 = -\gamma_n \hbar I_z H_0 \quad (3.11)$$

Les valeurs propres de l'Hamiltonien Zeeman sont :

$$E_m = -\gamma_n \hbar m_I H_0 \quad (3.12)$$

La distance entre niveaux est  $\gamma_n \hbar H_0$ , il est donc possible d'induire une transition par l'absorption d'un photon de fréquence  $\nu_0 = \frac{\gamma_n}{2\pi} H_0$ . L'interaction du noyau avec l'onde électromagnétique résonnante induit des composantes de spin  $I_x$  et  $I_y$  non nulles. La mesure d'une des deux composantes donne un signal alternatif car le spin précesse à la fréquence  $\nu_0$  autour de la direction  $z$ .

L'intérêt de la RMN réside dans le fait que la fréquence de précession mesurée n'est pas tout à fait  $\nu_0$  à cause d'effets de l'environnement. Dans la suite nous allons voir comment l'environnement affecte la fréquence de précession.

### 3.2.2 Interaction avec l'environnement

#### 3.2.2.1 Interactions magnétiques hyperfines

Le noyau est entouré d'électrons, les électrons vont interagir avec ce dernier et modifier le champ magnétique vu par le noyau. Considérons un électron de moment orbital  $\vec{L}$ , de spin  $\vec{S}$  à la position  $\vec{r}$ . (i) Le champ magnétique  $H_0$  va faire tourner l'électron autour du noyau si  $\vec{L} \neq 0$  ce qui va créer un champ magnétique qui va s'ajouter au champ extérieur. (ii) L'électron porte un spin qui va interagir avec celui du noyau par interaction dipolaire. (iii) Si l'électron a une probabilité de présence non nulle sur le noyau, il y aura une interaction dite de contact entre les deux. C'est par exemple le cas avec des électrons de couche  $s$  qui ont une probabilité non nulle d'être en  $\vec{r} = \vec{0}$ . Ces trois interactions donnent l'Hamiltonien suivant :

$$\mathcal{H} = \gamma_n \gamma_e \hbar^2 \vec{I} \cdot \left[ \frac{\vec{L}}{r^3} + \left( 3 \frac{(\vec{S} \cdot \vec{r}) \vec{r}}{r^5} - \frac{\vec{S}}{r^3} \right) + \frac{8\pi}{3} \vec{S} \delta(\vec{r}) \right] \quad (3.13)$$

L'ensemble de ces contributions peut-être mis sous la forme d'un champ local au niveau du noyau  $\vec{H}_{loc}$  qui peut lui-même être mis sous la forme d'un tenseur d'ordre 2 (matrice)  $\vec{K}$  proportionnel à  $H_0$  dans une phase paramagnétique (voir ci-dessous), ce que nous considérerons dans la suite de ce chapitre. L'Hamiltonien du système devient donc :

$$\mathcal{H} = -\gamma_n \hbar \vec{I} \cdot (\vec{H}_0 + \vec{H}_{loc}) = -\gamma_n \hbar \vec{I} \cdot \vec{H}_0 \cdot (1 + \vec{K}) \quad (3.14)$$

Il existe une base dans laquelle le tenseur  $\vec{K}$  est diagonal mais, dans le cas général, cette base ne correspond pas avec celle du champ magnétique extérieur  $\vec{H}_0 = H_0 \vec{z}$ . En développant l'équation 3.14, nous obtenons l'équation :

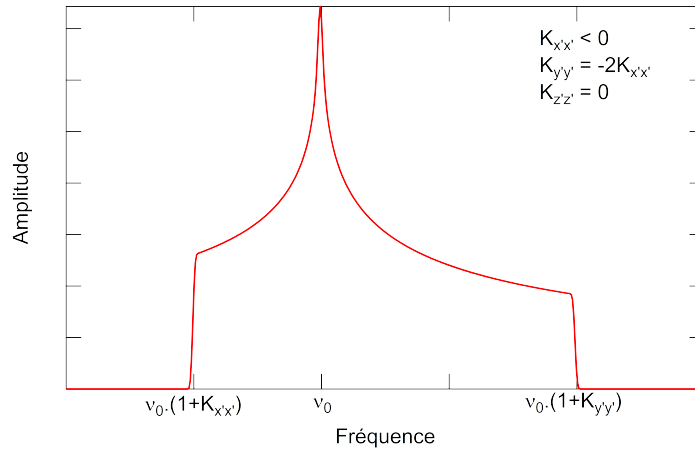


FIGURE 3.9: Schéma d'un spectre RMN sur poudre d'un noyau de spin 1/2 ayant  $\mathcal{K}_{x'x'} < 0$ ,  $\mathcal{K}_{y'y'} = -2\mathcal{K}_{x'x'}$  et  $\mathcal{K}_{z'z'} = 0$ .

$$\mathcal{H} = -\gamma_n \hbar [I_x \mathcal{K}_{xz} + I_y \mathcal{K}_{yz} + I_z (1 + \mathcal{K}_{zz})] H_0 \quad (3.15)$$

Ce nouvel Hamiltonien va avoir des énergies propres différentes de l'équation 3.12.  $H_0$  étant beaucoup plus grand que  $H_{loc}$ ,  $z$  reste l'axe de quantification et permet de négliger les termes non diagonaux ( $\mathcal{K}_{xz}$ ,  $\mathcal{K}_{yz}$ ,  $\mathcal{K}_{zz} \ll 1$ ), la fréquence de résonance est donnée par :

$$\nu_{res} \sim \nu_0 (1 + \mathcal{K}_{zz}) \quad (3.16)$$

Pour un monocristal, les raies sont décalées différemment selon l'orientation de celui-ci par rapport au champ magnétique extérieur (voir annexe 6.5) mais dans le cas de l'étude d'une poudre, seule la distribution de déplacement sera visible ce qui donne une forme de spectre typique visible figure 3.9.

### 3.2.2.2 Détails de $\bar{\mathcal{K}}$

Comme vu précédemment, plusieurs termes contribuent au tenseur de Knight  $\bar{\mathcal{K}}$ . Ils peuvent être divisés en deux groupes, ceux d'origine magnétique et ceux d'origine orbitale. Nous avons pour les termes magnétiques :

**Interactions dipolaires** : Les spins des électrons de couches partiellement remplies créent un champ dipolaire au niveau du noyau. Il faut considérer les orbitales de l'atome lui-même mais aussi de ses voisins. Il est souvent possible de considérer les électrons des atomes voisins comme des dipôles ponctuels dans les calculs mais pour l'atome lui-même, il faut tenir compte de la distribution de densité de probabilité de présence des électrons. Il s'agit d'une contribution anisotrope, elle dépend de l'orientation du champ magnétique extérieur.

**Interaction de contact** : Les électrons d'orbitales  $s$  sont les seuls à avoir une densité de présence non nulle en niveau de l'atome  $|\Psi(\vec{r} = \vec{0})|^2 \neq 0$ . Il est évident que cette interaction est isotrope. Elle peut aussi intervenir dans le cas d'hybridation avec des orbitales d'atome voisin.

**Polarisation des niveaux de cœur** : Lorsqu'il y a des électrons non appariés même sur les orbitales non  $s$ , ceux-ci peuvent polariser les électrons  $s$  et créer une interaction de même nature que l'interaction de contact.

La contribution de ces trois termes est dépendante de la température au travers de  $\bar{\chi}_{spin}(T)$ . Il est d'usage d'utiliser la notion de constante hyperfine  $\bar{A}$  qui fait le lien entre  $\mathcal{K}$  et  $\chi$ . Le champ local généré par les électrons au niveau du noyau est lié à la constante hyperfine par :

$$\vec{H}_{loc} = \bar{A}\vec{M} = \bar{A}\bar{\chi}_{spin}\vec{H}_0 = -g\mu_B\bar{A}\langle\vec{S}\rangle \quad (3.17)$$

$g$  est le facteur de Landé considéré isotrope afin de simplifier les calculs. Le moment du noyau est  $\vec{m} = \hbar\gamma_n\vec{I}$ , l'Hamiltonien de spin peut donc s'écrire :

$$\mathcal{H}_{spin} = -\vec{m} \cdot \vec{H}_{loc} = -g\mu_B\gamma_n\hbar\vec{I}\bar{A}\langle\vec{S}\rangle \quad (3.18)$$

De leur côté, les termes d'origine orbitale sont dus à une légère polarisation des orbitales induite par le champ extérieur  $\vec{H}_0$ . Il s'agit d'une contribution anisotrope car dépendant de l'orientation du champ par rapport à l'orbitale. Tous les électrons y participent, aussi bien les électrons de cœur via une déformation du nuage électronique sous l'effet de  $\vec{H}_0$  que les électrons non liés. Les termes d'origines orbitales sont souvent considérés comme indépendants de la température car ils ne sont modifiés que par la déformation de la structure en température qui est souvent négligeable devant les variations de  $\bar{\chi}_{spin}(T)$ . Ces contributions sont proportionnelles au champ magnétique  $\vec{H}_0$ , et créent un déplacement appelé déplacement chimique  $\bar{\sigma}$ . En associant la contribution orbitale et magnétique, nous obtenons :

$$\bar{K} = \bar{A} \cdot \bar{\chi} + \bar{\sigma} \quad (3.19)$$

### 3.2.2.3 Interactions magnétiques entre noyaux

Dans les composés, il y a souvent plusieurs noyaux qui portent un spin, qu'il soit de même nature ou non. Les spins interagissent entre eux, soit de manière directe par couplage dipolaire, soit via une polarisation des nuages électroniques, ce qui va induire une distribution de champ magnétique au niveau du noyau sondé participant ainsi à un élargissement des raies RMN.

Nous n'allons pas approfondir les différents couplages entre spins nucléaires car, dans le cas des iridates de strontium, les noyaux ne génèrent pas ou peu de moment magnétique, ce couplage est négligeable. De plus, la grande majorité des mesures RMN de cette thèse ont été réalisées sur poudre, situation dans laquelle la largeur des pics est importante car dominée par l'anisotropie de  $\bar{\mathcal{K}}$ .

### 3.2.2.4 Interaction quadrupolaire électrique

Jusqu'à maintenant, nous avons vu les effets magnétiques sur le noyau. Ces effets agissent de la même manière sur toutes les transitions. Il existe aussi un effet électrostatique sur les raies RMN qui tire son origine de la distribution de charge du noyau. Le noyau est souvent composé d'un grand nombre de protons et de neutrons qui produisent une distribution de charge  $\rho_{noyau}(\vec{r})$  et qui interagissent avec le potentiel environnant  $V(\vec{r})$  :

$$U = \iiint \rho_{noyau}(\vec{r}) \cdot V(\vec{r}) d\vec{r} \quad (3.20)$$

La distribution  $\rho_{noyau}(\vec{r})$  peut être décrite par l'ensemble des moments de la distribution avec, la charge totale  $Ze$ , le moment dipolaire  $\vec{P}$ , le moment quadrupolaire  $\bar{Q}$ , le moment sextupolaire, octupolaire, etc. Si nous développons l'équation 3.20 en termes de moments, nous obtenons :

$$U = ZeV(\vec{r}=\vec{0}) + \sum_{i=x,y,z} P_i \left( \frac{\partial V}{\partial r_i} \right)_{\vec{r}=\vec{0}} + \sum_{i,j=x,y,z} Q_{ij} \left( \frac{\partial^2 V}{\partial r_i \partial r_j} \right)_{\vec{r}=\vec{0}} + \dots \quad (3.21)$$

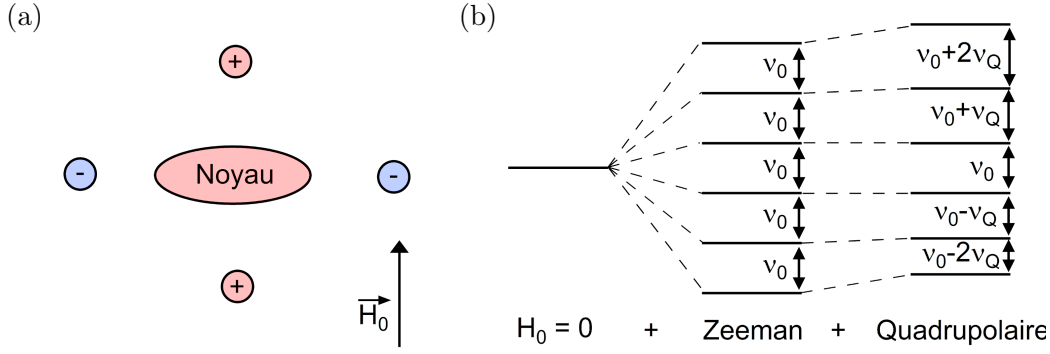


FIGURE 3.10: (a) Déformation du noyau sous l'effet des charges environnantes. (b) Niveaux d'énergie dans un noyau libre, levé de dégénérescence par l'effet Zeeman pour un noyau de spin 5/2 et ajout de l'interaction quadrupolaire électrique à l'ordre 1.

Le noyau à une symétrie centrale donc  $\vec{P} = \vec{0}$  mais pour les noyaux de spin supérieur à 1/2, il n'y a pas de symétrie sphérique donc les moments d'ordre supérieur ne sont pas nul, en particulier le moment quadrupolaire  $\bar{Q}$ . Les moments d'ordre supérieur seront négligés par la suite. L'équation 3.21 nous montre que le noyau est sensible au gradient de champ électrique  $\bar{V}$  donnée par  $V_{ij} = \left( \frac{\partial^2 V}{\partial r_i \partial r_j} \right)_{\vec{r}=\vec{0}}$ . L'annexe 6.4 donne le principe de calcul numérique de  $\bar{V}$  dans un modèle de charges ponctuelles et certaines propriétés de ce tenseur. Il existe une base orthogonale  $(x', y', z')$  dans laquelle le tenseur se diagonalise avec comme valeurs propres  $V_{x'x'}$ ,  $V_{y'y'}$  et  $V_{z'z'}$ . De plus, nous avons la propriété  $V_{x'x'} + V_{y'y'} + V_{z'z'} = 0$ . De manière arbitraire, nous définissons les axes comme suit :  $|V_{x'x'}| \leq |V_{y'y'}| \leq |V_{z'z'}|$ . Le tenseur  $\bar{V}$  est non nul quand la symétrie de l'environnement n'est pas cubique. Le noyau cherche à minimiser son énergie, en particulier son énergie d'interaction électrostatique dans ce cas. Sous l'effet de  $\bar{V}$ , le noyau va s'orienter de manière à s'étirer vers les charges négative (le noyau est toujours chargé positivement) comme illustré figure 3.10(a).

L'Hamiltonien nucléaire doit être enrichi d'un nouveau terme :

$$\mathcal{H}_Q = \frac{h\nu_Q}{2} \cdot \left[ I_z^2 - \frac{I(I+1)}{3} + \frac{\eta}{6}(I_+^2 + I_-^2) \right] \quad (3.22)$$

Avec  $\nu_Q = \frac{3eQV_{z'z'}}{2I(2I-1)\hbar}$  la fréquence quadrupolaire et  $\eta = \frac{V_{x'x'} - V_{y'y'}}{V_{z'z'}}$  qui représente l'écart à une symétrie axiale (l'asymétrie) du tenseur  $\bar{V}$ .  $\eta$  est par définition borné entre 0 (symétrie axiale) et 1 (si  $V_{x'x'} = 0$ ).

Dans l'ensemble de nos mesures, nous aurons un champ magnétique  $\vec{H}_0$  suffisamment intense pour avoir  $\nu_0 \gg \nu_Q$ <sup>b</sup>, l'interaction quadrupolaire peut alors être traitée en perturbation. Il y a une levée de dégénérescence entre les différentes transitions, le spectre est alors composé de  $2I$  raies. L'écartement entre les raies dépendra de l'orientation du champ magnétique par rapport aux axes du tenseur quadrupolaire. La figure 3.10(b) résume l'effet du champ magnétique et du couplage quadrupolaire sur les énergies propres du système dans le cas de  $\vec{H}_0 \parallel \vec{z}'$ . L'annexe 6.5 donne les variations à l'ordre 1 des énergies propres en fonction de l'orientation ainsi que l'ordre 2 pour la transition centrale dans le cas d'un spin demi-entier et les conséquences sur un spectre de poudre.

b. Le cas  $\nu_0 = 0$  permet de faire de la résonance quadrupolaire nucléaire (NQR) et ne sera pas traité dans cette thèse.

### 3.2.3 Phénomènes de relaxation

Dans cette partie, nous utiliserons principalement une représentation classique des spins pour décrire leur mouvement mais nous ferons quelques commentaires avec une vision quantique quand se sera nécessaire à la bonne compréhension des phénomènes physiques en jeu. Une dérivation classique et quantique de la physique de la RMN est faite dans [Slichter2013].

#### 3.2.3.1 Équations du mouvement

Pour commencer, considérons un spin unique plongé dans un champ magnétique  $\vec{H}_0$ . Ce spin crée un moment magnétique  $\vec{\mu} = \gamma\hbar\vec{I}$ . Dans le référentiel du laboratoire  $\mathcal{R}$ , le couplage entre le spin et le champ extérieur est donné par le théorème du moment cinétique :

$$\frac{d\vec{\mu}}{dt} = \vec{\mu} \wedge \gamma\vec{H}_0 \quad (3.23)$$

En l'absence de variation d'énergie, l'angle entre le moment et le champ magnétique ne peut pas changer, la résolution de l'équation montre que le moment ne fait que précesser autour de  $\vec{H}_0$  à la fréquence de Larmor  $\gamma H_0$ .

Les moments étant initialement selon le champ extérieur  $\vec{H}_0$  ( $\mu_z \neq \mu_x = \mu_y = 0$ ), afin d'avoir une précession nécessaire à la mesure RMN, il faut mettre le système hors équilibre en appliquant un champ magnétique  $H_1$  selon  $x$ . Afin de simplifier les calculs et la visualisation, nous nous placerons dans le référentiel tournant le long de  $\vec{z}$  avec une vitesse angulaire  $\vec{\Omega} = \Omega\vec{z}$  que nous appellerons  $\mathcal{R}'$ . Dans ce nouveau référentiel, l'équation 3.23 s'écrit :

$$\left(\frac{d\vec{M}}{dt}\right)_{\mathcal{R}'} = \left(\frac{d\vec{M}}{dt}\right)_{\mathcal{R}} - \vec{\Omega} \wedge \vec{M} = \gamma\vec{M} \wedge \vec{H}_{eff} \quad (3.24)$$

Avec  $\vec{H}_{eff} = \vec{H}_0 + \vec{\Omega}/\gamma$ . L'équation devient simple quand le référentiel tourne à la même vitesse que le spin, c'est à dire quand  $\Omega = -\gamma H_0$ . Dans ce référentiel et en présence uniquement du champ  $\vec{H}_0$ , le spin est fixe. Lors de l'ajout du champ d'excitation  $H_1 \ll H_0$  que nous prendrons sinusoïdal de fréquence  $\nu_1 = \omega_1/2\pi$  ( $\vec{H}_1(t) = H_1 \cos(\omega_1 t)\vec{x}$ ), si la fréquence est loin de la précession de Larmor, le champ effectif dans le référentiel  $\mathcal{R}'$  sera petit et en rotation rapide, les spins resteront orientés proches de  $\vec{z}$ . Par contre, si  $\nu_1 = \nu_0$ , le champ  $H_1$  aura une orientation fixe dans le référentiel  $\mathcal{R}'$ , le spin précessera donc autour de l'axe  $x$  de ce référentiel.

La RMN consiste à placer un échantillon dans un champ  $\vec{H}_0$ , puis à appliquer un pulse radiofréquence à une fréquence proche de la fréquence de Larmor d'une durée  $t$ , telle que les spins s'orientent selon  $\vec{y}$ , puis à mesurer le champ radiofréquence créé par la précession des spins afin d'avoir l'histogramme des fréquences de Larmor. Pour avoir un signal maximum, il faut faire pivoter les spins de  $\pi/2$  dans le référentiel  $\mathcal{R}'$ , ce qui d'après l'équation 3.24, nécessite une durée de pulse  $t$ , tel que :

$$\gamma H_1 t = \frac{\pi}{2} \quad (3.25)$$

Nous appellerons ce type d'excitation, un pulse  $\pi/2$ . Un pulse deux fois plus long permet de renverser le spin par une symétrie axiale selon  $x$  et nous appellerons ceci un pulse  $\pi$ .

D'un point de vue quantique, le pulse radiofréquence va changer la population des niveaux Zeeman avec une phase donnée permettant d'avoir  $\mu_y \neq 0$ .

### 3.2.3.2 Retour à l'équilibre

Dans le modèle simple défini précédemment, une fois le spin basculé dans le plan  $xy$ , celui-ci va y rester indéfiniment. Pour pouvoir revenir selon  $z$ , il doit donner l'énergie accumulée à son environnement.

Pour commencer, considérons un ensemble de spin interagissant avec leur environnement que nous appellerons ici réseau. Lors de la mise hors équilibre, de l'énergie est apportée au système de spins. Les spins vont revenir à l'équilibre en transférant cette énergie au réseau via la création d'excitations magnétiques électroniques ou structurales. Cette relaxation permet de faire évoluer l'aimantation moyenne selon  $z$ ,  $\langle M_z \rangle$  en un temps caractéristique appelé temps de relaxation spin-réseau  $T_1$  ou longitudinal.

Un deuxième type de relaxation peut intervenir. L'interaction entre spins nucléaires peut provoquer des renversements mutuels de spin ("flip-flop") qui vont modifier la phase des spins de manière aléatoire et donc irréversible. Dans ce processus, les spins conservent leur énergie mais le système se retrouve avec une distribution de phase ce qui réduit  $\langle M_y \rangle$  au cours du temps. Ce temps caractéristique est appelé temps de relaxation spin-spin  $T_2$  ou transverse.

Un dernier mécanisme peut provoquer une diminution de  $\langle M_y \rangle$  au cours du temps avec un temps caractéristique  $T_2^*$ , il s'agit d'une distribution de champ local, qu'elle soit intrinsèque avec une distribution de  $\bar{\chi}_{spin}$  ou extrinsèque avec un champ magnétique extérieur inhomogène  $H_0(\vec{r})$ . Dans ce cas, la fréquence de précession sera inhomogène  $\nu_0(\vec{r})$  mais c'est un processus connu et réversible qu'il est possible de corriger en utilisant la bonne séquence de pulses comme nous le verrons dans la section 3.2.5.1.

Dans le cas des iridates, nous nous intéresserons uniquement au  $T_1$  car, comme expliqué avec l'interaction magnétique entre noyaux, il n'y a pas de noyau ayant de grand moment magnétique. Dans ce cas, la valeur de  $T_2$  est suffisamment grande pour ne pas poser de problème expérimental et ne fournit pas d'information relevante.

## 3.2.4 L'origine du $T_1$

Le temps de relaxation spin-réseau donne beaucoup d'information sur le réseau. Pour pouvoir revenir à l'équilibre thermodynamique, les spins doivent changer de niveau d'énergie afin de retrouver une distribution d'occupation des niveaux Zeeman de type Boltzmann. Pour quantifier le taux de transition  $W_{m \rightarrow m \pm 1}$  d'un état  $|m\rangle$  vers un état  $|m \pm 1\rangle$ , nous utilisons la règle d'or de Fermi avec comme Hamiltonien du système  $\mathcal{H} = \mathcal{H}_0 + \delta\mathcal{H}_{fluct}(t)$  :

$$W_{m \rightarrow m \pm 1} = \frac{A}{\hbar^2} \int_{-\infty}^{+\infty} \overline{\langle m | \mathcal{H}_{fluct}(0) | m \pm 1 \rangle \langle m \pm 1 | \mathcal{H}_{fluct}(t) | m \rangle} e^{-i\omega_0 t} dt \quad (3.26)$$

Avec  $\omega_0$ , la fréquence d'irradiation et  $\overline{f(t)}$ , la moyenne d'ensemble statistique de  $f(t)$ . Dans le cas où les fluctuations sont d'origines magnétiques, l'Hamiltonien de perturbation est l'Hamiltonien magnétique. Les fluctuations longitudinales ne participent pas à la relaxation au première ordre. Nous notons  $H_{fluct}^+$  et  $H_{fluct}^-$  les opérateurs de champ fluctuant locaux transverse. Le temps de relaxation est donné par :

$$\frac{1}{T_1} = 2W = \gamma^2 \int_{-\infty}^{+\infty} \langle H_{loc}^+(t) H_{loc}^-(0) \rangle e^{-i\omega_0 t} dt \quad (3.27)$$

Si nous considérons que les fluctuations magnétiques ont une origine électronique, les opérateurs de champs fluctuants peuvent être réécrits à l'aide du couplage hyperfin dans l'espace réciproque  $A(\vec{q})$ . L'expression du temps de relaxation fait intervenir la fonction d'auto-corrélation de spin :

$$\frac{1}{T_1} = \gamma^2 \sum_{\vec{q}} |A(\vec{q})|^2 \int_{-\infty}^{+\infty} \langle S^+(t)S^-(0) \rangle e^{-i\omega_0 t} dt \quad (3.28)$$

Le théorème de fluctuation dissipation permet d'écrire le temps de relaxation en termes de partie imaginaire de la susceptibilité dans la direction transverse  $\chi''_{\perp}(\vec{q}, \omega_0)$  :

$$\frac{1}{T_1} = \frac{2\gamma^2}{g^2 \mu_B^2} k_B T \sum_{\vec{q}} |A(\vec{q})|^2 \frac{\chi''_{\perp}(\vec{q}, \omega_0)}{\omega_0} \quad (3.29)$$

Au travers de la RMN, si le système possède plusieurs sites propices à la RMN, avec des constantes de couplage  $|A(\vec{q})|$  différents, il est possible de connaître la répartition des fluctuations dans l'espace réciproque. Comme nous le verrons à la section 5.4, les deux sites d'oxygènes de  $\text{Sr}_2\text{IrO}_4$  sont dans ce cas et ce qui permet de mesurer la proportion de fluctuation antiferromagnétique (AF) par rapport au fluctuation ferromagnétique (FM). En particulier, dans le cas d'un métal, la loi de Korringa rappelée à la section 5.4 (voir équation 5.5) montre que si les fluctuations sont majoritairement AF alors son temps de relaxation sera supérieur à la constante de Korringa et inversement si les fluctuations sont majoritairement FM.

Les fluctuations quadrupolaires électriques peuvent aussi participer à la relaxation mais ne seront pas traitées ici. De nombreuses études sont disponibles à ce sujet pour les différentes valeurs de spin [[Andrew1961](#), [Tewari1963](#), [Daniel1964](#), [Chepin1991](#)].

### 3.2.5 Aspect technique de la RMN

La RMN est une technique expérimentale où l'ensemble de la chaîne de mesure aura de l'importance dans les biais de mesures et ne peut pas être occultée. Une bonne compréhension, aussi bien de la chaîne d'émission des pulses, que de celle de réception est importante dans l'interprétation des spectres obtenus.

Nous allons commencer par faire le tour des séquences de pulses utilisées au cours de cette thèse. En fonction de la physique sondée, les spins ne doivent pas être préparés et mesurés de la même manière. Nous verrons ensuite les circuits d'émission et de réception des spectromètres ainsi que la géométrie de la tête de mesure.

#### 3.2.5.1 Séquences de pulses

Pour faire une mesure de temps de relaxation  $T_1$ , nous n'utilisons pas la même séquence que pour extraire l'histogramme de champ interne. La séquence la plus simple consiste à appliquer un pulse  $\pi/2$  qui sera suivi d'une oscillation amortie appelée F.I.D. (free induction decay). Cependant, cette séquence ne permet la mesure que de raies très étroites et est donc particulièrement adaptée pour les liquides. Dans le cas des solides, l'amortissement est trop important ce qui la rend indétectable alors que l'électronique d'amplification n'a pas fini de désaturer après le pulse RF (voir section 3.2.5.4). Cette séquence est schématisée figure 3.11(a).

Afin de corriger ce problème, il est possible d'utiliser une séquence de pulses plus complexe. Nous allons voir la séquence de Hahn [[Hahn1950](#)] qui consiste à appliquer un pulse  $\pi/2$ , attendre un temps  $\tau$  puis appliquer un pulse  $\pi$  schématisée figure 3.11(b). Plaçons-nous dans le référentiel tournant  $\mathcal{R}'$ , les spins sont alignés selon  $y$  par le pulse  $\pi/2$ . Suite à ce pulse, les spins vont tourner à des fréquences légèrement différentes, ce qui induit le  $T_2^*$ . Dans ce référentiel, ce sera schématisé par une distribution d'orientation des spins dans le plan  $xy$  au cours du temps qui, rapidement, induit le moyennage à 0 de l'aimantation. Le pulse  $\pi$  provoque une rotation d'un demi-tour le long de l'axe  $x$ . En conséquence, les spins qui avaient pris du retard par rapport à la moyenne sont maintenant en avance et inversement. Après à nouveau un temps  $\tau$ , tous les spins se retrouvent



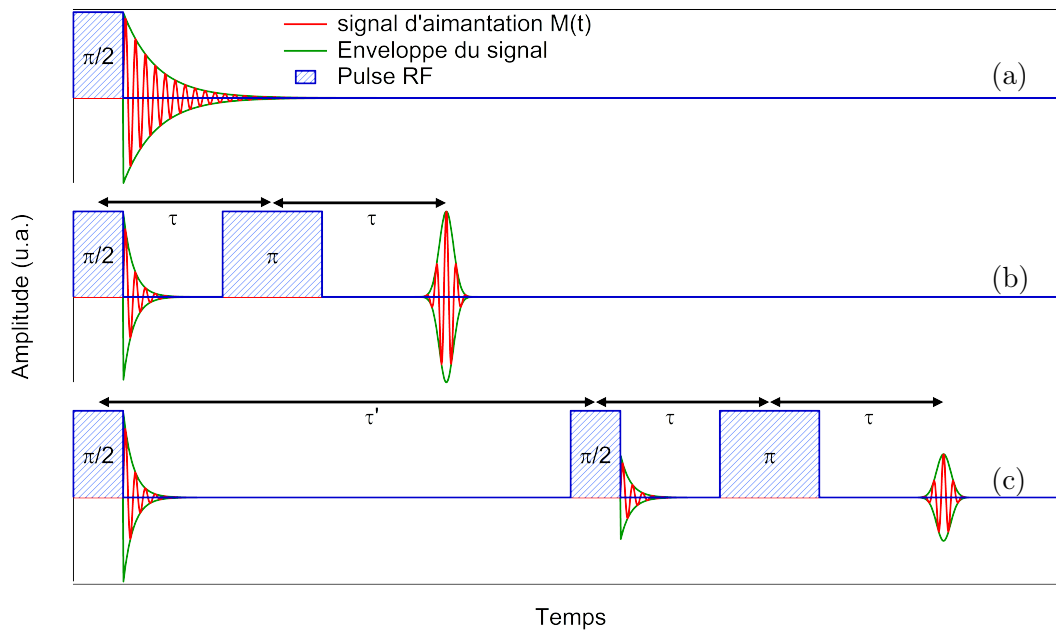


FIGURE 3.11: (a) Pulse  $\pi/2$  simple suivi d'une FID. Cette séquence permet de mesurer la fréquence de Larmor dans les liquides. (b) Séquence de pulses de Hahn  $\pi/2$ - $\pi$  permettant d'obtenir un écho de spin loin d'un pulse et sert à obtenir les spectres en fréquences dans les solides. (c) Séquence de pulses de Hahn précédée d'un pulse  $\pi/2$  de préparation. Plus la durée  $\tau'$  est grande, plus l'écho est intense. Cette séquence permet de mesurer le temps de relaxation spin-réseau  $T_1$ .

de nouveau alignés et forme un écho avec une enveloppe gaussienne contenant l'ensemble des fréquences de précession des spins. Plus le temps  $\tau$  est long, plus l'amplitude de l'écho est petit à cause de la relaxation longitudinale et transverse. La sensibilité de l'amplitude au temps  $T_2$  fait que cette séquence permet aussi de mesurer le temps de relaxation  $T_2$  en ajustant l'amplitude  $A$  en fonction de  $\tau$  par une exponentielle décroissante simple dans le cas où  $T_2 \ll T_1$ . Quand les deux sont du même ordre de grandeur, l'extraction de  $T_2$  nécessite d'utiliser une fonction d'ajustement plus complexe contenant différentes exponentielles provenant de la relaxation de  $T_1$  pour les spins supérieurs à  $1/2$ .

Au cours de cette thèse, une dernière séquence de pulses a été utilisée afin de mesurer le  $T_1$ . L'idée pour cela consiste à appliquer un ou plusieurs pulses, appelé séquence de préparation, qui va mettre les spins hors équilibre, à attendre un temps  $\tau'$  puis à mesurer la fraction de spin revenu à l'équilibre via une séquence de Hahn. La séquence de préparation peut prendre différentes formes, selon la largeur de la raie et les propriétés de diffusion de spins, telles qu'une série de pulses  $\pi/2$ , un pulse unique long ou tout simplement, un pulse  $\pi/2$  ou  $\pi$ . Suivant la séquence de pulses utilisée, la courbe de relaxation ne sera pas la même et les contraintes techniques sont différentes. Les mesures de  $T_1$  qui seront présentées section 5.4 utilisent comme séquence de préparation un pulse  $\pi/2$  simple. La mesure de  $T_1$  consiste à mesurer  $A(\tau')$  qui est directement proportionnelle à l'aimantation nucléaire. Le schéma de cette séquence est présente figure 3.11(c) et les détails pratiques de la mesure de  $T_1$  dans les iridates sont présentés section 5.4.1.

### 3.2.5.2 Chaîne d'émission

La chaîne d'émission sert à créer les pulses utilisés pour manipuler les spins nucléaires. Elle est composée d'un générateur de fréquence précis à mieux que 1 Hz. La fréquence générée  $\nu_\gamma$  passe par un séquenceur qui va la multiplier par des créneaux d'amplitude et de durée variable mais va aussi

pouvoir sélectionner la phase des pulses afin de choisir la direction du champ  $\vec{H}_1$  dans le plan  $xy$  du référentiel  $\mathcal{R}'$ . Le signal passe ensuite dans un amplificateur de forte puissance qui va délivrer des impulsions RF de plusieurs centaines de volts pic-pic. Ce signal est envoyé sur la tête comme représenté figure 3.12.

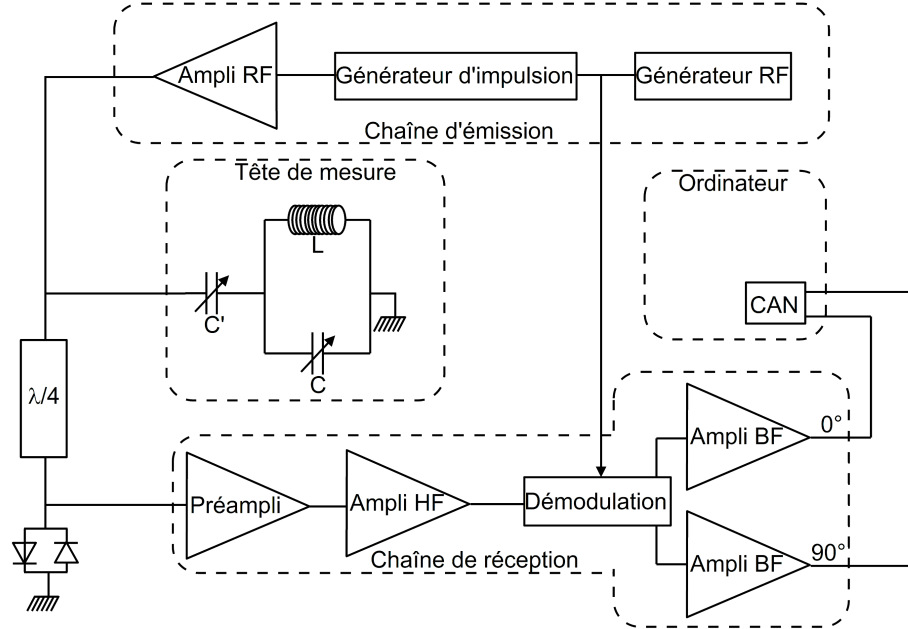


FIGURE 3.12: Schéma du dispositif permettant les mesures RMN.

### 3.2.5.3 Tête de mesure

La tête de mesure est composée de deux capacités variables et de la bobine créant le champ d'excitation, tel que schématisé sur la figure 3.12. L'impédance du circuit en considérant des composants parfaits est donnée par :

$$Z = -i \frac{1 - \omega^2 L(C - C')}{\omega C'(1 - \omega^2 LC)} \quad (3.30)$$

Les pulsations de résonance sont théoriquement données par  $\omega_0 = 0$  et  $\omega_{\pm} = \pm \frac{1}{\sqrt{LC}}$ . La caractéristique réelle des composants induit une petite dépendance de la fréquence en  $C'$  mais reste majoritairement contrôlée par la capacité  $C$ . La fréquence de résonance du circuit est ajustée de manière à avoir  $f = \nu_{\gamma}$ .

La largeur en fréquence de la cavité  $Q$  est déterminée par la résistance du circuit. Il est possible de dégrader (diminuer  $Q$ ) volontairement en plaçant un morceau de fil résistif en série avec la bobine. Comme nous le verrons, plus le facteur de qualité est important, plus le signal est intense mais une cavité trop étroite sera limitante dans le cas de la RMN par transformée de Fourier. Le meilleur compromis est une cavité avec une largeur en fréquence du même ordre de grandeur que la largeur fréquentielle des pulses RF.

La capacité variable  $C'$  sert à ajuster l'impédance du circuit afin d'éviter au maximum la réflexion des pulses RF vers l'amplificateur de puissance.

#### 3.2.5.4 Circuit de réception

Le circuit de réception est placé en parallèle du circuit d'émission. Le circuit est sensible aux fortes tensions, il ne doit donc pas être branché directement sur le circuit d'émission. Entre les deux circuits se trouve un câble de longueur  $\lambda/4$  suivi par des diodes têtes-bêches comme schématisé figure 3.12. Lors des pulse RF, le signal arrivant vers la réception est mis à la terre via les diodes, le changement brutal d'impédance provoque la réflexion du pulse. Après avoir de nouveau parcouru le câble  $\lambda/4$ , il interfère négativement avec le signal entrant prévenant ainsi tout courant important dans la réception. Le circuit de réception subit au maximum la tension de seuil des diodes. Par contre, quand le signal provient de l'échantillon, celui-ci n'est pas mis à la terre car il est de l'ordre du microvolt donc les diodes restent bloquantes. Cependant, l'électronique n'est pas parfaite, après un pulse RF, l'électronique met quelques microsecondes à désaturer, elle ne fournit pas de signal exploitable pendant ce temps-là ce qui empêche l'utilisation de la FID lorsque celle-ci est trop rapidement amortie.

Le signal arrivant dans la réception passe par un préamplificateur situé au plus près de la tête de mesure afin d'éviter au maximum d'avoir du bruit parasite. Après cette première amplification bas bruit, le signal passe par des amplificateurs ou des atténuateurs afin d'avoir une amplitude de l'ordre du volt et être dans de bonnes conditions pour le reste de la chaîne. À cause de limitations techniques, nous ne pouvons pas échantillonner le signal à des fréquences de plusieurs centaines de mégahertz, il faut donc démoduler le signal. Pour cela, le signal est multiplié par le signal provenant du générateur de fréquence. Le résultat est un signal basse fréquence (après être passé dans un filtre passe-bas), la fréquence des oscillations est égale à la différence de fréquence entre le signal de l'échantillon et le générateur de fréquence. Cependant, ce signal ne donne pas le signe de la différence. Aussi, le signal en quadrature est aussi enregistré afin de pouvoir reconstituer le signal haute fréquence. Le résultat de la chaîne de réception est un ensemble de deux courbes comme représentée figure 3.13(a,c), nous appellerons ces courbes A et B.

#### 3.2.5.5 Phase des pulses

Après démodulation, le signal est encore amplifié et acquit par des circuits différents (voie  $0^\circ$  pour celle en phase et  $90^\circ$  pour celle en quadrature de phase) qui n'ont potentiellement pas les mêmes propriétés (voir les amplificateurs basse fréquence et convertisseur analogique-numérique de la figure 3.9). Une acquisition simple du signal mène souvent à des courbes A et B ayant une composante continue dans leur signal ainsi que des gains différents. La transformée de Fourier d'un tel signal donne un spectre avec une anomalie présente sous forme de Dirac à la fréquence d'irradiation dû à la transformée de fourrier de l'offset continu mais aussi une anomalie qui se manifeste par la présence d'un spectre fantôme symétrisé par rapport à la fréquence d'irradiation comme visible figure 3.13(b).

Pour résoudre ces problèmes, il est possible de modifier la phase du signal entrant dans la chaîne de réception via une modification de la phase des pulses. Pour une voie donnée ( $0^\circ$  ou  $90^\circ$ ), l'addition du signal pour un pulse de phase nulle et la soustraction du signal pour un pulse décalé de  $180^\circ$  permet de retirer la composante continue. Par contre, pour résoudre la différence de gain, il faut faire passer le signal alternativement par la voie  $0^\circ$  et  $90^\circ$  ce qu'il est possible de faire en utilisant des pulses avec des phases de  $90$  et  $270^\circ$ . L'acquisition des données se fait en utilisant des séquences permettant d'avoir chaque signal successivement sur les deux voies et dans les deux sens, soit un total de quatre phases. L'utilisation de ce type de séquence permet de retirer tous les effets indésirables et est résumée figure 3.13(c,d).

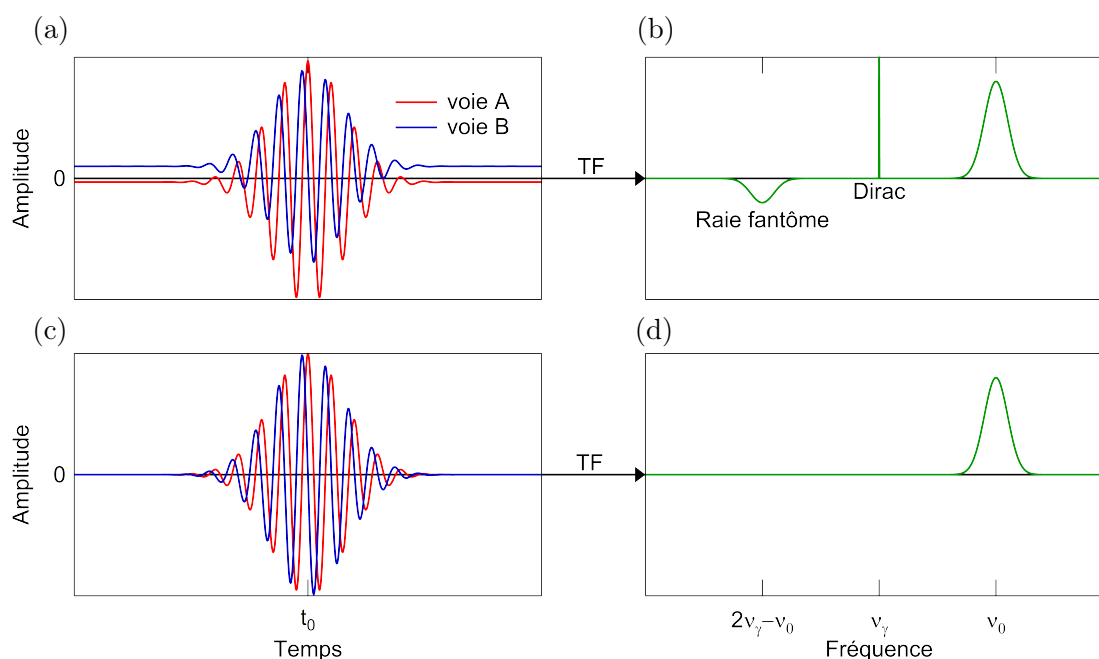


FIGURE 3.13: (a) Écho dans le cas où d'utilisation d'une phase unique pour les pulses d'excitation avec des voies ayant des gains et des offsets différents. (b) Transformée de Fourier associée à (a). La raie fantôme est due à la différence de gain et le Dirac en  $\nu_\gamma$  à cause des offsets. (c) Écho obtenu dans le cas d'une utilisation de pulses d'excitations variant sur quatre phases différentes et (d) la transformée de Fourier associée où tous les effets artificiels ont disparu.

### 3.2.5.6 Intensité du signal

Selon le noyau et le composé étudié, le signal peut être faible. Le gain d'un facteur  $\alpha$  sur le signal sur bruit permet de réduire le temps de mesure d'un facteur  $\alpha^2$ . Nous allons voir les paramètres qui influencent l'intensité de l'écho et comment optimiser le montage expérimental et ainsi éviter un moyennage coûteux en temps.

D'un point de vue classique, l'ensemble des noyaux forme un système de spin isolé obéissant à une loi de Curie, le signal émis est donc proportionnel à  $\frac{C}{T} B_0$ . La précession des moments est détectée par une mesure inductive, la sensibilité de la détection est proportionnelle à la variation du flux magnétique par rapport au temps, ce qui rajoute un facteur  $\omega$  à l'intensité du signal mesuré. Le résultat est une tension proportionnelle à :

$$U \propto \omega \frac{C}{T} B_0 \propto \frac{\gamma^3 B_0^2}{T} \quad (3.31)$$

Plusieurs autres facteurs interviennent dans l'intensité du signal mesuré comme le fait que la puissance émise est proportionnelle à la masse de l'échantillon. Ensuite, d'un point de vue quantique, la mesure RMN consiste en la détection de l'émission spontanée des noyaux. Le fait que l'échantillon se trouve dans une cavité RF augmente le taux d'émission spontané d'un facteur proportionnel à  $\frac{Q}{V}$ , avec  $Q$ , le facteur de qualité de la cavité et  $V$ , son volume.

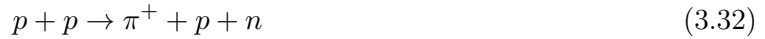
En résumé, la mesure d'un signal RMN est facilitée par l'utilisation de fort champ magnétique ( $\propto B_0^2$ ), d'un isotope ayant un grand rapport gyromagnétique ( $\propto \gamma^3$ ) et des basses températures ( $\propto T^{-1}$ ). Le montage a aussi son importance, une cavité bien optimisée, c'est à dire avec un bon facteur de qualité et une taille adaptée à celle de l'échantillon permet une optimisation du signal sur bruit.

### 3.3 La $\mu$ SR

Le muon est une particule élémentaire appartenant à la famille des leptons, la même que les électrons. Le spin du muon, tout comme celui des noyaux précesse autour du champ magnétique local. La RMN et  $\mu$ SR ont beaucoup de points communs mais aussi des différences importantes. Dans cette section, nous allons voir le principe de la  $\mu$ SR et sa complémentarité avec la RMN.

#### 3.3.1 Production des muons

Avant de pouvoir réaliser une mesure de  $\mu$ SR, il faut en implanter dans l'échantillon. Avec une fréquence de 1 muon.cm<sup>-2</sup>.min<sup>-1</sup> provenant des particules cosmiques de très grandes énergies, il n'est pas possible de réaliser des mesures en temps raisonnable. Pour générer des muons, des protons accélérés par un accélérateur de particules tel qu'un synchrotron ou un cyclotron sont envoyés sur une source de protons fixes (souvent du graphite) avec une énergie d'environ 600 Mev ce qui génère des pion  $\pi^+$  selon la réaction :



Des pions peuvent aussi être générés par la collision d'un proton avec un neutron. Le pion est une particule instable qui va se désintégrer avec un temps de vie caractéristique de 26 ns via la réaction :



Avec  $\nu_\mu$  un neutrino muonique. Lors de la production de pion via la réaction 3.32, les pions sont piégés dans la matière, ils sont immobiles dans le référentiel du laboratoire. Lors de sa désintégration (réaction 3.33), le pion produit deux particules, or par conservation de la quantité de mouvement, les deux particules doivent avoir des directions opposées. Le neutrino viole la parité, seuls des neutrinos avec un spin antiparallèle à leur quantité de mouvement existent. Le pion n'ayant pas de spin, le muon a donc aussi son spin antiparallèle à sa quantité de mouvement. La polarisation des muons est de 100% permettant d'avoir une bonne sensibilité.

Nous avons là une différence importante avec la RMN. Alors qu'en RMN, il est nécessaire d'appliquer un fort champ magnétique afin d'induire une différence importante d'occupation des niveaux d'énergie (une polarisation des noyaux), la  $\mu$ SR ne nécessite pas de champ magnétique permettant des mesures en champ nul.

#### 3.3.2 Une sonde du magnétisme local

Le muon a un spin 1/2 avec un rapport gyromagnétique important de  $\gamma_\mu/2\pi=135.5$  MHz.T<sup>-1</sup> soit trois fois plus que celui du proton. Le muon est très sensible au champ magnétique de son environnement mais ne subit pas d'effet quadrupolaire électrique à cause de son spin 1/2. Un autre avantage de la  $\mu$ SR est qu'elle peut être utilisée dans tous les matériaux, il n'y a pas besoin que ceux-ci contiennent des noyaux portant un spin.

Dans les expériences de  $\mu$ SR, nous n'allons pas chercher à détecter l'aimantation produite par la précession des spins mais nous allons nous servir d'une propriété du muon. Celui-ci a un temps de vie caractéristique de 2.2  $\mu$ s. Lors de sa désintégration, il va émettre un positron et un neutrino et un anti-neutrino suivant la réaction :



Le fait d'avoir trois produits lors de la désintégration relâche une contrainte. Lors de la réaction 3.33, il y avait deux lois de conservation, celle de l'énergie et celle de la quantité de mouvement et

deux produits de la réaction. Les deux produits étaient contraints dans la distribution de l'énergie et de la quantité de mouvement (les deux quantités sont liées) ce qui donnait une situation où les particules d'une espèce étaient mono-dispersives et avec une orientation du spin déterministe. Dans le cas de la réaction 3.34, il y a trois inconnues (les trois vecteurs vitesses) mais que deux lois de conservation, il y a une dispersion dans les vitesses (énergies) du positron. Suivant son énergie, le positron n'a pas la même distribution d'orientation, à basse énergie, la vitesse du positron est distribuée de manière quasi-isotrope alors que pour des énergies de 53 MeV (énergie maximale du positron obtenue quand le neutrino et l'anti-neutrino partent dans la même direction), la vitesse est préférentiellement dans la direction du spin du muon. La distribution de probabilité suit une cardioïde :

$$P(\theta, \epsilon) \sim 1 + a(\epsilon) \cos \theta \quad (3.35)$$

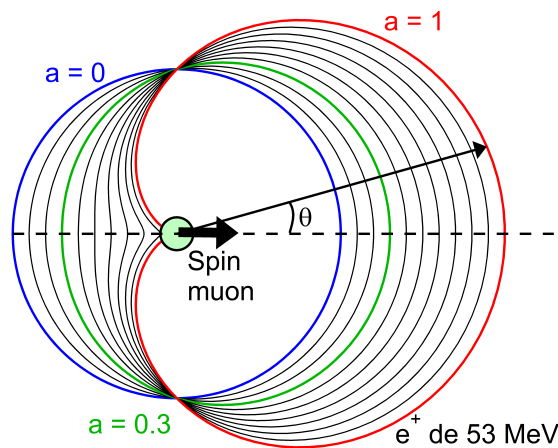


FIGURE 3.14:  $P = 1 + a \cos \theta$  pour des valeurs de  $a$  allant de 0 à 1 par pas de 0.1. Les positrons de 53 MeV ont une distribution correspondant à  $a=1$  et la moyenne sur l'ensemble des positrons donne une asymétrie totale d'environ 0.25 en condition réel.

Avec le paramètre  $a$  dépendant de l'énergie  $\epsilon$ .  $P(\theta, \epsilon)$  est représentée figure 3.14. Pour des positrons de 53 MeV,  $a$  vaut 1 mais, dû à la distribution d'énergie des positrons, s'ils sont tous détectés avec la même efficacité, il est attendu  $a=1/3$ . En condition réelle, l'asymétrie est plutôt de l'ordre de 0.25.

En suivant l'évolution de l'asymétrie au cours du temps, il est possible de remonter à la distribution de champ interne.

### 3.3.3 Dispositif expérimental

Maintenant que nous avons vu la suite de réactions menant à la détection de l'orientation du spin du muon, nous allons voir les éléments principaux d'une expérience de  $\mu$ SR. Le but du montage est de connaître à la fois la direction du spin du muon lors de sa désintégration et le temps depuis lequel il est dans l'échantillon. Le muon traverse un scintillateur juste avant d'arriver sur l'échantillon. À ce moment, une horloge démarre.

Pendant ce temps, le muon va s'implanter dans l'échantillon et commence à précesser autour du champ local. Après une durée aléatoire suivant une distribution de poisson de temps caractéristique  $2,2 \mu s$ , le muon va se désintégrer en émettant le positron. Lorsque le positron traverse un des détecteurs, l'horloge s'arrête et le nombre de coups associés à ce détecteur est augmenté d'un au temps donné par l'horloge. Le schéma de fonctionnement est représenté figure 3.15.

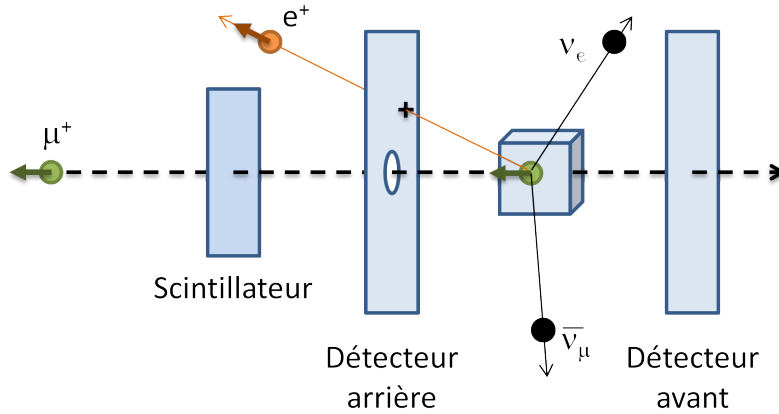


FIGURE 3.15: Schéma d'un dispositif de mesure de  $\mu$ SR à muon unique (voir texte). Il y a des détecteurs de chaque côté de l'échantillon qui fournissent un signal en quadrature de phase par rapport aux détecteurs avant et arrière. La direction du neutrino et de l'anti-neutrino ne sont pas et ne peuvent pas être relevées. Un événement sur le scintillateur déclenche l'horloge et un événement sur un des détecteurs l'arrête. Si un nouveau muon est injecté dans la chambre d'expérience avant la détection du positron ou la fin de la fenêtre de temps, les événements sont rejetés.

Les sources utilisées à *Paul Scherrer Institut* (PSI, Villigen, Suisse) et *Tri-University Meson Facility* (TRIUMF, Vancouver, Canada) sont appelées continues car les muons sont produits en continu mais à faible flux de manière à n'avoir statistiquement qu'un seul muon à la fois dans l'espace échantillon pendant une fenêtre de temps définie par l'utilisateur (typiquement 5-10  $\mu$ s). Si un muon arrive dans l'échantillon alors que le précédent n'est pas désintégré ou que plusieurs positrons sont comptés dans la fenêtre de temps, alors les événements sont rejetés. L'utilisation d'un muon à la fois rend les mesures relativement longues pour avoir une bonne statistique mais permettre une très bonne sensibilité temporelle. Il existe par ailleurs deux sources de muons pulsés dans le monde, à *Rutherford Appleton Laboratory* (ISIS, Oxford, Angleterre) et *High Energy Accelerator Research Organization* (J-PARC, Tokai, Japon). Le principe consiste à envoyer les muons par paquets avec des paquets suffisamment espacés dans le temps (25 ou 50 Hz) pour que les muons du paquet précédent se soient statistiquement tous désintégrés. De cette manière, la statistique est bien meilleure et nous pouvons accéder à des relaxations faibles à temps longs, mais il n'est plus possible de regarder l'évolution aux temps très courts, ni les hautes fréquences à cause de l'extension temporelle du paquet.

Au cours de cette thèse, les deux types de sources ont été utilisées, une source pulsée (ISIS) pour essayer de mettre en évidence une transition vers une phase "boucles de courant" (voir section 5.6) et une source continue (PSI) pour déterminer le diagramme de phases de  $\text{Sr}_2\text{IrO}_4$  dopé Rh et La.

### 3.3.4 Lieu d'implantation du muon

Contrairement à la RMN, en  $\mu$ SR, nous ne connaissons pas la position exacte de la sonde. La position du muon dans la structure va fortement dépendre de l'environnement. Quelques règles s'appliquent tout de même ; le muon étant chargé positivement, il va être attiré par les potentiels électriques faibles. Dans les oxydes tels que les iridates que nous allons étudier, il y a de l'oxygène, et ce dernier adopte souvent une valence 2- propice à attirer les muons. Ainsi, dans les oxydes, les muons s'arrêtent préférentiellement à côté d'un ion oxygène, à une distance de l'ordre de 1 Å [Brewer1991]. Il est parfois possible de déterminer la position des muons grâce à la valeur du

champ local sondée ou à la forme particulière de la relaxation associée à environnement, c'est le cas des matériaux comportant des groupements OH ou des ions fluor. De récentes études tentent de déterminer le site du muon par des calculs DFT [Möller2013, Tietze2015].

Dans le cas des iridates de strontium, l'iridium et le strontium ont une valence 4+ et 2+ respectivement, seul l'oxygène a une valence négative. Le muon va s'arrêter à côté d'eux et préférentiellement sur le site apical [Miyazaki2015].

### 3.3.5 L'évolution de l'asymétrie

Afin d'obtenir l'asymétrie du spin des muons, il faut renormaliser la différence de coups entre les deux détecteurs par rapport aux nombres de coups totaux sur les détecteurs :

$$\mathcal{A}(t) = \frac{N_B(t) - \alpha N_F(t)}{N_B(t) + \alpha N_F(t)} \quad (3.36)$$

Le terme  $\alpha$  sert à prendre en compte la différence d'efficacité entre les deux détecteurs qui peut provenir de leur géométrie ou d'une partie des positrons arrêtés par un élément de la chambre échantillon tel que le porte échantillon. Ce coefficient  $\alpha$  est proche de 1. Plus le temps passe, plus le nombre de coups sur les détecteurs est faible donc l'incertitude sur l'asymétrie augmente avec le temps de manière exponentiel  $\delta\mathcal{A}(t) \propto e^{t/2\tau}$  avec  $\tau$  le temps caractéristique de vie des muons. Le facteur 1/2 dans l'exponentiel vient du fait que l'erreur varie comme la racine carrée du nombre de muon qui arrive sur les détecteurs.

Nous détaillons ci-dessous quelques cas simples de relaxation de  $\mathcal{A}(t)$  que nous utiliserons dans nos études des composés iridates.

De manière générale, dans toutes les phases, le spin des noyaux donne un champ quasi-statique désordonné avec une distribution gaussienne. Dans la suite de ce paragraphe, supposons que le muon sent un champ magnétique local  $\vec{H}_{loc}$  faisant un angle  $\theta$  avec l'axe  $x$ , considéré ici comme l'axe de polarisation initiale du spin du muon. La polarisation  $\mathcal{P}$  du spin s'écrit le long de cet axe :

$$\mathcal{P}(t) = \cos^2 \theta + \sin^2 \theta \cdot \cos(\gamma_\mu H_{loc} t) \quad (3.37)$$

L'orientation du champ magnétique est isotrope et n'a pas une valeur unique pour tous les muons mais suit une distribution  $\rho(H_{loc})$ . La moyenne sur un grand nombre de muons de  $\mathcal{P}(t)$  est donnée par la moyenne sur l'orientation et sur le champ :

$$\mathcal{P}(t) = \int_0^\pi \frac{\sin \theta}{4\pi} d\theta \int_0^{2\pi} d\phi \int_0^{+\infty} dH_{loc} \rho(H_{loc}) [\cos^2 \theta + \sin^2 \theta \cos(\gamma_\mu H_{loc} t)] \quad (3.38)$$

$$\mathcal{P}(t) = 1/3 + 2/3 \int_0^{+\infty} \rho(H_{loc}) \cos(\gamma_\mu H_{loc} t) dH_{loc} \quad (3.39)$$

Nous prenons une distribution gaussienne de champ magnétique local de largeur  $\Delta$  :

$$\rho(H_{loc}) = 4\pi H_{loc}^2 \left( \frac{1}{\sqrt{2\pi}\Delta} \right)^3 e^{-\frac{H_{loc}^2}{2\Delta^2}} \quad (3.40)$$

En utilisant 3.39 et 3.40, nous trouvons :

$$\mathcal{P}(t) = 1/3 + 2/3 \left( 1 - \gamma_\mu^2 \Delta^2 t^2 \right) e^{-\frac{\gamma_\mu^2 \Delta^2 t^2}{2}} \quad (3.41)$$

Le membre constant 1/3 reflète la présence de champ magnétique selon l'axe  $x$  pour lesquels, le spin du muon ne précesse pas. Cette composante 1/3 est présente dans toutes les phases magnétiques gelées sauf dans le cas d'une phase ordonnée d'un monocristal. Elle est présente dans



l'équation 3.39, pour toute distribution de  $\rho(H_{loc})$ . Cette relaxation est appelée une courbe de Kubo-Toyabe statique. La figure 3.16 présente une courbe de Kubo-Toyabe en champ nul, le minimum de la courbe se trouve à  $t=\sqrt{3}/\gamma_\mu\Delta$ . Cette forme de relaxation est couramment rencontrée dans les phases paramagnétiques ou diamagnétique car le champ magnétique quasi-statique nucléaire domine souvent le champ rapidement fluctuant électronique. Cependant, dans les iridates, le site d'implantation du muon est proche des oxygènes qui ne portent pas de moment magnétique. De plus, les autres noyaux de ces composés n'ont pas de fort moment ce qui rend le champ dipolaire nucléaire négligeable.

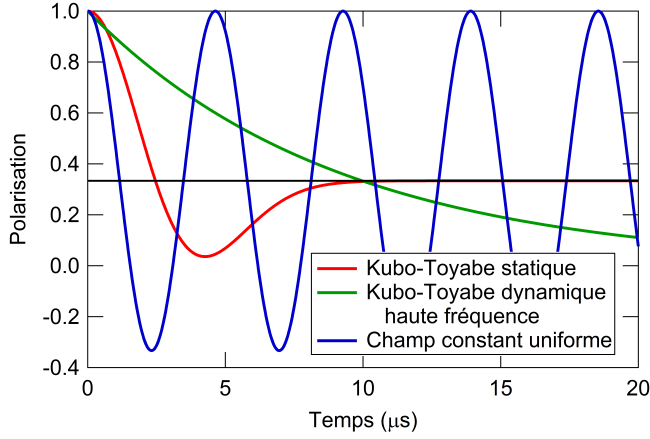


FIGURE 3.16: Évolution de la polarisation dans les trois cas discutés dans le texte (en champ nul). Au temps long, la fonction de Kubo-Toyabe statique tend vers  $1/3$ , celle de Kubo-Toyabe dynamique vers  $0$  et le cas du champ magnétique statique uniforme créer une oscillation autour de  $1/3$ .

Afin de comprendre les courbes de relaxation rencontrée dans les iridates, nous devons nous intéresser à la relaxation en présence d'un champ fluctuant. La fonction associée est la courbe de Kubo-Toyabe dynamique qui est définie par une équation intégrale récursive et est dérivée en passant par une somme infinie dans l'espace de Laplace. Nous ne traiterons pas le cas général ici mais seulement sa limite de fluctuation rapide, celle que nous rencontrons dans les iridates. Dans ce cas, la relaxation est simplement une exponentielle décroissante :

$$\mathcal{P}(t) = e^{-\frac{2\gamma_\mu^2\Delta^2}{\nu}t} \quad (3.42)$$

Avec  $\Delta$ , la largeur de la distribution de champ interne et  $\nu$ , la fréquence de changement de champ. Nous pouvons noter la disparition de la composante  $1/3$  dans ce cas mais aussi que plus la fréquence de changement de champ est élevée, plus le temps de relaxation est long.

La deuxième phase que nous rencontrerons est la phase antiferromagnétique. Dans le cas d'une poudre, la relaxation va être donnée par l'équation 3.39 avec un champ magnétique  $H_{loc}$  identique au niveau de tous les muons ( $\rho(H) = \delta(H - H_{loc})$ ), mais toujours distribué de manière isotrope. La relaxation est donc simplement :

$$\mathcal{P}(t) = 1/3 + 2/3 \cos(\gamma_\mu H_{loc}t) \quad (3.43)$$

Nous avons vu les cas asymptotiques. Dans un composé réel, plusieurs contributions au champ local interviennent. Par exemple, dans le cas de la phase AF, l'oscillation va être légèrement amortie par la présence de plusieurs sites et une distribution des champs locaux conduisant à un amortissement des oscillations spontanées.

## 3.4 Résumé

Nous avons vu le principe de fonctionnement de trois techniques expérimentales différentes qui sondent des propriétés différentes :

- L'ARPES donne des informations sur la structure de bande de laquelle nous pouvons extraire l'énergie ou la cohérence des excitations électroniques à une particule. Dans le cadre des iridates, les résultats d'ARPES permettent de discriminer les scénarios de transition isolant-métal et mettent en lumière les processus amenant à cette transition. L'ARPES permet aussi d'étudier le désordre moyen via l'étude du temps de vie des quasiparticules. Il s'agit d'un outil courant dans l'étude des isolants de Mott.
- La RMN donne une vision locale de la structure grâce aux différents couplages magnétiques et électroniques. Elle donne accès à la susceptibilité intrinsèque mesurée localement ainsi qu'au spectre d'excitation par les mesures de temps de relaxation.
- La  $\mu$ SR donne des informations sur l'homogénéité d'un composé et donne des détails parfois difficiles à obtenir avec d'autres techniques sur les phases magnétiques rencontrées. La  $\mu$ SR permet de sonder avec une grande précision les champs internes et leurs fluctuations, et donc la nature des phases magnétiques étudiées. En tant que sonde locale, elle donne aussi des informations précieuses sur l'homogénéité des phases en présence.

L'utilisation de techniques complémentaires permet d'avoir une vision globale sur la nature de la phase sondée. La mise en commun des résultats des différentes techniques permet une interprétation plus avancée que la somme des conclusions qu'on obtiendrait indépendamment grâce à des mesures, tantôt globales, tantôt locales avec une analyse faite parfois dans l'espace réel et parfois dans l'espace réciproque. Nous allons utiliser la combinaison de ces trois outils complémentaires dans le cadre de la transition isolant-métal de  $\text{Sr}_2\text{IrO}_4$  dopé Rh ou La.



## Chapitre 4

# Sr<sub>2</sub>IrO<sub>4</sub> vu par ARPES

Via la spectroscopie par photoémission résolue en angle (ARPES), nous allons dans un premier temps étudier les caractéristiques générales de la structure électronique de Sr<sub>2</sub>IrO<sub>4</sub>. Dans un deuxième temps, nous nous intéresserons à l'effet de la substitution Ir/Rh sur la structure de bande.

De manière générale, nous avons mis en évidence que, dans tous les échantillons, les dispersions des bandes sont en bon accord avec les prédictions des calculs LDA+SO, à condition en général de les décaler en énergie, ce qui reflète l'ouverture du gap dans les composés isolants et un renforcement de couplage spin-orbite "apparent", deux effets des corrélations. Par contre, nous n'avons pas mis en évidence de renormalisation importante des dispersions calculées, même pour les composés métalliques, contrairement à ce qui est en général attendu pour des métaux corrélés.

Nous avons aussi constaté d'importantes variations de l'intensité des spectres avec la polarisation utilisée, typiques de caractères orbitaux bien marqués. Ces variations étaient inattendues dans la mesure où la bande J<sub>1/2</sub> est toujours décrite comme une bande par définition très isotrope. Toutefois, ceci n'est vrai qu'en moyenne et nous avons pu déterminer, localement dans l'espace des  $k$ , les caractères orbitaux dominants des différentes bandes. Ces caractères sont finalement eux aussi en bon accord avec les calculs, mais ils révèlent une structure de bande propice au développement d'anisotropie qui pourraient jouer un rôle important dans la physique des composés. Nous nous sommes ainsi intéressés de près à la structure de la bande J=1/2 au point X, pour détecter d'éventuelles levées de dégénérescence. Nous avons montré qu'il est très important de bien tenir compte de ces variations d'intensité pour analyser correctement ces spectres. Nous retrouverons ce problème dans la discussion des données du dopage rhodium.

L'introduction de Rh provoque un déplacement rigide des bandes pouvant être compris comme un simple déplacement du potentiel chimique vers la bande d'Hubbard inférieure. Ceci est en accord avec un dopage effectif en trou, comme l'avait suggéré les mesures d'absorption. La phase métallique est un "mauvais métal", caractérisé pour l'ARPES par l'absence de pic de quasiparticule et une perte de poids spectral proche de l'énergie de Fermi que nous nommerons "pseudogap". Nous pensons que ce métal est finalement un exemple intéressant pour étudier l'effet combiné de corrélations fortes et de fort désordre. Le désordre introduit par le Rh est important dans la mesure où il va jusqu'à localiser un électron, mais l'origine de cet effet n'est pas encore bien compris.

### 4.1 La structure électronique profonde

#### 4.1.1 Les niveaux de cœur

Les niveaux de cœur sont le reflet de la composition chimique des échantillons. Ce sont des niveaux trop proches du noyau pour avoir un recouvrement avec les orbitales des atomes voisins. Ces niveaux localisés n'ont pas de dispersion et c'est ce qui les distingue des niveaux plus proches

du niveau de Fermi. Nous considérerons tous les niveaux ayant une énergie de liaison supérieure à 10 eV comme des niveaux de cœur.

Atome	Énergies en eV (niveaux)				
8 O					41.6 (2s)
38 Sr			38.9 (4s)	21.3 (4p <sub>1/2</sub> )	20.1 (4p <sub>3/2</sub> )
45 Rh			81.4 (4s)	50.5 (4p <sub>1/2</sub> )	47.3 (4p <sub>3/2</sub> )
57 La			34.3 (5s)	19.3 (5p <sub>1/2</sub> )	16.8 (5p <sub>3/2</sub> )
77 Ir	63.8 (4f <sub>5/2</sub> )	60.8 (4f <sub>7/2</sub> )	95.2 (5s)	63.0 (5p <sub>1/2</sub> )	48.0 (5p <sub>3/2</sub> )

TABLE 4.1: Énergie de liaison, inférieure à 100 eV, des différents atomes présents dans  $Sr_2IrO_4$  et ses dopages La et Rh. Les données sont extraites de [Williams2001].

La figure 4.1 présente les spectres des niveaux de cœur dans différents échantillons de  $Sr_2IrO_4$  pur et dopés, et dans  $Sr_3Ir_2O_7$  pour comparaison. La remontée de l'intensité pour les petites énergies cinétiques (grandes énergies de liaison) provient des électrons secondaires. La largeur de plusieurs électrons-volts des raies est due au faible temps de vie des excitations de grande énergie. Tous les niveaux de cœur de Sr, Ir et O sont bien identifiables. Le niveau 2s de l'oxygène est éloigné de celui donné par [Williams2001] (mesuré sur  $O_2$ ) mais correspond bien aux valeurs trouvées dans les oxydes [DiStefano1971]. Les niveaux 4f de l'iridium présentent une structure avec deux pics, ce qui est vraisemblablement dû à différents modes d'écrantage [Kahk2014].

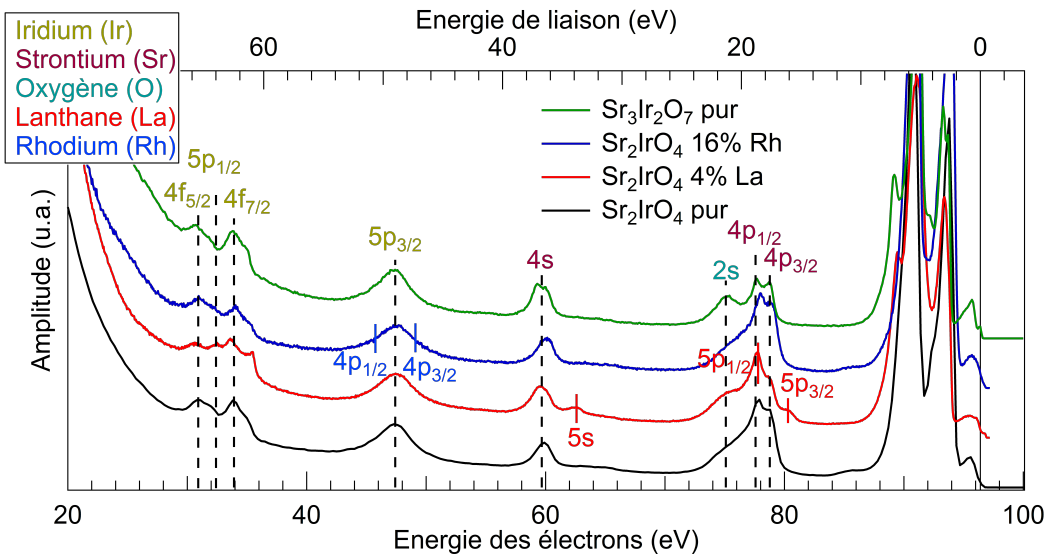


FIGURE 4.1: Spectre de  $Sr_2IrO_4$  pur, dopé 16% Rh, dopé 4% La et  $Sr_3Ir_2O_7$  pur sur une plage d'énergie de 20 à 100 eV avec une énergie de photon incidente de 100 eV. Le travail de sortie est d'environ 4 eV. La remontée à basse énergie provient des électrons secondaires. Les niveaux de cœur des éléments Ir, Sr et O sont repérés par des traits verticaux pointillés et les niveaux de cœur de Rh et La sont repérés par des traits verticaux pleins sur le spectre correspondant, en bleu et rouge respectivement.

La différence entre  $Sr_2IrO_4$  et  $Sr_3Ir_2O_7$  est la stœchiométrie des espèces chimiques ce qui est visible dans le rapport d'intensité entre le niveau de cœur 2s de l'oxygène et les niveaux 4p du strontium vers 20 eV d'énergie de liaison. Les niveaux de cœur de La sont visibles, même pour de faibles dopages, de l'ordre de 4%. Par contre, le niveau 5p<sub>1/2</sub> est au milieu des orbitales 4p du strontium. Le spectre sur l'échantillon dopé Rh met en évidence une largeur plus importante du

pic vers 50 eV d'énergie de liaison mais les pics de Rh ne sont pas résolus. Afin de s'assurer de la composition de l'échantillon, nous avons utilisé une énergie de photon plus importante de 800 eV pour avoir accès à plus de niveaux de cœur, en particulier les niveaux 3d du rhodium visibles sur la figure 4.2. Les niveaux 3d du rhodium sont ici loin de tout autre niveau de cœur.

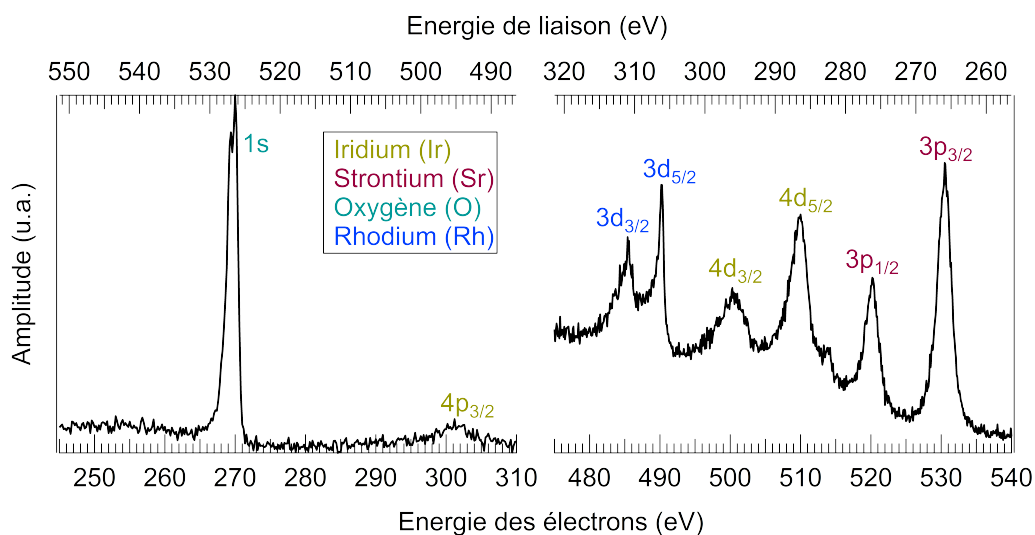


FIGURE 4.2: Spectres de Sr<sub>2</sub>IrO<sub>4</sub> dopé 16% Rh sur les plages d'énergie de 245-310 eV et 470-540 eV. L'énergie des photons incidents est de 800 eV.

Ces spectres permettent de s'assurer que c'est bien l'échantillon qui est sous le faisceau et non un matériau alentour comme de l'époxy d'argent, du graphite ou du cuivre. Au travers de ces spectres, nous pouvons aussi apprécier qualitativement l'état de surface des échantillons. Malgré la possibilité de mesurer ainsi le poids spectral des différentes espèces, nous n'avons pas utilisé la photoémission pour évaluer les concentrations en dopant pour des raisons de précision, de temps de faisceau limité et de praticité. Nous les avons déterminées par EDX (voir section 2.2) sur la même surface que celle mesurée par ARPES.

#### 4.1.2 Les bandes de valence de l'oxygène

Les bandes de valence de l'oxygène ont typiquement des énergies de liaison comprises entre 2 et 10 eV. En réalité, les orbitales 2p de l'oxygène sont hybridées avec les niveaux 5d de l'iridium. Du coup, les bandes ne viennent pas uniquement des oxygènes comme visible sur la densité d'état figure 4.3(a), tout comme les bandes proches du niveau de Fermi ne viennent pas exclusivement de l'iridium. Ces bandes dispersent car les orbitales des atomes voisins se chevauchent, ce qui permet aux électrons de se délocaliser, mais elles ne participent pas aux propriétés de basse énergie car elles sont pleines. La dispersion expérimentale sur un chemin  $\Gamma$ MX $\Gamma$  (se référer à la figure 4.4(a) pour la dénomination des points de haute symétrie) donne des résultats très proches des calculs. Cependant, un décalage d'environ 550 meV vers le bas, visible figure 4.3(b), doit être appliqué au calcul pour correspondre aux données expérimentales.

Lors des dopages Rh et La, nous n'avons pas observé de variation majeure dans les dispersions des bandes de valence. En particulier, la substitution Ir/Rh localise un électron de l'iridium sur le site du rhodium et nous aurions pu nous attendre à observer l'apparition d'une bande non dispersive associée à ces électrons localisés ou des modifications des bandes des oxygènes voisins. Ceci n'a pas été le cas, mais comme ces modifications toucheraient peu d'atomes (15% des sites au plus), il est

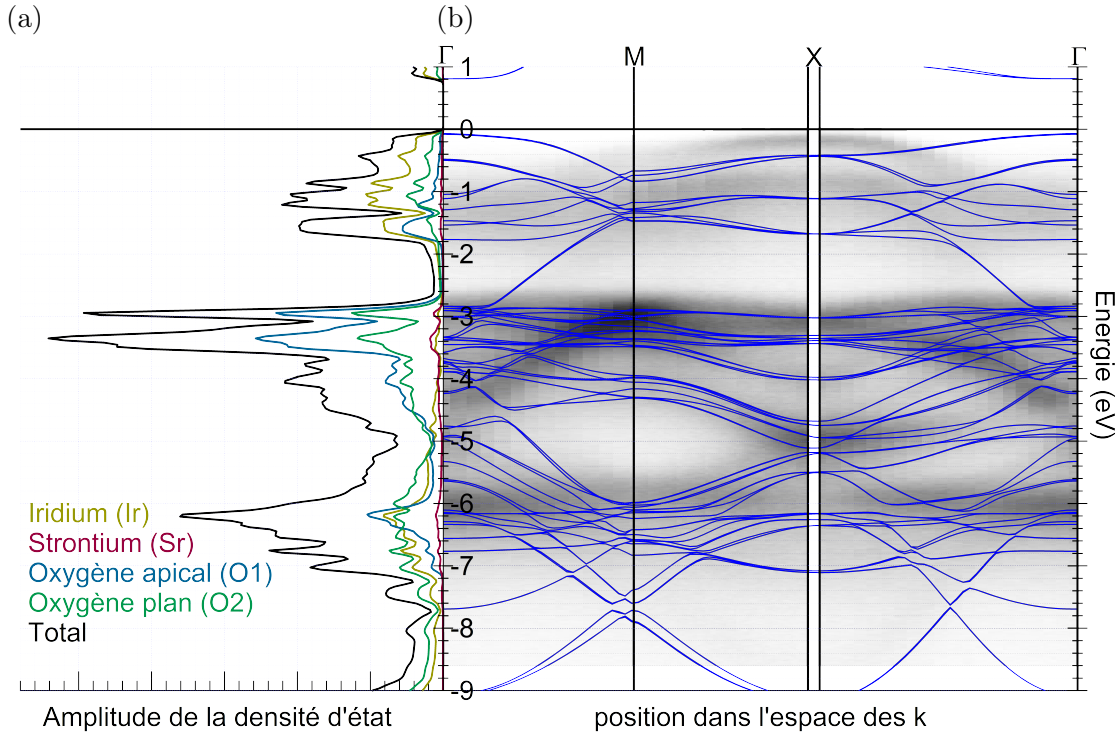


FIGURE 4.3: (a) Calcul LDA+SO de la densité d'état en fonction de l'énergie de liaison. (b) Dispersions expérimentales (en niveaux de gris) et calculées (courbes bleues) des bandes de valence sur un contour  $\Gamma$ MX $\Gamma$ . Les calculs (a, b) ont été décalés vers le bas de 550 meV afin de mieux correspondre aux données expérimentales.

possible qu'elles ne soient pas détectables.

## 4.2 Les bandes $J_{eff}=1/2$ et $3/2$

### 4.2.1 Les caractéristiques générales

Au cours de cette thèse, nous nous intéresserons principalement aux bandes les plus proches du niveau de Fermi qui contrôlent les propriétés électroniques. Comme visible figure 4.3(a), les bandes comprises entre 1 et -2 eV proviennent en majeure partie de l'iridium comme le montre la densité d'états de la figure 4.3(a), c'est pourquoi la structure de bande obtenue peut être décrite schématiquement à partir des niveaux atomiques de l'iridium comme nous l'avons fait en section 1.1.2 (voir figure 1.2). La densité d'états au niveau de Fermi contient malgré tout une fraction importante de l'oxygène du plan, montrant une bonne hybridation de ceux-ci et l'importance de l'oxygène du plan par rapport à l'oxygène apical dans les excitations électroniques de faible énergie. C'est aussi de là que vient le caractère principalement 2D des propriétés du composé. La dispersion observée par ARPES ne dépend pas de l'énergie de photon utilisée, ce qui traduit une indépendance en  $k_z$ , qui confirme ce caractère 2D. La dispersion selon  $k_z$  est discutée en annexe 6.2 (voir figure 6.1). Pour cette raison, nous travaillerons en général à 100 eV pour avoir accès à l'ensemble de la zone de Brillouin (BZ) sans pour autant perdre en résolution.

La figure 4.4(b) présente la dispersion expérimentale des bandes proches du niveau de Fermi, dans un échantillon isolant dopé avec 4% Rh. Le chemin choisi, indiqué en figure 4.4(a), permet de voir les principales bandes. Comme nous l'avons présenté en introduction, avec la Fig. 1.6, la

bande la plus importante est la bande  $J_{1/2}$ , qui est maximum au point X. C'est celle qui est demie remplie dans un calcul LDA et dans laquelle s'ouvre le gap. L'autre bande bien visible est une des deux bandes  $J_{3/2}$ , complètement remplie, qui est maximum en  $\Gamma$  vers -0.4 eV.

Nous pouvons remarquer que ces bandes semblent avoir des intensités très différentes dans des points pourtant équivalents. Au point  $\Gamma$  (0, 0), la bande  $J_{3/2}$  n'est pas très visible alors qu'elle est très forte en  $\Gamma'$  ( $\frac{\pi}{a}, \frac{\pi}{a}$ ). C'est un phénomène bien compris, qui est lié à l'existence de deux iridiums inéquivalents dans la structure.  $\Gamma$  et  $\Gamma'$  sont équivalents dans la maille à deux iridiums (2Ir), mais pas dans la maille à un iridium (1Ir). Comme nous l'expliquons en annexe, les bandes directes, de la zone à 1Ir, sont typiquement intenses, et les bandes repliées, peu intenses. De même, la bande  $J_{1/2}$  est forte selon  $\Gamma X$  et faible selon  $\Gamma' X$ . À ces variations d'intensité s'ajoutent des effets de polarisation que nous étudierons en détail plus loin.

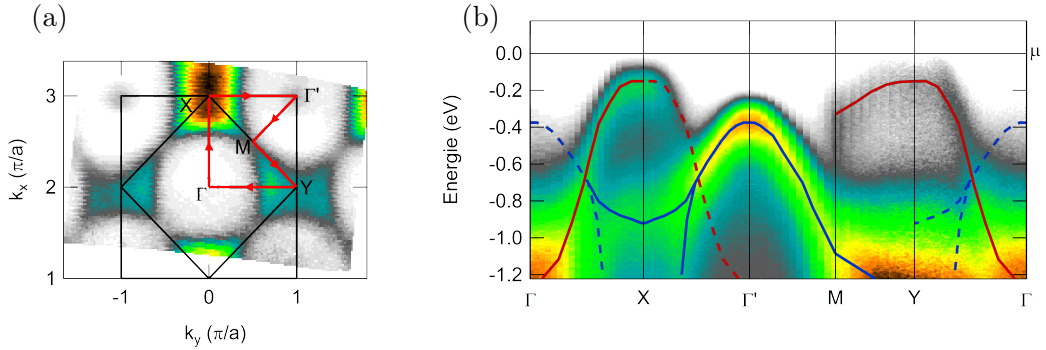


FIGURE 4.4: (a) Carte dans l'espace des  $k$  de l'intensité intégrée pour une énergie de liaison de 200 meV d'un échantillon  $\text{Sr}_2\text{IrO}_4$  dopé 4% Rh à 50 K. L'énergie de photon utilisée est de 100 eV avec une polarisation linéaire horizontale (voir annexe 6.2). Le chemin rouge est celui utilisé pour extraire les données de la figure (b). Le carré noir épais représente la zone de Brillouin à un iridium (BZ 1Ir) et le carré plus fin, celle de la maille à deux iridiums (BZ 2Ir). (b) Dispersion selon le contour rouge de la figure (a). Les bandes rouges (bleues) représentent la dispersion des bandes  $J_{1/2}$  ( $J_{3/2}$ ) relevée en suivant le maximum d'intensité. Les traits pleins représentent les bandes directes et les pointillées, les bandes repliées (voir annexe 6.2).

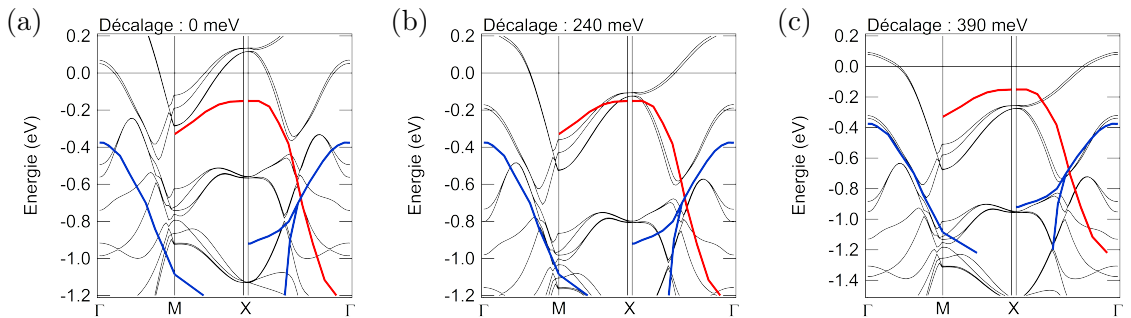


FIGURE 4.5: (a-c) Comparaison de la dispersion des bandes obtenues expérimentalement (bandes rouges et bleues épaisses) dans l'échantillon dopé à 4% Rh de la figure 4.4(b) et obtenues par calcul LDA+SO à  $k_z=0$  (bandes vertes fines). les bandes calculées sont décalées vers le bas de 240 meV sur la figure (b) et 390 meV sur la figure (c).



### 4.2.2 Comparaison à la LDA

Sur la figure 4.5(a), les dispersions extraites de la figure 4.4(b) sont comparées aux calculs LDA+SO de la figure 4.3(b) effectués avec WIEN2k [Blaha2001] par V. Brouet. Les calculs (bandes noires) donnent un grand nombre de bandes car la maille primitive de  $\text{Sr}_2\text{IrO}_4$  est composée de deux iridiiums par plan et de deux plans, soit quatre iridiiums par maille (voir annexe 6.1). À première vue, le calcul et l'expérience ne sont pas en bon accord. Toutefois, il est possible de reconnaître que les mêmes structures sont présentes, mais à des énergies différentes. Tout comme dans le cas des bandes de valence de l'oxygène figure 4.3(b), il est nécessaire d'appliquer un décalage des bandes du calcul afin d'avoir un accord entre les deux. La figure 4.5(b) présente un décalage de 240 meV ce qui permet d'obtenir un accord correct avec les bandes  $J_{1/2}$  (rouge) mais pas avec  $J_{3/2}$  (bleu). Pour obtenir un accord avec les bandes  $J_{3/2}$ , il faut appliquer un décalage d'environ 390 meV visible figure 4.5(c).

La distance entre les bandes  $J_{1/2}$  et  $J_{3/2}$  est plus grande que celle prévue par le calcul. La distance la plus commune entre le sommet de  $J_{1/2}$  et de  $J_{3/2}$  est d'environ 300 meV alors que le calcul prédit environ 50 meV. Le calcul prédit en particulier que la bande  $J_{3/2}$  n'est pas tout à fait remplie (petite poche de trous en  $\Gamma$ ) alors qu'elle l'est en réalité. Cette différence est aussi présente dans  $\text{Sr}_2\text{RhO}_4$  [Liu2008] et peut s'expliquer par un renforcement de la valeur apparente du couplage spin-orbite par les corrélations. Les "bonnes" positions relatives des bandes  $J_{1/2}$  et  $J_{3/2}$  sont obtenues dans des calculs tenant compte de ces corrélations, soit par un calcul LDA +(U,J) [Zhou2017], soit par DMFT [Martins2011].

Souvent, les bandes obtenues par LDA ont besoin d'être renormalisées pour prendre en compte la masse effective plus grande des électrons en présence de corrélations. Ici, le calcul et l'expérience sont en accord sans introduire de renormalisation. Toutefois, nous ne pensons pas que ce soit le signe d'absence de corrélations, mais plutôt que ces bandes ne doivent pas être vues comme des bandes de quasiparticules, mais plutôt comme des bandes incohérentes. Ce comportement peut également être discuté dans le cas de  $\text{Sr}_3\text{Ir}_2\text{O}_7$  que nous avons également étudié [Brouet2018].

### 4.2.3 Caractère orbital des bandes

Les bandes proches du niveau de Fermi sont souvent étiquetées  $J_{1/2}$  et  $J_{3/2}$ . Nous allons ici nous intéresser à leur caractère orbital, tel qu'il peut être déduit des mesures ARPES dépendant de la polarisation. En effet, nous avons vu que la polarisation permet de sélectionner des orbitales d'une certaine parité par rapport à un plan miroir (voir annexe 6.2).

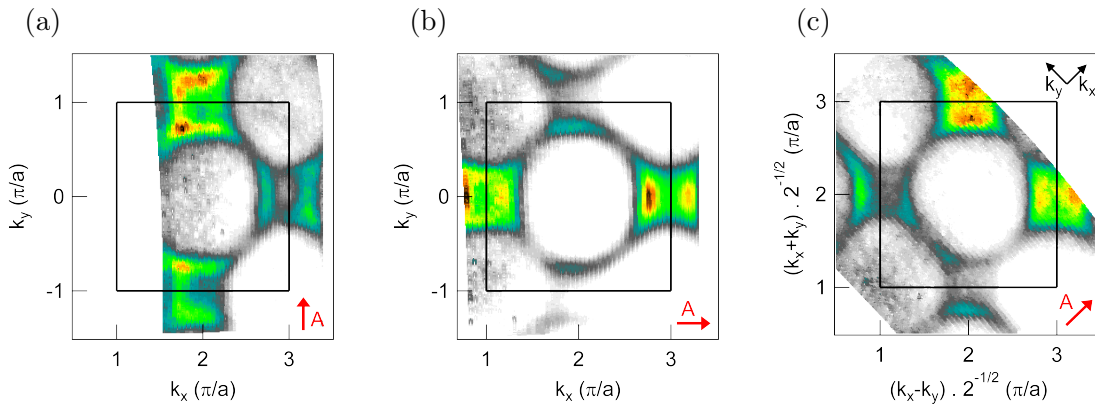


FIGURE 4.6: Surface de Fermi d'un échantillon  $\text{Sr}_2\text{IrO}_4$  dopé 16% Rh dans différentes conditions de polarisation et d'orientation. Polarisation linéaire verticale avec un échantillon orienté GX (a), polarisation linéaire horizontale avec l'échantillon orienté GX (b) et GM (c). La géométrie de mesure est indiquée figure 6.2.

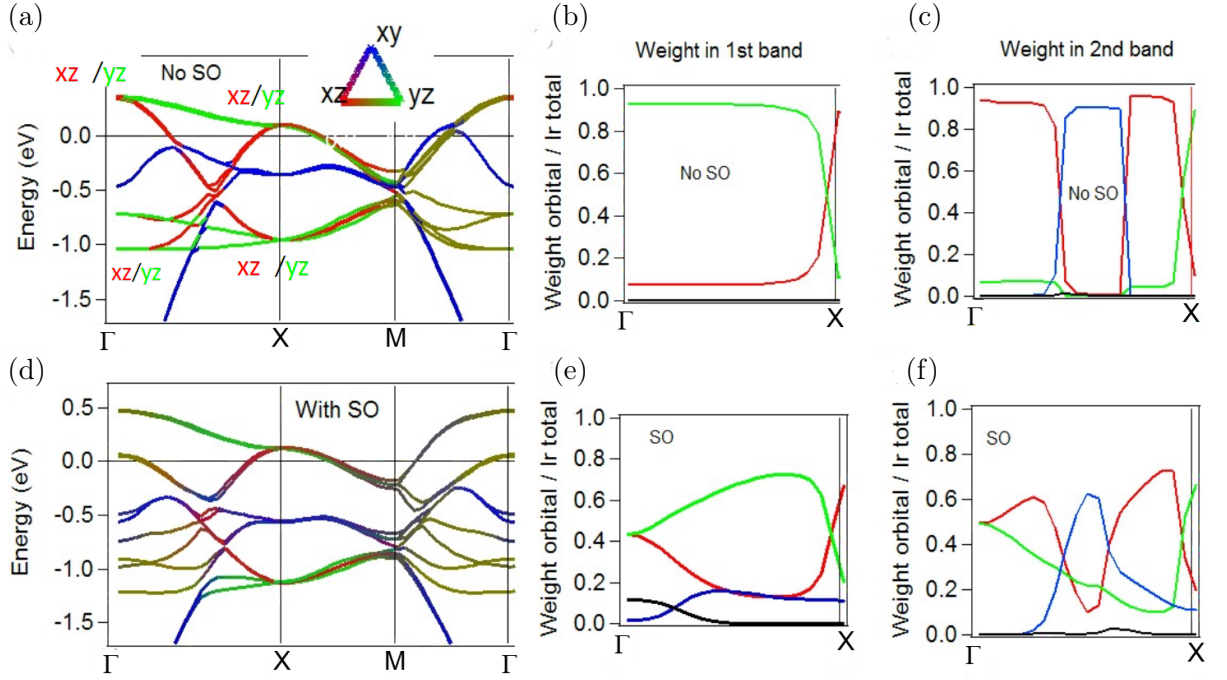


FIGURE 4.7: (a) Calcul de la structure de bande selon  $\Gamma X M \Gamma$  sans couplage spin-orbite. Le caractère orbital est codé par l'échelle de couleur à trois composantes. En (b) et (c), le caractère orbital, calculé par WIEN2k, des deux bandes les plus hautes suivant  $\Gamma X$ . Les courbes noires représentent l'orbitale  $d_{x^2-y^2}$ . (d-f) Mêmes graphes que (a-c) en incluant le couplage spin-orbite.

La figure 4.6 présente un même échantillon  $\text{Sr}_2\text{IrO}_4$  dopé avec 16% Rh sous différentes conditions de mesure. Nous pouvons voir des variations d'intensité des poches autour de X selon la polarisation de la lumière et l'orientation de l'échantillon. Les observations sont communes à tous les échantillons de la famille de  $\text{Sr}_2\text{IrO}_4$ . Si la bande qui forme ces poches était parfaitement isotrope, nous ne devrions pas avoir de telles variations. Il y aurait toujours une partie paire et impaire de cette bande par rapport à tous les plans. Ici nous voyons qu'en figure 4.6(a), les poches dans la direction de  $\vec{A}$  sont intenses, c'est à dire  $k_y$  pour (a) et  $k_x$  pour (b). Ces deux observations ont la même signification, la polarisation est paire par rapport à  $yz$  en (a) et par rapport à  $xz$  en (b) et la bande observée doit être paire par rapport à  $yz$  en Y et pair par rapport à  $xz$  en X. Pour discriminer un peu plus le caractère orbital, nous pouvons nous servir de l'orientation  $\Gamma M$ . Nous avons alors la même intensité selon  $k_x$  et  $k_y$ , ce qui est attendu puisque la polarisation est diagonale. Nous voyons aussi que l'intensité augmente quand  $k_x$  augmente ce qui indique cette fois que le caractère orbital est dominé par des orbitales hors plans (voir annexe 6.3) ce qui disqualifie les orbitales  $d_{xy}$ . Cet ensemble de mesures montre que la bande  $J_{1/2}$  au point X a un caractère  $d_{xz}$  en X et  $d_{yz}$  en Y. Plus de détails sur ce raisonnement sont données en annexe 6.2.

Il est généralement considéré que la définition de la bande  $J_{1/2}$  est d'être un mélange équitable des 3 orbitales  $d_{xy}$ ,  $d_{xz}$  et  $d_{yz}$ . Toutefois, nous avons la preuve ici que ce n'est pas le cas. En fait, seuls les points de l'espace des  $k$  où les trois orbitales  $d$  sont dégénérées donnent lieu à un mélange proportionné et ce n'est pas le cas pour la plupart des points  $k$ . Cette situation n'est présente que proche du point M, suivant la direction  $\Gamma M$  (voir figure 4.7(a,d)). Notre résultat n'est donc pas en contradiction avec le modèle de bande  $J_{1/2}$ , mais il révèle clairement des anisotropies locales, qui sont le plus souvent ignorées.

Pour mieux comprendre quel caractère orbital est attendu dans le calcul, nous avons fait un calcul dans une maille faiblement orthorhombique pour extraire les différents poids  $d_{xz}$ ,  $d_{yz}$  et  $d_{xy}$ . La figure 4.7(b-c,e-f) montre ces poids sous forme de couleurs, et explicitement pour les deux

bandes les plus hautes suivant  $\Gamma\text{X}$ , dans un calcul avec et sans spin-orbite. Par exemple, au point  $\Gamma$ , la bande du haut est presque totalement  $d_{yz}$  selon  $k_x$  (a-c) avant que le couplage spin-orbite ne soit appliqué (voir figure 4.7(b)). La séparation avec la bande  $d_{xy}$  à  $-0.5$  eV est trop grande par rapport au couplage spin-orbite  $\lambda=0.5$  eV pour lui donner un poids significatif. La conséquence de l'application du couplage spin-orbite est la levée de dégénérescence du doublet d'environ 0.5 eV, mais le caractère orbital reste essentiellement partagé entre  $d_{xz}$  et  $d_{yz}$  avec un mélange de seulement 10% de  $d_{xy}$  et  $d_{x^2-y^2}$  (voir figure 4.7(e)). De plus, le couplage spin-orbite n'a pas d'effet en X parce qu'il s'applique entre des bandes directes et repliées comme visible figure 4.7(d-f). Le caractère est 70%  $d_{xz}$  selon  $k_x$  et 70%  $d_{yz}$  selon  $k_y$ , en bon accord avec nos observations, tout du moins qualitativement. Les changements de caractère autour de X sont dus à des croisements de bandes et non à des mélanges de caractères. En réalité, le couplage spin-orbite effectif est supérieur à 0.5 eV à cause des corrélations [Liu2008, Zhou2017] ce qui mélange un peu mieux les bandes mais garde la même tendance.

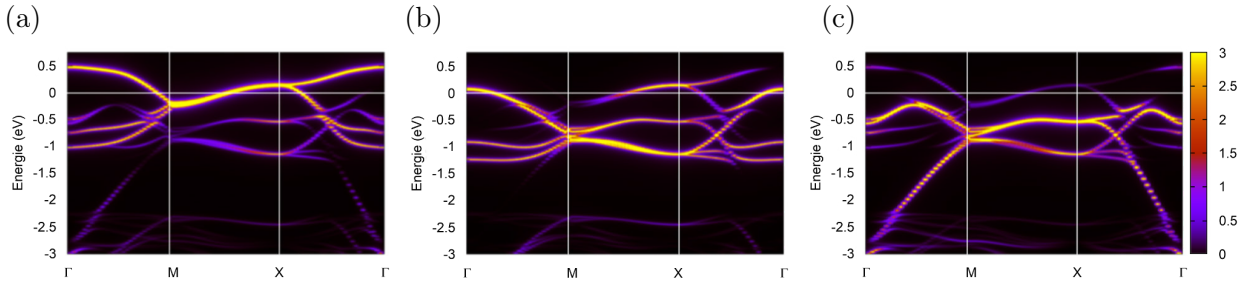


FIGURE 4.8: Structure de bande calculée par LDA+SO de  $\text{Sr}_2\text{IrO}_4$  projetée sur  $J_{1/2}$  (a),  $J_{3/2}$ ,  $|m_j| = 3/2$  (b) et  $J_{3/2}$ ,  $|m_j| = 1/2$  (c) extrait de [Martins2017].

Ceci ne veut pas dire que l'ensemble de la bande diffère de  $J_{1/2}$ . La figure 4.8 faite par notre collaborateur C. Martins qui obtient les mêmes résultats que nous dans la base  $(xz, yz, xy)$  montre que la projection sur une base  $(J_{1/2}, J_{3/2})$  garde un fort caractère  $J_{1/2}$  à ce doublet, comme publié également par beaucoup d'autres auteurs [Jin2009].

Il faut noter que nous n'avons pas introduit ici le gap qui lève la dégénérescence du doublet en X dans  $\text{Sr}_2\text{IrO}_4$ . Le détail de l'ouverture d'un gap peut dépendre de la nature du gap mais puisque nous devons avoir  $xz$  selon  $\Gamma\text{X}$  et  $yz$  selon  $\text{X}\Gamma'$ , il doit mélanger les caractères  $xz$  et  $yz$  en X (ou plus exactement la bande repliée de  $yz$  qui a la symétrie de  $xz$ , voir annexe 6.2).

À travers cette discussion, nous révélons un caractère unidimensionnel caché à cette structure. Comme dans les ruthénates, qui ont une structure très similaire, il y a un motif sous-jacent de chaînes d'orbitales  $d_{xz}$  suivant  $k_x$  et  $d_{yz}$  suivant  $k_y$ , qui n'est pas complètement détruit par le fort couplage spin-orbite. La conséquence de ce caractère unidimensionnel caché est la présence d'un relativement bon "nesting" autour des points X, comme indiqué par  $q_x$  et  $q_y$  sur la figure 4.9(a). Ceci pourrait conduire à une brisure de symétrie qui ouvre par exemple un gap selon  $x$  mais pas selon  $y$  (voir figure 4.9(c)). Nous discuterons de ce cas en analysant le cas des composés dopés Rh.

#### 4.2.4 Discussion d'un éventuel ordre caché en X

Sur la figure 4.4(b), nous avons remarqué que les dispersions dans les deux directions  $\Gamma\text{X}$  et  $\Gamma\text{Y}$  ne semblent pas les mêmes. Mise à part les différences d'intensité due à la polarisation, la bande semble plus plate au sommet selon  $\Gamma\text{Y}$  et plus large en  $k$ . Ce comportement est assez général et la figure 4.10(b-d) présente un autre exemple dans le composé pur, avec deux coupes,  $\Gamma\text{X}$  (b) et  $\Gamma\text{Y}$  (c). Pour quantifier une éventuelle différence, la dispersion a été extraite par des ajustements des coupes MDC par des lorentziennes (croix vertes pour le point X en  $(\pi/a, 0)$  et bleues pour le

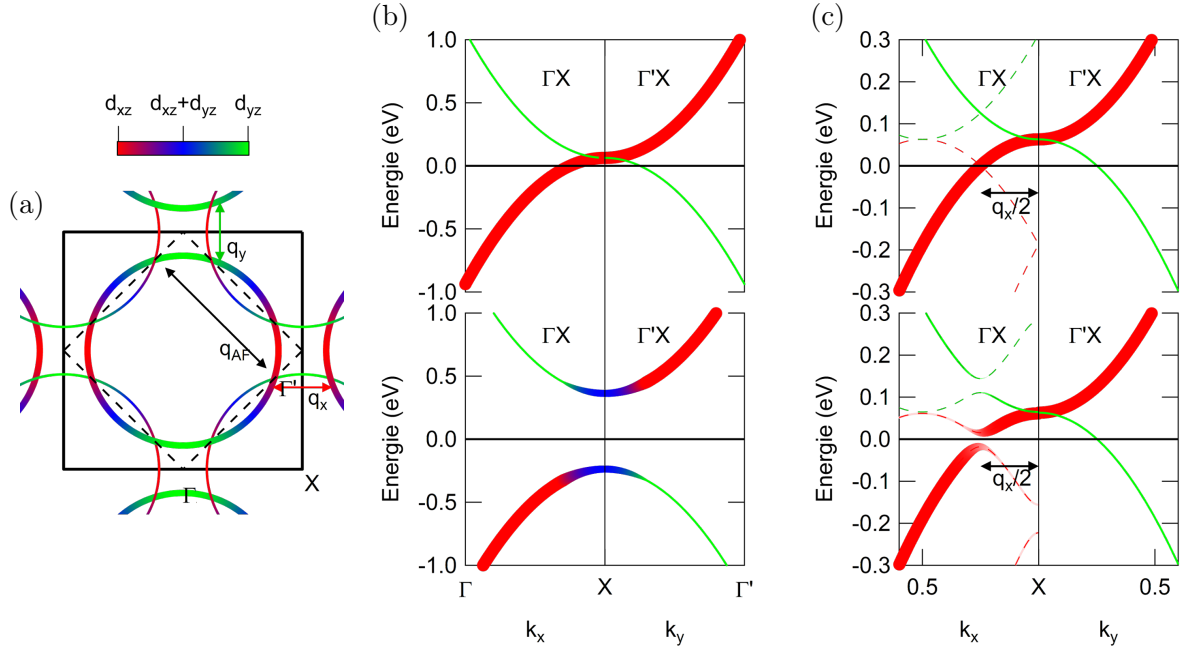


FIGURE 4.9: (a) Schéma de la surface de Fermi attendue dans un calcul LDA. Les bandes épaisses sont celles obtenues en considérant une maille non distordue (bande directe) et en traits fins, celles obtenues en appliquant un décalage de  $(\pi/a, \pi/a)$  correspondant au vecteur antiferromagnétique (bande repliée). Aussi bien l'ordre AF que la distorsion structurale implique ce repliement. (b) Coupe en  $(\pi/a, 0)$  selon  $\Gamma X$  et  $\Gamma'X$  de la bande  $J_{1/2}$ . En haut, le cas sans interaction, les bandes  $d_{xz}$  directe et  $d_{yz}$  repliée sont dégénérées en X. En bas, leur interaction provoque l'ouverture d'un gap avec une bande de caractère  $d_{xz}$  en bas et  $d_{yz}$  en haut selon  $\Gamma X$  et inversement selon  $\Gamma'X$  sauf en X où les deux caractères sont mélangés. Les bandes ont une variation brutale d'intensité au sommet, elle augmente ou diminue selon la bande et la direction regardée. (c) En pointillés, les bandes décalées de plus ou moins le vecteur de "nesting"  $\vec{q}_x$  visible figure (a). Le vecteur de "nesting" n'existe que quand le niveau de Fermi est dans la bande inférieure. En haut, le cas sans interaction entre les bandes et en bas avec interaction. Il y a ouverture d'un gap au croisement des bandes, ce qui arrive au niveau de Fermi par définition de  $\vec{q}_x$ . Cette ouverture de gap ne se fait que selon  $k_x$  dans le cas d'une instabilité selon  $\vec{q}_x$ .

point Y en  $(2\pi/a, \pi/a)$ ). Quand nous superposons les deux dispersions (voir figure 4.10(f)), elles ne coïncident pas. La figure 4.10(g) présente une MDC de chacun des points X pour une énergie de liaison de 300 meV. Il semble évident que la distance entre pics n'est pas la même, dans ces conditions, la différence d'écartement est d'environ  $0.17 \pi/a$ . Nous allons discuter s'il s'agit d'une réelle différence, et donc d'une brisure de symétrie, ou d'un effet parasite, dû aux fortes variations d'intensité.

Considérons d'abord le cas d'une réelle brisure de symétrie. Bien que nous observions une différence entre  $k_x$  et  $k_y$ , il est évident qu'elle dépend surtout des conditions de polarisation, comme pour les surfaces de Fermi du Rh (figure 4.6). Toute brisure de symétrie qui doublerait la raie en X pour aboutir à la situation de la figure 4.9(c), pourrait donner des résultats différents dans les deux directions si la polarisation "sélectionne" des poids différents de ces deux bandes dans les deux directions. Nous allons donc considérer toutes les levées de dégénérescence possibles.

Après l'ouverture du gap, il reste une quadruple dégénérescence au point X : 2 pour le pseudospin et 2 pour les deux plans inéquivalents.

- L'existence de 2 plans inéquivalents donne lieu à une petite levée de dégénérescence des dispersions, qui reste dégénérées en X. Dans le calcul (annexe 6.1), la levée de dégénérescence reste faible par rapport à celle constatée ici avec une valeur de  $0.02 \pi/a$ , à  $k_z=0$ , 200 meV

sous le sommet de la bande. Cette explication n'est donc pas la plus probable, bien que nous ne puissions pas exclure que ce dédoublement soit plus fort dans la réalité que dans le calcul.

- Une levée de dégénérescence du pseudo-spin n'est pas attendue dans une phase antiferromagnétique. Dans le cas de  $\text{Sr}_2\text{IrO}_4$ , il y a une petite composante ferromagnétique dans le plan  $ab$  qui pourrait donner une levée de dégénérescence résiduelle, en particulier en surface. Nous pouvons noter toutefois que cet effet est très générique et persiste dans les composés fortement dopés en Rh, où il n'y a plus de transition magnétique, donc cette explication n'est pas la plus probable. Des levées de dégénérescence plus compliquées ont été proposées pour cette dégénérescence, comme par exemple un ordre d'onde de densité de spin-orbite avec une symétrie  $d$ -wave [Zhou2017]. Cette explication nous intéresse particulièrement puisqu'elle suppose des boucles de courant donnant lieu à un ordre caché, qui présentent des analogies avec celui observé par nos collaborateurs aux neutrons [Jeong2017]. Il semble toutefois que l'ordre envisagé par [Zhou2017] ne soit pas compatible avec celui observé en neutrons. De plus, ces auteurs se sont basés sur des mesures d'ARPES de [De La Torre2015] prédisant un grand splitting au point X. Une levée de dégénérescence de 0.2 eV y est annoncé avec une bande vers -0.1 eV et l'autre vers -0.3 eV, qui est totalement incompatible avec nos données (voir EDCs de la figure 4.10(e)), comme avec celles de la plupart de la littérature. Nous pensons que ce splitting, qui n'apparaît pas clairement dans les données brutes est un artefact du traitement par dérivée seconde. L'explication de [Zhou2017] pourrait néanmoins expliquer une levée de dégénérescence dans notre cas, avec une amplitude beaucoup plus faible.
- La dernière possibilité serait une brisure de symétrie entre  $x$  et  $y$ , bien qu'elle n'ait jamais été observée directement à notre connaissance. Vraisemblablement, nous observerions la superposition des deux domaines en ARPES, mais comme la polarisation sélectionne essentiellement  $d_{xz}$  ou  $d_{yz}$ , elle pourrait mettre cette différence en valeur.

Il y a donc deux explications compatibles avec nos données (le pseudospin et une différenciation  $x/y$ ), même si elles imposent toutes les deux une levée de dégénérescence assez faible, bien plus que celle envisagée initialement par [Zhou2017].

Nous hésitons néanmoins à conclure à une réelle levée de dégénérescence, parce que la différence des distributions d'intensité pourrait aussi expliquer assez naturellement ces différences. Il y a une variation assez brutale d'intensité au centre de la bande pour  $k_y$ , qui est moins grande ou même inverse pour  $k_x$ . Nous pouvons facilement comprendre une variation assez brutale au centre de la bande à cause de l'ouverture du gap qui module les intensités aussi bien à travers le mélange des caractères orbitaux que le mélange entre bandes directes et repliées (voir figure 4.9(b)).

Si l'on suppose une variation assez forte d'intensité le long de la dispersion, nous nous attendons à une distorsion des spectres. La figure 4.11(a-c) représente une simulation de trois variations d'intensité différentes pour une même bande, les paramètres utilisés sont notés dans la légende. La dispersion apparente est différente dans les trois cas, une manière de la mettre en évidence est de prendre une coupe MDC. La figure 4.11(e) montre que pour une même dispersion réelle, selon les variations d'intensité le long de la bande, la position des pics en MDC va être modifiée. Les données de la simulation vont dans le même sens que les données expérimentales, plus l'intensité relative du centre par rapport aux "branches" de la dispersion est importante, plus la dispersion semble "serrée" au sommet et inversement. C'est donc une hypothèse probable pour expliquer nos résultats.



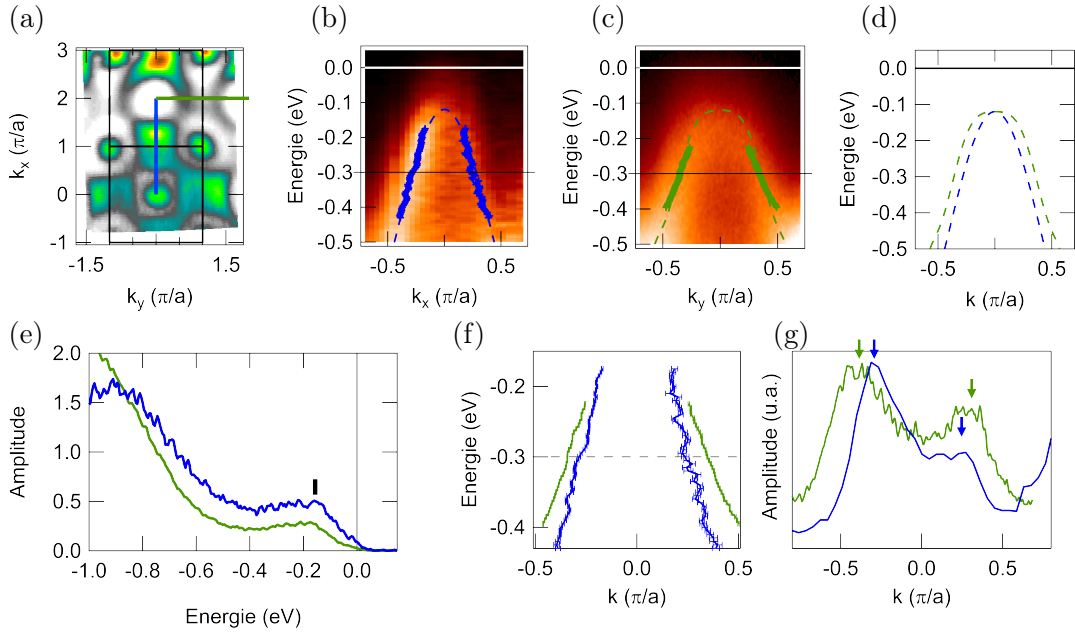


FIGURE 4.10: (a) Carte dans l'espace des  $k$  de l'intensité intégrée pour une énergie de liaison de 300 meV d'un échantillon  $\text{Sr}_2\text{IrO}_4$  pur. Les traits vert et bleu représentent les coupes utilisées dans le reste de la figure. (b-c) Coupe autour de X selon la direction bleue pour (b) et verte pour (c) de la figure (a). Les croix représentent les dispersions extraites via des MDC. Les traits pointillés représentent les dispersions apparentes. (d) Superposition des modèles des figures (b) et (c) montrant la différence de dispersion. (e) EDC au centre des deux points X avec le même code couleur. Le trait épais indique la position de la bande  $J_{1/2}$ . (f) Superposition des dispersions extraites autour des deux points X. Le trait pointillé horizontal représente l'énergie à laquelle sont extraites les valeurs pour la figure (g). (g) MDCs des deux points X extraits pour une énergie de liaison de 300 meV. Les flèches représentent la position des pics sur la courbe de couleur correspondante.

### 4.3 Effet du dopage Rh

Nous avons vu en introduction et dans le chapitre caractérisation (chap. 2) que la substitution Ir/Rh produit une transition isolant-métal pour environ 7% de Rh. Nous nous intéresserons ici à l'émergence de la phase métallique en suivant l'évolution de la structure électronique par ARPES, puis aux caractéristiques de cette phase métallique assez particulière parce qu'elle apparaît comme très "incohérente".

#### 4.3.1 Shift rigide de la structure électronique

La figure 4.12(a,b) présente l'évolution des bandes  $J_{1/2}$  et  $J_{3/2}$  en fonction du dopage Rh selon les deux directions perpendiculaires  $\Gamma X$  et  $\Gamma'X$ . La direction  $\Gamma X$  permet de mieux voir la bande  $J_{1/2}$  en X et  $\Gamma'X$ , la bande  $J_{3/2}$  en  $\Gamma'$ . La dispersion de la bande  $J_{3/2}$  est mise en évidence avec une parabole bleue et la bande  $J_{1/2}$ , avec une rouge. Ces guides pour les yeux ont été définis pour le dopage  $x=0.02$  et sont seulement décalés vers le haut pour les différents dopages. Nous avons là une bonne indication que l'évolution est essentiellement un décalage vers le niveau de Fermi sans changement dans la forme des dispersions.

Pour vérifier plus précisément la validité du scénario de décalage rigide, nous avons superposé sur la figure 4.13(a) toutes les dispersions de la figure 4.12(a) entre  $x=0.02$  et 0.22, extraites par des ajustements des spectres MDC. L'excellente superposition prouve, dans la limite de la résolution expérimentale, qu'il n'y a pas de déviation notable par rapport à un modèle de bande rigide. En

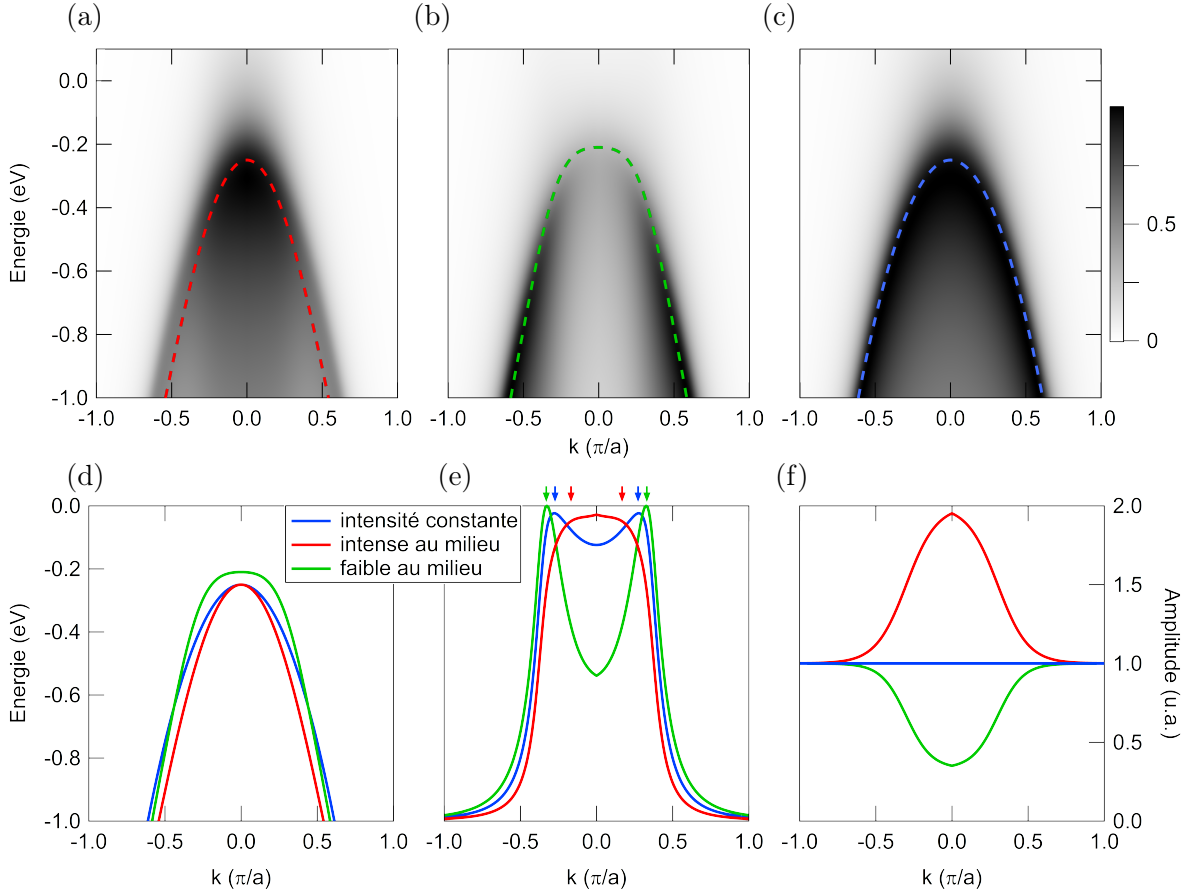


FIGURE 4.11: (a-c) Simulation d'une bande ayant une dispersion parabolique, avec différentes variations d'intensité selon  $k$ . En chaque point de l'espace des  $k$ , l'EDC utilise une fonction de *Doniach et Sunjic* [Doniach1970], de largeur 0.3 eV et d'asymétrie 0.4 afin de reproduire le poids spectral sous la bande dû à l'asymétrie de la bande visible expérimentalement (voir échantillon 2% Rh sur la figure 4.17(b)). Les lignes pointillées épaisses représentent la dispersion apparente dans chacun des cas. (d) Superposition des dispersions apparentes. La dispersion apparente de la bande d'intensité constante suit la dispersion de la bande intense au centre, au centre et celle d'intensité faible au centre vers les  $|k|$  plus élevés. (e) MDCs prit à -0.46 eV (-0.25 eV sous le sommet de la dispersion réelle). Les flèches pointent la position des pics. (f) Intensité le long de  $k$ .

particulier, il n'y a pas de changement dans la forme de bande quand le système devient métallique. Cette forme est bien décrite par la dispersion calculée pour une bande  $J_{1/2}$  (les lignes pointillées noires de la figure 4.13(a)). Il n'y a donc pas besoin de renormalisation, même en entrant dans la phase métallique, ce qui suggère que la nature de cette bande ne change pas et reste essentiellement incohérente.

Les valeurs en énergie du sommet de ces paraboles sont reportées sur la figure 4.13(b). Aucune bande ne croise le niveau de Fermi jusqu'à  $x \sim 4\%$  comme attendu dans l'état isolant. Pour un dopage d'environ 7%, la bande  $J_{1/2}$  atteint le niveau de Fermi, ce qui correspond bien à la transition isolant-métal observée en transport [Qi2012] (voir figure 2.14). Pour des dopages plus élevés, des poches de trous se forment autour des points X que nous étudierons en détail à la section 4.3.3.

Il est instructif de comparer l'évolution de la position relative de  $J_{3/2}$  et de  $J_{1/2}$  pour mieux comprendre les modifications apportées par la substitution Ir/Rh. La figure 4.13(b) montre que la distance entre eux reste remarquablement stable avec le dopage. Pour le mettre en évidence, nous

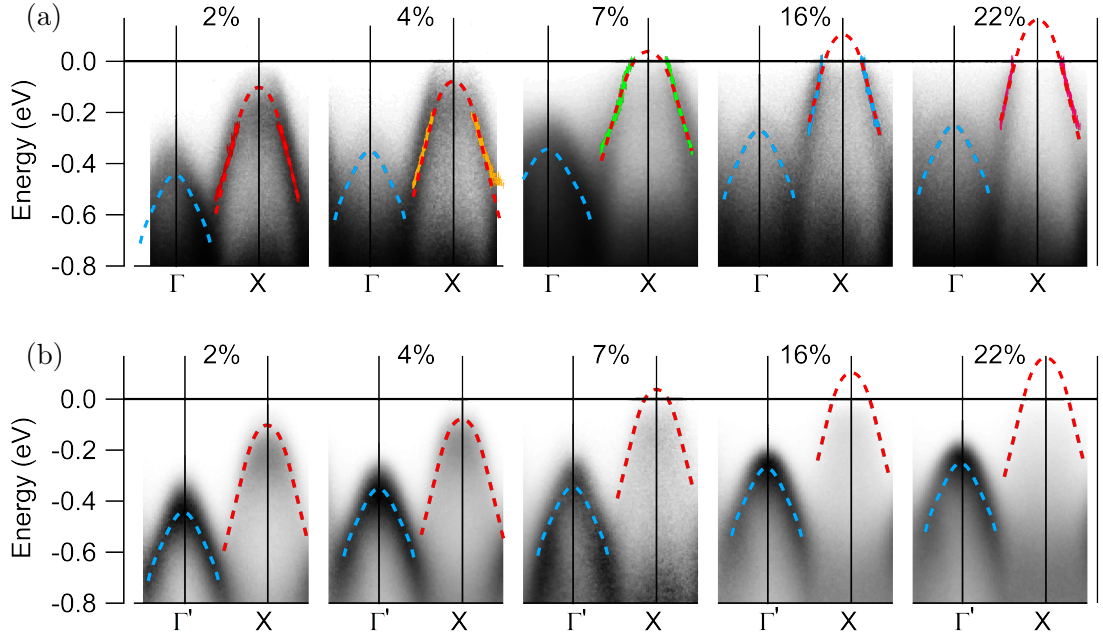


FIGURE 4.12: (a) Image de la dispersion selon  $\Gamma X$  pour les dopages Rh indiqués, à 50 K. Les bandes  $J_{1/2}$  et  $J_{3/2}$  sont mises en évidence par les paraboles rouges et bleues, respectivement. Les symboles colorés indiquent la dispersion de  $J_{1/2}$  extraite par ajustement des MDCs. (b) Dispersion selon  $\Gamma'X$ , où  $J_{3/2}$  est plus visible.

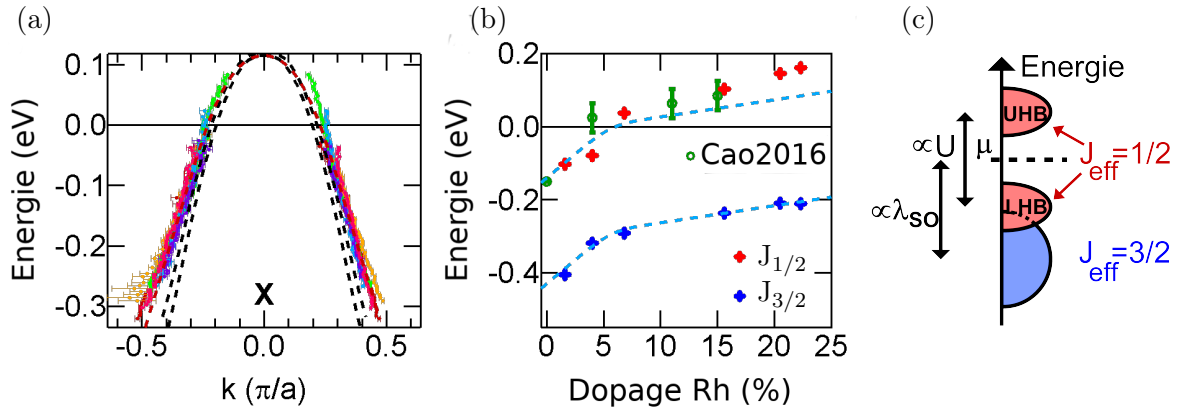


FIGURE 4.13: (a) Superposition des dispersions de la bande  $J_{1/2}$  autour de X extraites par MDC de la figure 4.12(a) (les couleurs sont identiques). Elles ont été décalées verticalement vers la dispersion calculée par LDA visible figure 4.5(a) (traits pointillés). Il y a quatre bandes à cause des quatre iridiiums inéquivalents dans la maille primitive. (b) Position du haut du modèle des bandes  $J_{1/2}$  et  $J_{3/2}$  de la figure 4.12 en fonction du dopage Rh. La ligne pointillée bleue du bas est un guide pour les yeux de l'évolution de la bande  $J_{3/2}$ . Elle est reportée avec un décalage vertical de manière à correspondre avec les données de la bande  $J_{1/2}$  aux faibles dopages. Les données de [Cao2016] sont reportées avec des cercles verts. (c) Schéma de la structure de bande de  $\text{Sr}_2\text{IrO}_4$  avec  $\lambda_{SO}$ , le couplage spin-orbite,  $U$ , la répulsion de Coulomb sur site et  $\mu$ , le potentiel chimique.

avons reporté la variation de  $J_{3/2}$  (la ligne pointillée bleue) à la position de  $J_{1/2}$ . Ils sont similaires jusqu'à environ 10%, au-delà, la distance entre eux croît d'environ 50 meV. Comme rappelé sur la figure 4.13(c), cette distance est principalement contrôlée par l'intensité relative du couplage



spin-orbite  $\lambda$  et de la répulsion de Coulomb  $U$ . Si le premier effet de la substitution Rh était de réduire le couplage spin-orbite, comme attendu à l'origine [Lee2012], nous nous attendrions à ce que cette distance diminue. L'absence de diminution suggère qu'il n'y a pas de diminution notable de  $\lambda$ , comme déjà suggéré par [Clancy2014, Cao2016]. D'un autre côté, si le gap de Mott entre LHB et UHB décroît, nous nous attendrions à une augmentation de la distance entre  $J_{1/2}$  (LHB) et  $J_{3/2}$ . Il s'agit là de l'explication la plus naturelle pour expliquer la petite augmentation dans la région métallique. Comme le gap dans  $\text{Sr}_2\text{IrO}_4$  est évalué à environ 0.6 eV (voir le chapitre 1, figure 1.5), cela suggère que le gap est seulement réduit de manière marginale d'environ 0.1 eV et que la métallicité est essentiellement induite par la création de trous dans la bande d'Hubbard inférieure. Ce point serait intéressant à confirmer par des mesures directes de la totalité du gap, par exemple par STM. C'est un scénario assez différent de ce qui a été proposé pour le dopage en La où le gap disparaîtrait complètement et assez brutalement en entrant dans la phase métallique [De La Torre2015].

### 4.3.2 La position du niveau de Fermi dans la phase isolante

Nous observons une variation continue du niveau de Fermi avec le dopage Rh dans la phase isolante comme visible figure 4.13(b). Sur cette figure, nous avons aussi reporté, avec des symboles verts, les résultats d'une précédente étude ARPES [Cao2016]. Il y a un bon accord entre nos valeurs, par contre, [Cao2016] concluait que le niveau de Fermi saute brutalement entre 0 et 4%. Comme il n'y a pas de point entre 0 et 4% dans les données de Cao *et al.*

Naïvement, en suivant le schéma de la figure 4.13(c), nous pourrions nous attendre à un saut brutal du niveau de Fermi sur la première bande pleine appelée ici LHB. Néanmoins, une bande d'Hubbard n'est pas de même nature que celle d'un isolant de bande. Comme son existence est liée à la présence d'interactions à  $N$ -corps, les corrélations électroniques et notamment la double occupation d'un site, elle est par nature très sensible au dopage. Certains scénarios, notamment un de ceux proposé par la référence [Cao2016] repris dans la figure 4.14(c), envisage la création d'une bande de QP dans le gap pour un cas corrélé. Il nous semble que le scénario de formation d'un pic de QP dans le gap est une prédiction de la DMFT plutôt prévue dans le cas d'une modification du rapport  $U/t$ . Dans le cas d'un dopage en trous, la DMFT attend la formation d'une bande de QP sur le sommet de la LHB (ou le bas de la bande supérieur pour un dopage électron). La figure 4.14(b) reproduit le cas d'un calcul DMFT pour différents dopages en trous [Camjayi2006]. Dans ce cas, nous nous attendrions à un déplacement du niveau de Fermi vers la bande inférieure, aussi bien pour un isolant de bande que de Mott. Pour expliquer le déplacement progressif, nous pourrions imaginer que le niveau de Fermi se déplace sur un pic de quasiparticule d'amplitude trop faible pour être détecté, donnant l'impression qu'il se déplace dans le gap. Un scénario similaire a été proposé dans le cas de  $\text{Ca}_{2-x}\text{Na}_x\text{CuO}_2\text{Cl}_2$  [Shen2004], bien que dans ce cas, la bande incohérente envisagée ne soit pas une bande d'Hubbard mais un polaron. Dans le cas du calcul de la figure 4.14(b), l'intensité de la QP augmente avec le dopage, mais sa position bouge peu donc cela ne semble pas pouvoir expliquer nos données. La situation est peut-être plus compliquée dans le cas d'un isolant de Mott antiferromagnétique - ce qui est le cas de  $\text{Sr}_2\text{IrO}_4$ . Selon des calculs de DMFT et de Monte-Carlo quantique [Camjayi2006], l'introduction de porteur modifie progressivement la structure de bande dans un tel isolant, avec l'apparition d'une densité d'état non nulle au niveau de Fermi provoquant un décalage continu du potentiel chimique vers la bande d'Hubbard. La création de niveaux dans le gap est alors intrinsèque au dopage, elle ne nécessite pas la présence de désordres.

Dans la réalité, la bande LHB n'a pas une densité d'état qui finit aussi brutalement que sur le schéma 4.14(a). Le gap de Mott d'environ 0.6 eV correspond à la distance entre les sommets des bandes de Mott inférieure (LHB) et supérieure (UHB) comme indiqué figure 4.14(a) mais ces pics ont une "queue" qui s'étend à l'intérieur du gap, bien visible sur les données STM de la figure 1.5(c) ou la conductivité optique sur la figure 1.5(b) [Moon2008, Kim2008, Moon2009]. Notre

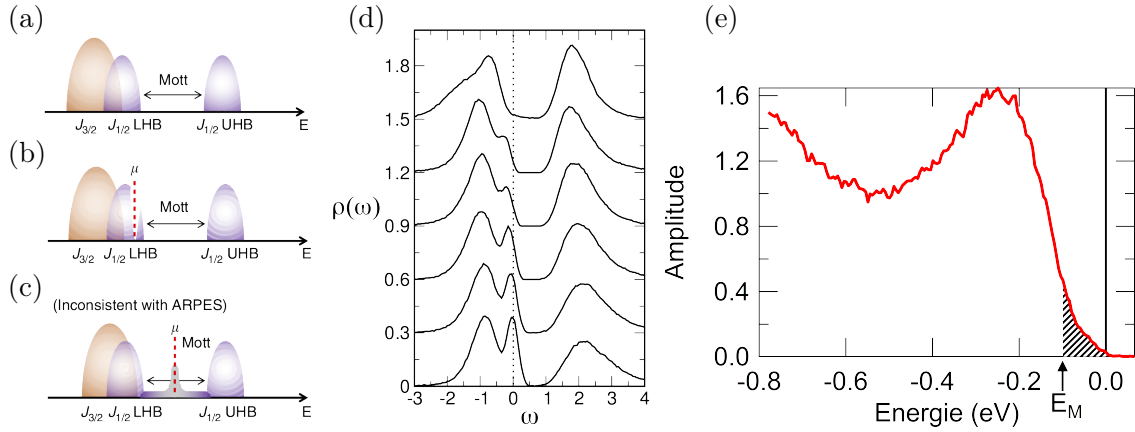


FIGURE 4.14: (a) Schéma des bandes attendues dans  $\text{Sr}_2\text{IrO}_4$ . (b) Premier scénario proposé lors d'un dopage trou avec le saut du potentiel chimique sur le sommet de la LHB. (c) Deuxième scénario avec le transfert de poids spectral des bandes d'Hubbard vers un pic de quasiparticule dans le gap. (a-c) sont extraits de [Cao2016]. (d) Figure extraite de [Camjayi2006] présentant des calculs de DMFT dans un isolant de Mott dopé trous pour des valeurs croissantes de dopage de haut en bas. La bande de quasiparticule apparaît au sommet de la LHB. (e) EDC en X dans un échantillon pur. Il y a du poids spectral jusqu'au niveau de Fermi alors que la bande  $J_{1/2}$  est située vers  $-0.2$  eV. La flèche  $E_M$  représente le "seuil de mobilité" (voir texte), la zone hachurée correspond à des états localisés.

spectre ARPES de la figure 4.14(c) mesuré au point X dans le composé pur, montre également une queue s'étendant presque jusqu'au niveau de Fermi. Ceci pourrait d'ailleurs expliquer que le niveau de Fermi, à environ  $0.2$  eV au-dessus de la LHB, ne se trouve pas au centre du gap de Mott. Cette queue peut par exemple venir d'un désordre lié à des défauts tels que des lacunes, des atomes interstitiels, des sites substitués, etc., qui ne modifient pas la structure de bande, mais créent une densité d'état intra-gap faible mais non nulle. Le gap apparent dans les mesures de résistivité est ainsi toujours beaucoup plus faible que  $0.6$  eV, plus souvent de l'ordre de  $60$  meV, bien que la valeur dépende de la gamme de températures considérée et aussi de la pureté des échantillons. Ceci est vrai pour nos mesures présentées en section 2.4, comme celles d'autres groupes [Zocco2014, Haskel2012]. Du coup, il n'est pas étonnant que lors du dopage Rh, les premiers trous introduits doivent d'abord vider les états intra-gap avant que le niveau de Fermi atteigne la bande d'Hubbard inférieure. Nous pouvons nous attendre à une variation assez brutale de la vitesse de déplacement du potentiel chimique lors du changement de la densité d'état quand nous rentrons réellement dans la bande, comme indiqué par une flèche sur la figure 4.14(c). Ceci explique bien la présence de deux pentes pour les variations de  $\mu$  de part et d'autre de du dopage 7%, sur la figure 4.13(b).

Dans la première phase du dopage ( $x < 7\%$ ), le composé reste isolant malgré l'ajout de trous. Il est probable que la densité d'état ne soit pas suffisante pour induire un comportement métallique. En effet, une idée introduite par Mott dans les années 50 est celle d'un "seuil de mobilité" (mobility edge [Mott1987, Wegner1979]) en deçà duquel un comportement métallique ne peut pas s'établir. Pour une faible densité d'état, la distance entre électrons libres est grande et elle doit être inférieure au libre parcours moyen pour que la conduction métallique s'établisse. Typiquement, la queue du spectre (zone hachurée sur la figure 4.14(c)) correspondrait à cet état rendu isolant par le désordre. Nous reverrons ces notions plus quantitativement dans la partie 4.3.6.

Jusqu'à présent, nous n'avons pas discuté de la façon dont les trous étaient introduits. Ce dopage est pourtant exotique et mérite une attention particulière. Comme rappelé en introduction, le Rh est isovalent avec l'Ir, mais il localise un électron. L'origine de cette localisation n'est d'ailleurs pas tout à fait comprise. Nous pourrions retrouver ces électrons localisés sous la forme d'une bande non

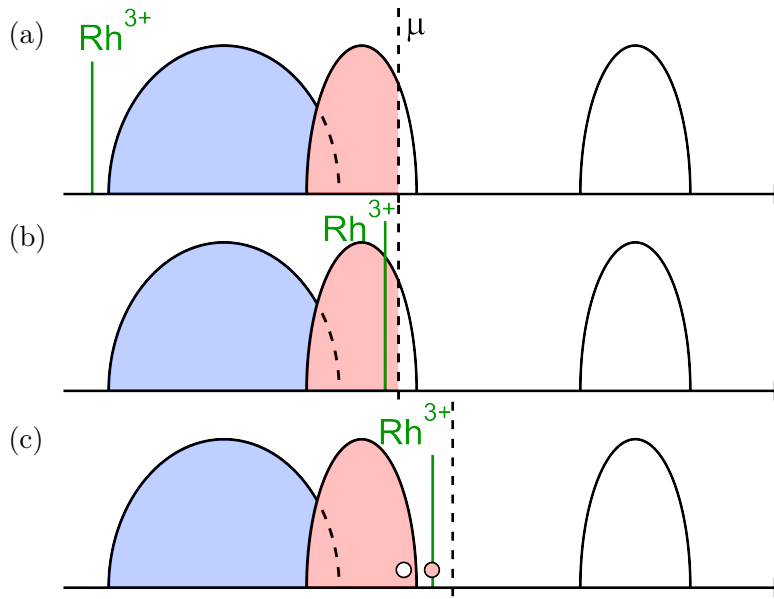


FIGURE 4.15: (a) Schéma du processus de dopage par la substitution de Rh si le niveau d'impureté est loin sous le niveau de Fermi. Les cercles rouges ou blancs représentent des électrons et des trous respectivement. Le schéma a été fait à température non nulle, c'est à dire avec des excitations thermiques. (b) Si le niveau du Rh est juste sous le potentiel chimique, dans la LHB. La valence du Rh est alors  $(3+\delta)^+$  à cause des excitations thermiques. (c) Si le niveau Rh est juste au-dessus du potentiel chimique, c'est un processus de dopage analogue aux semi-conducteurs. Le niveau d'impureté est peuplé par les excitations thermiques et une valence  $(4-\delta)^+$  est attendue.

dispersive et la question se pose de savoir quelle est sa position en énergie, comme illustré figure 4.15.

Si la position du niveau d'impureté est profonde, comme sur le schéma 4.15(a), ce qui correspond à un trou complètement libre, nous devrions pouvoir observer directement le niveau des électrons localisés dans les spectres d'ARPES. Bien que nous ayons prêté une attention particulière à l'apparition d'une bande de ce type, y compris en nous plaçant à des énergies de photon résonnantes avec les niveaux du Rh pour tenter d'augmenter son intensité relative, nous n'en avons pas observé. Comme nous attendons malgré tout un poids faible pour cette bande aux faibles dopages Rh, et qu'elle pourrait être relativement large en énergie, nous ne pouvons pas non plus exclure ce cas de figure.

Par contre, nous savons par les données d'absorption (figure 1.14(b)), que nous confirmerons par nos mesures ARPES, que pour des dopages de l'ordre de 7%, la valence du Rh diminue. Ceci implique que les électrons du Rh commencent à se délocaliser, et il est par conséquent probable que le niveau d'impureté du Rh soit assez proche du niveau de Fermi comme sur le schéma 4.15(b). La façon dont les bandes du Rh vont s'hybrider avec celle de Ir est une question centrale pour bien comprendre la transition, mais il y a peu d'informations expérimentales là-dessus à l'heure actuelle.

Nous pourrions aussi imaginer que le niveau d'impureté est juste au-dessus de la LHB, comme un niveau accepteur dans un semi-conducteur. Ce scénario est représenté sur la figure 4.15(c). À température nulle, le niveau ne serait pas occupé et le Rh donnerait son trou progressivement en fonction de la température. Le trou resterait lié à la charge supplémentaire sur le site Rh, la force de l'attraction fixant la position du niveau d'impureté. Cette image permet d'envisager la transition isolant-métal comme due à la diminution progressive de ce couplage électron-trou, à mesure qu'il est écranté, jusqu'à la délocalisation complète du trou. Ce scénario présente toutefois des incohérences. Dans un semi-conducteur, le potentiel chimique est fortement dépendant de la position du niveau

d'impureté, même pour des dopages extrêmement faibles de l'ordre de la partie par million, dans un matériau très peu désordonné. Pour nos dopages de l'ordre du pourcent, le potentiel chimique devrait donc se trouver très proche du niveau d'impureté. Le déplacement du potentiel chimique dans le gap observé figure 4.12(b) pourrait refléter le déplacement du niveau d'impureté vers la bande de valence, à mesure que l'attraction décroît. Mais avec un niveau d'impureté relativement loin de la LHB, comme ce serait le cas à faible dopage, nous devrions être très sensible aux effets de la température, les excitations thermiques délocalisant progressivement les trous. Nous verrons dans la section 4.4.4 que le potentiel chimique ne semble pas dépendre fortement de la température. De même le rhodium est détecté avec une valence 3+ aux faibles concentrations [Chikara2017] à des températures inférieures à la distance entre niveau de Fermi et bande de valence.

En résumé, le rhodium dope vraisemblablement en créant un niveau d'impureté situé, au plus haut, juste sous le sommet de la LHB comme représenté figure 4.15(b). Les raisons qui mènent le Rh à capturer un électron à faible dopage ne sont pas bien comprises. Des calculs préliminaires ont été réalisés [Liu2016] afin de comprendre l'impact de la substitution sur la structure et sur la densité d'état local mais les taux de substitution simulés sont élevés à cause de la limite informatique de la taille de cellule utilisée (25 ou 50% de Rh). De plus, l'arrangement régulier d'atome de Rh dans une matrice Ir peut induire des effets différents par rapport à un placement aléatoire des sites substitués. Des progrès grâce aux méthodes numériques sont encore possibles mais des études expérimentales sont aussi souhaitables comme par exemple du STM.

### 4.3.3 Une phase métallique "incohérente"

Nous avons vu en figure 4.14(b) que lors d'un dopage en trou, il était attendu qu'une bande de QP se forme au sommet de la bande d'Hubbard inférieure, même si son poids spectral peut rester faible par rapport à la partie incohérente. Nous allons voir en examinant plus précisément la forme des spectres près du niveau de Fermi que, dans le cas de  $\text{Sr}_2\text{IrO}_4$  dopé Rh, il n'y a pas de quasiparticule visible et, au contraire, une déplétion au niveau de Fermi que nous décrirons comme un pseudogap.

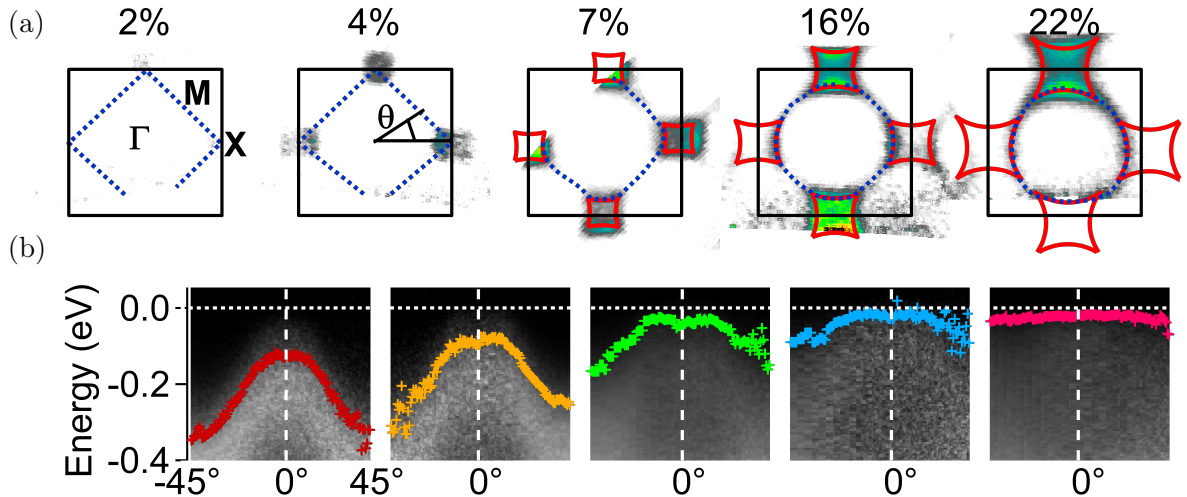


FIGURE 4.16: (a) Carte du poids spectral intégré sur une fenêtre de 10 meV autour de  $E_F$  pour différents dopages Rh à 50 K. Les lignes bleues pointillées indiquent, pour chaque valeur de  $\theta$ , le point où le front est le plus proche de  $E_F$ . Les lignes rouges indiquent les poches de trous (voir texte). (b) Carte des EDCs les plus proches de  $E_F$  en fonction de l'angle  $\theta$ . Les croix indiquent la position du front de l'EDC extrait par un ajustement avec l'équation 4.3.

Avec la figure 4.16(a), nous nous intéressons plus précisément à l'apparition des poches de trous. Des poches de forte intensité, de forme carrée, émergent autour des points X, symbolisées par les contours rouges, quand le taux de Rh augmente. Pour définir proprement une surface de Fermi (FS), nous suivons le front du spectre à mi-hauteur en fonction de l'angle  $\theta$  ( $0^\circ$  correspond à X et  $45^\circ$  à M, voir figure 4.16(a)). Pour chaque direction  $\theta$ , nous extrayons l'EDC où le front est le plus proche du niveau de Fermi ( $E_F$ ). La ligne bleue de la figure 4.16(a) suit la position de ces EDCs pour chaque  $\theta$ . Ce contour évolue depuis un carré à faible dopage vers un cercle à fort dopage. L'image en niveau de gris de la figure 4.16(b) est construite avec ces EDCs. Les croix de la figure 4.16(b) indiquent la position en énergie de la demi-amplitude du front des EDCs. Le contour rouge de la figure 4.16(a) délimite les positions auxquelles cette valeur est minimale.

La bande est le plus proche de  $E_F$  en X et se décale vers le haut avec le dopage, comme attendu avec un dopage trou. La figure 4.17(a) compare la position de ce gap avec la dispersion attendue par LDA. Il y a un très bon accord, la bande  $J_{1/2}$  est attendue plus basse en M que X d'environ 200 meV, ce qui explique directement les variations du gap par un shift rigide de cette bande. De même, il est logique de voir les poches de trous se former autour de X quand la bande se rapproche de Fermi, alors qu'un gap résiduel persiste en M. La figure 4.17(b) présente des EDC prises en  $k_F$  pour les composés métalliques (X pour les composés isolants) et M. Le front de ces EDC se rapprochent l'un de l'autre, à mesure que le dopage augmente, ce qui signale la fermeture de ce gap résiduel. Les poches de trous se rejoignent en M et forment pratiquement un cercle pour  $x=0.22$ .

Néanmoins, nous pouvons voir figure 4.16(b) que le front des EDC n'atteint jamais zéro, contrairement à ce qui serait attendu pour un bon métal, mais sature à environ 30 meV. Sur les spectres de la figure 4.17(b), ceci correspond au fait que le front du spectre ne se trouve pas à  $E_F$ , comme pour une distribution de Fermi Dirac, mais en dessous de  $E_F$ . De même, la pente du spectre est beaucoup moins forte que ce qui serait attendu pour la température de l'échantillon (50K ici, soit environ  $4k_B T=20\text{meV}$ , de l'ordre de notre résolution). Même s'il y a une densité d'état finie à  $E_F$ , l'ensemble est décalé vers les basses énergies et cette situation est couramment appelée un pseudogap. Cette notion est bien sûr particulièrement utilisée dans le cadre des cuprates, mais elle est très couramment observée en photoémission dans des composés tels que les systèmes 1D [Degiorgi1992, Zwick1998], les manganites [Dagotto2005], ou encore les nickelates de terre rare [Medarde1997]. Le plus frappant dans nos spectres est peut-être l'absence de quasiparticule qui signale un état très incohérent.

Nous reviendrons sur les propriétés de ce pseudogap en section 4.4, mais nous pouvons noter tout de suite que, dans notre cas, le pseudogap est indépendant de  $k$ , ce qui est très différent des cuprates. Ceci est particulièrement visible pour le plus fort dopage pour lequel la surface de Fermi couvre presque toute la plage en  $k$ . Il semble aussi relativement indépendant du dopage.

#### 4.3.4 Forme et poids des spectres

Dans la figure 4.17(b), le pic  $J_{1/2}$  semble perdre du poids à mesure que le dopage augmente. Dans le cadre du dopage d'un isolant de Mott, l'évolution du poids spectral est une question importante. Comme nous l'avons vu avec la figure 4.14(a-c), la création d'un pic de quasiparticule nécessite un transfert de poids spectral des bandes incohérentes vers cette nouvelle bande. C'est pourquoi nous allons nous intéresser dans cette partie à la forme et au poids des spectres.

Pour mieux comprendre s'il y a effectivement une perte de poids en fonction du dopage, nous présentons dans la figure 4.18(a) des EDCs prises en  $(0.6\frac{\pi}{a}, 0, 0)$ , afin que la bande  $J_{1/2}$  ne coupe pas le niveau de Fermi sur toute la plage de dopage étudiée. En effet, quand le spectre coupe le niveau de Fermi, comme sur la figure 4.17(b) pour les forts dopages, il est difficile de discuter de leur intensité. La ligne de base de ces spectres est due au pied de la raie  $J_{3/2}$  située à plus haute énergie. Cette contribution est différente pour chaque dopage à cause du déplacement de  $J_{3/2}$  mais elle a été déterminée par la même méthode pour chaque courbe. Elle est représentée par la ligne noire sur la

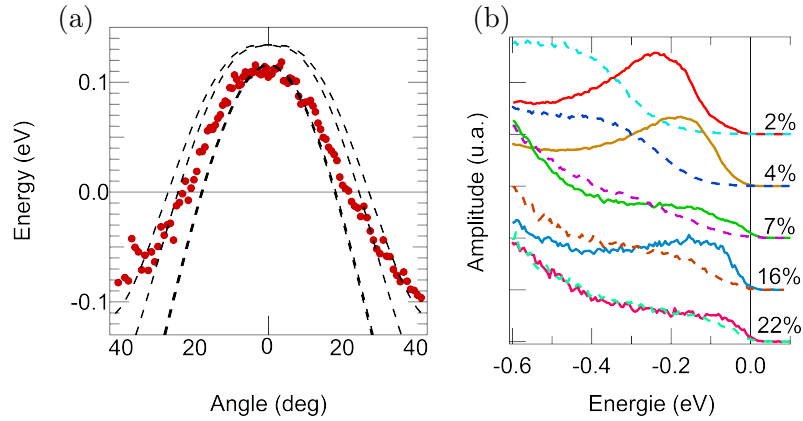


FIGURE 4.17: (a) La dispersion du front des EDC en fonction de  $\theta$  pour  $x=0.02$  extrait de la figure 4.16(b). La courbe est décalée verticalement de 235 meV pour être comparée à la dispersion calculée par LDA suivant XM (voir aussi figure 4.5(b)). (b) EDC montrant le front pour  $\theta=0^\circ$  (ligne pleine) et  $45^\circ$  en (ligne pointillée) pour les dopages indiqués. L'échantillon dopé 7% présente des bandes plus larges que les autres échantillons, pour deux échantillons différents provenant de la même synthèse. Nous ne savons pas si cette caractéristique est intrinsèque à ce dopage (limite entre isolant-métal) ou s'il s'agit d'un problème de qualité des échantillons.

figure 4.18(a). Nous excluons le dopage 7% de l'analyse car la forme de  $J_{3/2}$  vers -1 eV y est assez différente des autres dopages. La figure 4.18(b) présente la contribution associée à  $J_{1/2}$  une fois cette ligne de base soustraite. La forme du pic change avec le dopage, allant d'un pic symétrique à bas dopage vers une forme plus large et moins symétrique à plus haut dopage. En particulier, la forme du spectre 16% Rh montre un front plus raide mais une queue qui s'étend jusqu'à environ -0.8 eV. Les dopages plus élevés montrent un renforcement de cette tendance avec un poids encore plus prononcé vers -0.6 eV. La figure 4.18(c) correspond à l'intégrale du poids spectral associé à  $J_{1/2}$  entre 0 et 0.8 eV. L'incertitude sur les valeurs est grande car la normalisation des courbes et la définition de la contribution de  $J_{3/2}$  ne peuvent pas être faites de manière absolue. Le poids spectral semble être stable voir légèrement augmenter. Aucun scénario ne pouvant expliquer l'augmentation du poids spectral, nous considérerons donc qu'il est constant dans la limite de nos barres d'erreur. La constance du poids spectral semble indiquer que, si une bande de quasiparticule existe, elle a un poids faible devant les bandes incohérentes, ce qui est en accord avec les observations faites à  $k_F$  dans la section 4.4.

La figure 4.19 présente l'évolution de la raie  $J_{3/2}$  en  $\Gamma'$ . Comme elle reste éloignée du niveau de Fermi, nous pourrions penser qu'elle va rester insensible à l'entrée dans la phase métallique. Pourtant, la forme de son spectre change assez nettement. Elle est relativement symétrique dans la phase isolante et devient clairement asymétrique dans la phase métallique, ce qui rappelle un peu l'évolution de la bande  $J_{1/2}$  (la forme étrange à 7% a déjà été notée avec la bande  $J_{1/2}$ , voir la légende de la figure 4.17). La forme des EDCs entre 15 et 22% ressemble à un profil de Doniach et Sunjic [Doniach1970], une forme souvent observée dans les niveaux de cœur des composés métalliques. Elle est due à la perte d'une partie de l'énergie du photoélectron en présence de la mer de Fermi, avec par exemple la création de plasmon de surface. En tout cas, cette forme témoigne d'un couplage entre les bandes  $J_{1/2}$  et  $J_{3/2}$  qu'il pourrait être intéressant d'approfondir, puisqu'une des hypothèses de base des iridates est de négliger les bandes remplies  $J_{3/2}$ .



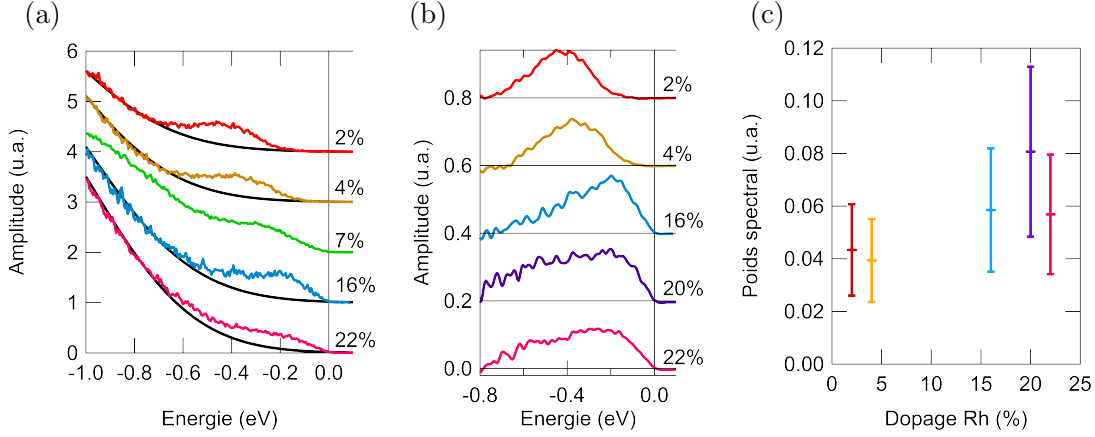


FIGURE 4.18: (a) EDCs pris en  $\vec{k}=(0.6\pi/a, 0, 0)$  pour différents dopages Rh. La ligne de base provenant de la bande  $J_{3/2}$  est modélisée par le flanc d'une gaussienne de largeur 0.6 eV (lignes noires pleines). (b) EDCs de la figure (a) après avoir soustrait la contribution de  $J_{3/2}$ . (c) Poids spectral extrait de la figure (b) en fonction du dopage.

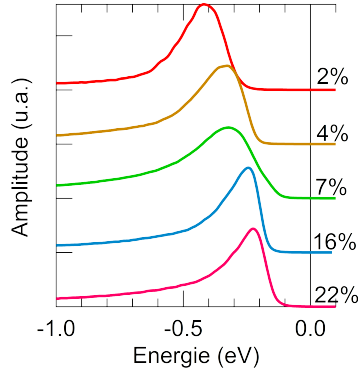


FIGURE 4.19: EDCs pris en  $\Gamma'$  pour différents dopages Rh. Le pic observé correspond à la bande  $J_{3/2}$ .

### 4.3.5 Nombre de trous

Si nous ne savons pas exactement comment les trous sont apportés par le Rh, nous pouvons estimer assez précisément leur nombre en nous servant de l'aire des surfaces de Fermi et du théorème de Luttinger [Luttinger1960a, Luttinger1960b]. Ce théorème explique que le volume des poches de la surface de Fermi est directement proportionnel à la densité de particule [Tsvetik2007]. Dans le cas général, le volume des poches peut être difficile à extraire à cause de la dispersion en  $k_z$  mais dans notre cas, ou plus généralement dans le cas des systèmes 2D, l'intégration de l'aire pour une énergie de photon quelconque permet de l'obtenir.

Nous considérons le contour rouge de la figure 4.16(a) comme une mesure de la surface de Fermi, en négligeant ici l'existence du pseudogap. L'aire de la poche  $A_{pocket}$  est grossièrement donnée par le carré de côté  $2k_F$  (voir figure 4.20(b)). Plus précisément, elle est défini par l'intersection des cercles de rayon  $(1-k_F)$  centrés en  $\Gamma$  et  $\Gamma'$  :

$$A_{pocket} = 8 \left[ (1 - (1 - k_F) \cos(\theta_{k_F}))^2 - (1 - k_F) \left( \theta_{k_F} - \frac{1}{2} \sin(2\theta_{k_F}) \right) \right] \quad (4.1)$$

avec  $\theta_{k_F}$ , l'angle entre la direction  $\Gamma X$  et le point d'intersection des cercles comme représentée

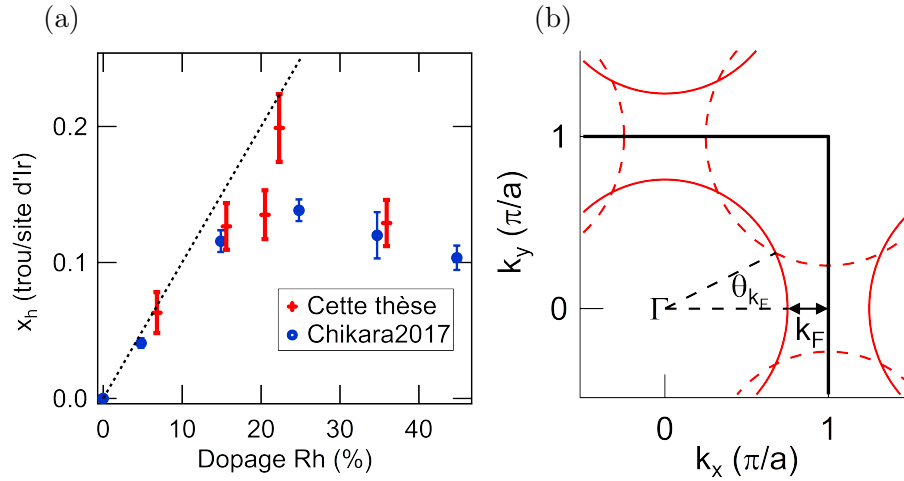


FIGURE 4.20: (a) Symboles rouges : nombre de trous  $x_h$  en fonction du taux de Rh  $x_{Rh}$ , calculé à partir de la surface des poches de trous de la figure 4.16(a) via l'équation 4.1. Symboles bleus : valeurs extraites de [Chikara2017], mesurées par XAS. (b) Schéma de la surface de Fermi typique d'un échantillon métallique avec l'indication de  $k_F$  et  $\theta_{k_F}$ .

figure 4.20(b) et donné par :

$$\theta_{k_F}(k_F) = \frac{\pi}{4} - \arccos\left(\frac{1}{\sqrt{2}(1 - k_F)}\right) \quad (4.2)$$

Comme il y a une poche par zone de Brillouin à deux iridiiums, nous obtenons, en utilisant  $x_h = 2 A_{pocket}/A_{BZ}$  (le facteur 2 tenant compte du spin), les valeurs tracées avec des points rouges sur la figure 4.20(a). Le nombre de trous suit très bien le dopage en Rh pour les faibles dopages comme si chaque Rh capturait un électron et donnait un trou aux Ir. C'est en accord avec les expériences d'absorption de rayon X [Clancy2014] que nous avons rappelé en introduction (figure 1.14(b)) qui donnent une valence 3+ (donc 6 électrons  $d$ ) pour le Rh aux bas dopages. De plus, nous trouvons aux forts dopages, une saturation du nombre de trous indiquant que l'électron additionnel du Rh est partiellement relâché. Ces résultats sont également en très bon accord avec les mesures d'absorption XAS, qui sont représentées par les cercles bleus sur la figure 4.20(a) [Chikara2017].

Nous pouvons aussi remarquer que le nombre de trous correspond uniquement aux  $x_h$  trous ajoutés et non pas à tous les  $1-x_h$  électrons susceptibles de se délocaliser. Ceci revient à dire que le gap de Mott n'est pas fermé, ce qui était déjà apparent dans notre étude précédente. Dans les cuprates [Badoux2016], comme dans  $\text{Sr}_2\text{IrO}_4$  dopé La [De La Torre2015], une transition de  $x$  vers  $1+x$  est prédite avec le passage vers une phase métallique sans pseudogap. Ce régime n'est pas observé ici.

#### 4.3.6 Rôle du désordre

Des états "mauvais métaux" sont souvent observés au voisinage d'une transition isolant-métal et peuvent conduire à un comportement non liquide de Fermi. La description de cet état est difficile car le désordre et les corrélations peuvent tous les deux y jouer un rôle essentiel [Dobrosavljevic2012]. L'introduction de porteurs dans un isolant de Mott déstabilise l'état de Mott mais introduit aussi en général du désordre et les deux effets sont souvent très compliqués à démêler. Ce problème est particulièrement pertinent ici où le Rh introduit un fort désordre sous la forme d'impureté chargée directement dans le plan  $\text{IrO}_2$ . D'un autre côté, ceci en fait également un système bien adapté à l'étude des effets combinés du désordre et des corrélations.



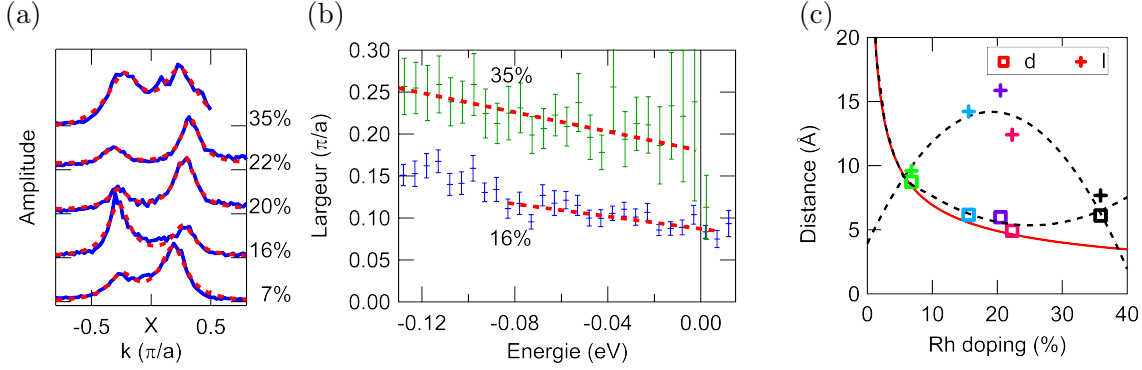


FIGURE 4.21: (a) MDCs prisés 50 meV sous le niveau de Fermi dans les échantillons métalliques. Les courbes pointillées rouges sont des ajustements par deux lorentziennes de même largeur servant à extraire la largeur des MDCs. (b) Évolution de la largeur des MDCs en fonction de l'énergie de liaison dans un échantillon 16% Rh (croix bleues) et 35% Rh (croix vertes). L'évolution est linéaire autour de  $E_F$ . Les droites sont des ajustements linéaires autour de  $E_F$  afin d'extraire la largeur en  $E_F$  avec plus de précision que la simple MDC à cette énergie. (c) Les carrés correspondent à la distance moyenne entre porteurs, calculée à partir de  $x_h$  et les croix, au libre parcours moyen des porteurs, extrait des MDCs de la figure (a) (voir texte). La ligne continue rouge correspond à la distance moyenne entre porteurs attendue si chaque rhodium donne un trou au système. Les lignes noires pointillées sont des guides pour les yeux.

Dans cette partie, nous allons essayer d'aller plus loin dans la compréhension de la nature de l'état métallique en étudiant l'évolution des largeurs des spectres MDCs à  $E_F$ . En effet, en négligeant toute autre source d'élargissement, la largeur des MDCs donne une estimation du libre parcours moyen  $l \sim 1/\Delta k$  ou du moins, elle en donne une borne inférieure. La figure 4.21(a) montre ces spectres MDC pour les dopages métalliques, 50 meV sous le niveau de Fermi et donne l'évolution de la largeur en fonction de l'énergie dans deux de ces échantillons. Une valeur maximum d'environ 15 Å est trouvée pour  $x_{Rh}=0.2$ , ce qui est court mais plus long que la distance entre Ir,  $a \sim 4$  Å, suggérant qu'une conduction métallique peut exister.

Plus précisément, le critère de Mott-Regel-Ioffe compare  $l$  avec la distance moyenne entre porteurs  $d$ . Il est attendu un métal pour  $l > d$ . Ce critère reste assez qualitatif et certains auteurs font intervenir un facteur  $\pi$  ou  $2\pi$ . Il a été étudié assez en détails dans des systèmes comme des films d'oxyde d'indium amorphe où une transition métal-isolant est observée en fonction de l'épaisseur ce qui est une façon de faire varier la force du désordre [Graham1998].

La distance moyenne entre trous  $d$  peut également être déduite de nos mesures de  $k_F$ , qui définit de manière unique le nombre de porteurs  $x_h$  (voir figure 4.20(a) et l'équation 4.1). En supposant que ces porteurs sont aléatoirement distribués sur un réseau carré, il y a un trou par surface  $\pi d^2$  par définition de  $d$ . Nous savons qu'il y a  $x_h$  trou par Ir de surface  $a^2$  par définition de  $x_h$ . Nous avons donc l'équation  $\pi d^2 = a^2/x_h$ . Au final, la distance moyenne entre trous est donnée par  $d = a/\sqrt{\pi x_h}$  pour des valeurs de  $x_h$  pas trop grandes. Pour des valeurs de  $x_h$  proche de 1, il y a des corrections à prendre en compte à cause de la discrétisation du réseau carré, mais nous resterons à des valeurs suffisamment faibles de  $x_h$  ici pour négliger ces corrections. Dans la région isolante, nous ne pouvons pas définir  $k_F$  mais nous pouvons estimer  $d$  en utilisant le fait que les rhodiums sont tous  $3+$  ce qui implique  $x_h = x_{Rh}$ .

La figure 4.21 compare  $l$  et  $d$  et nous trouvons effectivement que la condition  $l > d$  n'est pas remplie pour tous les dopages. À fort dopage, le désordre induit par le rhodium dans le plan  $\text{IrO}_2$  diminue le libre parcours moyen  $l$  jusqu'à un point où il devient plus petit que  $d$ . Cette prédiction est en accord avec la phase isolante réentrante observée à fort dopage et attribuée à une localisation d'Anderson (voir nos données de transport au chapitre 2 et la référence [Qi2012]).

De même, à faible dopage, la condition n'est plus remplie, il y a peu de trous donc la distance entre eux devient plus grande que  $l$ . Ceci correspond au seuil de mobilité que nous avons décrit en figure 4.14(c). La condition est remplie à partir d'un dopage de 7%, ce qui correspond bien à la transition isolant-métal observé par ARPES sur la figure 4.12(c-d). La taille des poches atteint un maximum vers 22% de Rh sur la figure 4.16(a), c'est aussi là que la métallicité semble être maximale sur la figure 4.21.

L'ensemble des mesures que nous avons réalisées, aussi bien de transport (voir section 2.4) que d'ARPES donne une vision cohérente de l'évolution de l'état fondamental dans  $\text{Sr}_2\text{IrO}_4$  dopé Rh avec une physique dominée par le dopage en trous à faible dopage et le désordre à plus haut dopage. Sur toute la plage de dopage métallique, cet état est caractérisé par une absence de quasiparticule et un pseudogap. Il serait intéressant de voir si des approches théoriques mêlant corrélations et désordre prédisent un tel comportement.

Expérimentalement, les systèmes corrélés désordonnés sont rares [Lahoud2014], et ce système offre une bonne opportunité pour tester ce comportement. Pour un isolant d'Anderson purement dépendant du désordre, il y aurait une densité d'états finie à  $E_F$ . Toutefois, l'introduction de corrélation électronique longue portée ouvrirait un gap de Coulomb doux du côté isolant de la transition [Efros1975] et des corrections à la densité d'état imitant un pseudogap du côté métallique [Altshuler1983]. Plus récemment, l'effet des interactions de Coulomb à courte distance, qui est plus pertinent pour ce système corrélé, a été théoriquement étudié, et des gaps d'Hubbard doux sont prédits [Shinaoka2009, Lee2016]. Il semble donc logique de lier ce pseudogap au désordre introduit par les substitutions Rh.

## 4.4 Propriétés du pseudogap

Il existe une grande variété de situations pouvant conduire à un pseudogap en ARPES. Nous avons déjà cité en 4.3.3 le cas de composés 1D ou d'oxydes "mauvais métaux" comme les manganites ou les nickelates [Zwick1998, Dagotto2005, Medarde1997]. Nous venons de discuter en 4.3.6 le rôle du désordre comme source possible de pseudogap. Toutefois, la proximité des structures de bandes des iridates avec les cuprates pousse à explorer les points communs et les différences qu'il pourrait y avoir entre eux.

Le composé  $\text{Sr}_2\text{IrO}_4$  a beaucoup été étudié sous un dopage en électrons correspondant aux dopages trous des cuprates. Lors d'un dopage La de l'ordre de 4%, un pic de quasiparticule (QP) apparaît au point M [Brouet2015, De La Torre2015] et forme une poche de trou autour de M entre la bande directe et repliée avec potentiellement un pseudogap à la jonction entre les deux amenant parfois à parler "d'arc de Fermi", ce point reste discuté. Cependant, autour de X, il y a du poids spectral qui présente un pseudogap, qui vient peut-être des fluctuations AF qui déstabiliseraient les quasiparticules. Une étude avec un dopage en surface par du potassium qui semble permettre d'atteindre des dopages plus importants qu'avec le dopage La trouve que le pseudogap visible en X se ferme progressivement (voir section 1.4.3 et figure 1.12(a)), "l'arc de Fermi" s'étend jusqu'à former de grandes poches circulaires autour de  $\Gamma$ . La situation de  $\text{Sr}_2\text{IrO}_4$  dopé électrons est peut-être très proche de celle des cuprates dopés trous à l'exception du repliement des bandes qui amène la discussion de la formation de poche ou d'arcs.

Dans les cuprates dopés électrons, les propriétés du pseudogap sont moins bien établies. Une situation analogue aux cuprates dopés trous apparaît avec une phase pseudogap. Il n'y a pas de pseudogap en X mais en M (voir figure 4.22(a)). Il se trouve là où la surface de Fermi formé par une grande poche centré autour de  $\Gamma'$  ( $\pi/a, \pi/a$ ), croise la zone de Brillouin à deux cuivres [Armitage2001], correspondant aux zones de fortes fluctuations AF. Selon le dopage, le pseudogap peut aussi se fermer en M mais il en reste un aux endroits de fortes fluctuations AF comme visible figure 4.22(b). Les figures 4.22(c,d) schématisent les zones de pseudogap des figures 4.22(a,b)

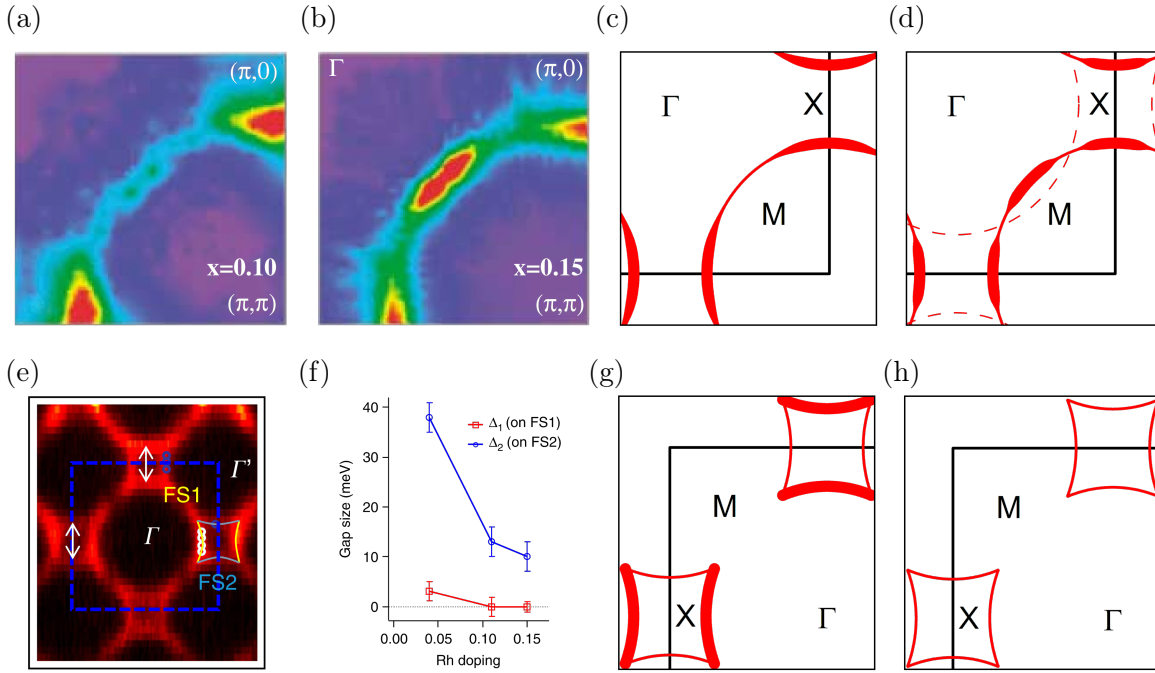


FIGURE 4.22: (a,b) Surface de Fermi de  $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4\pm\delta}$  pour  $x=0.10$  (a) et  $x=0.15$  (b) extrait de [Armitage2002]. (c,d) Schéma de la surface de Fermi associée aux figures (c) et (d) respectivement. Les zones où le trait plein est fin (épais) correspondent aux endroits où il y a un pseudogap (pas de pseudogap). Sur la figure (d), les traits pointillés correspondent aux zones de fortes fluctuations AF. Le pseudogap des figures (b,d) apparaît au niveau des zones de fluctuations AF. (e) Poids spectral de la surface de Fermi d'un échantillon  $\text{Sr}_2\text{IrO}_4$  dopé 15% Rh avec des poches de trou centré autour des points X  $((2n+1)\pi/a, (2n+1)\pi/a)$  de la zone de Brillouin non repliée (line bleue pointillée). La surface de Fermi est séparée en segments : FS1 (jaune) et FS2 (bleu), avec FS1 en face de  $\Gamma$  et FS2 en face de  $\Gamma'$ . Les vecteurs Q (flèches blanches) sont de possibles vecteurs de "nesting" d'onde de densité de charge. (f) Moyenne du pseudogap extrait par la méthode du "point milieu" sur les cercles vides de FS1 (rouge) et FS2 (bleu) de la figure (e). Pour des dopages supérieurs à 10%, il n'y a plus de pseudogap le long de FS1. (e,f) sont extrait de [Cao2016]. (g) Surface de Fermi présentant la répartition du pseudogap obtenue par [Cao2016]. (h) Surface de Fermi présentant un pseudogap sur toute la surface correspondant au scénario que nous obtenons.

respectivement.

Dans le cas de  $\text{Sr}_2\text{IrO}_4$  dopé Rh, une poche de trou émerge en X mais, en M la bande reste sous le niveau de Fermi parce que le gap de Mott est encore ouvert, ce qui est peut-être semblable aux cuprates. Dans une précédente étude ARPES, un pseudogap différent est toutefois rapporté sur une même poche, entre la bande directe et la bande repliée avec un pseudogap plus grand sur la bande repliée [Cao2016]. La figure 4.22(f) extraite et adaptée de [Cao2016] présente l'évolution des deux valeurs de pseudogap en fonction du dopage sur FS1 et FS2 (voir figure 4.22(e)). D'après [Cao2016], des arcs de Fermi se forment pour des dopages supérieurs à 10% et sont schématisés figure 4.22(g); il y a un pseudogap sur les parties repliées mais pas sur les parties directes. Il y a une grande différence avec le cas des cuprates où le pseudogap varie en fonction de la direction de  $\vec{k}$ . Pour [Cao2016], le pseudogap est différent à des points équivalents de l'espace réciproque, la différence se fait sur la nature de la bande, directe ou repliée.

Nous n'avons pas retrouvé cette distribution de pseudogap, nous montrerons par contre que le pseudogap présente une forte dépendance aux conditions expérimentales et que celle-ci peut en partie être comprise par le caractère direct/replié et le caractère orbital de la bande  $J_{1/2}$  qui provoque une variation brutale de l'intensité à l'approche de  $E_F$ . Dans cette section, nous nous

intéresserons à l'évolution de ce pseudogap avec  $\vec{k}$ , les conditions expérimentales, la température et le dopage afin de donner des pistes quant à son origine.

#### 4.4.1 Définition du pseudogap

Un des problèmes associé à la discussion des pseudogaps est qu'il n'y a pas de mesure absolue de leur valeur. Comme la forme du spectre "ressemble" à une fonction de Fermi-Dirac (voir les exemples de la figure 4.23), il est d'usage d'ajuster cette "marche" avec une fonction de Fermi-Dirac et de prendre l'énergie de la mi-hauteur du front comme définition de l'énergie de pseudogap [Shen1993, Chuang2001, Cao2016]. Pour ce faire, la fonction d'ajustement utilisée est :

$$f_{PG}(E) = (a \cdot E + b) \cdot f_{FD}(E) + a_{bgd} \cdot E + b_{bgd} \quad (4.3)$$

Avec  $f_{FD}(E)$ , la distribution de Fermi-Dirac  $f_{FD}(E) = \left( e^{\frac{E-E_{PG}}{k_B T^*}} + 1 \right)^{-1}$ .  $E_{PG}$  est l'énergie du pseudogap,  $k_B$ , la constante de Boltzmann et  $T^*$ , une température effective qui n'a pas de lien avec la température réelle de l'échantillon ou la résolution expérimentale; elle contrôle la largeur de la distribution. Le fond défini par  $a_{bgd} \cdot E + b_{bgd}$  sert à prendre en compte la contribution des électrons provenant de processus multi-photon ou de photon provenant d'une autre harmonique. En règle générale, ce fond est négligeable mais s'il y a chevauchement de la bande étudiée par une autre bande plus profonde, les valeurs de  $a$  et  $b$  seront modifiées et ceci jouera directement sur la valeur du pseudogap extrait. Nous avons remarqué des valeurs différentes de ces pseudogaps selon les conditions expérimentales utilisées et nous allons discuter s'il s'agit là d'un effet réel ou non.

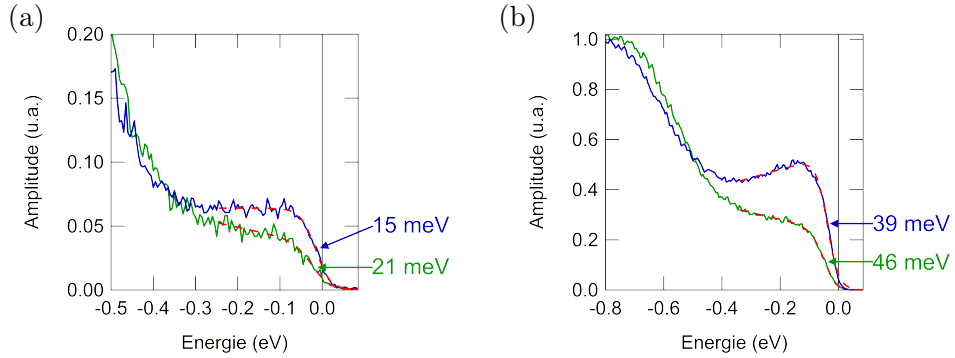


FIGURE 4.23: (a, b) Exemple d'ajustement d'EDCs prit à  $k_F$  par la fonction 4.3. L'amplitude de la bande  $J_{1/2}$  et la contribution provenant des bandes  $J_{3/2}$  est différente entre les figures (a) et (b) mais l'ajustement décrit bien les données dans les deux cas.

#### 4.4.2 Sensibilité aux conditions expérimentales

Comme le montre la figure 4.24(c), la forme des EDCs change drastiquement d'un point X à un autre, en particulier l'intensité relative de la bande  $J_{1/2}$  par rapport aux bandes  $J_{3/2}$  à -0.8 eV et -1.5 eV. Au niveau du point X1 de la figure 4.24(a), la bande  $J_{3/2}$  qui se situe vers 0.8 eV n'est pas visible alors que celle vers 1.5 eV domine largement. Au niveau du point X2, l'intensité des deux bandes  $J_{3/2}$  est inversée. De plus, les effets de polarisation rendent la bande  $J_{1/2}$  beaucoup plus intense en X2 que en X1 (voir annexe 6.2). Ces variations non liées au pseudogap peuvent entraîner des variations de la valeur extraite par la fonction 4.3 sans que le pseudogap ne varie réellement. Néanmoins, sur la figure 4.23, la ligne de base paraît trop faible au niveau de  $E_F$  pour produire une variation au niveau du pseudogap. En effet, entre la courbe bleue de la figure 4.24(c) et la courbe

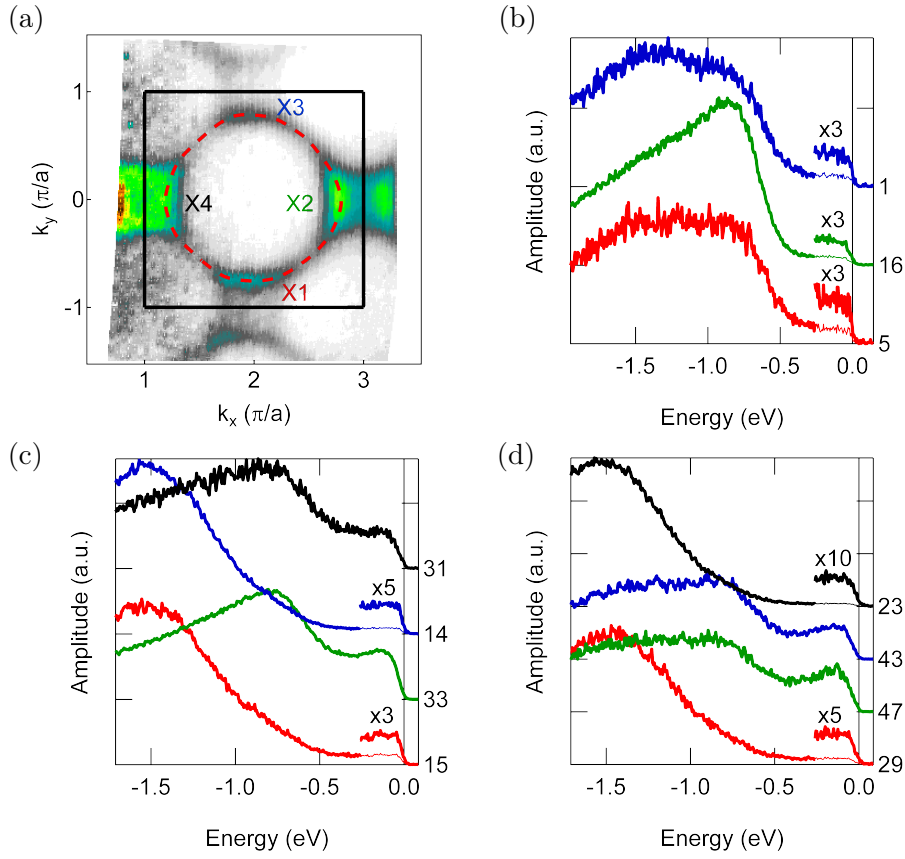


FIGURE 4.24: (a) Surface de Fermi d'un échantillon dopé à 16% Rh pour des photons de 100 eV polarisés linéaire horizontal (LH) avec un échantillon orienté GX. Le nom des points X seront utilisés pour les figures suivantes en gardant le même code couleur. (b-d) EDC prisent aux différents points X de la FS pour une polarisation LV et un échantillon orienté GX (b), LH orienté GX (c) et LH orienté GM (d). La valeur notée à droite de chaque courbe correspond à la valeur du pseudogap exprimé en milliélectronvolt extrait par la fonction 4.3. La surface de Fermi correspondant à chacune de ces configurations est disponible en figure 4.6(a-c).

verte de la même figure, la différence mesurée est d'environ 20 meV alors que les deux points sont attendus équivalents.

Une autre manière de se convaincre de la sensibilité aux conditions de mesures est de prendre les mêmes EDCs au même point X mais pour une polarisation différente. La figure 4.24(b) correspond à des données prises dans les mêmes conditions que la figure 4.24(c) à l'exception de la polarisation qui est ici linéaire verticale. Pour un même point dans l'espace des  $k$ , la forme de l'EDC change radicalement et la valeur du pseudogap trouvé est elle aussi différente. Rien ne peut expliquer une variation du pseudogap en un point donné, la conclusion qui s'impose est que l'extraction du pseudogap est très sensible aux conditions de mesures. Les figures 4.24(b-d) mettent en évidence que le pseudogap est trouvé plus grand là où les bandes  $J_{1/2}$  sont plus intense (correspondant aussi à une bande  $J_{3/2}$  intense vers -0.8 eV) et inversement.

Comme nous l'avons vu section 4.2.4 pour le composé pur, nous pouvons envisager deux origines à ces variations, intrinsèque ou extrinsèque. Si la variation est intrinsèque, elle peut être due à l'existence de deux contributions différentes qui vont avoir un poids différents en fonction des conditions expérimentales, une possibilité serait celle envisagée figure 4.9(c) avec un gap ou pseudogap qui s'ouvre dans la direction  $k_x$  mais pas dans la direction  $k_y$ .

Si la variation est extrinsèque, elle peut être due à une variation brutale de l'intensité le long

de la dispersion. Nous savons que l'intensité de la bande  $J_{1/2}$  change brutalement sous certaines conditions de mesure. Sur une bande directe selon  $k_x$  ( $d_{xz}$ ) avec une polarisation LH, l'intensité de la bande est forte mais diminue brutalement au sommet à cause du croisement de la bande repliée  $d_{yz}$  (voir figure 4.9(b)). Au contraire, dans l'autre direction, la bande est peu intense car repliée sauf à son sommet à cause du croisement avec la bande directe. Ces deux situations sont visibles expérimentalement sur la figure 4.12(a, b) dans le cas de l'échantillon 2% Rh. Dans un composé métallique, si le changement d'intensité se produit proche de  $E_F$ , l'intensité des EDCs peut être modifiée, comparativement à une bande d'intensité constante, de manière à augmenter ou diminuer artificiellement le pseudogap. Ce phénomène explique bien les variations de dispersion apparente comme le montre la figure 4.11 et peut aussi expliquer les variations de pseudogap. Dans notre cas, les variations d'intensité sont moins prononcées que ce qu'il faudrait pour créer un tel pseudogap mais la largeur de la bande varie avec l'énergie contrairement au modèle ce qui pourrait avoir une influence. De plus, le modèle part d'une bande non gapée alors qu'expérimentalement, il est probable qu'il y ait un pseudogap comme discuté à la fin de la section 4.3.6, qui est simplement modulé par les effets extrinsèques.

L'analyse du pseudogap demande de prendre beaucoup de précaution, tout particulièrement sur les conditions d'orientations de l'échantillon et de polarisation et d'énergie des photons.

#### 4.4.3 Indépendance en $k$

Maintenant que nous avons en tête l'influence des conditions de mesure sur le pseudogap, nous pouvons vérifier s'il est isotrope autour d'une poche de trou contrairement à ce qui a été avancé dans une précédente étude [Cao2016].

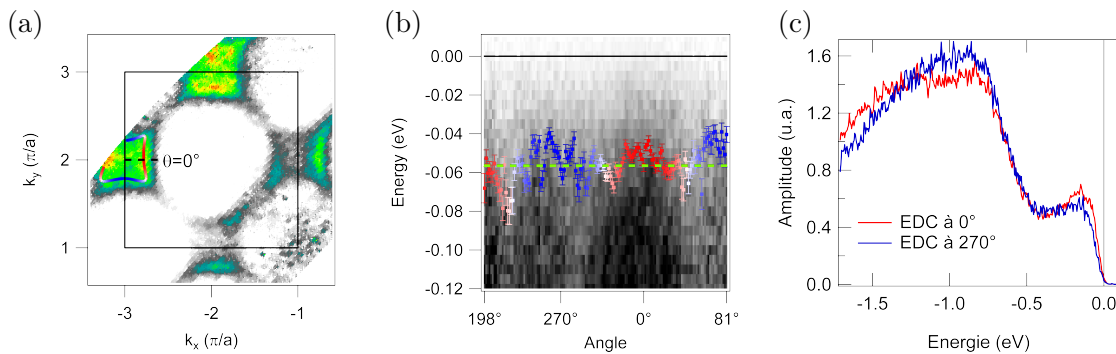


FIGURE 4.25: (a) Surface de Fermi de l'échantillon dopé 16% Rh orienté selon  $\Gamma M$  avec une polarisation LH. Le chemin Rouge et bleu correspond à la surface de Fermi et la couleur désigne le caractère direct (rouge) ou replié (bleu). (b) Carte des EDC le long du chemin de la figure (a). Les symboles rouges et bleus indiquent la valeur du pseudogap et la couleur des symboles, la position dans l'espace des  $k$  comme visible figure (a). (c) EDC prit pour  $\theta = 0^\circ$  (rouge) et  $270^\circ$  (bleu).

La figure 4.25(b) suit le pseudogap le long de la poche de trou de la figure 4.25(a). Nous avons choisi cette poche car dans cette géométrie, les deux côtés de la poche ont des intensités similaires comme nous pouvons le constater sur la figure 4.25(c). Du coup, nous attendons moins de variations extrinsèques comme celles qui ont été discutées au paragraphe précédent. Le front du spectre indiqué par les symboles est remarquablement constant autour de 60 meV. Nous pouvons écarter une valeur de pseudogap spécifique sur la bande repliée par rapport à la bande directe. De même, nous ne mesurons pas de variation le long de la surface de Fermi suivant XM, même dans ce composé où la poche est relativement large, permettant de bien voir des variations éventuelles.

Nous ne confirmons pas la distribution de pseudogap et les "arcs de Fermi" décrits par le groupe de D. Dessau. Par ailleurs, le comportement différent des deux bandes implique une brisure



de symétrie incompatible avec la périodicité du réseau. Pour avoir une différence autour d'une même poche, il devrait y avoir une brisure de symétrie entre  $x$  et  $y$  mais dans ce cas, le gap important devrait toujours être trouvé sur la même bande ( $d_{xz}$  ou  $d_{yz}$ ), c'est à dire alternativement sur une bande directe et une bande repliée, or ce n'est pas ce qu'il trouve. À notre connaissance, aucune brisure de symétrie ne peut expliquer leurs résultats. Nous avons par contre observé une très forte sensibilité de la valeur du pseudogap aux conditions de mesure, selon la polarisation et l'orientation de l'échantillon et nous pensons que c'est aussi ce type de variations qu'ont mesurées [Cao2016] car les EDCs desquels ils ont extrait le pseudogap sur les deux types de bandes n'ont pas été prises au niveau de la même poche comme le montre la figure 4.22(e). S'il y a donc bien des variations des valeurs de pseudogap, elles ne sont pas liées à la position dans l'espace réciproque mais aux conditions de mesure. Nos mesures permettent de conclure à un gap uniforme sur toute la FS qui est schématisé figure 4.22(h).

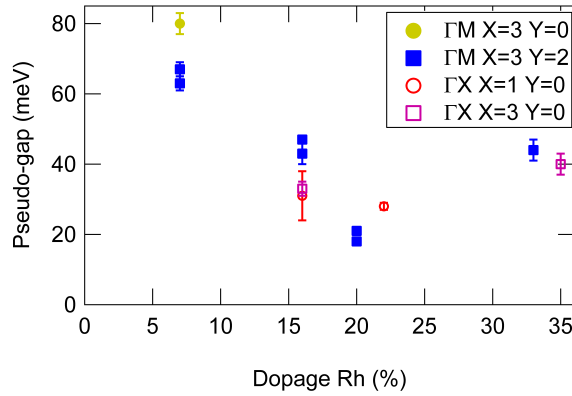


FIGURE 4.26: Variation du pseudogap en fonction du dopage Rh en différents points X, dans des échantillons orientés différemment (symbole plein pour  $\Gamma M$  et vide pour  $\Gamma X$ ) mais toujours avec une polarisation LH. La dispersion des points est relativement grande, il n'y a pas de variations nettes du pseudogap en dopage sauf, peut-être dans le cas du 7% mais comme vu précédemment, ces échantillons ont toujours une structure de bande différente des autres dopages.

La différence majeure dans  $\text{Sr}_2\text{IrO}_4$  dopé Rh par rapport aux cuprates est qu'il n'y a pas de partie de la surface de Fermi sans pseudogap. C'est donc plutôt une caractéristique de l'état métallique lui-même. La figure 4.26 montre l'évolution du pseudogap en fonction du dopage. Le pseudogap varie peu entre 16 et 35% de rhodium. Comme nous l'avons déjà vu précédemment, l'échantillon 7% présente un comportement un peu particulier par rapport aux autres échantillons. En l'état actuel, nous envisageons deux scénarios, un premier dans lequel le pseudogap est à peu près constant dans l'ensemble de l'état métallique, ou sinon, un pseudogap qui suivrait la métallicité, avec une diminution du pseudogap jusqu'à environ 20% de Rh puis une augmentation quand le composé se rapproche à nouveau d'une phase isolante (voir figure 4.21(c)). L'ajout de nouveaux dopages pourrait permettre de répondre à la question. Pour ces raisons, il nous semble vraiment différent de ce qui est observé dans les cuprates et l'influence du désordre nous semble une meilleure façon d'aborder le sujet (voir section 4.3.6).

#### 4.4.4 Évolution en température

L'étude en température est intéressante pour différents aspects. La façon dont le pseudogap se ferme en température, s'il se ferme, donnerait des informations importantes sur son origine. La cohérence d'une bande est aussi souvent très sensible à la température. L'évolution du poids spectral peut renseigner sur la nature de cette bande et la physique sous-jacente. Pour finir, nous

comparerons l'évolution en température de la bande  $J_{1/2}$  à X dans un échantillon isolant et dans un échantillon métallique, afin de mettre en évidence ce qui a trait aux corrélations et ce qui a trait au caractère isolant ou métal.

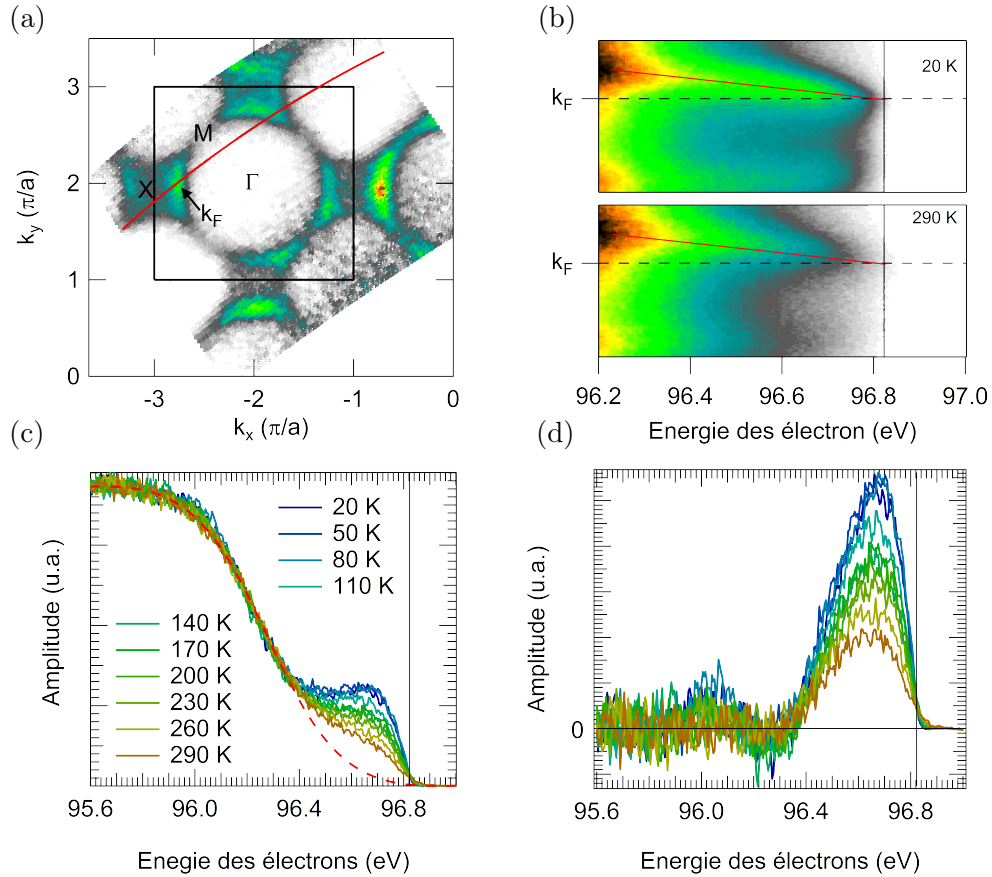


FIGURE 4.27: (a) Surface de Fermi de  $\text{Sr}_2\text{IrO}_4$  dopé 16% Rh à 50 K. (b) Coupe selon la ligne rouge de la figure (a) à 20 et 290 K. Le trait rouge met en évidence la dispersion de la bande  $J_{1/2}$  autour de  $k_F$ . (c) EDCs en  $k_F$  pour des températures allant de 20 à 290 K. La ligne pointillée rouge indique la contribution estimée de la bande  $J_{3/2}$ . (d) Spectre en  $k_F$  desquelles la contribution de  $J_{3/2}$  indiqué sur la figure (c) a été retirée. Au fur et à mesure que la température augmente, le poids spectral de la bande  $J_{1/2}$  diminue.

La figure 4.27(a) présente la surface de Fermi de l'échantillon 16% Rh à 50 K. Des coupes selon la ligne rouge, à 20 et 290 K sont comparées sur la figure 4.27(b). Il n'y a pas de changement important, nous pouvons juste noter que l'intensité de la bande  $J_{1/2}$ , soulignée par la ligne pleine rouge, diminue moins brutalement à haute température. À 290 K, la décroissance de l'intensité semble commencer vers -0.4 eV contre -0.2 eV à 20 K.

La figure 4.27(c) montre les EDCs prises à  $k_F$  pour toutes les températures. Il y a une évolution progressive et monotone de la bande  $J_{1/2}$ . Afin d'avoir une vision plus quantitative de cette évolution, la position du front et la largeur de la marche de Fermi (exprimée sous forme de température effective) sont présentées figure 4.28(b,c). Il y a une petite diminution du pseudogap en température soulignée par la ligne pointillée bleue. Cette diminution reste cependant très faible, de l'ordre de 10 meV, et pourrait avoir comme origine le changement de poids relatif entre la bande  $J_{1/2}$  et la bande  $J_{3/2}$  ou un changement des variations d'intensité de la bande  $J_{1/2}$  discuté juste avant. De même, la largeur de la marche est constante avec une température effective de l'ordre de  $T^* = 325$  K (28 meV). Dans ce composé, il n'y a pas de transition connue à ce jour, ni magnétique, ni de boucles de courant comme il a été vu par neutron [Jeong2017] et génération de seconde harmonique



[Zhao2017b] à plus bas dopage. Il ne semble donc pas y avoir de lien entre ce pseudogap et une transition. Nous ne voyons pas non plus de fermeture du pseudogap, comme il est observé dans les cuprates [Randeria1995].

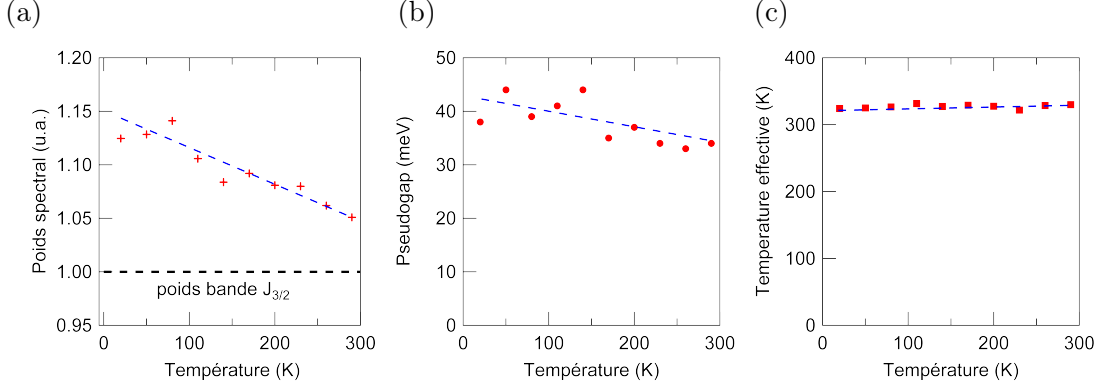


FIGURE 4.28: (a) Évolution de l'intégration du poids spectral des EDCs de la figure 4.27(c) avec la température. Le poids de la contribution associée à  $J_{3/2}$  a été normalisé à 1 u.a.. Le poids de  $J_{1/2}$  diminue d'environ 50% entre 20 et 290 K. (b) Évolution du pseudogap en fonction de la température. Il y a une décroissance monotone et progressive mais faible entre 20 et 290 K, signe d'une origine différente de celle des cuprates. (c) Évolution de la largeur de la marche de Fermi (température effective). Il n'y a pas de changement notable en température.

Nous nous intéressons maintenant à la conservation du poids spectral. L'intensité mesurée en ARPES est donnée par  $I(\vec{k}, \omega) = I_0(\vec{k})f_{FD}(\omega)A(\vec{k}, \omega)$  avec  $f_{FD}(\omega)$ , la distribution de Fermi-Dirac,  $A(\vec{k}, \omega)$ , la fonction spectrale et  $I_0(\vec{k})$ , un préfacteur dépendant des éléments de matrice mais qui ne varie pas de manière significative en température (sa dépendance à l'énergie de photon, à la polarisation et à l'état final n'est pas explicitement indiqué ici). La règle de sommation qui va nous intéresser est :

$$\int_{-\infty}^{+\infty} f_{FD}(\omega)A(\vec{k}, \omega)d\omega = n(\vec{k}) \quad (4.4)$$

Avec  $n(\vec{k})$ , la distribution en moment. Nous devrions trouver que l'intégrale des EDC en  $k_F$  est une constante.

Pour nous intéresser à l'intensité, nous devons apporter un soin particulier à la normalisation des courbes. Pour ce faire, nous avons normalisé les courbes de la 4.27(c) sur l'intensité de la bande  $J_{3/2}$  vers 1 eV. Afin de mettre en évidence l'évolution de la bande  $J_{1/2}$ , la figure 4.27(d) représente les mêmes données que la figure 4.27(c) auquel nous avons soustrait une contribution associée à la bande  $J_{3/2}$ . Cette contribution est choisie arbitrairement et n'a pas besoin d'être connu avec précision car, elle agit simplement comme une constante dans l'intégration du poids spectral. La figure 4.28(a) montre que la bande  $J_{1/2}$  perd du poids spectral à mesure que la température augmente, environ 50% entre 20 et 290 K.

Ce phénomène est réel car nous avons testé par des cycles en température qu'il était réversible. Il est important par son ampleur. Nous avons là une différence par rapport au cas des cuprates avec, par exemple le cas de  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$  (BISCO) [Randeria1995] dans lequel la température change fortement la forme de spectre (à cause de la variation du pseudogap) mais pas son poids. Pour satisfaire l'équation 4.4, il faut qu'il y ait un transfert du poids de la bande  $J_{1/2}$  à des énergies de liaison supérieure. Comme nous n'avons jamais vu d'effet important de la température sur le poids spectral profond en énergie, il est sans doute transféré sous forme de fond continu, large en énergie et sans dispersion.

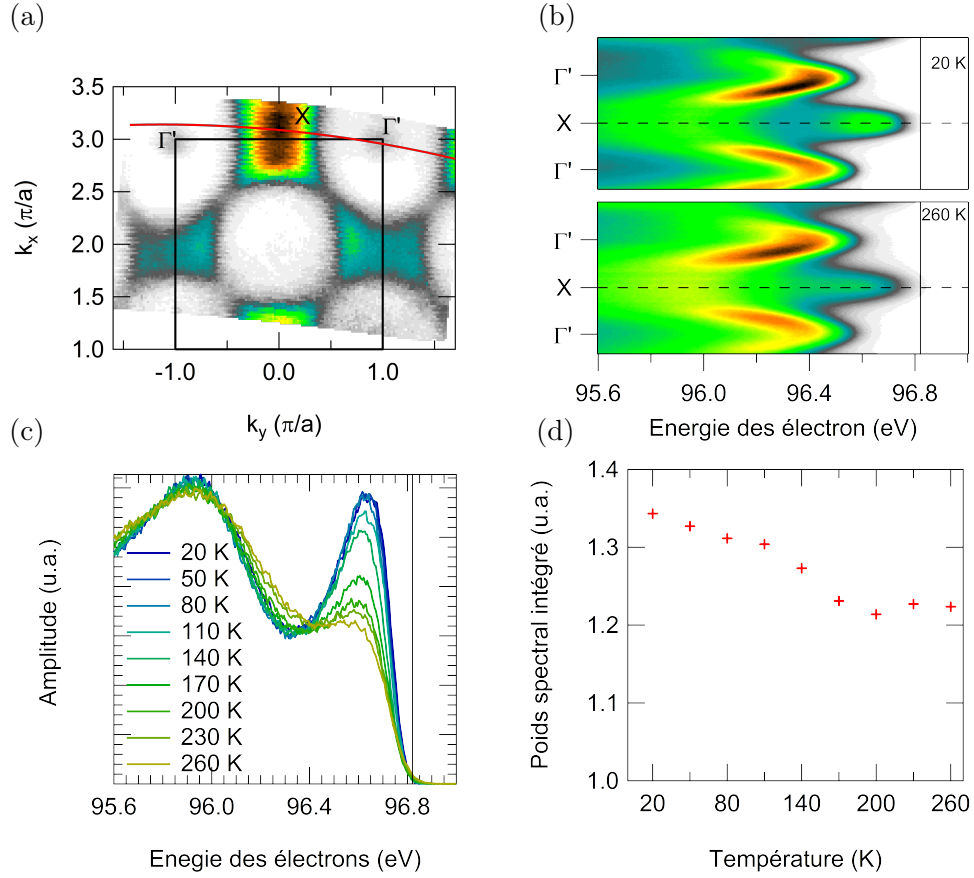


FIGURE 4.29: (a) Coupe dans l'espace des  $k$  pour une énergie de liaison de 200 meV d'un échantillon  $\text{Sr}_2\text{IrO}_4$  dopé 4% Rh à 50 K que l'on retrouve aussi figure 4.4(a). (b) Coupe selon la ligne rouge de la figure (a) à 20 et 260 K. (c) EDCs en X pour des températures allant de 20 à 260 K. (d) Poids spectral intégré de la figure (c). Le poids spectral de la bande  $J_{3/2}$  estimé est normalisé à 1 u.a..

La figure 4.29(c) compare les EDC en X dans un échantillon dopé 4% Rh donc encore isolant. La normalisation est plus compliquée à réaliser que dans le cas de l'échantillon 16% Rh car la bande  $J_{3/2}$  change un peu en température. L'intégrale du poids spectral est présentée figure 4.29(d) et montre une diminution de celui-ci avec des variations similaires au 16% Rh. Le transfert de poids spectral n'a pas de lien ni avec le pseudogap, ni avec le caractère isolant ou métallique de l'échantillon, mais plutôt avec la nature incohérente de la bande  $J_{1/2}$ . Notons de plus que la figure 4.29(c) ne montre pas de modification de la position de la bande  $J_{1/2}$  avec la température, même au passage de la transition AF. Le caractère isolant n'est donc pas associé à l'antiferromagnétisme.

## 4.5 Résumé

Les mesures ARPES ont révélé une structure électronique bien plus compliquée que celle schématique d'une bande  $J_{1/2}$  demi-remplie au niveau de Fermi. Les bandes obtenues expérimentalement ont une dispersion similaire à celles obtenue par calculs LDA+SO, sans besoin de renormalisation. Cette absence de renormalisation n'est pas un signe d'absence de corrélation mais montre plutôt la nature incohérente des bandes. Ensuite, nous avons mis en évidence de fortes variations d'intensité des bandes en fonction du point de l'espace des  $k$  et de la polarisation. Cette variation d'intensité peut être comprise en appliquant les règles de sélections de l'ARPES sur les résultats

des calculs LDA+SO projetés sur les orbitales  $d$  et en différenciant les bandes directes des bandes repliées. En particulier, l'intensité en X de la bande  $J_{1/2}$  peut varier de manière relativement brutale et entraîner des variations apparentes de dispersion.

Dans une seconde partie, nous avons étudié l'impact de la substitution Ir/Rh sur la structure de bande. Une des premières manifestations visible est un déplacement continu du potentiel chimique vers, puis dans la bande d'Hubbard inférieure. Ce déplacement se fait en conservant la structure de bande du composé parent, il n'y a pas de déformation des dispersions. De plus, ce déplacement est un signe du dopage effectif en trous du Rh et donne des résultats en bon accord avec les mesures d'absorption de rayons X de la littérature. Une fois l'état métallique atteint (au-delà de 7% de rhodium), des poches de trous se forment aux points X, elles ne présentent pas de pics de quasiparticules mais au contraire, un pseudogap. Via la comparaison de la taille des poches de trou avec la largeur des bandes à  $E_F$ , nous avons mis en évidence le comportement dominé par le dopage en trous à faible taux de substitution et une physique dominée par le désordre à plus fort dopage.

La valeur du pseudogap est fortement dépendante des conditions expérimentales, amenant à conclure que ses variations sont dépendantes des variations d'intensité de la bande  $J_{1/2}$ . En faisant attention aux conditions expérimentales, nous avons montré que le pseudogap est  $k$ -indépendant, peu sensible à la température et ne présente pas de variations importantes avec le dopage. De récentes études théoriques ont montré que le désordre peut créer des EDCs imitant la forme d'un pseudogap. Au vu de ces différents éléments, nous pensons que l'origine du pseudogap est simplement le désordre causé par la substitution Ir/Rh, qu'il n'a aucun de lien avec celui observé dans les cuprates malgré la proximité des structures électroniques.

## Chapitre 5

# Propriétés électroniques locales : RMN et $\mu$ SR

Les systèmes corrélés présentent souvent une compétition entre différentes phases avec régulièrement des situations inhomogènes. Dans ce cadre, les techniques locales telles que la RMN et la  $\mu$ SR ont un intérêt tout particulier. Nous allons pouvoir sonder à la fois les propriétés statiques et dynamiques d'un composé, avec des informations sur la distribution des différentes phases en compétition.

Les études par RMN nécessitent l'enrichissement des échantillons en  $^{17}\text{O}$  car les noyaux présents dans ce composé n'ont pas de moments nucléaires suffisants. L'enrichissement en  $^{17}\text{O}$  de  $\text{Sr}_2\text{IrO}_4$  et ses dérivés s'est avéré relativement compliqué et est présenté en détail section 2.5. Il n'y a pas, à notre connaissance, d'études publiées de RMN sur  $\text{Sr}_2\text{IrO}_4$ . Le système  $\text{Sr}_2\text{RhO}_4$  n'a pas non plus été étudié par RMN mais une étude réalisée sur monocristaux de  $\text{Sr}_2\text{RuO}_4$  [Mukuda1998] permet de se faire une bonne idée de ce qui est attendu dans  $\text{Sr}_2\text{IrO}_4$  car les environnements des oxygènes sont à peu près les mêmes malgré l'absence de rotation des octaèdres  $\text{RuO}_6$ .

Les mesures RMN sur poudres et poudres orientées sous champ permettant de différencier les deux sites cristallographiques d'oxygènes, nous avons pu en extraire les paramètres nucléaires de l'oxygène apical et en partie ceux du site du plan, plus complexe en raison d'une symétrie plus faible. Les spectres expérimentaux sont relativement bien reproduits par des simulations utilisant les paramètres extraits. Nous avons acquis une bonne connaissance de la structure des spectres. Malheureusement, la difficulté d'enrichissement en  $^{17}\text{O}$  fait que nous n'avons pas de monocristaux enrichis disponibles afin de pousser plus loin l'analyse du spectre.

La comparaison d'échantillon dopé Rh et La permet d'extraire la susceptibilité dans la phase paramagnétique en fonction du dopage. La transition magnétique fournit de nombreuses informations sur la structure magnétique locale et le couplage des oxygènes aux iridiums. Nous avons aussi étudié les fluctuations au travers du temps de relaxation spin-réseau. L'échantillon pur, dans la phase paramagnétique, légèrement au-dessus de  $T_N$ , a un temps de relaxation qui varie en température, mettant en évidence le fait qu'il est loin de la limite de Moriya [Moriya1960] et ne semble pas présenter de pic de  $1/T_1$  ce qui met en évidence l'absence de ralentissement critique des fluctuations [Miyazaki2015]. Dans les échantillons dopés Rh, nous observons un comportement de métal à corrélations modérées de nature antiferromagnétiques. Enfin, la relaxation dans l'échantillon dopé La semble être dominée par un canal de relaxation inhomogène de nature magnétique et/ou quadrupolaire électrique.

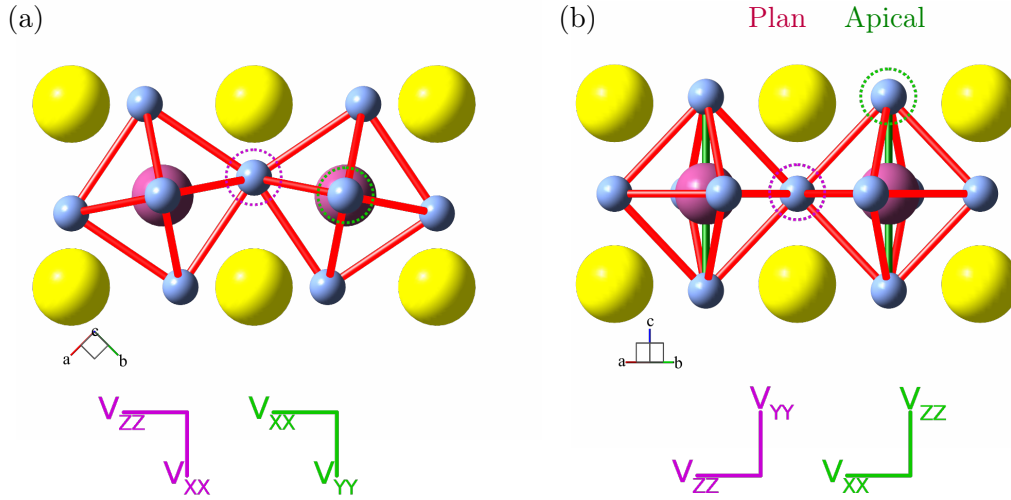


FIGURE 5.1: Structure locale des oxygènes du plan et apicaux vue du dessus (a) et de côté (b). Les axes en dessous représentent le tenseur quadrupolaire électrique de l'atome d'oxygène entouré par la ligne pointillée de la même couleur, violet et vert pour l'oxygène du plan et apical, respectivement. Les deux oxygènes ont la même base de vecteurs propres pour le tenseur mais l'axe principal n'est pas orienté de la même façon, il est selon  $c$  pour l'oxygène apical et dans la plan  $ab$  pour l'oxygène du plan. Pour plus de détails à propos du champ quadrupolaire, se référer au tableau 5.1.

## 5.1 Interprétation des paramètres nucléaires de l' $^{17}\text{O}$

La première étape de l'analyse RMN est la compréhension du spectre. Dans cette section, nous allons nous servir des spectres à température ambiante sur poudre classique et orientée pour extraire les paramètres nucléaires importants.

### 5.1.1 Spectre de poudre polycristalline

Comme visible figure 5.1, il y a deux sites d'oxygène, le site du plan et le site apical, qui doivent créer un total de 10 raies en RMN, dû aux effets quadrupolaires, car l'oxygène 17 a un spin  $I=5/2$  (voir section 3.2.2.4 pour les détails de l'interaction quadrupolaire électrique) donc cinq raies par site. Nous attendons dix singularités, dont les deux raies centrales, dans un spectre de poudre. Le spectre RMN de l'oxygène 17 dans un échantillon polycristallin de  $\text{Sr}_2\text{IrO}_4$  à température ambiante ( $T > T_N$ ), visible figure 5.2, présente bien un total de 10 singularités. Deux groupes de cinq singularités peuvent être formés en regardant, deux à deux, l'écart entre singularités. En effet, dans une poudre, l'écart en fréquence de deux pics adjacents est une constante pour un site donné dépendant uniquement de l'interaction quadrupolaire. La distance entre deux singularités successives est donnée par  $\nu_Q/2$ . Chacun de ces deux groupes correspond à un site cristallographique d'oxygène.

Afin d'attribuer le bon groupe de pics au bon site, nous allons commencer par faire un raisonnement sur les symétries. L'oxygène apical est dans un environnement local avec une symétrie de rotation d'ordre 4. Celle-ci est ramenée à 2 du fait de la rotation du plan  $\text{IrO}_2$  adjacent mais, en raison de la grande distance entre les deux plans, l'effet sur les propriétés RMN, très locales, doit être faible. La haute symétrie de cet environnement local crée un shift orbital et de Knight relativement isotrope comme dans  $\text{Sr}_2\text{RuO}_4$  [Mukuda1998] et  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$  (LSCO) [Ishida1991]. Au contraire, pour le site du plan, nous attendons plutôt des tenseurs anisotropes car cet environnement local n'a que deux plans de symétrie miroir, le plan  $ab$  et le plan perpendiculaire à la liaison Ir-Ir. Les raies centrales ( $+1/2 \leftrightarrow -1/2$ ) présentées en insert de la figure 5.2 montrent une différence

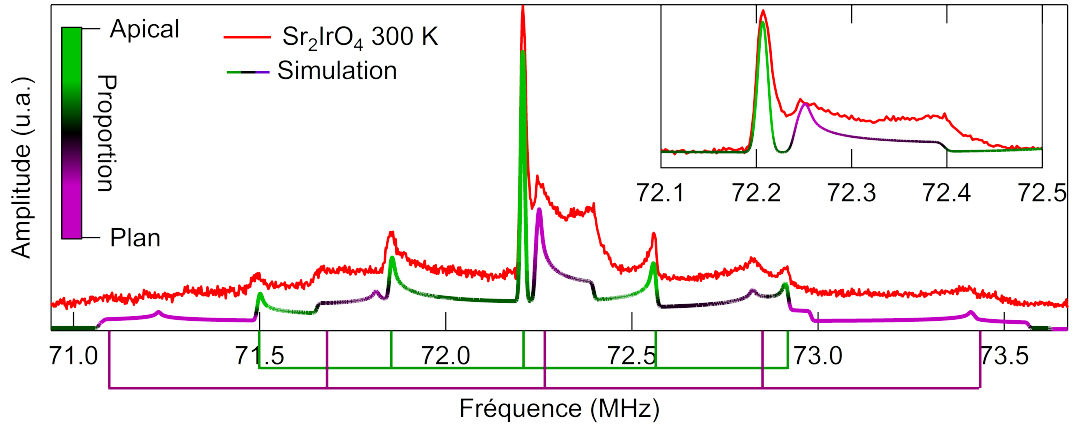


FIGURE 5.2: Spectre RMN d' $^{17}\text{O}$  dans  $\text{Sr}_2\text{IrO}_4$  à 300 K et une simulation (vert-violet) avec comme paramètres  $K_x=K_y=K_z=666$  ppm,  $\nu_Q=710$  kHz et  $\eta=10^{-4}$  ( $K_x=1116$  ppm,  $K_y=3303$  ppm,  $K_z=1286$  ppm,  $\nu_Q=1170$  kHz et  $\eta=9.4\cdot 10^{-4}$ ) pour le site apical (du plan). La couleur de l'ajustement donne la proportion du poids dû à l'oxygène apical (vert) et du plan (violet). Le spectre et la simulation sont décalés verticalement pour faciliter la lecture. Les caractéristiques principales du spectre sont bien reproduites sauf la forme de la raie centrale de l'oxygène du plan (voir texte). L'insert est un zoom sur les pics centraux sans décalage vertical.

de forme. Nous identifions le pic à basse fréquence, fin et symétrique, comme associé à l'oxygène apical et donc l'autre comme associé à l'oxygène du plan. Nous généralisons cette association aux autres singularités de chaque groupe.

Un deuxième argument peut être avancé ; nous avons réalisé un calcul de tenseur quadrupolaire électrique via un modèle de charges ponctuelles. Nous considérons une charge de  $-2e$ ,  $+4e$  et  $+2e$  sur les sites d'oxygènes, d'iridiums et de strontiums respectivement (voir annexe 6.4 pour plus de détails). Du calcul, nous ne pouvons pas avoir directement la valeur de  $\nu_Q$  car des phénomènes tels que l'écrantage jouent fortement sur la valeur réelle mais, nous avons accès aux axes principaux du tenseur qui seront déterminés par les symétries et aux valeurs relatives du gradient de champ électrique permettant, par exemple d'obtenir l'asymétrie  $\eta$  comme visible dans le tableau 5.1. Le rapport des  $\nu_Q$  des deux sites est une grandeur adimensionnée qu'il est légitime d'extraire et c'est cette dernière qui nous permet de confirmer l'attribution des groupes de pics. Les données expérimentales (figure 5.2) donnent une distance entre pics d'environ 355 kHz et 575 kHz respectivement pour les deux sites, soit un rapport d'environ 1.6. Les résultats des calculs visibles tableau 5.1 donnent un rapport de 2 avec une valeur de  $\nu_Q$  plus grande sur le site d'oxygène du plan  $\text{IrO}_2$ . La différence entre le rapport calculé et réel est due à l'approximation du calcul qui considère des charges ponctuelles ; valable pour les atomes éloignés, cette approximation induit des erreurs pour les atomes plus proches voisins. Malgré cette approximation, nous en déduisons tout de même que le groupe de pics pointés par le peigne large et violet figure 5.2 et 5.5 correspond à l'oxygène du plan alors que ceux pointés par le peigne étroit et vert correspondent à l'oxygène apical.

L'interprétation du spectre de poudre met en évidence de nombreuses similarités avec  $\text{Sr}_2\text{RuO}_4$  [Mukuda1998] et, dans une moindre mesure, LSCO [Ishida1991]. Dans ces deux composés, tout comme dans  $\text{Sr}_2\text{IrO}_4$ , le site apical est isotrope alors que le shift du site du plan est totalement anisotrope et  $\nu_Q$  est plus grand sur le site du plan par rapport à l'apical. Ces caractéristiques permettent de bien reproduire, par simulation, le spectre expérimental tel que visible figure 5.2 à l'exception de la forme de la raie centrale de l'oxygène du plan mais, cette forme pourrait être due à une orientation partielle de la poudre plongée dans le champ magnétique de 12 T. L'analogie avec

	Sr <sub>2</sub> IrO <sub>4</sub>		Sr <sub>3</sub> Ir <sub>2</sub> O <sub>7</sub>			Sr <sub>2</sub> RuO <sub>4</sub>	
	apical	plan	apical	plan	médian	apical	plan
$\vec{u}_{ZZ}$	$\vec{c}$	$\frac{\vec{a}-\vec{b}}{\sqrt{2}}$	$\vec{c}$	$\frac{\vec{a}+\vec{b}}{\sqrt{2}}$	$\vec{c}$	$\vec{c}$	$\vec{a}$
$\vec{u}_{XX}$	$\frac{\vec{a}+\vec{b}}{\sqrt{2}}$	$\frac{\vec{a}+\vec{b}}{\sqrt{2}}$	$0.17\vec{a} + 0.98\vec{b}$	$-0.67\vec{a} + 0.67\vec{b} + 0.33\vec{c}$	$\vec{a}$	$\vec{a}$	$\vec{b}$
$\vec{u}_{YY}$	$-\frac{\vec{a}+\vec{b}}{\sqrt{2}}$	$\vec{c}$	$0.98\vec{a} - 0.17\vec{b}$	$00.23\vec{a} - 0.23\vec{b} + 0.94\vec{c}$	$\vec{b}$	$\vec{b}$	$\vec{c}$
$\nu_Q$	0.656	1.294	3.09426	1.37481	1.23503	0.658	1.514
$\eta$	$3.0 \cdot 10^{-4}$	$9.4 \cdot 10^{-4}$	$9.7 \cdot 10^{-5}$	0.19	$5.4 \cdot 10^{-4}$	0	$3.7 \cdot 10^{-2}$

TABLE 5.1: Tableau des résultats d'un calcul de charges ponctuelles du champ quadrupolaire électrique sur les sites d'oxygènes de Sr<sub>2</sub>IrO<sub>4</sub>, Sr<sub>3</sub>Ir<sub>2</sub>O<sub>7</sub> et Sr<sub>2</sub>RuO<sub>4</sub>. Les axes  $\vec{u}_{XX}$ ,  $\vec{u}_{YY}$  et  $\vec{u}_{ZZ}$  forment la base dans laquelle le tenseur quadrupolaire est diagonal. Pour Sr<sub>2</sub>IrO<sub>4</sub>, une représentation visuelle est disponible figure 5.1. Nous appellerons dans le texte axe principal du tenseur quadrupolaire la direction  $\vec{u}_{ZZ}$ , il s'agit de la direction dans laquelle le gradient de champ électrique est le plus fort et axes principaux l'ensemble des axes qui forment la base. Les vecteurs  $\vec{a}$ ,  $\vec{b}$  et  $\vec{c}$  sont ceux de la maille élémentaire, représentées figure 5.1 pour Sr<sub>2</sub>IrO<sub>4</sub>. Dans Sr<sub>2</sub>RuO<sub>4</sub>, les axes  $\vec{a}$  et  $\vec{b}$  sont tournés de 45° selon l'axe  $\vec{c}$  par rapport aux deux autres composés à cause de l'absence de distorsion. Nous avons  $\nu_Q \propto V_{ZZ}$ , le splitting quadrupolaire en unité arbitraire ( $4\pi\epsilon_0 = e = 1$ ) et  $\eta = \frac{V_{XX}-V_{YY}}{V_{ZZ}}$  représente l'asymétrie du tenseur avec  $V_{AA} = \frac{\partial^2 V}{\partial A^2}$  (voir annexe 6.4 pour le principe du calcul).

Sr<sub>2</sub>RuO<sub>4</sub> peut-être poussée assez loin. Dans la suite, nous nous reporterons souvent à ce dernier pour comparer nos résultats.

### 5.1.2 Apport des poudres orientées

L'enrichissement de monocristaux de Sr<sub>2</sub>IrO<sub>4</sub> en <sup>17</sup>O n'ayant pas abouti à cause de vitesse de diffusion de l'oxygène trop lente même à 1200°C (voir section 2.5), nous avons enrichi des poudres afin d'avoir plus de surface d'échange avec le gaz, que nous avons ensuite orientées dans un champ magnétique fixe de 7.5 T. L'axe  $c$  étant un axe de difficile aimantation, l'orientation se fait en faisant tourner la poudre sur elle-même (comme illustré en figure 2.15(b) de la section 2.5) dans de la résine pendant son durcissement. La quantité d'échantillon ainsi orientée est d'environ 20 mg. Le résultat est un ensemble de grains dont l'axe  $c$  est identique et dont les axes  $ab$  sont dans un même plan, sans orientation particulière. Nous conservons les propriétés d'une poudre isotrope dans le plan  $ab$ . Nous avons réussi à orienter de manière satisfaisante un seul échantillon dopé à 4% en lanthane. La susceptibilité est plus faible que dans le composé parent mais, nous nous attendons à ce que les autres paramètres, tel que le champ quadrupolaire et le shift orbital soient quasiment identiques en raison des très faibles variations structurales induites par le dopage [Ye2015, Cosio-Castaneda2007].

Les spectres RMN avec l'axe  $c$  parallèle et perpendiculaire au champ appliqué  $H_0$  sont présentés figure 5.3(a). Nous remarquons l'absence de poids spectral entre les raies et la différence des spectres dans les deux orientations prouvant la bonne orientation de la poudre. Grâce aux mesures sur poudre orientée, nous pouvons plus aisément identifier les structures observées et confirmer les analyses précédentes sur poudre isotrope.

Quand l'axe  $c$  est perpendiculaire à  $H_0$ , nous voyons sur la figure 5.3(a) que le site apical donne une forte contribution alors que le plan ne donne pas de contribution visible sauf pour la raie centrale fortement élargie par l'anisotropie des tenseurs dans le plan  $ab$ . Dans cette configuration, l'observation est conforme aux attentes, en effet, le spectre obtenu est la somme de toutes les orientations dans le plan  $ab$  or, le site apical a un tenseur quadrupolaire dont l'axe principal est selon  $c$  et une asymétrie  $\eta$  très faible en plus d'un shift orbital et de susceptibilité isotrope ce qui permet de conserver des raies étroites. À l'opposé, le site du plan possède l'axe principal de son tenseur quadrupolaire dans le plan  $ab$  (voir tableau 5.1) qui distribue ses satellites de la même façon que sur poudre (par exemple de  $\pm\nu_Q/2$  à  $\mp\nu_Q$  pour les premiers satellites) ce qui rend les satellites



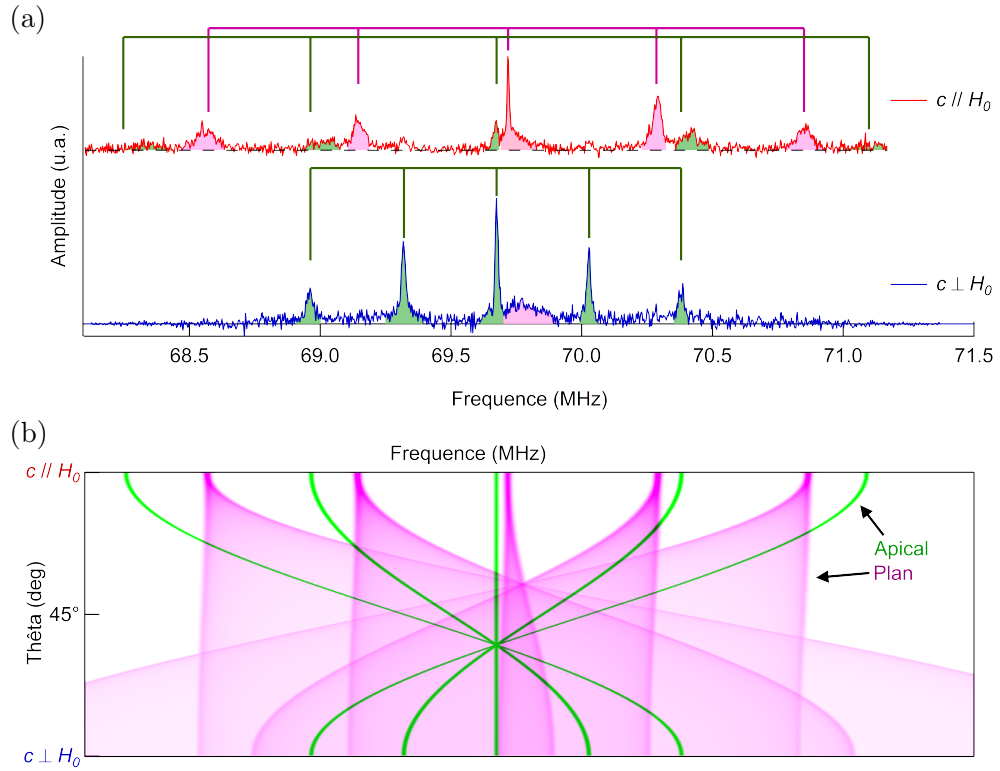


FIGURE 5.3: (a) Spectres RMN d'oxygène 17 sur poudre orientée de  $Sr_2IrO_4$  dopé à 4% en lanthane à température ambiante pour un champ appliqué selon l'axe  $c$  et dans le plan  $ab$ . Les peignes de traits indiquent les positions de la raie centrale ainsi que des satellites. En vert, les raies liées au site apical et en violet, les raies liées au site du plan. (b) Simulation du spectre attendu avec les paramètres déterminés expérimentalement en fonction de l'angle  $\theta$  de la poudre orientée par rapport au champ appliqué avec en violet et vert, le poids associé au site du plan et apical respectivement.

trop larges pour être détectés comme visibles sur la figure 5.3(b) représentant la simulation du spectre en fonction de l'angle  $\theta$  entre le champ appliqué et l'axe  $c$ . De plus, dans le plan, le shift est anisotrope créant une distribution sur la raie centrale à l'origine de ce poids spectral qui s'étend sur plus de 2800 ppm ( $\sim 220$  kHz, de 69680 à 69900 kHz) et mis en évidence par la zone colorée figure 5.3(a bas).

Pour l'orientation  $c$  parallèle à  $H_0$ , les pics les plus visibles sont dus au site du plan, nous confirmons ici l'éclatement quadrupolaire extrait des spectres de poudre avec une valeur extraite de 1150 kHz contre 1170 kHz estimée sur poudre isotrope. Par comparaison à la figure 5.2, nous voyons ici tout l'intérêt de la poudre orientée pour résoudre le site du plan.

Les spectres obtenus, et décrits précédemment, sont bien reproduits par une simulation de poudre orientée. Pour une orientation  $(\theta, \phi)$  donnée du champ magnétique par rapport aux axes du champ cristallin, il est facile de calculer le spectre de cristal correspondant. Dans nos poudres orientées, les axes  $a$  et  $b$  sont répartis de manière isotrope dans le plan perpendiculaire à  $c$ . Afin de simuler une poudre orientée, le calcul du spectre consiste à sommer les spectres de cristaux pour toutes les orientations  $(\theta, \phi)$  avec  $\phi$  variant de 0 à  $2\pi$  et  $\theta$  fixé. La simulation utilise les paramètres suivants :  $K_x=K_y=K_z=666$  ppm,  $\nu_Q=708$  kHz et  $\eta=10^{-4}$  pour le site apical et  $K_x=816$  ppm,  $K_y=3785$  ppm,  $K_z=1286$  ppm,  $\nu_Q=1148$  kHz et  $\eta=9.4 \cdot 10^{-4}$  pour le site du plan. L'orientation des tenseurs quadrupolaires électriques est donnée dans le tableau 5.1.

Deux observations sont néanmoins à souligner. Premièrement, le site apical donne une très faible contribution dans l'orientation  $c$  parallèle à  $H_0$  que nous ne comprenons pas bien. Nous devrions



trouver une raie centrale équivalente à celle du site du plan et des satellites fins à  $\nu_Q$  et  $2\nu_Q$  de la raie centrale (comme indiqué par le peigne vert sur la figure 5.3(a-haut)) or le signal sort à peine du bruit. Nous avons vérifié, sur la raie centrale, que ce faible poids spectral n'est pas dû un effet de relaxation ( $T_1$  ou  $T_2$ ). Nous n'avons pas d'explication, quant à l'origine de cette non-conservation du poids spectral avec l'orientation. Des mesures plus poussées sur poudre orientée sont nécessaires afin d'en isoler la cause.

Deuxièmement, nous pouvons observer que les satellites sont légèrement décalés vers les hautes fréquences par rapport aux positions attendues. Une partie du poids des satellites colorés en vert pourrait provenir d'un site du plan additionnel avec un effet quadrupolaire augmenté d'environ 25%. Premièrement, nous pouvons naturellement penser aux sites d'oxygène voisins d'une substitution Sr/La. Pour un dopage de 4%, 14% des sites d'oxygène sont concernés<sup>a</sup>. Un calcul de charge ponctuelle donne une modification de  $\nu_Q$  allant de -2.8% à 1.4% selon le strontium substitué<sup>b</sup>, faible par rapport aux observations. Cependant, la charge issue de la substitution et les déformations structurales locales pourraient donner lieu à une modification plus importante de la valeur de  $\nu_Q$ . Une deuxième origine pourrait être la présence de fautes d'empilement comme par exemple, la présence de doubles couches d'octaèdres comme dans  $\text{Sr}_3\text{Ir}_2\text{O}_7$ . Des défauts d'empilement ont déjà été observés par le passé avec la présence de doubles couches dans  $\text{Sr}_2\text{IrO}_4$  ou de monocouche dans  $\text{Sr}_3\text{Ir}_2\text{O}_7$  [Harlow1995, Souri2018], nous avons également constaté, à quelques reprises, en ARPES, des doubles couches dans les échantillons dopés lanthane. Les calculs de charges ponctuelles donnent une valeur de  $\nu_Q$  environ 6% plus grande dans  $\text{Sr}_3\text{Ir}_2\text{O}_7$  mais la structure, dans le cas d'une double couche isolée dans une matrice  $\text{Sr}_2\text{IrO}_4$ , n'est vraisemblablement pas celle du composé parfait. Des mesures sur poudre orientée d'un échantillon pur pourraient permettre de préciser les hypothèses.

En l'absence de cristaux, nous ne pouvons aller plus loin dans l'analyse du Hamiltonien nucléaire mais les résultats obtenus à partir de poudre couvrent une grande partie des questions que nous pouvions nous poser. Le site du plan est le moins bien caractérisé, les tenseurs de shift orbital et de couplage hyperfin restent inconnus.

### 5.1.3 Shift orbital et constante hyperfine

La fréquence RMN correspond au champ vu localement par le noyau. Dans une phase paramagnétique, le shift RMN suit la relation  $K = K_0 + A \chi$  avec  $K_0$  le shift orbital. En effet, même en l'absence de susceptibilité, le noyau est soumis à un champ magnétique différent de  $B_0$ , à cause d'une polarisation des orbitales électroniques sous l'effet du champ magnétique. La figure 5.4(a) présente l'évolution du spectre en température dans un champ magnétique fixe  $B_0 \sim 12$  T. Dans ce champ, la fréquence de résonance de l' $^{17}\text{O}$  dans l'eau liquide est de 72 051 823 Hz que nous choisissons comme référence de shift. La raie centrale apicale présente un déplacement et un élargissement au fur et à mesure que la température diminue et s'approche de la transition magnétique. La figure 5.4(c) représente la fréquence en fonction de la susceptibilité macroscopique  $\chi_a = \chi_b = \chi_{ab}$  mesurée par SQUID [Takayama2016] et visible figure 5.4(b). En effet, c'est  $\chi_{ab}$  qui crée un pic dans le spectre RMN,  $\chi_c$  induit juste une asymétrie. Un exemple de forme de raie sur poudre quand deux composantes du tenseur de shift sont équivalentes est le pic central de l'oxygène du plan dans la simulation de la figure 5.2 ( $K_Y \neq K_X \sim K_Z$  dans la figure). Un ajustement linéaire permet d'obtenir le shift orbital à partir de la fréquence extrapolée à susceptibilité nulle 72 087 110 Hz (voir figure 5.4(c)), soit un shift orbital de  $490 \pm 34$  ppm identique à ce qui est trouvé dans  $\text{Sr}_2\text{RuO}_4$  [Mukuda1998].

a. Chaque oxygène possède 4 atomes de strontium plus proches voisins donc pour un dopage de 4% en lanthane, 14% ( $C_4^1 p (1-p)^3$ ) des oxygènes du plan possèdent un lanthane dans son environnement proche et 0.9% ( $C_4^2 p^2 (1-p)^2$ ) en possède deux.

b. Chaque oxygène du plan possède quatre Sr plus proches voisins. Selon le site de Sr où la charge est imposé 3+ au lieu de 2+, le sens de variation de  $\nu_Q$  change.

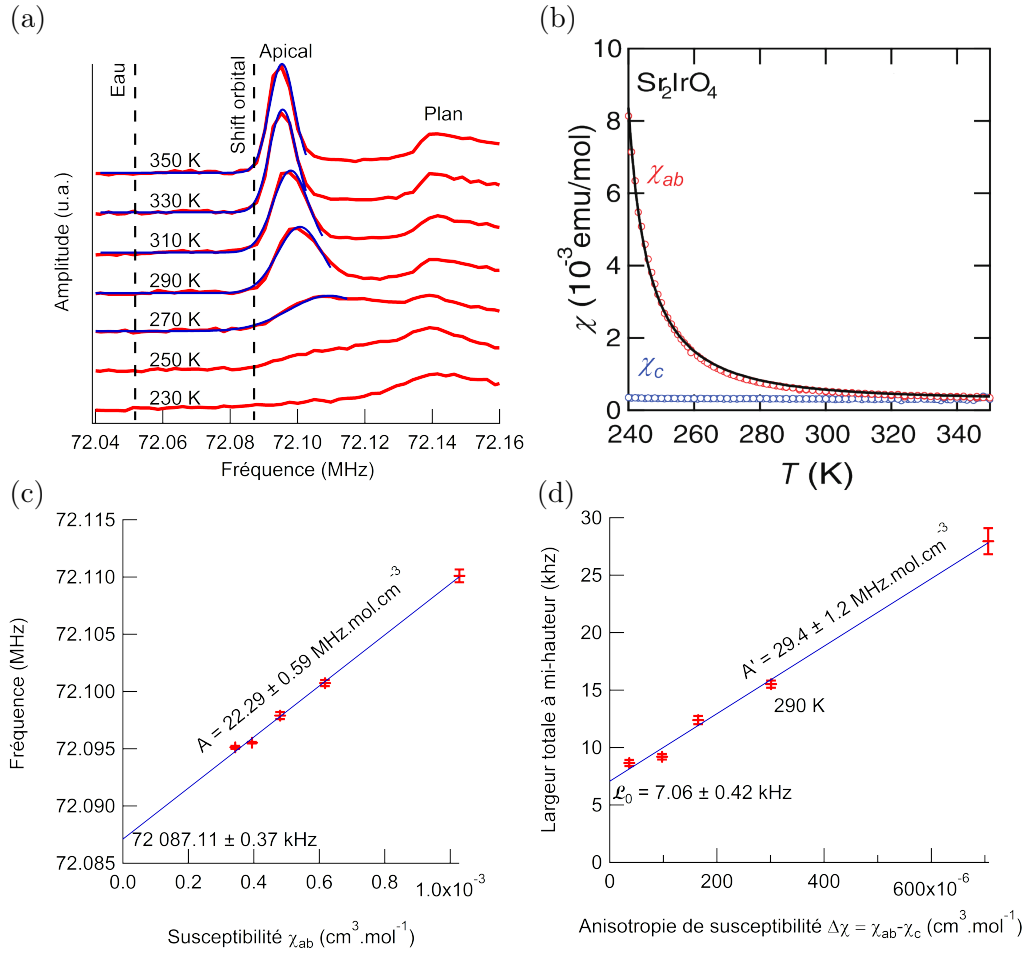


FIGURE 5.4: (a) Spectre RMN des raies centrales d' $^{17}\text{O}$  dans  $\text{Sr}_2\text{IrO}_4$  en fonction de la température entre 230 et 350 K. Les courbes bleues sont les ajustements gaussiens servant à extraire la largeur à mi-hauteur de la raie associée à l'oxygène apical. Les traits verticaux indiquent la fréquence de référence donnée par l'eau liquide et la fréquence de la raie apicale extrapolée à susceptibilité macroscopique nulle qui prend donc en compte le shift orbital. (b) Susceptibilité dans la phase paramagnétique, extraite de [Takayama2016], pour le champ selon  $c$  ou dans le plan  $ab$ . (c) Position en fréquence du pic apical en fonction de la susceptibilité dans le plan,  $\chi_{ab}$ , entre 270 et 350 K. Le trait bleu est l'ajustement linéaire qui sert à extraire le couplage hyper fin  $a_{hf}$  et le shift orbital (voir texte) (d) Largeur à mi-hauteur du pic apical en fonction de la différence de susceptibilité selon les axes  $ab$  et  $c$  :  $\Delta\chi = \chi_{ab} - \chi_c$ . Le trait bleu est un ajustement linéaire.

Le même graphique permet d'extraire le couplage hyperfin du site apical. Comme visible figure 5.4(d), la largeur du pic à haute température  $\mathcal{L}_0$ , quand  $\chi_{ab} \sim \chi_c$ , est d'environ 7 kHz, ce qui s'explique uniquement par l'élargissement dû au second ordre quadrupolaire. Nous en déduisons que le tenseur hyperfin est isotrope dans la limite de la résolution expérimentale. La figure 5.4(c) donne  $A = 22.29 \text{ MHz} \cdot \text{mol} \cdot \text{cm}^{-3}$  soit un couplage hyperfin  $a_{hf}$  de  $0.173 \pm 0.005 \text{ T}/\mu_B$ , une valeur proche des  $0.2\text{-}0.3 \text{ T}/\mu_B$  estimés dans  $\text{Sr}_2\text{RuO}_4$  [Mukuda1998]. La largeur du spectre de poudre  $\mathcal{L}$  provient essentiellement de l'anisotropie de  $\chi$  :  $\mathcal{L} = A' \Delta\chi + \mathcal{L}_0$  avec  $A' \sim A$  comme le montre la figure 5.4(d) et non d'une distribution de susceptibilité qui traduirait la présence de désordre.

Pour l'oxygène du plan, la forme de raie est bien différente. L'insert de la figure 5.2 montre un spectre qui s'étend sur à peu près 160 kHz mettant en évidence l'anisotropie des tenseurs en jeu. Nous n'avons pas assez de précision pour pouvoir extraire une information sur le couplage hyperfin ni même sur le shift orbital mais, au vu des similarités avec  $\text{Sr}_2\text{RuO}_4$  [Mukuda1998], nous pouvons

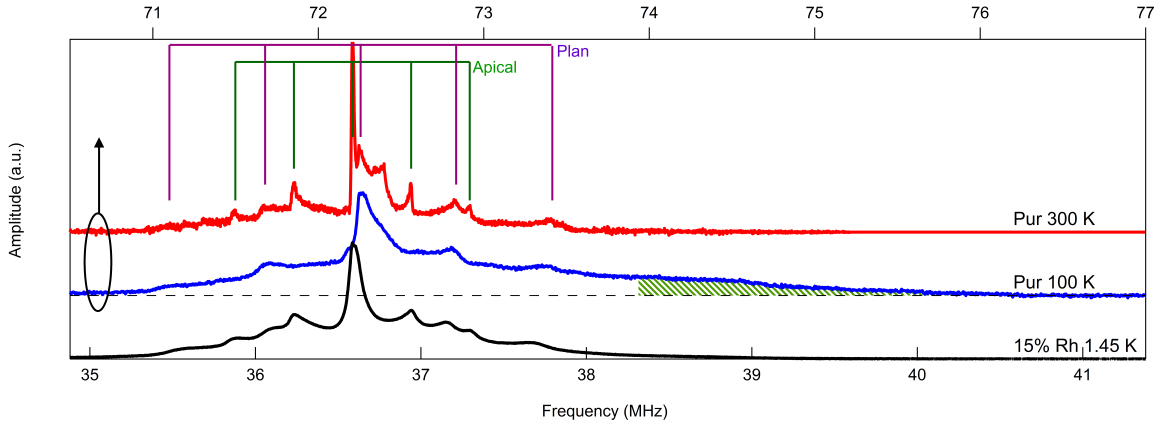


FIGURE 5.5: Spectre RMN d' $^{17}\text{O}$  dans  $\text{Sr}_2\text{IrO}_4$  pur à 300 et 100 K (absaxe axe du haut) et dopé à 15 Rh à 1.45 K (absaxe axe du bas). Les singularités dues à l'oxygène apical (peigne vert) ne sont plus présentes dans l'échantillon pur à 100 K alors qu'elles persistent même à très basses températures dans l'échantillon dopé Rh. La zone rayée verte correspond à du poids spectral imputable à l'oxygène apical.

nous attendre à avoir une forte anisotropie sur les deux tenseurs.

## 5.2 Transition magnétique dans $\text{Sr}_2\text{IrO}_4$ vue par RMN

La transition paramagnétique-AF vers 240 K induit des moments statiques  $\mu=0.208(3) \mu_B$  mesurés par diffraction de neutrons [Ye2013] sur les sites d'iridium. La structure magnétique est visible figure 1.3(b). Via le couplage hyperfin, le champ local au niveau des noyaux d'oxygène est bien différent du champ appliqué. Nous attendons un élargissement en fréquence proportionnel à  $\gamma a_{hf}\mu$ , en plus de la forte anisotropie de susceptibilité à basse température [Takayama2016].

### 5.2.1 Site apical

Comme visible figure 5.5, dans la phase magnétique, les pics associés à l'oxygène apical disparaissent alors que ceux associés à l'oxygène du plan semblent très peu affectés. Quantitativement, pour le site apical, la largeur totale à mi-hauteur attendue est de  $2\frac{\gamma}{2\pi}a_{hf}\mu$  soit environ 400 kHz. Le facteur 2 vient du champ induit par le moment qui peut s'ajouter ou se soustraire au champ appliqué. Nous nous rendons compte qu'un tel élargissement fait disparaître les singularités ce qui est compatible avec le spectre basse température (100 K) figure 5.5.

### 5.2.2 Site du plan

Pour le site du plan, l'oxygène étant à mi-distance entre deux iridiiums, dans la phase AF, les moments se compensent quasiment. Cependant, la compensation est partielle en raison de la rotation des octaèdres comme présentés figure 1.3 et le moment résultant ressenti par l'oxygène est d'environ  $0.08 \mu_B/\text{Ir}$  [Sung2016]. Son orientation dépend de l'orientation de chaque grain mais est toujours dans une demi-sphère centrée sur le champ magnétique extérieur appliqué. La distribution de champ magnétique ressenti par les noyaux d'oxygènes du plan suit une distribution uniforme entre  $H_0$  et  $H_0+2 a_{hf}\mu^c$  avec  $a_{hf}$ , le couplage hyperfin du site du plan que nous ne connaissons pas et  $\mu$ , les  $0.08 \mu_B$  généré par chaque iridium. L'élargissement sur ce site est visible mais n'est pas suffisant pour faire disparaître les singularités.

c. Le facteur 2 provient ici du couplage d'un oxygène du plan à deux iridium.

De par la présence d'un tenseur hyperfin anisotrope, l'augmentation du moment sur le site de l'iridium ne provoque pas seulement un élargissement mais aussi un changement de forme des singularités, empêchant toute quantification de l'élargissement, sur spectre de poudre. Par contre, une analyse précise sur les satellites de l'oxygène du plan les plus visibles, vers 71680 et 73400 kHz, montrent une légère diminution de la valeur de  $\nu_Q$ , passant de 1170 kHz à 300 K à 1110 kHz à 100 K. Ce changement n'est pas étonnant, il est certainement dû aux variations des paramètres de mailles avec la température mais la connaissance de l'emplacement de ces satellites permet aussi de définir une position pour la raie centrale de l'oxygène du plan. Cette position ne change pas à l'incertitude près :  $72240 \pm 10$  kHz. De plus, nous remarquons que le poids spectral ne s'est pas déplacé de manière appréciable. Tout semble indiquer un couplage hyperfin faible mais, encore une fois, le tenseur hyperfin étant anisotrope, nous ne pouvons pas calculer une limite supérieure de ce tenseur juste à partir de décalage. La seule manière d'être sûre de surestimer le couplage hyperfin est de considérer une variation maximum de  $K_\alpha$ , avec  $\alpha=x, y$  ou  $z$ , égale à la largeur du pic. Dans notre cas, la variation maximale de  $K_\alpha$ , c'est-à-dire la largeur du pic du plan, est de 230 kHz (3180 ppm). Le moment ressenti par l'oxygène est, à basse température et sous champ, de  $0.16 \mu_B$  (lié à deux iridiums), dans le plan  $ab$ . La limite supérieure au couplage hyperfin est donc de  $\pm 0.25 \text{ T}/\mu_B$ , dans toutes les directions. Le couplage hyperfin semble très faible par rapport au cas de  $\text{Sr}_2\text{RuO}_4$  [Mukuda1998] où les valeurs vont de  $-1.85$  à  $2.68 \text{ T}/\mu_B$  selon l'orientation suggérant des hybridations très différentes.

### 5.2.3 Moment magnétique sur l'oxygène

Sur la figure 5.5, nous pouvons voir la présence d'un poids à haute fréquence dans l'échantillon pur, à basse température, qui n'est pas présent, ni dans l'échantillon dopé 15% Rh, donc sans transition magnétique à basse température, ni dans l'échantillon pur au-dessus de la température de Néel. Par comparaison avec le spectre à haute température, figure 5.5, nous pouvons dire que l'intégralité du poids spectral au-dessus de 74 MHz semble provenir de l'oxygène apical, nous permettant ainsi de déterminer un shift. Le décalage du poids spectral apical est de l'ordre de 2 MHz entre 300 K et 100 K, ce qui implique un champ magnétique local supplémentaire de l'ordre de 0.3-0.4 T.

Nous ne retrouvons cet effet que sur le site apical excluant une origine macroscopique comme la présence d'un champ démagnétisant. Le décalage ne peut pas venir de l'iridium non plus car le couplage hyperfin de  $0.174 \text{ T}/\mu_B$  nécessiterait un moment de plus de  $2 \mu_B$  sur l'iridium, en désaccord avec le moment mesuré par neutrons [Ye2013] ( $0.208 \mu_B/\text{Ir}$ ). Il faut trouver une hypothèse microscopique ; l'une d'elles est la génération d'un tout petit moment sur le site de l'oxygène apical en dessous de la température de Néel qui aurait un couplage hyperfin bien plus efficace qu'avec le site d'iridium. Cette hypothèse est soutenue par des mesures de  $\mu\text{SR}$  qui suggèrent l'existence d'un moment statique d'environ  $0.03 \mu_B$  sur les oxygènes apicaux [Miyazaki2015]. Cependant, dans ces mesures de  $\mu\text{SR}$ , le moment se développe seulement en dessous de 90 K alors que les mesures de RMN semblent le trouver dès la transition AF à 240 K. Une différence majeure entre les deux techniques est la présence d'un fort champ magnétique extérieur en RMN, qui pourrait induire un moment sur l'oxygène avant l'apparition d'un moment spontané statique détecté par  $\mu\text{SR}$ .

## 5.3 Effet du dopage

L'intérêt d'avoir étudié l'environnement des oxygènes de  $\text{Sr}_2\text{IrO}_4$  est de pouvoir étudier l'impact d'un dopage sur celui-ci afin de mieux comprendre l'état métallique obtenu. Lors de substitutions, l'environnement des oxygènes est peu modifié, au moins pour les oxygènes loin des dopants : le couplage hyperfin, le shift orbital et le splitting quadrupolaire n'ont pas de raison d'être fortement

modifiés. Par contre, la susceptibilité change ce qui modifiera la position des raies mais surtout, la déstabilisation de la phase magnétique modifie profondément les fluctuations magnétiques et donc la dynamique du système. La figure 5.6 montre clairement la variation de position de la raie centrale apicale à température ambiante en fonction du dopage. Cette variation est due à celle de la susceptibilité. En effet, comme montré au chapitre 2, la transition AF et l'état isolant sont déstabilisés par un dopage La ou Rh ce qui traduit une modification de l'état électronique et des couplages magnétiques.

Grâce notre connaissance du couplage hyperfin du site apical, nous pouvons extraire des valeurs quantitatives de susceptibilité à température ambiante depuis la position de la raie centrale comme présenté dans le tableau 5.6(b). Nous remarquons que l'ajout de rhodium, que ce soit 5, 8 ou 15%, donne une susceptibilité sensiblement identique alors que pour le lanthane, l'ajout de seulement 4% donne une susceptibilité tout juste supérieure à 0. Dans ces composés, le magnétisme passe de moments localisés dans le pur ou faiblement dopé (susceptibilité de Curie-Weiss) à un magnétisme itinérant à plus fort dopage (susceptibilité de Pauli). Le scénario que nous attendons est une diminution de la susceptibilité, dû à la déstabilisation de la phase magnétique, puis une augmentation vers une susceptibilité de Pauli au fur et à mesure que le nombre de porteurs augmente c'est-à-dire la surface de Fermi se développe (voir section 4.3.5). Pour les échantillons dopés Rh, la transition entre les deux types de susceptibilité se fait progressivement, pour le 8% Rh, il y a, à la fois, un peu de magnétisme localisé, mis en évidence par nos mesures de  $\mu$ SR, et une petite poche de trous, mesurée par ARPES. Les deux contributions à la susceptibilité se compensent pour donner une susceptibilité macroscopique stable sur une large plage de dopage. Au contraire, pour l'échantillon 4% La, la transition magnétique est totalement supprimée aux températures mesurées et la surface de Fermi est toute petite. Le fait que les deux contributions soient faibles peut expliquer la faible susceptibilité mesurée par RMN dans ce dernier.

Nous venons d'expliquer l'évolution de la susceptibilité avec un modèle simple composé de deux mécanisme. Dans le composé pur isolant, le pseudospin se comporte comme un moment localisé donnant lieu à une susceptibilité de Curie-Weiss (voir figure 5.4(b)). Lors de la transition isolant-métal, les électrons passer progressivement se délocaliser pour aller vers un régime de Pauli dans l'état métallique. Comme souvent, le mécanisme dans le régime intermédiaire est difficile à décrire précisément.

La figure 5.7 présente les variations, en température et, en dopage, de la forme et de la position de la raie apicale. Outre la position de la raie, une information importante est sa largeur et son évolution en température présenté figure 5.8(a), les élargissements donnent beaucoup de détails sur le désordre et le magnétisme. La largeur a une origine intrinsèque avec le second ordre quadrupolaire ou une anisotropie de susceptibilité comme nous avons vu sur l'échantillon pur figure 5.4(d) et peut aussi avoir une origine extrinsèque avec une distribution spatiale de susceptibilité en présence de désordre. Une dernière contribution possible à l'élargissement est la mise en place d'un ordre magnétique statique qui rend l'affinement dynamique ("motional narrowing") dû aux fluctuations des moments voisins inefficace, comme nous l'avons vu avec l'oxygène apical du composé pur, au moment de la transition.

Pour l'échantillon pur, la largeur intrinsèque mesurée (pour  $\chi$  faible) est, d'après la figure 5.4(d), d'environ 7 kHz sous 7.5 T et s'explique uniquement par le second ordre quadrupolaire. À température ambiante, pour des échantillons dopés à 5%, 8%, et 15% de rhodium, nous avons des largeurs à mi-hauteur de 8, 7.5 et 9 kHz respectivement, dans les mêmes conditions. Les spectres sont présentés figure 5.6(a). Le rhodium ne semble pas induire de perturbations trop importantes du point de vue de la susceptibilité, cette dernière ne semble pas très distribuée par rapport au cas pur. En comparaison des résultats d'ARPES de la section 4.3.6, le caractère incohérent du métal induit par la substitution rhodium semble donc provenir de corrélations plutôt qu'un effet de désordre.

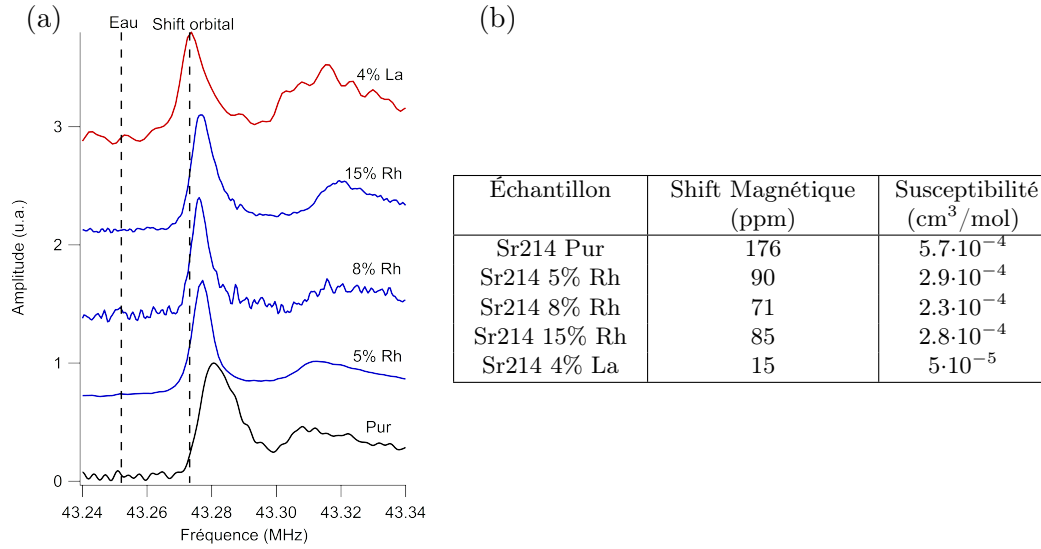


FIGURE 5.6: (a) Spectre RMN de différents échantillons de  $\text{Sr}_2\text{IrO}_4$ , pur, dopé rhodium jusqu'à 15% et dopé lanthane à 4% dans un champ magnétique fixe de 7.5 T à température ambiante (20°C). Les traits verticaux pointillés représentent la fréquence de référence de l'eau liquide à 300 K et le shift chimique. (b) Valeur numérique du shift magnétique et de la susceptibilité macroscopique obtenue en considérant le shift chimique et le couplage hyperfin invariant avec le dopage. L'incertitude sur le shift magnétique est de 12 ppm soit une incertitude de  $4 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^3/\text{mol}$  sur la susceptibilité.

Par contre, pour un échantillon à 4% de lanthane, la largeur à mi-hauteur est de l'ordre de 11 kHz (voir figure 5.6(a)), dans les mêmes conditions, ce qui implique une distribution de la susceptibilité et donc de la densité électronique plus importante. L'origine de la différence de comportement entre le rhodium et le lanthane n'est pas bien comprise mais, plusieurs études révèlent un comportement analogue à ce qui est observé ici. Nos mesures de nano-ARPES ont en effet montré que le dopage rhodium permet d'avoir un matériau homogène pour tous les dopages testés alors que les échantillons dopés lanthanes présentent des dopages inhomogènes comme le montre la figure 2.3. L'inhomogénéité du dopage en lanthane a aussi été soulignée par des mesures de STM [Battisti2017]. La figure 5.7 présente clairement un pic, pointé par la flèche noire, et un épaulement de part et d'autre de la raie apicale de l'échantillon La, qui pourrait avoir comme origine l'écrantage de la charge du lanthane avec un mécanisme de type oscillation de Friedel provoquant une oscillation de la susceptibilité dans l'espace.

Nous analysons maintenant l'évolution des spectres avec la température. Nous noterons que la raie apicale ne se déplace presque pas comme attendu pour un métal, malgré les variations assez importantes de la susceptibilité macroscopique (voir section 2.3). Cependant, l'élargissement de cette raie apicale est asymétrique (voir en particulier l'échantillon 8% Rh), suggérant la présence de zones de l'échantillon minoritaires ayant des susceptibilités plus importantes responsables du comportement macroscopique vu au SQUID.

À plus basse température, les figures 5.8 et 5.7 montrent que pour l'échantillon dopé à 8% en rhodium, l'élargissement est rapide en dessous de 200 K. Nos mesures de  $\mu\text{SR}$  ont révélé qu'une phase gelée apparaissait progressivement en dessous de 100 K (voir section 5.5.2). Cet élargissement peut s'interpréter comme un ralentissement critique des fluctuations qui rend l'affinement dynamique moins efficace. Cette explication est confirmée par l'échantillon dopé à 15% qui présente un élargissement bien moins important en température. Dans ce dernier, la phase AF est quasiment détruite ce qui se traduit par des corrélations et donc des fluctuations AF moins importantes.

L'échantillon dopé lanthane présente au contraire un élargissement très rapide malgré le fait que

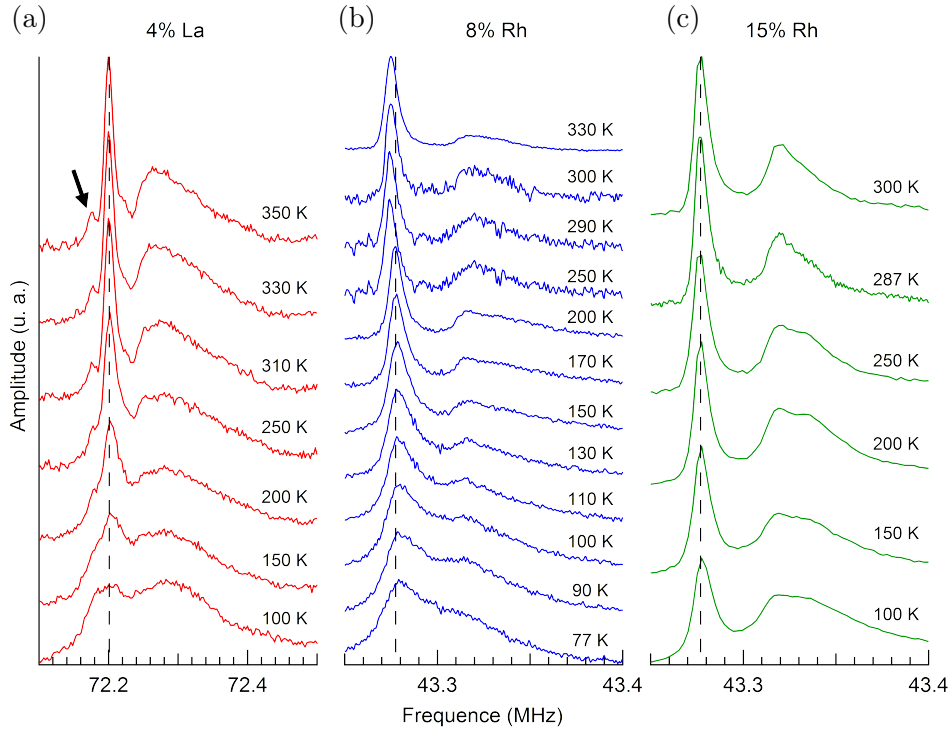


FIGURE 5.7: (a-c) Spectre des échantillons dopés pour différentes températures. Les traits verticaux sont des repères visuels pour apprécier le décalage en température. (a) La flèche noire pointe un pic ayant comme potentielle origine les oxygènes apicaux plus proche voisin d'un lanthane. Ce même pic est aussi visible sur poudre orientée avec  $c \perp H_0$  (voir figure 5.3)(a).

la transition AF est aussi quasiment détruite. La figure 5.9 présente l'élargissement en température des premiers satellites et de la raie centrale de l'oxygène apical en fonction de la température. La largeur extraite du premier satellite du site apical est égale aux incertitudes à la largeur du pic central. La distribution quadrupolaire (de  $\nu_Q$ ), c'est-à-dire le désordre structural est faible, la largeur est dominée par une distribution de susceptibilité, probablement liée au une inhomogénéité de dopage comme souligné précédemment.

## 5.4 Dynamique de spin vue par RMN

Nous allons nous servir du temps de relaxation spin-réseau  $T_1$  pour pousser l'analyse plus loin. Ce temps de relaxation donne des informations sur la nature des corrélations magnétiques. Nous commencerons par déterminer la forme de la relaxation  $M(t)$  et mettre en lumière la nécessité de considérer une distribution du  $T_1$  à certaines températures. L'analyse systématique des différents échantillons en température met en évidence la prépondérance des fluctuations AF dans les échantillons Rh tout en soulignant le caractère du magnétisme des électrons, à mi-chemin entre localisé et itinérant. En particulier, l'échantillon 15% Rh qui est métallique, ne suit pas la loi de Korringa. L'échantillon pur présente un comportement inhabituel, le  $T_1$  ne présente pas de marque de ralentissement critique des fluctuations et l'échantillon La présente un désordre consistant avec les mesures de RMN statique.



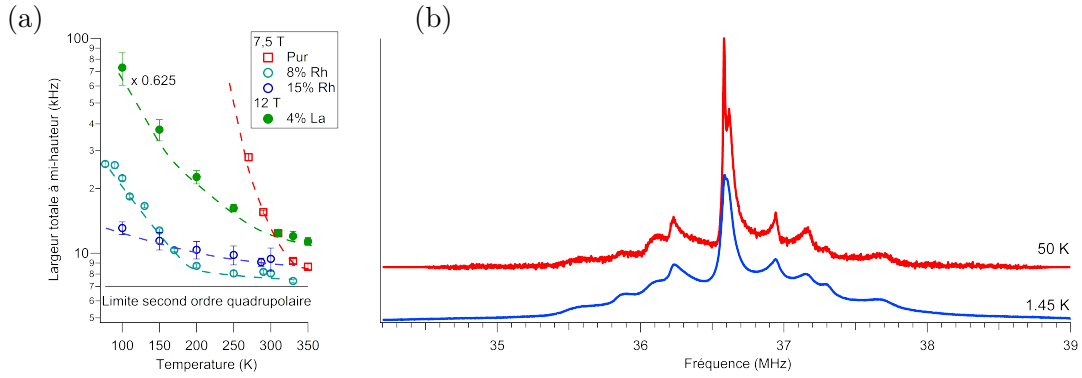


FIGURE 5.8: (a) Largeur du pic central de l'oxygène apical en fonction de la température pour différents dopages : pur, 8 et 15% rhodium et 4% lanthane. Les lignes pointillées sont des guides pour les yeux. Les données de l'échantillon La ont été multipliées par 0.625 afin d'avoir une largeur similaire à ce qui aurait été obtenu sous 7.5 T. (b) Spectre RMN de l'échantillon dopé à 15% en rhodium à 1.45 et 50 K. Même à très basses températures, il y a toujours les singularités de l'oxygène apical et du plan ce qui confirme la disparition de la phase magnétique AF ainsi que le fait que nous ayons associé le poids à haute fréquence dans la phase magnétique du composé pur, figure 5.2, à l'oxygène apical.

#### 5.4.1 Formes des relaxations

Le temps de relaxation spin-réseau ( $T_1$ ) résulte de la dissipation de l'énergie des spins nucléaires dans le réseau. La relaxation du moment magnétique, pour un spin 5/2, suit une loi de la forme :

$$M(t) = M(\infty) \left[ 1 - \sum_{i=1}^5 a_i e^{-\lambda_i \left(\frac{t}{T_1}\right)^\beta} \right] \quad (5.1)$$

Nous avons utilisé une séquence de pulses de saturation composée uniquement d'un pulse  $\pi/2$  et pris nos mesures uniquement sur les raies centrales permettant d'avoir  $a_2$  et  $a_4$  nul [Suter1998]. Pour un spin 5/2, les valeurs de  $\lambda_i$  sont :  $\lambda_1 = 1$ ,  $\lambda_3 = 6$  et  $\lambda_5 = 15$ . Les valeurs de  $a_1$ ,  $a_3$  et  $a_5$  ont été déterminées empiriquement sur la courbe à 280 K de l'échantillon dopé à 8% sur le site apical ( $\beta$  imposé unitaire) et sont disponibles figure 5.10(a) et récapitulées dans le tableau 5.2.

	i=1	i=2	i=3	i=4	i=5
$a_i$	0.17	0	0.57	0	0.26
$\lambda_i$	1	-	6	-	15

TABLE 5.2: Résumé des valeurs des coefficients  $a_i$  et  $\lambda_i$  utilisés dans l'équation 5.1 pour ajuster les courbes de relaxations. Ces valeurs sont extraites de la figure 5.10(a). Un facteur 2.16 est appliqué sur la valeur du  $T_1$  pour correspondre à la valeur absolue extraite de la figure 5.10(b).

Les paramètres ( $a_i$ ,  $T_1$ ) sont assez fortement corrélés et la valeur obtenue de  $T_1$  n'est pas bien contrôlée. La valeur absolue de  $T_1$  peut être obtenue par une mesure délicate à temps très long où les termes  $i > 1$  sont négligeables :  $1 - M(t)/M_\infty = e^{-t/T_1}$ . Une telle mesure est présentée figure 5.10(b) et permet de renormaliser les valeurs de  $T_1$  obtenues par l'équation 5.1. Avec les paramètres utilisés, le facteur de renormalisation est de 2.16.

Dans la suite, nous verrons que la forme de la courbe de relaxation change, elle est étirée à basse température, comme visible figure 5.11(a) pour l'échantillon 15% Rh. Un étirement de la courbe caractérise une distribution du  $T_1$ . Afin de prendre en compte cet étirement dans la fonction

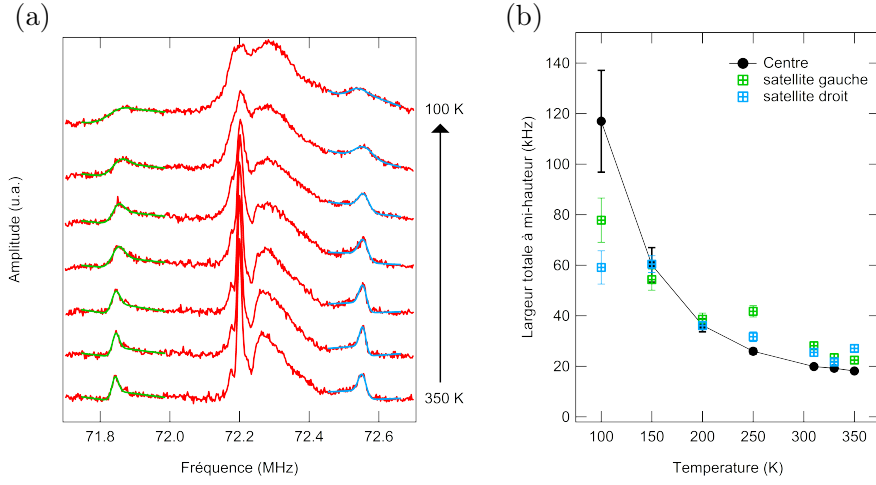


FIGURE 5.9: (a) Spectre de l'échantillon 4% La en fonction de la température avec un ajustement des premiers satellites du site apical utilisant la fonction phénoménologique  $a_{bgd} + b_{bgd} \cdot (x - x_0) + a_{erf} \cdot erf\left(\frac{x-x_0}{w}\right) + a_{gauss} \cdot e^{-\left(\frac{x-x_0}{w}\right)^2}$  avec  $erf()$ , la fonction erreur,  $w$ , la largeur et  $x_0$ , la position. (b) Largeur totale à mi-hauteur des premiers satellites et de la raie centrale de l'oxygène apical. Les données de l'oxygène apical sont extraites de la figure 5.8(a) et la largeur à mi-hauteur des satellites est donnée par  $2\sqrt{\ln(2)} \cdot w$  avec  $w$  extrait des ajustements de la figure (a).

d'ajustement, le paramètre  $\beta$  est ajouté donnant une fonction dérivée de la fonction de Williams-Watts [Lindsey1980]. Une valeur unitaire correspond à une absence de distribution alors qu'une valeur inférieure à 1 correspond à une distribution des temps de relaxation visible figure 5.10(c) :

$$e^{-(t/T_1)^\beta} = \int_0^\infty \rho(\tau) e^{-t/\tau} d\tau \quad (5.2)$$

$$\rho(\tau) = -\frac{T_1}{\pi\tau^2} \sum_{k=0}^{\infty} \frac{(-1)^k}{k!} \sin(\pi\beta k) \Gamma(\beta k + 1) \left(\frac{\tau}{T_1}\right)^{\beta k + 1} \quad (5.3)$$

La valeur moyenne du temps de relaxation n'est pas égale à la valeur obtenue par l'ajustement, nous avons  $\langle T_1 \rangle = T_1/\beta \cdot \Gamma(1/\beta)$  avec  $\Gamma$ , la fonction gamma [Borwein2018]. Avec les paramètres  $a_i$  et  $\lambda_i$  donnés tableau 5.2 et l'ajout du paramètre  $\beta$ , nous obtenons un ajustement correct de toutes les courbes (de tous les échantillons, à toutes les températures), comme le montre la figure 5.11(a) dans le cas de l'échantillon dopé 15% Rh.

#### 5.4.2 Échantillon métallique 15% Rh

Après avoir défini la façon d'analyser les données de relaxation, nous allons nous intéresser aux propriétés physiques de l'échantillon le plus métallique, dopé à 15% en rhodium. Les relaxations sont présentées à toutes les températures sur la figure 5.11(a) et la figure 5.11(b) montre l'évolution du temps de relaxation et de la distribution de celui-ci en fonction de la température. Nous remarquons tout d'abord l'évolution semblable sur les deux sites d'oxygènes avec un temps de relaxation environ 30% plus grand sur le site apical. Pour rappel, le temps de relaxation est donné de manière générale par l'équation :

$$\frac{1}{T_1} = \frac{2\gamma^2}{g^2\mu_B^2} k_B T \sum_{\vec{q}} |A(\vec{q})|^2 \frac{\chi''_{\perp}(\vec{q}, \omega_0)}{\omega_0} \quad (5.4)$$

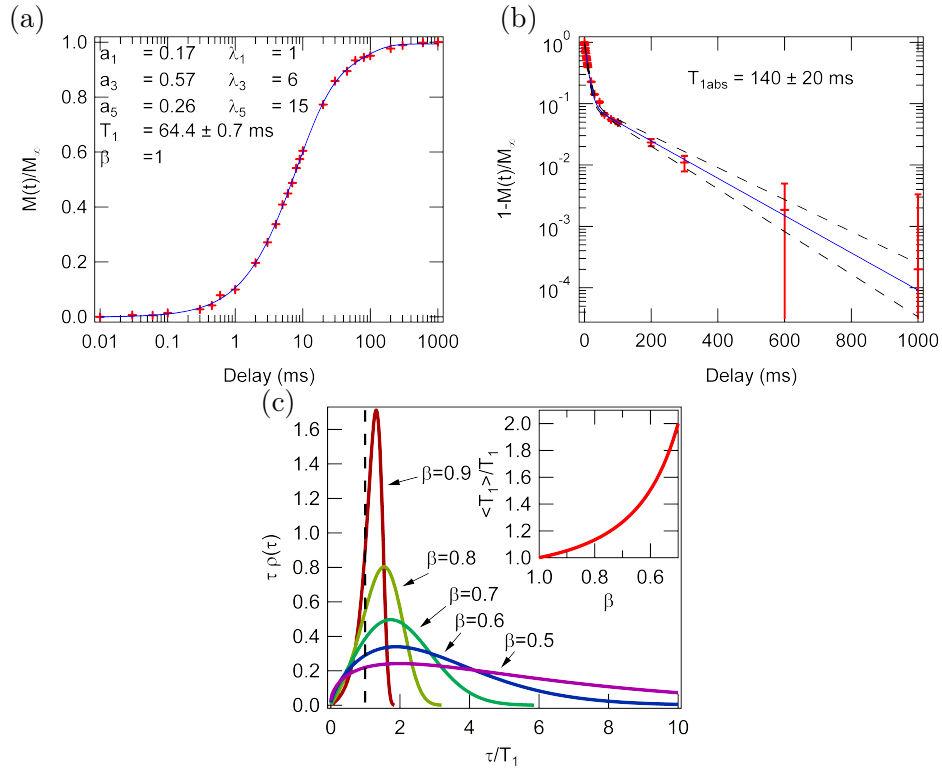


FIGURE 5.10: (a) Courbe de relaxation du spin nucléaire de l'échantillon 8% Rh à 280 K sur le site apical (croix rouges). Un ajustement (trait plein bleu) par l'équation 5.1 permet d'extraire les coefficients  $a_i$  empiriques utilisés pour analyser toutes les courbes de relaxation qui sont récapitulés table 5.2. (b) Données identiques à la figure (a) (croix rouges) mais représentées différemment afin d'extraire le  $T_1$  absolu qui est dans ce cas de 140 ms (trait plein bleu). Un facteur 2.16 est appliqué sur tous les  $T_1$  obtenus par ajustement afin de correspondre à la valeur absolue. (c) Courbe de distribution du temps de relaxation comme définie équation 5.3. En insert, le rapport entre la valeur moyenne du temps de relaxation et le temps de relaxation obtenu par ajustement en fonction du coefficient  $\beta$ .

Le site apical ne voyant qu'un seul iridium, le couplage aux fluctuations est isotrope  $|A(\vec{q})| = \text{constante}$  alors que la position de l'oxygène du plan, équidistant de deux iridiums, le rend insensible aux fluctuations AF :  $A(\mathbf{q})$  est nul en particulier en  $\vec{q}=(\pi/a, \pi/a, z)$  pour tout  $z \in [-\frac{\pi}{c}, \frac{\pi}{c}]$  [Mila1989]. Le fait que les deux sites évoluent de manière similaire signifie que la nature des corrélations ne change pas de manière appréciable en température, c'est à dire que les fluctuations sont décrites par une fonction séparable de la température et de  $\mathbf{q}$  :  $\chi''(\vec{q}, T) = f(T) \chi_0''(\vec{q})$ .

La distribution du temps de relaxation en température est relativement importante et peut avoir deux origines. La première source de distribution est une anisotropie du temps de relaxation dans les mesures sur poudre non orientée. Le temps de relaxation dépend en effet des fluctuations magnétiques perpendiculaires au champ magnétique appliqué (voir équation 5.4). Si les fluctuations sont anisotropes, le temps de relaxation le sera aussi. Une anisotropie du temps de relaxation se développe en température dans  $\text{Sr}_2\text{RuO}_4$  [Mukuda1998], ce qui laisse à penser que la même chose se passe dans  $\text{Sr}_2\text{IrO}_4$ . En l'absence de monocristal, ou au moins de poudre orientée avec un signal suffisant, nous ne pouvons pas quantifier cette anisotropie.

Comme nous allons le voir avec les mesures de  $\mu\text{SR}$  section 5.5.2 et, dans une moindre mesure, avec celle de SQUID section 2.3.4, les échantillons Rh présentent une transition magnétique inhomogène à basse température. Pour l'échantillon 15% Rh, une partie de l'échantillon transite progressivement en dessous de 10 K. À haute température, nous pouvons considérer que les fluc-

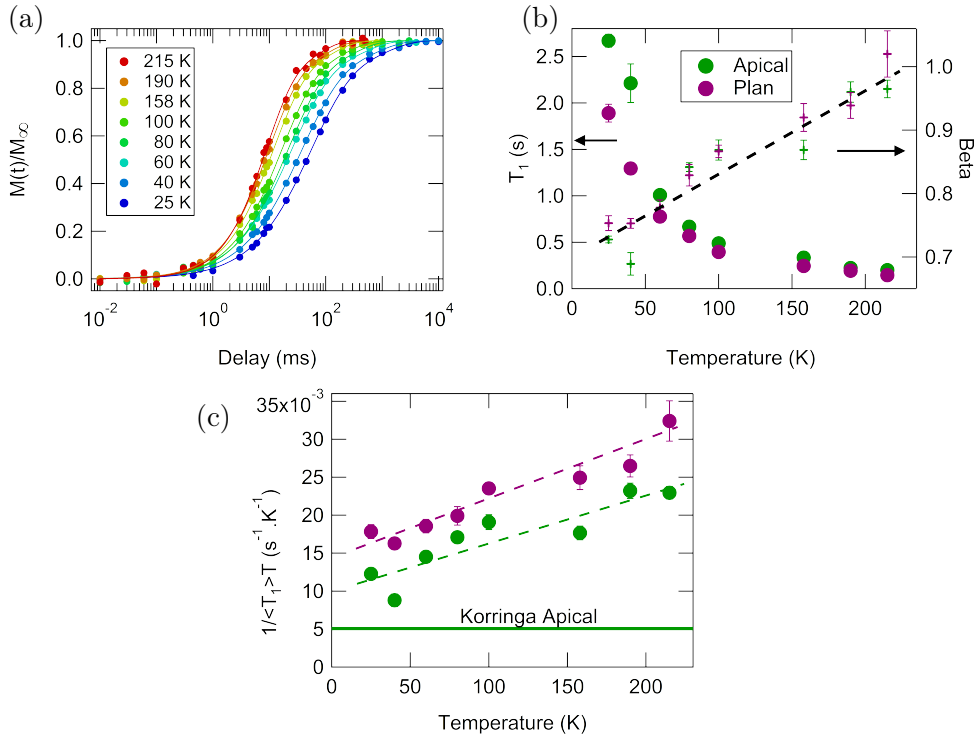


FIGURE 5.11: (a) Courbe de relaxation du spin nucléaire de l'oxygène 17 du plan  $\text{IrO}_2$  pour différentes températures dans un échantillon de  $\text{Sr}_2\text{IrO}_4$  dopé à 15% en Rh. (b) Variation du temps de relaxation  $T_1$  (rond plein) et du coefficient d'étirement  $\beta$  (croix) de celui-ci en température pour les deux sites d'oxygènes. Les grandeurs en violet (vert) sont liées à l'oxygène du plan (apical). (c) Évolution de la valeur de  $1/\langle T_1 \rangle T$  pour les deux sites en fonction de la température. Les traits pointillés sont des guides pour les yeux et le trait plein vert est la valeur attendue dans la limite de Korringa.

tuations sont à très hautes fréquences par rapport à la fréquence de Larmor et donnent, même en présence d'inhomogénéité spatiale, une relaxation  $T_1$  homogène. Par contre, quand la température diminue et que la fréquence des fluctuations ralentit suffisamment, l'inhomogénéité spatiale des fluctuations apparaît dans les mesures de  $T_1$  et conduit à un élargissement de la distribution.

L'échantillon est de nature métallique et comme présenté figure 5.7(c), le shift de spin est constant en température dans la limite de résolution car la susceptibilité est faible et dominée par la susceptibilité de Pauli, il est alors attendu d'avoir  $1/T_1 T$  constant pour un métal non ou peu corrélé (loi de Korringa [Korringa1950, Moriya1963]) et une constante hyperfine isotrope :

$$\frac{1}{T_1 T K^2} = \frac{4\pi k_B}{\hbar} \left( \frac{\gamma_n}{\gamma_e} \right)^2 \quad (5.5)$$

Avec  $\gamma_n$  et  $\gamma_e$ , le rapport gyromagnétique du noyau et des électrons respectivement, et  $K$ , le shift.

Le temps de relaxation sur le site du plan est légèrement plus faible que sur le site apical malgré le fait qu'il n'est pas sensible aux fluctuations AF. Nous avons vu section 5.2.2 que malgré l'absence de déplacement en fréquence constaté à la transition magnétique au niveau du site du plan, sa forte anisotropie pourrait tout de même cacher un couplage hyperfin plus important que sur le site apical. Un plus grand couplage hyperfin pourrait permettre un temps de relaxation plus faible que sur le site apical en ne considérant que les fluctuations ferromagnétiques. De plus, les fluctuations du moment sur le site de l'iridium sont vues comme composées d'une partie AF et d'une partie ferromagnétique au niveau du site d'oxygène du plan à cause de la rotation des

octaèdres.

Pour le site apical, nous pouvons calculer la constante de Korringa attendue par l'équation 5.5, qui est de  $5 \cdot 10^{-3} \pm 2 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$  pour un shift de 85 ppm (voir tableau 5.6(b)). La figure 5.11(c) met en évidence que la valeur expérimentale obtenue est plus grande, signe d'une prépondérance des fluctuations AF dans le modèle de Korringa. Toutefois, nous devons nuancer les propos, car il y a sans doute une contribution quadrupolaire à la relaxation, qui n'est pas prise en compte dans la loi de Korringa, qui diminue la valeur de  $T_1$  à haute température. De plus, la figure 5.11(c) montre que la loi de Korringa n'est pas tout à fait respectée avec une diminution de moitié de la valeur de  $1/\langle T_1 \rangle T$  entre 215 et 25 K. Nous ne sommes pas parfaitement en présence d'un liquide de Fermi comme démontré aussi par nos mesures d'ARPES. La bande  $J_{1/2}$  est incohérente avec la présence d'un pseudogap et l'échantillon est proche d'une phase magnétique statique. Le magnétisme n'est ni totalement itinérant, ni totalement localisé sur l'iridium, surtout à basse température. Ce point sera de nouveau abordé avec l'échantillon 8% Rh dans la section suivante.

### 5.4.3 Échantillons pur et faiblement dopés Rh

La figure 5.12 présente les données pour le temps de relaxation de l' $^{17}\text{O}$  du plan pour tous les échantillons étudiés. Le principal défaut du site apical pour les échantillon faiblement dopés est qu'avec la diminution de la température, sa raie est mélangée avec le flan de la raie du plan, comme visible figure 5.7(b), rendant l'extraction de son temps de relaxation plus difficile, voire impossible, comme dans le cas de l'échantillon pur en dessous de la température de Néel ( $T_N=240$  K), comme discuté figure 5.4(a).

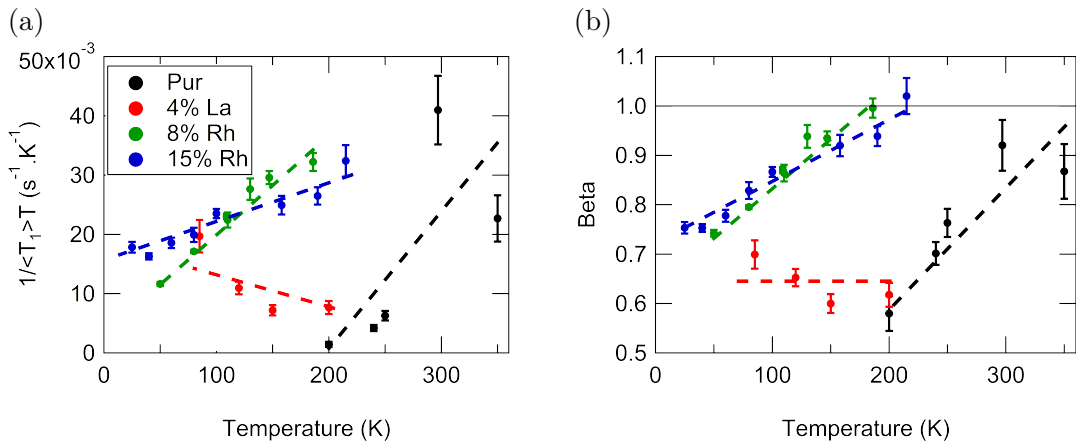


FIGURE 5.12: Évolution de la valeur de  $1/\langle T_1 \rangle T$  et  $\beta$  pour les différents échantillons en fonction de la température sur le site du plan.

L'échantillon dopé à 8% Rh présente des valeurs de  $T_1$  et une évolution qualitativement semblable à celui du 15% Rh mais une variation en température plus rapide. Cet échantillon présente un début de transition magnétique vers 100 K traduisant la présence de moments localisés et est tout juste métallique dans le sens où le potentiel chimique est au sommet de la bande  $J_{1/2}$  (voir section 4.3.1).

Pour l'échantillon pur, son temps de relaxation sur le site du plan passe d'environ 100 ms au-dessus de la température de Néel à plus d'une seconde vers 200 K avec une distribution qui devient, elle aussi, importante. Le composé n'ayant aucune substitution et ayant une température de transition magnétique bien définie, nous pouvons supposer que le désordre est faible. La distribution de temps de relaxation est donc, en grande partie, due à une anisotropie des fluctuations en dessous de la température de Néel. Nous trouvons que  $T_1$  augmente de manière monotone dès les hautes

températures jusqu'en dessous de la transition aux incertitudes de mesures près. Nous ne sommes jamais dans la limite d'un isolant paramagnétique,  $k_B T \gg J$ , où il est attendu  $T_1$  constant, même à 350 K, en raison du fort couplage intra-plan  $J = 100$  meV, équivalent à une température d'environ 1200 K.

Le comportement exotique de  $\text{Sr}_2\text{IrO}_4$  se voit au moment de la transition magnétique,  $T_N=240$  K. Lors d'une transition, il est attendu un ralentissement critique des fluctuations qui provoque une divergence de  $1/T_1$ . Nous n'avons observé aucun accident dans le comportement du  $T_1$ , ni dans l'échantillon pur, ni dans le dopé 8% Rh. Ce comportement semble confirmé par des mesures de  $\mu$ SR [Miyazaki2015] qui ne trouvent pas de variation rapide du temps caractéristique de dépolariation. Nous pouvons penser que l'absence de pic de  $T_1$  est due au développement des corrélations 2D bien avant  $T_N$ .

#### 5.4.4 Dopage La

Pour l'échantillon dopé 4% La, le comportement est très différent. Son temps de relaxation est bien plus grand que celui des échantillons Rh ce qui est en bon accord avec son plus faible shift de spin (petite susceptibilité). En effet, l'absence de susceptibilité est due au fait que le magnétisme a disparu et que le nombre de porteurs est très faible. Pour les mêmes raisons, les fluctuations sont faibles, augmentant logiquement le temps de relaxation.

Un autre point le différenciant des échantillons Rh est sa distribution de  $T_1$  ( $\beta$ ) peu dépendante de la température. Comme pour la largeur de ses raies, discutée section 5.3, et interprétée par une distribution de susceptibilité, nous pouvons dire que la distribution du  $T_1$  est principalement due à des inhomogénéités spatiales.

### 5.5 Diagramme de phases en fonction du dopage par $\mu$ SR

Nous avons vu précédemment une déstabilisation de la phase magnétique avec le dopage. Les mesures SQUID ont mis en évidence la présence d'une transition qui se déroule de manière inhomogène. La transition se déroule sur une plage assez large en température pour des dopages de l'ordre de 8% Rh mais les techniques utilisées jusque-là ne permettaient pas une quantification du phénomène. La  $\mu$ SR répond à ce besoin en fournissant, grâce à des mesures en champ nul, la fraction volumique de l'échantillon qui présente une phase magnétique statique. Grâce à la  $\mu$ SR, nous déterminerons le diagramme de phases de  $\text{Sr}_2\text{IrO}_4$  dopé Rh jusqu'à 20%. La mesure de la fréquence de précession des muons va aussi nous donner des informations sur la phase AF et son homogénéité. Dans un second temps, nous nous intéresserons à l'ordre caché observé par neutron et génération de seconde harmonique. Nos mesures n'ont pas décelé de transition mais nous avons pu déterminer le moment maximum généré par une hypothétique phase de boucle de courant.

Des mesures détaillées de  $\mu$ SR sur le composé pur sont disponibles dans la littérature [Franke2011, Miyazaki2015]. Nos résultats sont en accords avec les mesures précédentes. Nous nous sommes principalement concentrés sur l'effet du dopage sur le magnétisme.

#### 5.5.1 Évolution de l'asymétrie en température dans $\text{Sr}_2\text{IrO}_4$

Grâce à la  $\mu$ SR, nous allons pouvoir sonder plus précisément la transition magnétique par rapport à la RMN et le SQUID. En effet, en dessous de la transition magnétique, le spin du muon précesse autour des moments magnétiques gelés provoquant une oscillation de l'asymétrie proportionnelle à la fraction volumique de l'échantillon gelée (voir la section 3.3.5), avec une fréquence proportionnelle au champ local vu par le muon. Nous allons nous servir de cette propriété pour extraire la proportion de muon dans une phase gelée ainsi que la distribution de champ local en fonction du dopage et de la température.

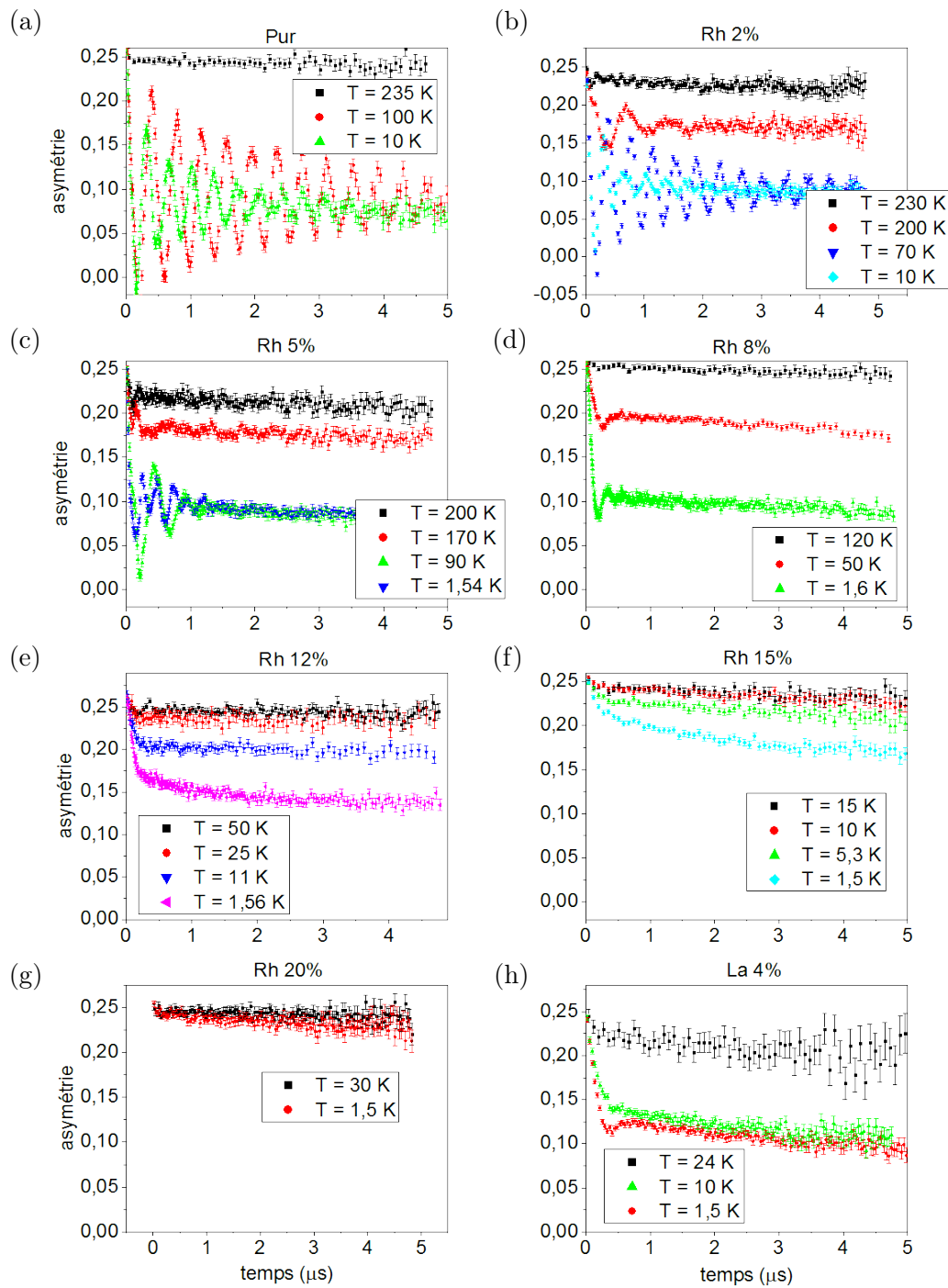


FIGURE 5.13: Évolution de l'asymétrie pour différentes températures dans des échantillons  $\text{Sr}_2\text{IrO}_4$  pur, dopé Rh jusqu'à 20% et dopé 4% La.

Dans  $\text{Sr}_2\text{IrO}_4$ , seul l'oxygène a une charge négative, le muon va donc s'arrêter à proximité d'un oxygène. Il y a deux sites d'oxygène mais comme nous pouvons le voir figure 5.13(a), une fréquence domine. Dans la suite, nous considérerons que le site privilégié du muon est à côté de l'oxygène apical comme montré dans une précédente étude  $\mu$ SR [Miyazaki2015]. Dans ce composé, il y a très peu de spins nucléaires, l'oxygène 16 n'en a pas, et le strontium, l'iridium et le rhodium ont un moment mais il est faible et loin du site du muon. Dans la phase paramagnétique, la dépolarisation



du spin des muons résulte principalement du magnétisme électronique qui fluctue rapidement. La décroissance est attendue exponentielle avec comme seul paramètre, le temps caractéristique de relaxation  $\lambda_{para}$ .

Dans les phases magnétiques gelées, nous attendons une oscillation amortie autour d'une queue  $1/3$ , à une fréquence relativement bien définie car tous les muons qui sont sur le même site cristallographique sont soumis au même champ magnétique en l'absence de désordre. Plusieurs sites de muon sont possibles et l'asymétrie dans la phase magnétique sera donc la somme de plusieurs fréquences. Cependant, comme dit précédemment, dans la plupart des cas, une fréquence est dominante ( $f_1$ ).

Dans les échantillons dopés Rh, la phase gelée devient naturellement désordonnée ce qui rend l'oscillation plus amortie que dans l'échantillon pur comme par exemple avec l'échantillon 5% Rh de la figure 5.13(c) à 90 et 1.54 K. Une autre contribution se rajoute, clairement visible figure 5.13(d), venant d'une fréquence fortement amortie ou que nous ne résolvons pas. Cette contribution ( $1-f_{osc}$ ) est de plus en plus importante quand le dopage augmente et sera ajustée par une gaussienne assez étroite.

Au final, dans la plupart des cas, l'asymétrie peut être ajustée par :

$$A(t) = A_{para} \cdot e^{-\lambda_{para}t} + A_{gel} \left[ \frac{1}{3} + \frac{2}{3} \cdot \left( f_{osc} \cdot \cos(2\pi f_1 t + \phi) \cdot e^{-(\sigma_{osc}t)^2} + (1 - f_{osc}) \cdot e^{-(\sigma_{damp}t)^2} \right) \right] \quad (5.6)$$

Avec  $A(t)$  l'asymétrie totale,  $A_{para}$  ( $A_{gel}$ ), l'asymétrie due à la fraction volumique de l'échantillon dans une phase paramagnétique (magnétique gelée) et  $\lambda_{para}$ , la fréquence caractéristique de décohérence du spin des muons dans la phase paramagnétique qui est de l'ordre de  $7 \text{ ms}^{-1}$ . La fréquence de précession dans la phase gelée est proportionnelle au champ magnétique local :  $f = \frac{\gamma}{2\pi} B_{loc}$  avec  $\gamma = 2 \pi \cdot 135.53 \text{ Mrad/T}$ .

Notons que, la connaissance précise des fréquences, sites et canaux de dépolarisation ne joue pas de rôle dans la détermination de la fraction gelée car celle-ci peut simplement être extraite de la courbe à temps long, quand les oscillations sont amorties, c'est pourquoi nous n'avons pas introduit ici de modèle plus complexe à plusieurs fréquences [Miyazaki2015]. Quand nous nous intéresserons à ces oscillations, nous utiliserons une transformée de Fourier rapide de l'asymétrie.

### 5.5.2 La transition magnétique vue par $\mu$ SR

L'échantillon pur visible figure 5.13(a) montre une décroissance exponentielle de l'asymétrie au-dessus de la température de Néel ( $\sim 230 \text{ K}$ ), caractéristique d'une phase dynamique, paramagnétique dans notre cas. En dessous de cette température, de fortes oscillations autour d'une asymétrie trois fois plus faible que celle de la phase paramagnétique apparaissent, signe d'une phase magnétique gelée dans l'ensemble de l'échantillon. Le fait que les oscillations soient si peu amorties traduit la présence d'un nombre limité de sites de muon et l'homogénéité spatiale du champ magnétique généré (peu de désordre). À partir de la courbe de relaxation, il est possible d'extraire la fraction de l'échantillon gelé avec un ajustement utilisant la fonction 5.6. La figure 5.14(a) présente cette fraction gelée  $A_{gel}/A_0(t=0)$  avec  $A_0(t)=A_{para}+A_{gel} \sim 0.25$ , en fonction de la température et du dopage et montre une transition à une température bien définie, d'environ  $230 \text{ K}$  dans le composé pur.

Pour les échantillons dopés présentés figure 5.13(b-g), la température à laquelle commence la transition est plus faible et nous remarquons aussi un élargissement de la température de transition, particulièrement marqué dans l'échantillon 8% Rh figure 5.14(a). Tout l'échantillon ne transite pas en même temps. Notre vision de la transition est la nucléation de zone gelées qui s'étendent quand la température diminue jusqu'à occuper la totalité de l'échantillon pour les dopages jusqu'à 8%.

Au-delà de 8% et jusqu'à au moins 15%, à très basses températures, la fraction gelée n'occupe pas tout l'échantillon. Pour l'échantillon 20% Rh, il n'y a plus de transition jusqu'à au moins 1.5 K. Ces résultats sont résumés en un diagramme de phases figure 5.14(b).

Tout comme dans les études précédentes du composé pur [Miyazaki2015], nous n'observons pas de ralentissement critique des fluctuations au travers du taux de relaxation. Ceci est en accord avec l'absence de pic de  $1/T_1$  en RMN.

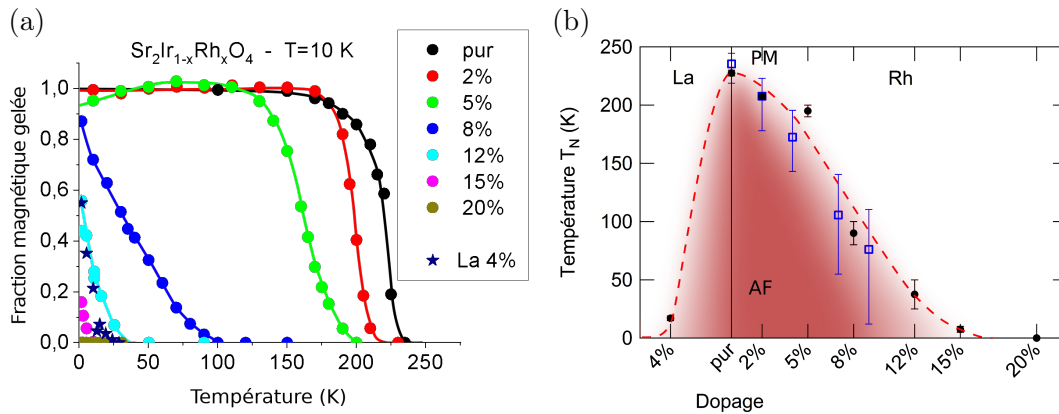


FIGURE 5.14: (a) Évolution de la fraction gelée caractérisant la transition de phase PM-AF. (b) Diagramme de phases de  $\text{Sr}_2\text{IrO}_4$  dopé La et Rh. Les cercles pleins marquent le début de la transition magnétique, la ligne pointillée rouge est un guide pour les yeux et la coloration rouge représente la fraction volumique de moments gelés. Les carrés bleus sont issus des données du SQUID (voir figure 2.10(c)).

### 5.5.3 Évolution de l'ordre magnétique

Après avoir déterminé le diagramme de phases de  $\text{Sr}_2\text{IrO}_4$  dopé Rh, nous allons étudier plus qualitativement l'évolution de la phase magnétique en fonction du dopage et de la température. La figure 5.15 présente les transformées de Fourier de l'asymétrie en champ nul. Pour l'échantillon pur, comme discuté par d'autres études [Franke2011, Miyazaki2015], l'oscillation est majoritairement composée d'une seule fréquence jusqu'à environ 100 K, il y a juste un peu de poids, pointé par une flèche figure 5.15(a), entre 5 et 8 MHz correspondant sans doute aux muons se fixant sur le site du plan. La fréquence évolue comme le paramètre d'ordre, elle commence vers 1 MHz proche de la transition et augmente progressivement jusqu'à 3 MHz à basse température. La largeur en fréquence de cette oscillation diminue au fur et à mesure que la température diminue pour atteindre un minimum vers 100 K. En dessous, le poids spectral est transféré de cette fréquence vers une fréquence environ 1 MHz plus haut (vers 4 MHz). Nous n'avons pas de mesure en dessous de 10 K mais les études [Franke2011, Miyazaki2015] ont montré que ce poids continue de se transférer quand la température diminue davantage. À 1.9 K, le poids de cette nouvelle fréquence est bien plus important que la fréquence originale [Miyazaki2015]. Leur interprétation est l'apparition d'un moment sur le site de l'oxygène apical de l'ordre de  $0.03 \mu_B$ . Chose remarquable, le transfert de poids se fait progressivement sur une large plage de températures, c'est-à-dire de manière inhomogène, alors même que la transition AF et la fréquence mesurée tendent plutôt à dire que l'échantillon est homogène.

Les figures 5.15 et 5.16 montrent une évolution continue des transformées de Fourier avec le dopage. Pour les faibles dopages Rh, nous remarquons un élargissement en fréquence qui met en évidence l'augmentation du désordre. Pour les dopages plus importants, à partir de 8%, le fort élargissement de la raie conduit à un poids continu de 0 jusqu'à une fréquence de coupure de l'ordre de 4 MHz clairement visible figure 5.16(a). Dans ce cas, le magnétisme est très désordonné

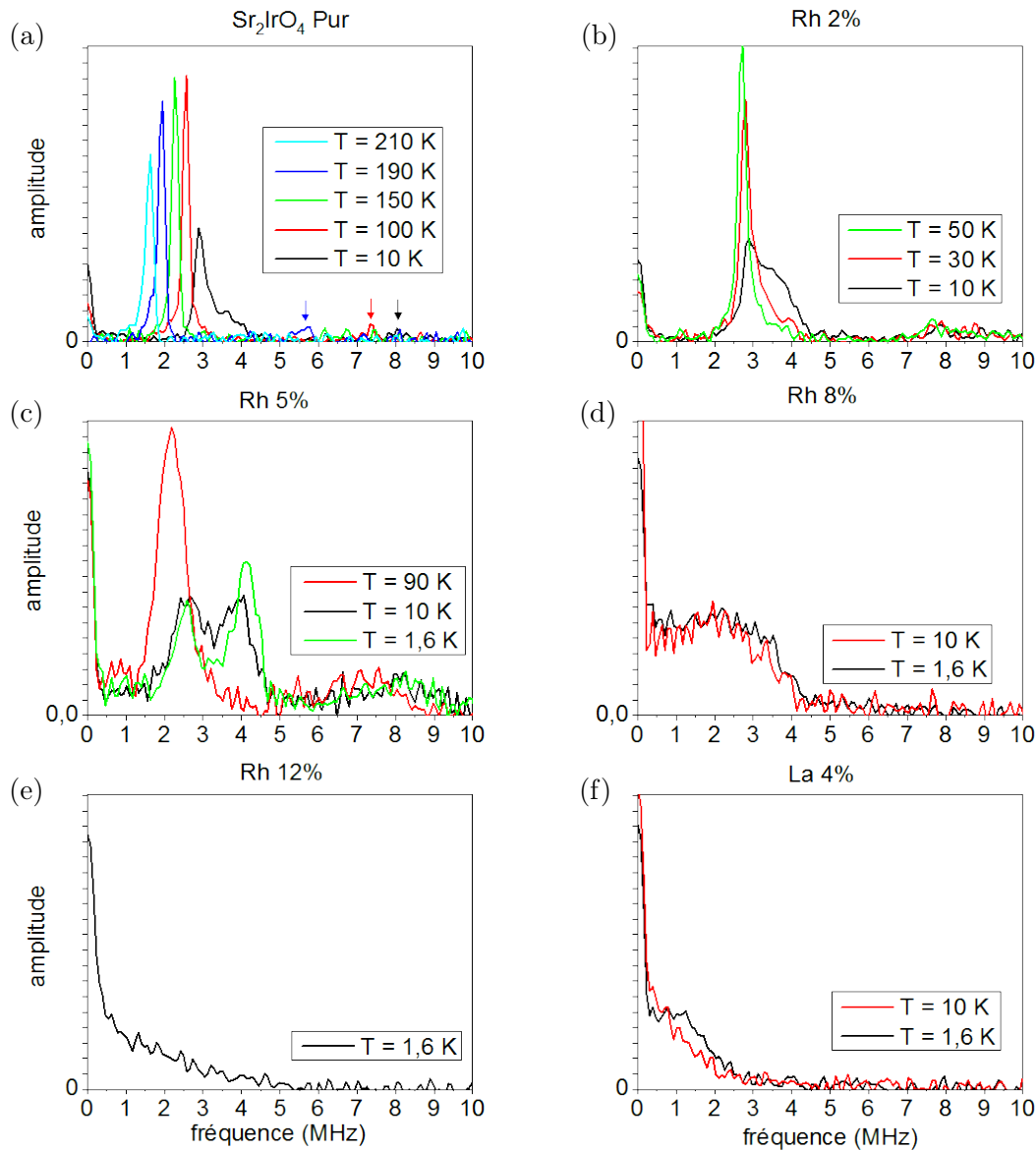


FIGURE 5.15: Transformées de Fourier de l'asymétrie dans différents échantillons  $\text{Sr}_2\text{IrO}_4$  pur, dopé Rh jusqu'à 12% et dopé 4% La.

et coïncide avec la transition isolant-métal incohérent.

La séparation en deux fréquences, à basse température, se retrouve jusqu'à 5% de dopage avec une différence de fréquence plus importante comme visible figure 5.15(b) à mesure que le dopage augmente. Si son origine est réellement un moment sur l'oxygène, cela signifie que celui-ci augmente quand le composé se rapproche d'une phase métallique. De plus, le transfert de poids spectral reste important à basse température comme le montre la figure 5.15(b) avec le cas du 5% Rh à 1.6 K. La comparaison entre les différents dopages de la figure 5.16(b) met en évidence une stabilisation de cet ordre magnétique avec le dopage. En effet, pour une température de 10 K, le poids spectral de la seconde fréquence augmente avec le dopage.

Cette évolution du magnétisme à basse température observée précédemment dans l'échantillon pur [Franke2011, Miyazaki2015] semble donc stabilisée lorsqu'on s'approche de la phase métallique. Ceci est contre intuitif car la délocalisation des électrons devrait plutôt déstabiliser tous les moments

électroniques localisés. Nous n'avons pas d'interprétations alternatives mais soulignons le caractère singulier de cette évolution à basse température. La largeur du pic en fréquence est trop importante dans les échantillons métalliques, comme illustré figure 5.15(c), pour savoir si cette transition persiste dans la transition résiduelle qu'on observe jusqu'à 15%.

L'apparition d'un moment sur l'oxygène [Miyazaki2015] pourrait être en rapport avec le décalage de la raie apicale vue en RMN, à la transition AF (voir section 5.2.3). Compte tenu de nos observations en  $\mu$ SR, il serait intéressant de chercher l'apparition d'un poids à haute fréquence en RMN aussi dans les échantillons faiblement dopés Rh à basse température, dans la phase magnétique.

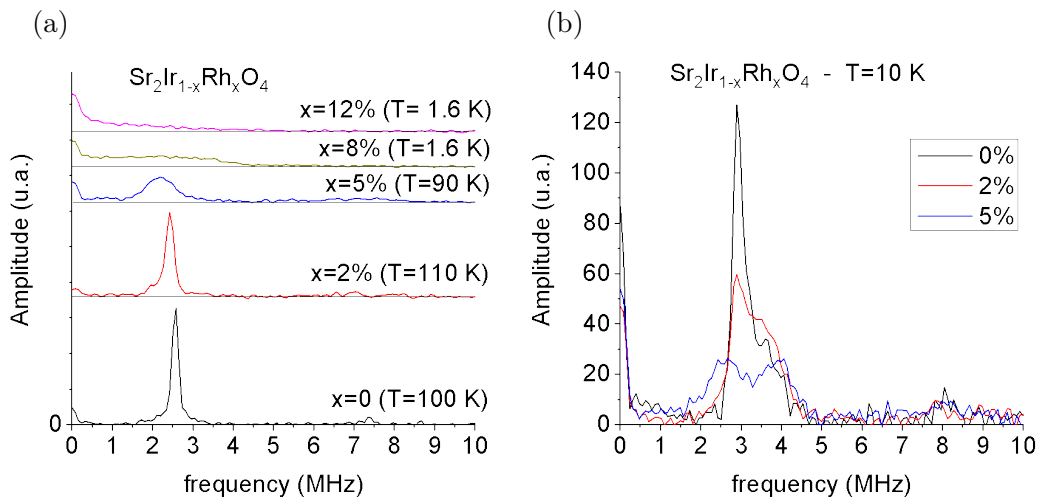


FIGURE 5.16: Transformée de Fourier de l'asymétrie (a) à la température où la fréquence est la mieux définie (la plus étroite) et (b) à 10 K pour différents dopages Rh.

## 5.6 Ordre caché dans $Sr_2IrO_4$

Des mesures de génération de seconde harmonique (SHG) [Zhao2016] ont montré une brisure de la parité d'inversion et de la symétrie de rotation 2 Kelvins au-dessus de la transition magnétique AF dans le composé pur. À la même température, des mesures de diffraction de neutrons polarisés ont mis en évidence une brisure par renversement du temps mais sans brisure de translation [Jeong2017] (voir figure 5.17). Nous supposons par la suite que ces différentes brisures de symétries proviennent de la même transition. Au vu des symétries brisées, un ordre magnétique intra cellule-unitaire (IUC) comme une phase boucles de courant (CL) est proposée car elle explique toutes les brisures de symétries observées. De plus, une telle phase a déjà été proposée dans les cuprates [Varma1997, Simon2002] et observée par neutrons [Fauqué2006, Mook2008, Li2008, Bourges2011, Sidis2013, Mangin-Thro2015], SHG [Zhao2017b]. De récentes études  $\mu$ SR sont aussi compatibles avec une telle phase [Zhang2018, Storchak2014]. Un exemple est donné figure 5.18(a-c), qui montre un pic de relaxation associé au ralentissement des fluctuations des boucles de courant à la température  $T^*$  de pseudogap.

Dans  $Sr_2IrO_4$ , cette transition intervient très proche de la transition magnétique AF. Par contre, lors de la substitution Rh, la phase AF est déstabilisée bien plus rapidement que l'ordre magnétique caché [Jeong2017, Zhao2016]. Nous avons tenté de reproduire les mesures  $\mu$ SR faites sur les cuprates dans un échantillon  $Sr_2IrO_4$  dopé à 8% en rhodium. Dans cet échantillon, nous attendons l'ordre caché vers 200 K alors que nous avons montré que la transition AF ne débute qu'à partir de 100 K

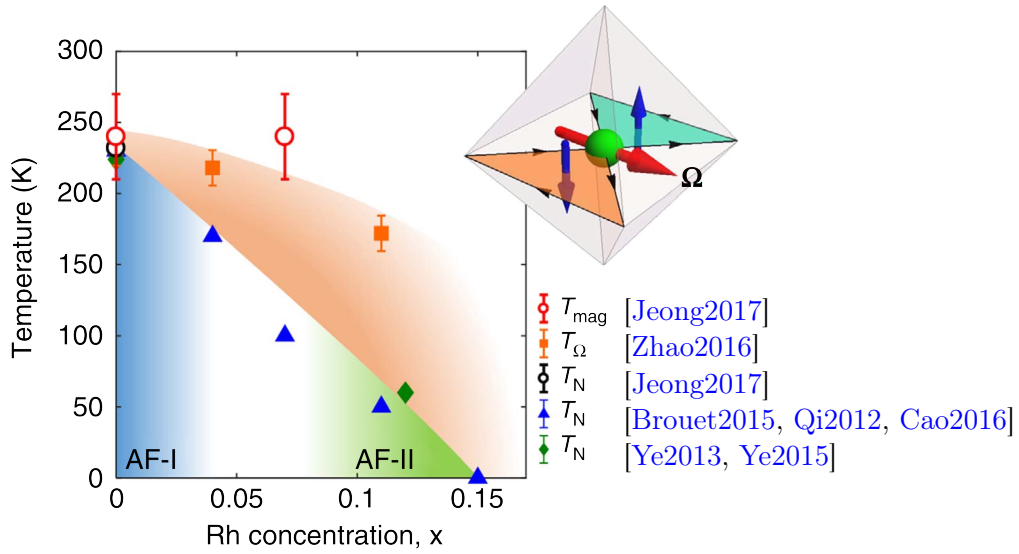


FIGURE 5.17: Diagramme de phases extrait de [Jeong2017] montrant l'évolution des phases de boucles de courant et antiferromagnétique en fonction du dopage Rh dans  $\text{Sr}_2\text{IrO}_4$ . En insert, un schéma de la géométrie des boucles de courant dans un octaèdre d'oxygène.

dans la section 5.5.2. Nous serons donc dans de très bonnes conditions pour observer le magnétisme des boucles sans être perturbé par la transition magnétique AF. Les mesures qui vont suivre ont été effectuées sur la source pulsée ISIS (UK) afin de bénéficier d'une bonne précision aux temps longs.

L'asymétrie dans la phase paramagnétique est simplement une décroissance exponentielle très lente à cause des fluctuations magnétiques rapides ( $T > 130$  K) d'origine électronique  $A(t) = A_0 e^{-\lambda t}$ . Afin d'extraire le temps caractéristique de relaxation absolu de l'échantillon, nous avons dû soustraire la contribution du porte échantillon en argent qui présente une évolution de l'asymétrie semblable à l'échantillon. Pour cela, nous avons fait deux mesures supplémentaires. La mesure de l'argent seul pour déterminer son taux de relaxation  $\lambda_{Ag} = 2.2 \text{ ms}^{-1}$  (indépendant de la température). Puis, une mesure de l'échantillon seul monté sur de l'hématite (composé magnétique fortement dépolarisant) pour obtenir la fraction de muons s'arrêtant dans l'échantillon. La contribution du porte échantillon en argent ( $0.4 A_0 e^{-\lambda_{Ag} t}$ ) a pu alors être systématiquement prise en compte.

À la transition vers la phase boucle de courant, nous attendons un ralentissement critique des fluctuations de cet ordre magnétique provoquant un pic de relaxation de l'asymétrie  $\lambda$ . L'évolution de  $\lambda$  est présentée figure 5.18(d). Nous n'observons pas de pic de relaxation sur la plage 130-300 K, où l'ordre est vu en diffraction de neutrons. Plusieurs hypothèses peuvent expliquer cela. La première et la plus triviale est que le pic de relaxation est trop faible pour être détecté à cause d'un moment par boucle très faible. La seconde hypothèse est que le désordre ou simplement les corrélations créent une transition intrinsèquement inhomogène et finalement, un pic de  $1/T_1$  trop large pour être détecté, comme dans le cas de la transition AF très élargie de cet échantillon ou au contraire, plus fin que notre pas en température ( $\sim 10$  K).

En dessous de la transition, si les moments locaux sont gelés, nous devrions observer une oscillation de l'asymétrie. La figure 5.18(e) présente la courbe d'asymétrie à 130 K dans laquelle, aucune oscillation n'est visible. À partir de cette courbe, nous pouvons estimer le champ statique maximum vu au niveau du site du muon. La fréquence de précession maximale admissible est de 7 kHz (courbe noire) ce qui donne un champ local de  $56 \mu\text{T}$ . En considérant que le muon est situé dans le plan de l'oxygène apical, à 0.1 nm de celui-ci selon la direction Ir-Ir comme proposé

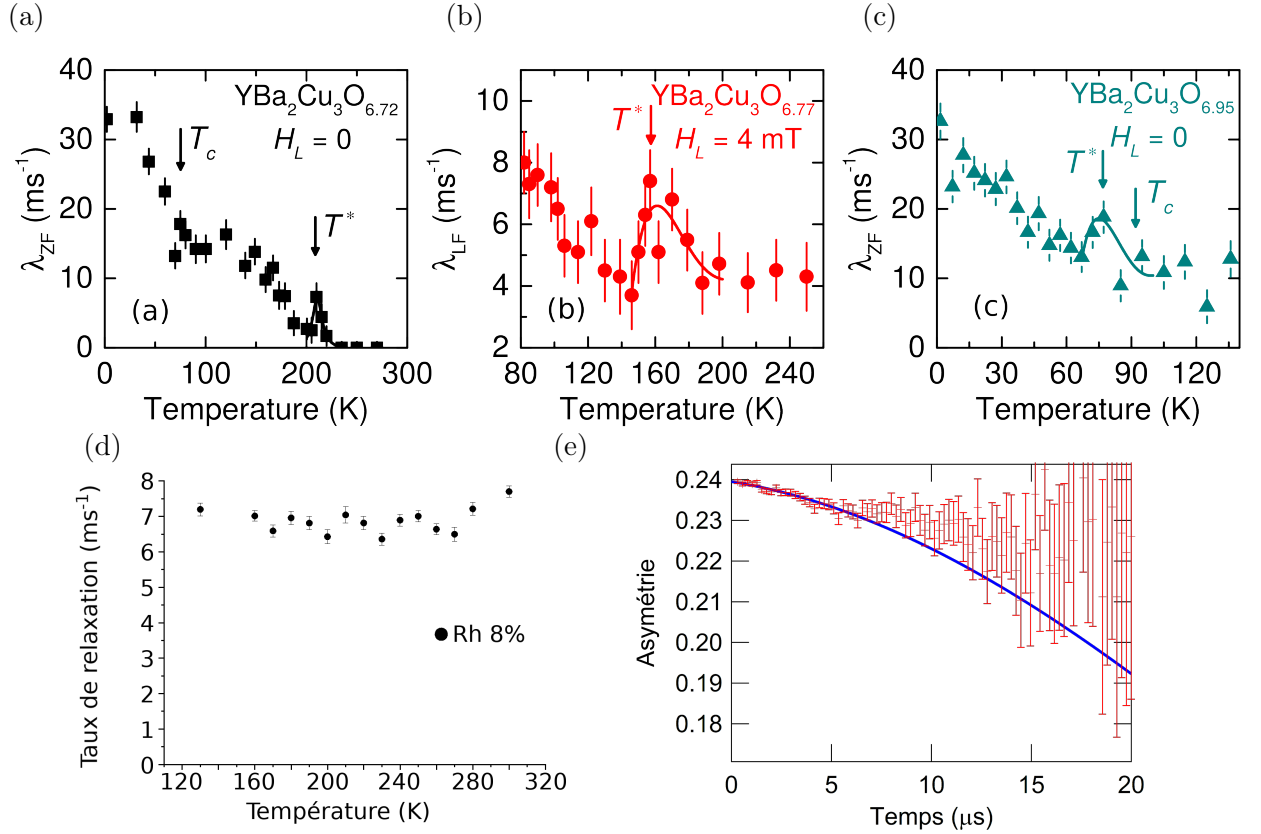


FIGURE 5.18: (a-c) Figures extraites de [Zhang2018]. Évolution du taux de relaxation dynamique du muon  $\lambda$  dans  $YBa_2Cu_3O_y$  avec un champ longitudinal nul pour les figures (a) et (c) et de 4 mT pour la figure (b). La température pour laquelle le pseudogap commence ( $T^*$ ) est indiqué pour chaque échantillon. (d) Évolution du taux de relaxation de l'asymétrie en fonction de la température dans l'échantillon  $Sr_2Ir_{0.92}Rh_{0.08}O_4$ . (e) Asymétrie de l'échantillon 8% Rh à 130 K. La ligne bleu est un ajustement avec une oscillation à une fréquence de 7 kHz marquant la limite supérieure estimée du champ local statique sur le site du muon.

[Miyazaki2015], nous pouvons, grâce à un modèle de moment ponctuel, déterminer une borne supérieure du moment par boucle. En considérant les moments ponctuels au barycentre de chaque triangle formé par les boucles comme représenté en insert de la figure 5.17(f), un calcul fait sur une sphère de 10 nm donne un champ d'environ  $0.13 \text{ T}/\mu_B$  sur le site du muon<sup>d</sup>. Le moment statique maximum par boucle de courant est donc estimé à  $4.3 \cdot 10^{-4} \mu_B$ .

Notons toutefois que le moment admissible par boucle pourrait être plus grand si ce magnétisme de boucle reste très dynamique sur toute la gamme de température, même en dessous de la transition de brisure de symétrie comme proposé dans le cas des cuprates [Zhang2018]. Dans ce scénario purement dynamique, le taux de relaxation induit par les fluctuations de boucle de courant en champ nul est donné, dans la théorie de Redfield, par  $\lambda_{ZF} = \gamma_\mu^2 B_{loc}^{rms2} \tau_c$  avec  $\gamma_\mu$  le rapport gyromagnétique du muon ( $\gamma_\mu = 851.6 \text{ Mrad.T}^{-1}$ ),  $B_{loc}^{rms}$  le second moment de la distribution de champ local instantané et  $\tau_c$  le temps caractéristique de fluctuation des boucles de courant. En supposant que le champ magnétique généré au niveau du site du muon soit de l'ordre de 1 mT

d. Le même calcul effectué dans le cas de  $La_2CuO_4$  donne  $0.072 \text{ T}/\mu_B$  en accord avec les simulations de [MacDougall2008] qui trouve  $0.082 \text{ T}/\mu_B$ . La valeur de  $0.01 \text{ T}/\mu_B$  trouvée par [Zhang2018] n'est pas du même ordre de grandeur mais ne change pas qualitativement la conclusion. La différence de valeur de couplage dipolaire entre les cuprates et les iridates est due à l'élongation de l'octaèdre plus importante dans le cas des cuprates [Longo1973, Crawford1994, Huang1994], c'est à dire que la distance  $Cu-O_{apical}$  est plus grande dans les cuprates d'environ  $0.35 \text{ \AA}$  alors que la distance  $Cu-O_{plan}$  plus petite d'environ  $0.07 \text{ \AA}$ .

comme dans le cas des cuprates [Zhang2018] et que les fluctuations des boucles contribuent à une relaxation inférieure à  $1 \text{ ms}^{-1}$ , inobservable avec notre sensibilité, alors le temps caractéristique de fluctuation des boucles de courants doit être de  $\tau=1.4 \text{ ns}$  ( $\nu=1/\tau \sim 700 \text{ MHz}$ ).

Malgré notre très grande sensibilité, nous n'avons pas pu mesurer, ni de pic de relaxation ( $<1 \text{ ms}^{-1}$ ), ni de moment gelé ( $<56 \mu\text{T}$ ) en dessous de la température de transition attendue mais nous pouvons donner des bornes supérieures pour le moment statique par boucle ( $\mu < 4.3 \cdot 10^{-4} \mu_B$ ) ou ses fluctuations possibles en considérant un champ magnétique local de  $1 \text{ mT}$  [Zhang2018] ( $\nu > 700 \text{ MHz}$ )

## 5.7 Résumé

Au travers de la RMN, nous avons pu identifier les deux sites d'oxygène et extraire quelques paramètres nucléaires tels que le couplage hyperfin du site apical, ou encore le gradient de champ électrique. L'étude du spectre permet de montrer une diminution de la susceptibilité avec le dopage dans la phase paramagnétique caractérisant une déstabilisation de la phase antiferromagnétique puis une augmentation de la susceptibilité lorsque le nombre de porteurs devient plus important. Nous avons surtout mis en évidence la différence de comportement entre les échantillons dopés trous (rhodium) et électron (lanthane), aussi bien dans les mesures statiques que dynamiques. Le lanthane semble induire une inhomogénéité spatiale de susceptibilité plus importante que le rhodium. En dessous de  $250 \text{ K}$ , dans tous les échantillons, une distribution de  $T_1$  se développe en lien avec le développement inhomogène du magnétisme.

En effet, en  $\mu$ SR,  $\text{Sr}_2\text{IrO}_4$  présente une transition PM-AF qui s'élargit à mesure que l'iridium est substitué par du rhodium ce qui caractérise une transition devenant spatialement inhomogène. À plus basse température, une seconde "transition" apparaît avec le transfert de poids entre deux fréquences de précessions différentes, qui se fait de manière progressive, même dans l'échantillon pur qui suggère un processus inhomogène. Au vu de l'homogénéité de l'échantillon pur, cette transition "progressive" est remarquable. Cette deuxième "transition" a été interprétée comme l'apparition d'un moment sur le site de l'oxygène apical. Quand le dopage augmente, la phase AF est déstabilisée mais cette seconde phase semble robuste car elle est encore clairement visible dans l'échantillon 5% Rh et est même stabilisée.

Les mesures de relaxation des muons n'ont pas mis en évidence une transition vers une phase boucles de courant mais nous avons pu donner des bornes supérieures pour le moment statique par boucle ( $\mu < 4.3 \cdot 10^{-4} \mu_B$ ) ou ses fluctuations possibles ( $\nu > 700 \text{ MHz}$ ).



# Conclusion

Cette thèse a été consacrée à l'étude expérimentale d'une nouvelle classe d'isolant de Mott à l'aide de techniques de spectroscopie : ARPES, RMN et  $\mu$ SR. Le composé parent au centre de la thèse a été  $\text{Sr}_2\text{IrO}_4$ , il s'agit d'un isolant de Mott induit par fort couplage spin-orbite avec un état fondamental  $J_{eff}=1/2$ . L'étude de ce composé est intéressante en elle-même et sert de point de départ pour l'étude des échantillons dopés rhodium.

Nous rappellerons ci-dessous les principaux résultats obtenus dans le cadre de cette thèse sur les états électroniques induits par fort couplage spin-orbite dans les iridates.

Le composé  $\text{Sr}_2\text{IrO}_4$  est souvent décrit par un modèle à une bande demi-remplie de caractère  $J_{eff}=1/2$ . La dispersion des bandes dans le composé parent avait été mesurée par ARPES mais les détails de son caractère orbital n'avaient jamais été étudiés attentivement. Nos mesures par ARPES ont révélé de fortes anisotropies dans cette bande souvent imaginée comme parfaitement isotrope. Le caractère orbital des bandes est fortement marqué en certains points de l'espace réciproque et en particulier, au vecteur antiferromagnétique (point X) donnant une nature cachée unidimensionnelle à la structure électronique. Ce point pourrait aussi jouer dans la compréhension de l'effet du dopage Rh. Les études RMN du composé pur ont permis, dans la phase paramagnétique, l'identification des sites et l'extraction de certains paramètres nucléaires nécessaires avant toute étude des propriétés électroniques. Le site apical présente un tenseur de shift de Knight quasiment isotrope. Le site du plan n'a pas pu être étudié aussi attentivement mais l'orientation des tenseurs de shift de Knight et quadrupolaire électrique a tout de même pu être déterminée et nous avons déterminé une borne supérieure de son couplage hyperfin. Ni la RMN, ni la  $\mu$ SR ne semblent montrer de ralentissement critique des fluctuations à la transition magnétique. Sous la transition antiferromagnétique, le signal RMN semble indiquer la présence d'un petit moment magnétique sur l'oxygène apical et au contraire, une quasi-absence de réaction sur le site du plan.

Le dopage rhodium amène une physique riche. Le dopage d'un isolant de Mott doit provoquer la fermeture du gap de Mott ou au moins, la création d'un pic de quasiparticule. Dans le cas de  $\text{Sr}_2\text{IrO}_4$ , le dopage en trous provoque un décalage rigide de l'ensemble de la structure de bande jusqu'à au moins 22% de rhodium. À faible dopage, il y a un décalage continu contrastant avec le scénario standard d'un saut du potentiel chimique dans la bande de valence. Ce décalage continu est dû à des états dans le gap. Nos mesures sont en parfait accord avec un dopage effectif en trous [Clancy2014] mais les poches de trous des composés métalliques ont, comme pour de nombreux systèmes 1D et 2D, un pseudogap qui est caractérisé par l'absence de pic de quasiparticule et une déplétion du poids spectral au niveau de Fermi. Nous avons mis en évidence que la physique est dominée par le dopage en trous à faible taux de substitution (<15%) mais par le désordre à plus fort dopage rhodium. Nous trouvons que le pseudogap est constant sur l'ensemble de la surface de Fermi et ce pour tous les dopages. De plus, le pseudogap ne semble pas être sensible à la température, il semble d'être une propriété de l'état métallique lui-même. La réunion de tous ces éléments mène à considérer le désordre dû à la substitution comme l'origine probable du pseudogap.

Avec la RMN, l'étude du spectre permet de montrer une diminution de la susceptibilité avec le dopage dans la phase paramagnétique caractérisant une déstabilisation de la phase antiferro-

magnétique puis une augmentation de la susceptibilité lorsque le nombre de porteurs devient plus important. Les mesures du temps de relaxation mettent en évidence des corrélations antiferromagnétiques dans la phase métallique. Les sondes locales ont permis de construire le diagramme de phases paramagnétique-antiferromagnétique mais ont surtout mis en évidence une inhomogénéité spatiale de la transition de manière directe par la  $\mu$ SR et plus généralement une inhomogénéité spatiale des propriétés électroniques via la distribution du temps de relaxation spin-réseau en RMN. La RMN statique montre qu'il n'y a pas cependant de désordre structural important dans les composés dopés. En  $\mu$ SR, nous avons montré que le changement de fréquence des oscillations à basse température interprété comme l'apparition d'un moment sur le site d'oxygène dans le composé pur, est stabilisé dans les composés faiblement dopés rhodium. Avec la  $\mu$ SR, nous avons aussi tenté, de manière infructueuse, de mettre en évidence une transition vers une phase boucle de courant, mais nous pouvons donner une borne supérieure du moment statique associé ou une borne inférieure de la fréquence de fluctuation.

Un certain nombre de mesures dans la prolongation de la thèse permettraient d'aller plus loin dans la compréhension des iridates. Du côté des mesures ARPES, une étude des dopages Rh forts (>25%) permettrait d'étudier le passage de métal incohérent à métal corrélé avec une bande demiremplie (sans gap de Mott et sans pseudogap). Les premières mesures de RMN réalisées au cours de cette thèse nécessitent de nombreux compléments. Une étude systématique en fonction du dopage sur poudre orientée permettrait de mieux caractériser le système, en particulier d'étudier l'oxygène du plan et peut-être pouvoir différencier les oxygènes proches d'un défaut de substitution des autres. Nous avons observé un épaulement sur le spectre du composé dopé La qui pourrait correspondre à une telle réponse locale mais nous n'avons pas réalisé les études systématiques pouvant confirmer son origine. Les poudres orientées pourraient aussi permettre des mesures de RMN directement sur le site du lanthane et de déterminer l'anisotropie du temps de relaxation. L'étude de la transition magnétique en fonction du dopage Rh permettrait peut-être de confirmer la présence d'un moment sur le site de l'oxygène apical et de savoir s'il est effectivement stabilisé par le dopage comme le suggèrent les études de  $\mu$ SR.

Cette vaste étude de  $\text{Sr}_2\text{IrO}_4$  a su répondre à diverses questions mais de nombreuses autres restent ouvertes et sont souvent partagées avec d'autres familles de composés. De manière générale, le dopage des iridates est relativement difficile. Il n'y a pas d'exemple de phase très métallique : le dopage en La est limité et permet juste d'atteindre la transition métal-isolant et le dopage en Rh finit par introduire un désordre important. La limite de dopage en lanthane n'est pas expliquée. Nous avons remarqué que le lanthane rentrait plus facilement en présence de défauts comme un site de dopant Rh ou Ni. Ceci suggère que certains défauts jouent un rôle dans le dopage. La substitution Ir/Rh est stable pour tous les dopages mais le rhodium adopte une valence inattendue à faible dopage. Des expériences ou des calculs supplémentaires sondant la façon dont le rhodium s'hybride avec les oxygènes environnants permettraient peut-être de comprendre le processus faisant que le rhodium capture un électron. Quelques comportements particuliers en présence de lacunes d'oxygène ou de substitution de Sr/Ba ont été rapportés, ils permettraient d'atteindre un comportement métallique à faible dopage. Il nous semble que mieux comprendre le comportement de ces systèmes corrélés en présence de défauts permettrait d'améliorer la qualité des composés et peut-être de trouver de nouvelles phases. Pour l'heure, l'absence de supraconductivité dans les iridates est peut-être simplement liée à des défauts trop importants ou à des dopages insuffisants.

# Bibliographie

- [Abragam1961] Abragam, A. (1961). The principles of nuclear magnetism. Number 32. Oxford university press.
- [Abrahams1979] Abrahams, E., Anderson, P., Licciardello, D., et Ramakrishnan, T. (1979). Scaling theory of localization : Absence of quantum diffusion in two dimensions. *Physical Review Letters*, 42(10) :673.
- [Agrestini2018] Agrestini, S., Kuo, C.-Y., Chen, K., Utsumi, Y., Mikhailova, D., Rogalev, A., Wilhelm, F., Förster, T., Matsumoto, A., Takayama, T., et al. (2018). Probing the  $J_{eff}=0$  ground state and the van vleck paramagnetism of the  $ir^{5+}$  ions in the layered  $Sr_2Co_{0.5}Ir_{0.5}O_4$ . arXiv preprint arXiv :1802.08752.
- [Agrestini2017] Agrestini, S., Kuo, C.-Y., Mikhailova, D., Chen, K., Ohresser, P., Pi, T., Guo, H., Komarek, A., Tanaka, A., Hu, Z., et al. (2017). Intricacies of the  $Co_{3+}$  spin state in  $Sr_2Co_{0.5}Ir_{0.5}O_4$  : An x-ray absorption and magnetic circular dichroism study. *Physical Review B*, 95(24) :245131.
- [Alloul1989] Alloul, H. ., Ohno, T., et Mendels, P. (1989).  $^{89}y$  nmr evidence for a fermi-liquid behavior in  $YBa_2Cu_3O_{6+x}$ . *Physical review letters*, 63(16) :1700.
- [Altshuler1983] Altshuler, B. et Aronov, A. (1983). Fermi-liquid theory of the electron-electron interaction effects in disordered metals. *Solid state communications*, 46(6) :429–435.
- [Anderson1958] Anderson, P. W. (1958). Absence of diffusion in certain random lattices. *Physical review*, 109(5) :1492.
- [Andrew1961] Andrew, E. et Tunstall, D. (1961). Spin-lattice relaxation in imperfect cubic crystals and in non-cubic crystals. *Proceedings of the Physical Society*, 78(1) :1.
- [Arita2014] Arita, R., Kuneš, J., Augustinský, P., Kozhevnikov, A. V., Eguluz, A. G., et Imada, M. (2014). Mott versus Slater-type metal-insulator transition in  $Sr_2IrO_4$  and  $Ba_2IrO_4$ . In *Proceedings of the International Conference on Strongly Correlated Electron Systems (SCES2013)*, page 013023.
- [Arita2012] Arita, R., Kuneš, J., Kozhevnikov, A., Eguluz, A., et Imada, M. (2012). Ab initio studies on the interplay between spin-orbit interaction and coulomb correlation in  $Sr_2IrO_4$  and  $Ba_2IrO_4$ . *Physical review letters*, 108(8) :086403.
- [Armitage2002] Armitage, N., Ronning, F., Lu, D., Kim, C., Damascelli, A., Shen, K., Feng, D., Eisaki, H., Shen, Z.-X., Mang, P., et al. (2002). Doping dependence of an n-type cuprate superconductor investigated by angle-resolved photoemission spectroscopy. *Physical Review Letters*, 88(25) :257001.
- [Armitage2001] Armitage, N. P., Lu, D., Kim, C., Damascelli, A., Shen, K., Ronning, F., Feng, D., Bogdanov, P., Shen, Z.-X., Onose, Y., et al. (2001). Anomalous electronic structure and pseudogap effects in  $Nd_{1.85}Ce_{0.15}CuO_4$ . *Physical review letters*, 87(14) :147003.
- [Badoux2016] Badoux, S., Tabis, W., Laliberté, F., Grissonnanche, G., Vignolle, B., Vignolles, D., Béard, J., Bonn, D., Hardy, W., Liang, R., et al. (2016). Change of carrier density at the pseudogap critical point of a cuprate superconductor. *Nature*, 531(7593) :210.

- [Bahr2014] Bahr, S., Alfonso, A., Jackeli, G., Khaliullin, G., Matsumoto, A., Takayama, T., Takagi, H., Büchner, B., et Kataev, V. (2014). Low-energy magnetic excitations in the spin-orbital Mott insulator  $\text{Sr}_2\text{IrO}_4$ . *Physical Review B*, 89(18) :180401.
- [Battisti2017] Battisti, I., Bastiaans, K. M., Fedoseev, V., De La Torre, A., Iliopoulos, N., Tamai, A., Hunter, E. C., Perry, R. S., Zaanen, J., Baumberger, F., et al. (2017). Universality of pseudogap and emergent order in lightly doped Mott insulators. *Nature Physics*, 13(1) :21.
- [Berglund1964] Berglund, C. N. et Spicer, W. E. (1964). Photoemission studies of copper and silver : theory. *Physical Review*, 136(4A) :A1030.
- [Bhatti2017] Bhatti, I. N., Dhaka, R., et Pramanik, A. (2017). Effect of  $\text{Cu}_{2+}$  substitution in spin-orbit coupled  $\text{Sr}_2\text{Ir}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_4$  : Structure, magnetism, and electronic properties. *Physical Review B*, 96(14) :144433.
- [Blaha2001] Blaha, P., Schwarz, K., Madsen, G. K., Kvasnicka, D., et Luitz, J. (2001). wien2k. An augmented plane wave+ local orbitals program for calculating crystal properties.
- [Bogdanov2015] Bogdanov, N. A., Katukuri, V. M., Romhányi, J., Yushankhai, V., Kataev, V., Büchner, B., Van Den Brink, J., et Hozoi, L. (2015). Orbital reconstruction in nonpolar tetra-valent transition-metal oxide layers. *Nature communications*, 6 :7306.
- [Bono2004] Bono, D. (2004). Etude par RMN et  $\mu\text{SR}$  des composés antiferromagnétiques fortement frustrés à géométrie de bicouches kagomé. PhD thesis, Université Paris Sud-Paris XI.
- [Borwein2018] Borwein, J. M. et Corless, R. M. (2018). Gamma and factorial in the monthly. *The American Mathematical Monthly*, 125(5) :400–424.
- [Boseggia2012] Boseggia, S., Springell, R., Walker, H., Boothroyd, A., Prabhakaran, D., Collins, S., et McMorrow, D. (2012). On the magnetic structure of  $\text{Sr}_3\text{Ir}_2\text{O}_7$  : an x-ray resonant scattering study. *Journal of Physics : Condensed Matter*, 24(31) :312202.
- [Bourges2011] Bourges, P. et Sidis, Y. (2011). Novel magnetic order in the pseudogap state of high- $T_c$  copper oxides superconductors. *Comptes Rendus Physique*, 12(5) :461 – 479. Superconductivity of strongly correlated systems.
- [Brewer1991] Brewer, J., Kiefl, R., Carolan, J., Dosanjh, P., Hardy, W., Kreitzman, S., Li, Q., Riseman, T., Schleger, P., Zhou, H., et al. (1991). Site of the positive muon in  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ . *Hyperfine Interactions*, 63(1-4) :177–181.
- [Brouet2012] Brouet, V., Jensen, M. F., Lin, P.-H., Taleb-Ibrahimi, A., Le Fèvre, P., Bertran, F., Lin, C.-H., Ku, W., Forget, A., et Colson, D. (2012). Impact of the two Fe unit cell on the electronic structure measured by ARPES in iron pnictides. *Physical Review B*, 86(7) :075123.
- [Brouet2015] Brouet, V., Mansart, J., Perfetti, L., Piovera, C., Vobornik, I., Le Fèvre, P., Bertran, F., Riggs, S. C., Shapiro, M., Giraldo-Gallo, P., et al. (2015). Transfer of spectral weight across the gap of  $\text{Sr}_2\text{IrO}_4$  induced by La doping. *Physical Review B*, 92(8) :081117.
- [Brouet2018] Brouet, V., Serrier-Garcia, L., Louat, A., Fruchter, L., Bertran, F., Le Fèvre, P., Rault, J., Forget, A., et Colson, D. (2018). Coherent and incoherent bands in La and Rh doped  $\text{Sr}_3\text{Ir}_2\text{O}_7$ . *Physical Review B*, 98(23) :235101.
- [Cai2016] Cai, P., Ruan, W., Peng, Y., Ye, C., Li, X., Hao, Z., Zhou, X., Lee, D.-H., et Wang, Y. (2016). Visualizing the evolution from the Mott insulator to a charge-ordered insulator in lightly doped cuprates. *Nature Physics*, 12(11) :1047.
- [Calder2016] Calder, S., Kim, J., Taylor, A. E., Upton, M., Casa, D., Cao, G., Mandrus, D., Lumsden, M. D., et Christianson, A. D. (2016). Strong anisotropy within a heisenberg model in the  $J_{eff} = 1/2$  insulating state of  $\text{Sr}_2\text{Ir}_{0.8}\text{Ru}_{0.2}\text{O}_4$ . *Physical Review B*, 94(22) :220407.

- [Camjayi2006] Camjayi, A., Chitra, R., et Rozenberg, M. (2006). Electronic state of a doped Mott-Hubbard insulator at finite temperatures studied using the dynamical mean-field theory. *Physical Review B*, 73(4) :041103.
- [Caneschi2004] Caneschi, A., Cipriani, C., Di Benedetto, F., et Sessoli, R. (2004). Characterisation of the antiferromagnetic transition of  $\text{Cu}_2\text{FeSnS}_4$ , the synthetic analogue of stannite. *Physics and chemistry of minerals*, 31(3) :190–193.
- [Cao1998] Cao, G., Bolivar, J., McCall, S., Crow, J., et Guertin, R. (1998). Weak ferromagnetism, metal-to-nonmetal transition, and negative differential resistivity in single-crystal  $\text{Sr}_2\text{IrO}_4$ . *Physical Review B*, 57(18) :R11039.
- [Cao2017] Cao, Y., Liu, X., Xu, W., Yin, W.-G., Meyers, D., Kim, J., Casa, D., Upton, M., Gog, T., Berlijn, T., et al. (2017). Giant spin gap and magnon localization in the disordered heisenberg antiferromagnet  $\text{Sr}_2\text{Ir}_{1-x}\text{Ru}_x\text{O}_4$ . *Physical Review B*, 95(12) :121103.
- [Cao2016] Cao, Y., Wang, Q., Waugh, J. A., Reber, T. J., Li, H., Zhou, X., Parham, S., Park, S.-R., Plumb, N. C., Rotenberg, E., et al. (2016). Hallmarks of the Mott-metal crossover in the hole-doped pseudospin-1/2 Mott insulator  $\text{Sr}_2\text{IrO}_4$ . *Nature communications*, 7 :11367.
- [Carter2013] Carter, J.-M., Kee, H.-Y., et al. (2013). Theory of metal-insulator transition in the family of perovskite iridium oxides. *Physical Review B*, 88(3) :035111.
- [Castaing1952] Castaing, R. (1952). Application des sondes électroniques à une méthode d'analyse ponctuelle chimique et cristallographique. These Université de Paris 1951.
- [Cava1994] Cava, R., Batlogg, B., Kiyono, K., Takagi, H., Krajewski, J., Peck Jr, W., Rupp Jr, L., et Chen, C. (1994). Localized-to-itinerant electron transition in  $\text{Sr}_2\text{Ir}_{1-x}\text{Ru}_x\text{O}_4$ . *Physical Review B*, 49(17) :11890.
- [Chen2015] Chen, X., Hogan, T., Walkup, D., Zhou, W., Pokharel, M., Yao, M., Tian, W., Ward, T. Z., Zhao, Y., Parshall, D., et al. (2015). Influence of electron doping on the ground state of  $(\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x)_2\text{IrO}_4$ . *Physical Review B*, 92(7) :075125.
- [Chen2016] Chen, X. et Wilson, S. D. (2016). Structural evolution and electronic properties of  $(\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x)_{2-y}\text{IrO}_{4+z}$  spin-orbit-assisted insulators. *Physical Review B*, 94(19) :195115.
- [Chepin1991] Chepin, J. et Ross Jr, J. H. (1991). Magnetic spin-lattice relaxation in nuclear quadrupole resonance : the eta not=0 case. *Journal of Physics : Condensed Matter*, 3(41) :8103.
- [Chikara2017] Chikara, S., Fabbris, G., Terzic, J., Cao, G., Khomskii, D., et Haskel, D. (2017). Charge partitioning and anomalous hole doping in Rh-doped  $\text{Sr}_2\text{IrO}_4$ . *Physical Review B*, 95(6) :060407.
- [Chikara2015] Chikara, S., Haskel, D., Sim, J.-H., Kim, H.-S., Chen, C.-C., Fabbris, G., Veiga, L., Souza-Neto, N., Terzic, J., Butrouna, K., et al. (2015).  $\text{Sr}_2\text{Ir}_{1-x}\text{Rh}_x\text{O}_4$  ( $x < 0.5$ ) : An inhomogeneous  $J_{eff} = 1/2$  Hubbard system. *Physical Review B*, 92(8) :081114.
- [Chikara2009] Chikara, S., Korneta, O., Crummett, W., DeLong, L., Schlottmann, P., et Cao, G. (2009). Giant magnetoelectric effect in the  $J_{eff} = 1/2$  Mott insulator  $\text{Sr}_2\text{IrO}_4$ . *Physical Review B*, 80(14) :140407.
- [Chuang2001] Chuang, Y.-D., Gromko, A., Dessau, D., Kimura, T., et Tokura, Y. (2001). Fermi surface nesting and nanoscale fluctuating charge/orbital ordering in colossal magnetoresistive oxides. *Science*, 292(5521) :1509–1513.
- [Clancy2014] Clancy, J., Lupascu, A., Gretarsson, H., Islam, Z., Hu, Y., Casa, D., Nelson, C., LaMarra, S., Cao, G., et Kim, Y.-J. (2014). Dilute magnetism and spin-orbital percolation effects in  $\text{Sr}_2\text{Ir}_{1-x}\text{Rh}_x\text{O}_4$ . *Physical Review B*, 89(5) :054409.
- [Cohen1957] Cohen, M. et Reif, F. (1957). Quadrupole effects in nuclear magnetic resonance studies of solids. In *Solid state physics*, volume 5, pages 321–438. Elsevier.

- [Coldea2001] Coldea, R., Hayden, S., Aeppli, G., Perring, T., Frost, C., Mason, T., Cheong, S.-W., et Fisk, Z. (2001). Spin waves and electronic interactions in  $\text{La}_2\text{CuO}_4$ . *Physical review letters*, 86(23) :5377.
- [Comin2012] Comin, R., Levy, G., Ludbrook, B., Zhu, Z.-H., Veenstra, C., Rosen, J., Singh, Y., Gegenwart, P., Stricker, D., Hancock, J. N., et al. (2012).  $\text{Na}_2\text{IrO}_3$  as a novel relativistic Mott insulator with a 340-meV gap. *Physical review letters*, 109(26) :266406.
- [Cosio-Castaneda2007] Cosio-Castaneda, C., Tavizon, G., Baeza, A., de la Mora, P., et Escudero, R. (2007). Structure and magnetic properties of the weak ferromagnet  $\text{Sr}_{2-x}\text{La}_x\text{IrO}_4$ . *Journal of Physics : Condensed Matter*, 19(44) :446210.
- [Crawford1994] Crawford, M., Subramanian, M., Harlow, R., Fernandez-Baca, J., Wang, Z., et Johnston, D. (1994). Structural and magnetic studies of  $\text{Sr}_2\text{IrO}_4$ . *Physical Review B*, 49(13) :9198.
- [Dagotto2005] Dagotto, E. (2005). Open questions in cmr manganites, relevance of clustered states and analogies with other compounds including the cuprates. *New Journal of Physics*, 7(1) :67.
- [Dai2014] Dai, J., Calleja, E., Cao, G., et McElroy, K. (2014). Local density of states study of a spin-orbit-coupling induced Mott insulator  $\text{Sr}_2\text{IrO}_4$ . *Physical Review B*, 90(4) :041102.
- [Damascelli2004] Damascelli, A. (2004). Probing the electronic structure of complex systems by ARPES. *Physica Scripta*, 2004(T109) :61.
- [Damascelli2003] Damascelli, A., Hussain, Z., et Shen, Z.-X. (2003). Angle-resolved photoemission studies of the cuprate superconductors. *Reviews of modern physics*, 75(2) :473.
- [Daniel1964] Daniel, A. C. et Moulton, W. (1964). Temperature dependence of pure nuclear quadrupole spin—lattice relaxation in  $\text{SnI}_4$ . *The Journal of Chemical Physics*, 41(6) :1833–1846.
- [De La Torre2015] De La Torre, A., Walker, S. M., Bruno, F. Y., Ricco, S., Wang, Z., Lezama, I. G., Scheerer, G., Girit, G., Jaccard, D., Berthod, C., et al. (2015). Collapse of the Mott gap and emergence of a nodal liquid in lightly doped  $\text{Sr}_2\text{IrO}_4$ . *Physical review letters*, 115(17) :176402.
- [Degiorgi1992] Degiorgi, L. et Gruner, G. (1992). Fluctuating conductivity above the charge density wave transition in  $\text{K}_{0.3}\text{MoO}_3$ . *Journal de Physique I*, 2(5) :523–528.
- [Dhital2014] Dhital, C., Hogan, T., Zhou, W., Chen, X., Ren, Z., Pokharel, M., Okada, Y., Heine, M., Tian, W., Yamani, Z., et al. (2014). Carrier localization and electronic phase separation in a doped spin-orbit-driven Mott phase in  $\text{Sr}_3(\text{Ir}_{1-x}\text{Ru}_x)_2\text{O}_7$ . *Nature communications*, 5 :3377.
- [Di Matteo2016] Di Matteo, S. et Norman, M. (2016). Magnetic ground state of  $\text{Sr}_2\text{IrO}_4$  and implications for second-harmonic generation. *Physical Review B*, 94(7) :075148.
- [DiStefano1971] DiStefano, T. et Eastman, D. (1971). Photoemission measurements of the valence levels of amorphous  $\text{SiO}_2$ . *Physical Review Letters*, 27(23) :1560.
- [Dobrosavljevic2012] Dobrosavljevic, V. (2012). Introduction to metal-insulator transition. Oxford University Press.
- [Doniach1970] Doniach, S. et Sunjic, M. (1970). Many-electron singularity in X-ray photoemission and X-ray line spectra from metals. *Journal of Physics C : Solid State Physics*, 3(2) :285.
- [Dzyaloshinsky1958] Dzyaloshinsky, I. (1958). A thermodynamic theory of “weak” ferromagnetism of antiferromagnetics. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 4(4) :241–255.
- [Efros1975] Efros, A. et Shklovskii, B. (1975). Coulomb gap and low temperature conductivity of disordered systems. *Journal of Physics C : Solid State Physics*, 8(4) :L49.
- [Einstein1905] Einstein, A. (1905). *Ann. Phys.(Leipzig)*, 31 :132.
- [Erickson2007] Erickson, A., Misra, S., Miller, G. J., Gupta, R., Schlesinger, Z., Harrison, W., Kim, J., et Fisher, I. (2007). Ferromagnetism in the Mott insulator  $\text{Ba}_2\text{NaOsO}_6$ . *Physical review letters*, 99(1) :016404.

- [Fan1945] Fan, H. (1945). Theory of photoelectric emission from metals. *Physical Review*, 68(1-2) :43.
- [Fauqué2006] Fauqué, B., Sidis, Y., Hinkov, V., Pailhes, S., Lin, C., Chaud, X., et Bourges, P. (2006). Magnetic order in the pseudogap phase of high- $T_c$  superconductors. *Physical Review Letters*, 96(19) :197001.
- [Feng2008] Feng, X., Deng, Y., et Blöte, H. W. (2008). Percolation transitions in two dimensions. *Physical Review E*, 78(3) :031136.
- [Franke2011] Franke, I., Baker, P., Blundell, S., Lancaster, T., Hayes, W., Pratt, F., et Cao, G. (2011). Measurement of the internal magnetic field in the correlated iridates  $\text{Ca}_4\text{IrO}_6$ ,  $\text{Ca}_5\text{Ir}_3\text{O}_{12}$ ,  $\text{Sr}_3\text{Ir}_2\text{O}_7$  and  $\text{Sr}_2\text{IrO}_4$ . *Physical Review B*, 83(9) :094416.
- [Friedel1988] Friedel, J. (1988). Quasidimensionality in the weak coupling limit. *Physica C : Superconductivity*, 153 :1610–1616.
- [Fruchter2016] Fruchter, L., Colson, D., et Brouet, V. (2016). Magnetic critical properties and basal-plane anisotropy of  $\text{Sr}_2\text{IrO}_4$ . *Journal of Physics : Condensed Matter*, 28(12) :126003.
- [Fujiyama2012] Fujiyama, S., Ohsumi, H., Komesu, T., Matsuno, J., Kim, B., Takata, M., Arima, T., et Takagi, H. (2012). Two-dimensional heisenberg behavior of  $J_{eff}=1/2$  isospins in the paramagnetic state of the spin-orbital Mott insulator  $\text{Sr}_2\text{IrO}_4$ . *Physical review letters*, 108(24) :247212.
- [Fujiyama2014] Fujiyama, S., Ohsumi, H., Ohashi, K., Hirai, D., Kim, B., Arima, T., Takata, M., et Takagi, H. (2014). Spin and orbital contributions to magnetically ordered moments in 5d layered perovskite  $\text{Sr}_2\text{IrO}_4$ . *Physical review letters*, 112(1) :016405.
- [Gadzuk1975] Gadzuk, J. W. et Šunjić, M. (1975). Excitation energy dependence of core-level x-ray-photoemission-spectra line shapes in metals. *Physical Review B*, 12(2) :524.
- [Gatimu2012] Gatimu, A. J., Berthelot, R., Muir, S., Sleight, A. W., et Subramanian, M. (2012). Synthesis and characterization of  $\text{Sr}_2\text{Ir}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_4$  (M= Ti, Fe, Co) solid solutions. *Journal of Solid State Chemistry*, 190 :257–263.
- [Ge2011] Ge, M., Qi, T., Korneta, O., De Long, D., Schlottmann, P., Crummett, W., et Cao, G. (2011). Lattice-driven magnetoresistivity and metal-insulator transition in single-layered iridates. *Physical Review B*, 84(10) :100402.
- [Georges1996] Georges, A., Kotliar, G., Krauth, W., et Rozenberg, M. J. (1996). Dynamical mean-field theory of strongly correlated fermion systems and the limit of infinite dimensions. *Reviews of Modern Physics*, 68(1) :13.
- [Gim2016] Gim, Y., Sethi, A., Zhao, Q., Mitchell, J., Cao, G., et Cooper, S. (2016). Isotropic and anisotropic regimes of the field-dependent spin dynamics in  $\text{Sr}_2\text{IrO}_4$  : Raman scattering studies. *Physical Review B*, 93(2) :024405.
- [Glamazda2014] Glamazda, A., Lee, W.-J., Choi, K.-Y., Lemmens, P., Choi, H., Lee, N., et Choi, Y. (2014). Effects of hole doping on magnetic and lattice excitations in  $\text{Sr}_2\text{Ir}_{1-x}\text{Ru}_x\text{O}_4$  ( $x=0-0.2$ ). *Physical Review B*, 89(10) :104406.
- [Graham1998] Graham, M. R., Adkins, C., Behar, H., et Rosenbaum, R. (1998). Experimental study of the Ioffe-Regel criterion for amorphous indium oxide films. *Journal of Physics : Condensed Matter*, 10(4) :809.
- [Gunnarsson1996] Gunnarsson, O., Koch, E., et Martin, R. M. (1996). Mott transition in degenerate Hubbard models : Application to doped fullerenes. *Physical Review B*, 54(16) :R11026.
- [Hahn1950] Hahn, E. L. (1950). Spin echoes. *Physical review*, 80(4) :580.



- [Harlow1995] Harlow, R., Li, Z., Marshall, W., Crawford, M., et Subramanian, M. (1995). Effects of stacking faults on refinement of single crystal x-ray diffraction data for  $\text{Sr}_5\text{Ir}_3\text{O}_{11}$ . *Materials research bulletin*, 30(2) :217–223.
- [Haskel2012] Haskel, D., Fabbris, G., Zhernenkov, M., Kong, P., Jin, C., Cao, G., et Van Veenendaal, M. (2012). Pressure tuning of the spin-orbit coupled ground state in  $\text{Sr}_2\text{IrO}_4$ . *Physical review letters*, 109(2) :027204.
- [Hertz1887] Hertz, H. (1887). On the photoelectric effect. *Ann Phys*, 31 :983–1000.
- [Hohenberg1964] Hohenberg, P. et Kohn, W. (1964). Inhomogeneous electron gas. *Physical review*, 136(3B) :B864.
- [Huang1994] Huang, Q., Soubeyroux, J., Chmaissem, O., Sora, I. N., Santoro, A., Cava, R., Krajewski, J., et Peck Jr, W. (1994). Neutron powder diffraction study of the crystal structures of  $\text{Sr}_2\text{RuO}_4$  and  $\text{Sr}_2\text{IrO}_4$  at room temperature and at 10 k. *Journal of Solid State Chemistry*, 112(2) :355–361.
- [Hüfner1995] Hüfner, S. (1995). *Photoelectron spectroscopy*. Springer Series in Solid-State Sciences, 82.
- [Imada1998] Imada, M., Fujimori, A., et Tokura, Y. (1998). Metal-insulator transitions. *Reviews of modern physics*, 70(4) :1039.
- [Ishida1991] Ishida, K., Kitaoka, Y., Zheng, G.-q., et Asayama, K. (1991).  $^{17}\text{O}$  and  $^{63}\text{Cu}$  nmr investigations of high-Tc superconductor  $\text{La}_{1.85}\text{Sr}_{0.15}\text{CuO}_4$  with Tc= 38 k. *Journal of the Physical Society of Japan*, 60(10) :3516–3524.
- [Jeong2018] Jeong, J., Sidis, Y., et Bourges, P. (2018). à paraître.
- [Jeong2017] Jeong, J., Sidis, Y., Louat, A., Brouet, V., et Bourges, P. (2017). Time-reversal symmetry breaking hidden order in  $\text{Sr}_2(\text{Ir,Rh})\text{O}_4$ . *Nature communications*, 8 :15119.
- [Jin2009] Jin, H., Jeong, H., Ozaki, T., et Yu, J. (2009). Anisotropic exchange interactions of spin-orbit-integrated states in  $\text{Sr}_2\text{IrO}_4$ . *Physical Review B*, 80(7) :075112.
- [Kahk2014] Kahk, J., Poll, C., Oropeza, F., Ablett, J., Céolin, D., Rueff, J., Agrestini, S., Utsumi, Y., Tsuei, K., Liao, Y., et al. (2014). Understanding the electronic structure of  $\text{IrO}_2$  using hard-X-ray photoelectron spectroscopy and density-functional theory. *Physical review letters*, 112(11) :117601.
- [Keimer1992] Keimer, B., Belk, N., Birgeneau, R., Cassanho, A., Chen, C., Greven, M., Kastner, M., Aharony, A., Endoh, Y., Erwin, R., et al. (1992). Magnetic excitations in pure, lightly doped, and weakly metallic  $\text{La}_2\text{CuO}_4$ . *Physical Review B*, 46(21) :14034.
- [Kim2008] Kim, B., Jin, H., Moon, S., Kim, J.-Y., Park, B.-G., Leem, C., Yu, J., Noh, T., Kim, C., Oh, S.-J., et al. (2008). Novel  $J_{eff}=1/2$  Mott state induced by relativistic spin-orbit coupling in  $\text{Sr}_2\text{IrO}_4$ . *Physical review letters*, 101(7) :076402.
- [Kim2009] Kim, B., Ohsumi, H., Komesu, T., Sakai, S., Morita, T., Takagi, H., et Arima, T.-h. (2009). Phase-sensitive observation of a spin-orbital Mott state in  $\text{Sr}_2\text{IrO}_4$ . *Science*, 323(5919) :1329–1332.
- [Kim2012] Kim, J., Casa, D., Upton, M., Gog, T., Kim, Y.-J., Mitchell, J., Van Veenendaal, M., Daghofer, M., van Den Brink, J., Khaliullin, G., et al. (2012). Magnetic excitation spectra of  $\text{Sr}_2\text{IrO}_4$  probed by resonant inelastic x-ray scattering : establishing links to cuprate superconductors. *Physical Review Letters*, 108(17) :177003.
- [Kim2014] Kim, Y., Krupin, O., Denlinger, J., Bostwick, A., Rotenberg, E., Zhao, Q., Mitchell, J., Allen, J., et Kim, B. (2014). Fermi arcs in a doped pseudospin-1/2 Heisenberg antiferromagnet. *Science*, page 1251151.

- [Kim2016] Kim, Y., Sung, N., Denlinger, J., et Kim, B. (2016). Observation of a d-wave gap in electron-doped  $\text{Sr}_2\text{IrO}_4$ . *Nature Physics*, 12(1) :37.
- [Kini2006] Kini, N., Strydom, A., Jeevan, H., Geibel, C., et Ramakrishnan, S. (2006). Transport and thermal properties of weakly ferromagnetic  $\text{Sr}_2\text{IrO}_4$ . *Journal of Physics : Condensed Matter*, 18(35) :8205.
- [Kohsaka2004] Kohsaka, Y., Iwaya, K., Satow, S., Hanaguri, T., Azuma, M., Takano, M., et Takagi, H. (2004). Imaging nanoscale electronic inhomogeneity in the lightly doped Mott insulator  $\text{Ca}_{2-x}\text{Na}_x\text{CuO}_2\text{Cl}_2$ . *Physical review letters*, 93(9) :097004.
- [Kong2015] Kong, J., Liu, S., Cheng, J., Wang, H., Wang, Z., et al. (2015). Crystal structure and physical properties of the Sr-vacant spin-orbit-coupling induced Mott insulator  $\text{Sr}_{2-x}\text{IrO}_4$ . *Solid State Communications*, 220 :39–44.
- [Korringa1950] Korringa, J. (1950). Nuclear magnetic relaxation and resonance line shift in metals. *Physica*, 16(7-8) :601–610.
- [Laguna-Marco2010] Laguna-Marco, M. A., Haskel, D., Souza-Neto, N., Lang, J., Krishnamurthy, V., Chikara, S., Cao, G., et van Veenendaal, M. (2010). Orbital magnetism and spin-orbit effects in the electronic structure of  $\text{BaIrO}_3$ . *Physical review letters*, 105(21) :216407.
- [Lahoud2014] Lahoud, E., Meetei, O. N., Chaska, K., Kanigel, A., et Trivedi, N. (2014). Emergence of a novel pseudogap metallic state in a disordered 2D Mott insulator. *Physical Review Letters*, 112(20) :206402.
- [Landau1991] Landau, L. D. et Lifshitz, E. M. (1991). *Quantum mechanics : non-relativistic theory*, volume 3. Elsevier.
- [Laplace2011] Laplace, Y. (2011). *Étude par RMN du magnétisme et de la supraconductivité dans les pnictures de Fer*. PhD thesis, Paris 11.
- [Lee2016] Lee, H., Jeschke, H. O., et Valentí, R. (2016). Competition between disorder and Coulomb interaction in a two-dimensional plaquette Hubbard model. *Physical Review B*, 93(22) :224203.
- [Lee2012] Lee, J., Krockenberger, Y., Takahashi, K., Kawasaki, M., et Tokura, Y. (2012). Insulator-metal transition driven by change of doping and spin-orbit interaction in  $\text{Sr}_2\text{IrO}_4$ . *Physical Review B*, 85(3) :035101.
- [Li2008] Li, Y., Balédent, V., Barišić, N., Cho, Y., Fauqué, B., Sidis, Y., Yu, G., Zhao, X., Bourges, P., et Greven, M. (2008). Unusual magnetic order in the pseudogap region of the superconductor  $\text{HgBa}_2\text{CuO}_{4+\delta}$ . *Nature*, 455(7211) :372.
- [Lindsey1980] Lindsey, C. et Patterson, G. (1980). Detailed comparison of the Williams–Watts and Cole–Davidson functions. *The Journal of chemical physics*, 73(7) :3348–3357.
- [Liu2008] Liu, G.-Q., Antonov, V., Jepsen, O., et Andersen, O. (2008). Coulomb-enhanced spin-orbit splitting : The missing piece in the  $\text{Sr}_2\text{RhO}_4$  puzzle. *Physical review letters*, 101(2) :026408.
- [Liu2016] Liu, P., Reticcioli, M., Kim, B., Continenza, A., Kresse, G., Sarma, D., Chen, X.-Q., et Franchini, C. (2016). Electron and hole doping in the relativistic Mott insulator  $\text{Sr}_2\text{IrO}_4$  : A first-principles study using band unfolding technique. *Physical Review B*, 94(19) :195145.
- [Longo1973] Longo, J. et Raccach, P. (1973). The structure of  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  and  $\text{LaSrVO}_4$ . *Journal of Solid State Chemistry*, 6(4) :526–531.
- [Louat2018] Louat, A., Bert, F., Serrier-Garcia, L., Bertran, F., Le Fevre, P., Rault, J., et Brouet, V. (2018). Formation of an incoherent metallic state in Rh-doped  $\text{Sr}_2\text{IrO}_4$ . *Physical Review B*, 97(16) :161109.
- [Luttinger1960a] Luttinger, J. (1960a). Fermi surface and some simple equilibrium properties of a system of interacting fermions. *Physical Review*, 119(4) :1153.

- [Luttinger1960b] Luttinger, J. M. et Ward, J. C. (1960b). Ground-state energy of a many-fermion system. II. *Physical Review*, 118(5) :1417.
- [MacDougall2008] MacDougall, G., Aczel, A., Carlo, J., Ito, T., Rodriguez, J., Russo, P., Uemura, Y., Wakimoto, S., et Luke, G. (2008). Absence of broken time-reversal symmetry in the pseudogap state of the high temperature  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$  superconductor from muon-spin-relaxation measurements. *Physical review letters*, 101(1) :017001.
- [Mahan1970] Mahan, G. (1970). Theory of photoemission in simple metals. *Physical Review B*, 2(11) :4334.
- [Mandrus2001] Mandrus, D., Thompson, J., Gaal, R., Forro, L., Bryan, J., Chakoumakos, B., Woods, L., Sales, B., Fishman, R., et Keppens, V. (2001). Continuous metal-insulator transition in the pyrochlore  $\text{Cd}_2\text{Os}_2\text{O}_7$ . *Physical Review B*, 63(19) :195104.
- [Mangin-Thro2015] Mangin-Thro, L., Sidis, Y., Wildes, A., et Bourges, P. (2015). Intra-unit-cell magnetic correlations near optimal doping in  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.85}$ . *Nature communications*, 6 :7705.
- [Martins2017] Martins, C., Aichhorn, M., et Biermann, S. (2017). Coulomb correlations in 4d and 5d oxides from first principles—or how spin-orbit materials choose their effective orbital degeneracies. *Journal of Physics : Condensed Matter*, 29(26) :263001.
- [Martins2011] Martins, C., Aichhorn, M., Vaugier, L., et Biermann, S. (2011). Reduced effective spin-orbital degeneracy and spin-orbital ordering in paramagnetic transition-metal oxides :  $\text{Sr}_2\text{IrO}_4$  versus  $\text{Sr}_2\text{RhO}_4$ . *Physical review letters*, 107(26) :266404.
- [Martins2018] Martins, C., Lenz, B., Perfetti, L., Brouet, V., Bertran, F., et Biermann, S. (2018). Nonlocal coulomb correlations in pure and electron-doped  $\text{Sr}_2\text{IrO}_4$  : Spectral functions, fermi surface, and pseudo-gap-like spectral weight distributions from oriented cluster dynamical mean-field theory. *Physical Review Materials*, 2(3) :032001.
- [Mattheiss1976] Mattheiss, L. (1976). Electronic structure of  $\text{RuO}_2$ ,  $\text{OsO}_2$ , and  $\text{IrO}_2$ . *Physical Review B*, 13(6) :2433.
- [McWhan1969] McWhan, D., Rice, T., et Remeika, J. (1969). Mott transition in Cr-doped  $\text{V}_2\text{O}_3$ . *Physical Review Letters*, 23(24) :1384.
- [Medarde1997] Medarde, M. L. (1997). Structural, magnetic and electronic properties of  $\text{RNiO}_3$  perovskites (R= rare earth). *Journal of Physics : Condensed Matter*, 9(8) :1679.
- [Mila1989] Mila, F. et Rice, T. (1989). Analysis of magnetic resonance experiments in  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ . *Physica C : Superconductivity*, 157(3) :561–570.
- [Miyazaki2015] Miyazaki, M., Kadono, R., Hiraishi, M., Koda, A., Kojima, K., Ohashi, K., Takayama, T., et Takagi, H. (2015). Evidence for ordered magnetic moments at oxygen sites in antiferromagnetic  $\text{Sr}_2\text{IrO}_4$  and  $\text{Sr}_3\text{Ir}_2\text{O}_7$ . *Physical Review B*, 91(15) :155113.
- [Möller2013] Möller, J., Bonfà, P., Ceresoli, D., Bernardini, F., Blundell, S., Lancaster, T., De Renzi, R., Marzari, N., Watanabe, I., Sulaiman, S., et al. (2013). Playing quantum hide-and-seek with the muon : localizing muon stopping sites. *Physica Scripta*, 88(6) :068510.
- [Molodtsov2000] Molodtsov, S., Halilov, S., Servedio, V., Schneider, W., Danzenbächer, S., Hinares, J., Richter, M., et Laubschat, C. (2000). Cooper minima in the photoemission spectra of solids. *Physical review letters*, 85(19) :4184.
- [Mook2008] Mook, H., Sidis, Y., Fauqué, B., Balédent, V., et Bourges, P. (2008). Observation of magnetic order in a superconducting  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.6}$  single crystal using polarized neutron scattering. *Physical Review B*, 78(2) :020506.
- [Moon2009] Moon, S., Jin, H., Choi, W., Lee, J., Seo, S., Yu, J., Cao, G., Noh, T., et Lee, Y. (2009). Temperature dependence of the electronic structure of the  $J_{eff}=1/2$  Mott insulator  $\text{Sr}_2\text{IrO}_4$  studied by optical spectroscopy. *Physical Review B*, 80(19) :195110.

- [Moon2008] Moon, S., Jin, H., Kim, K. W., Choi, W., Lee, Y., Yu, J., Cao, G., Sumi, A., Funakubo, H., Bernhard, C., et al. (2008). Dimensionality-controlled insulator-metal transition and correlated metallic state in 5d transition metal oxides  $\text{Sr}_{n+1}\text{Ir}_n\text{O}_{3n+1}$  ( $n=1, 2,$  and  $\infty$ ). *Physical review letters*, 101(22) :226402.
- [Moriya1960] Moriya, T. (1960). Anisotropic superexchange interaction and weak ferromagnetism. *Physical Review*, 120(1) :91.
- [Moriya1963] Moriya, T. (1963). The effect of electron-electron interaction on the nuclear spin relaxation in metals. *Journal of the Physical Society of Japan*, 18(4) :516–520.
- [Moser2014] Moser, S., Moreschini, L., Ebrahimi, A., Dalla Piazza, B., Isobe, M., Okabe, H., Akimitsu, J., Mazurenko, V., Kim, K., Bostwick, A., et al. (2014). The electronic structure of the high-symmetry perovskite iridate  $\text{Ba}_2\text{IrO}_4$ . *New Journal of Physics*, 16(1) :013008.
- [Mott1987] Mott, N. (1987). The mobility edge since 1967. *Journal of Physics C : Solid State Physics*, 20(21) :3075.
- [Mott1937] Mott, N. et Peierls, R. (1937). Discussion of the paper by de Boer and Verwey. *Proceedings of the Physical Society*, 49(4S) :72.
- [Moutenet2018] Moutenet, A., Georges, A., et Ferrero, M. (2018). Pseudogap and electronic structure of electron-doped  $\text{Sr}_2\text{IrO}_4$ . *Physical Review B*, 97(15) :155109.
- [Mukuda1998] Mukuda, H., Ishida, K., Kitaoka, Y., Asayama, K., Mao, Z., Mori, Y., et Maeno, Y. (1998). Novel character of spin fluctuations in spin-triplet superconductor  $\text{Sr}_2\text{RuO}_4$  :  $^{17}\text{O}$ -NMR study. *Journal of the Physical Society of Japan*, 67(11) :3945–3951.
- [Nauman2017] Nauman, M., Hong, Y., Hussain, T., Seo, M., Park, S., Lee, N., Choi, Y., Kang, W., et Jo, Y. (2017). In-plane magnetic anisotropy in strontium iridate  $\text{Sr}_2\text{IrO}_4$ . *Physical Review B*, 96(15) :155102.
- [Okabe2011] Okabe, H., Isobe, M., Takayama-Muromachi, E., Koda, A., Takeshita, S., Hiraishi, M., Miyazaki, M., Kadono, R., Miyake, Y., et Akimitsu, J. (2011).  $\text{Ba}_2\text{IrO}_4$  : A spin-orbit Mott insulating quasi-two-dimensional antiferromagnet. *Physical Review B*, 83(15) :155118.
- [Okabe2013] Okabe, H., Isobe, M., Takayama-Muromachi, E., Takeshita, N., et Akimitsu, J. (2013). Carrier doping effect for transport properties of a spin-orbit Mott insulator  $\text{Ba}_2\text{IrO}_4$ . *Physical Review B*, 88(7) :075137.
- [Okada2013] Okada, Y., Walkup, D., Lin, H., Dhital, C., Chang, T.-R., Khadka, S., Zhou, W., Jeng, H.-T., Paranjape, M., Bansil, A., et al. (2013). Imaging the evolution of metallic states in a correlated iridate. *Nature materials*, 12(8) :707.
- [Ozawa2004] Ozawa, T. C. et Kang, S. J. (2004). Balls&sticks : easy-to-use structure visualization and animation program. *Journal of Applied Crystallography*, 37(4) :679–679.
- [Pallecchi2016] Pallecchi, I., Buscaglia, M., Buscaglia, V., Gilioli, E., Lamura, G., Telesio, F., Cimeterle, M., et Marré, D. (2016). Thermoelectric behavior of Ruddlesden-Popper series iridates. *Journal of Physics : Condensed Matter*, 28(6) :065601.
- [Perry2006] Perry, R., Baumberger, F., Balicas, L., Kikugawa, N., Ingle, N., Rost, A., Mercure, J., Maeno, Y., Shen, Z., et Mackenzie, A. (2006).  $\text{Sr}_2\text{RhO}_4$  : a new, clean correlated electron metal. *New Journal of Physics*, 8(9) :175.
- [Pincini2017] Pincini, D., Vale, J. G., Donnerer, C., De La Torre, A., Hunter, E. C., Perry, R., Sala, M. M., Baumberger, F., et McMorro, D. F. (2017). Anisotropic exchange and spin-wave damping in pure and electron-doped  $\text{Sr}_2\text{IrO}_4$ . *Physical Review B*, 96(7) :075162.
- [Qi2012] Qi, T., Korneta, O., Li, L., Butrouna, K., Cao, V., Wan, X., Schlottmann, P., Kaul, R., et Cao, G. (2012). Spin-orbit tuned metal-insulator transitions in single-crystal  $\text{Sr}_2\text{Ir}_{1-x}\text{Rh}_x\text{O}_4$  ( $0 \leq x \leq 1$ ). *Physical Review B*, 86(12) :125105.

- [Randall Jr1957] Randall Jr, J. J., Katz, L., et Ward, R. (1957). The preparation of a strontium-iridium oxide  $\text{Sr}_2\text{IrO}_4$ . *Journal of the American Chemical Society*, 79(2) :266–267.
- [Randeria1995] Randeria, M., Ding, H., Campuzano, J., Bellman, A., Jennings, G., Yokoya, T., Takahashi, T., Katayama-Yoshida, H., Mochiku, T., et Kadowaki, K. (1995). Momentum distribution sum rule for angle-resolved photoemission. *Physical review letters*, 74(24) :4951.
- [Sato2002] Sato, T., Matsui, H., Nishina, S., Takahashi, T., Fujii, T., Watanabe, T., et Matsuda, A. (2002). Low energy excitation and scaling in  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+4}$  ( $n= 1-3$ ) : Angle-resolved photoemission spectroscopy. *Physical review letters*, 89(6) :067005.
- [Seah1979] Seah, M. P. et Dench, W. (1979). Quantitative electron spectroscopy of surfaces : A standard data base for electron inelastic mean free paths in solids. *Surface and interface analysis*, 1(1) :2–11.
- [Shen2004] Shen, K., Ronning, F., Lu, D., Lee, W., Ingle, N., Meevasana, W., Baumberger, F., Damascelli, A., Armitage, N., Miller, L., et al. (2004). Missing quasiparticles and the chemical potential puzzle in the doping evolution of the cuprate superconductors. *Physical review letters*, 93(26) :267002.
- [Shen1993] Shen, Z.-X., Dessau, D., Wells, B., King, D., Spicer, W., Arko, A., Marshall, D., Lombardo, L., Kapitulnik, A., Dickinson, P., et al. (1993). Anomalously large gap anisotropy in the a-b plane of  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$ . *Physical Review Letters*, 70(10) :1553.
- [Shinaoka2009] Shinaoka, H. et Imada, M. (2009). Soft hubbard gaps in disordered itinerant models with short-range interaction. *Physical review letters*, 102(1) :016404.
- [Sidis2013] Sidis, Y. et Bourges, P. (2013). Evidence for intra-unit-cell magnetic order in the pseudo-gap state of high- $T_c$  cuprates. In *Journal of Physics : Conference Series*, volume 449, page 012012. IOP Publishing.
- [Simon2002] Simon, M. et Varma, C. (2002). Detection and implications of a time-reversal breaking state in underdoped cuprates. *Physical review letters*, 89(24) :247003.
- [Singh2010] Singh, Y. et Gegenwart, P. (2010). Antiferromagnetic Mott insulating state in single crystals of the honeycomb lattice material  $\text{Na}_2\text{IrO}_3$ . *Physical Review B*, 82(6) :064412.
- [Slater1951] Slater, J. (1951). Magnetic effects and the Hartree-Fock equation. *Physical Review*, 82(4) :538.
- [Slichter2013] Slichter, C. P. (2013). *Principles of magnetic resonance*, volume 1. Springer Science & Business Media.
- [Smith1993] Smith, N., Thiry, P., et Petroff, Y. (1993). Photoemission linewidths and quasiparticle lifetimes. *Physical Review B*, 47(23) :15476.
- [Sohn2016] Sohn, C. H., Cho, D.-Y., Kuo, C.-T., Sandilands, L. J., Qi, T., Cao, G., et Noh, T. (2016). X-ray absorption spectroscopy study of the effect of Rh doping in  $\text{Sr}_2\text{IrO}_4$ . *Scientific reports*, 6 :23856.
- [Souri2018] Souri, M., Terzic, J., Johnson, J., Connell, J., Gruenewald, J., Thompson, J., Brill, J., Hwang, J., Cao, G., et Seo, A. (2018). Electronic and optical properties of La-doped  $\text{Sr}_3\text{Ir}_2\text{O}_7$  epitaxial thin films. *Physical Review Materials*, 2(2) :024803.
- [Storchak2014] Storchak, V., Brewer, J., Eshchenko, D., Mengyan, P., Parfenov, O., Tokmachev, A., Dosanjh, P., et Barilo, S. (2014). Local magnetic order in  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  seen via  $\mu+$  SR spectroscopy. In *Journal of Physics : Conference Series*, volume 551, page 012024. IOP Publishing.
- [Sumita2017] Sumita, S., Nomoto, T., et Yanase, Y. (2017). Multipole superconductivity in non-symmorphic  $\text{Sr}_2\text{IrO}_4$ . *Physical review letters*, 119(2) :027001.

- [Sun2016] Sun, X., Liu, S., Wang, H., Li, B., Cheng, J., et Wang, Z. (2016). Insulator-metal transition in deep Sr-vacant spin-orbit Mott insulator  $\text{Sr}_2\text{IrO}_4$ . *Journal of Alloys and Compounds*, 687 :712–719.
- [Sung2016] Sung, N., Gretarsson, H., Proepper, D., Porras, J., Le Tacon, M., Boris, A., Keimer, B., et Kim, B. (2016). Crystal growth and intrinsic magnetic behaviour of  $\text{Sr}_2\text{IrO}_4$ . *Philosophical Magazine*, 96(4) :413–426.
- [Suter1998] Suter, A., Mali, M., Roos, J., et Brinkmann, D. (1998). Mixed magnetic and quadrupolar relaxation in the presence of a dominant static Zeeman hamiltonian. *Journal of Physics : Condensed Matter*, 10(26) :5977.
- [Takayama2016] Takayama, T., Matsumoto, A., Jackeli, G., et Takagi, H. (2016). Model analysis of magnetic susceptibility of  $\text{Sr}_2\text{IrO}_4$  : A two-dimensional  $J_{eff} = 1/2$  Heisenberg system with competing interlayer couplings. *Physical Review B*, 94(22) :224420.
- [Terashima2017] Terashima, K., Sunagawa, M., Fujiwara, H., Fukura, T., Fujii, M., Okada, K., Horigane, K., Kobayashi, K., Horie, R., Akimitsu, J., et al. (2017). Evolution of the remnant Fermi-surface state in the lightly doped correlated spin-orbit insulator  $\text{Sr}_{2-x}\text{La}_x\text{IrO}_4$ . *Physical Review B*, 96(4) :041106.
- [Tewari1963] Tewari, D. et Verma, G. (1963). Nuclear spin-lattice relaxation in noncubic or imperfect cubic crystals for  $I=7/2$  or  $9/2$ . *Physical Review*, 129(5) :1975.
- [Thio1988] Thio, T., Thurston, T., Preyer, N., Picone, P., Kastner, M., Jenssen, H., Gabbe, D., Chen, C., Birgeneau, R., et Aharony, A. (1988). Antisymmetric exchange and its influence on the magnetic structure and conductivity of  $\text{La}_2\text{CuO}_4$ . *Physical Review B*, 38(1) :905.
- [Tietze2015] Tietze, T., Audehm, P., Chen, Y.-C., Schütz, G., Straumal, B. B., Protasova, S. G., Mazilkin, A. A., Straumal, P. B., Prokscha, T., Luetkens, H., et al. (2015). Interfacial dominated ferromagnetism in nanograined ZnO : a  $\mu\text{sr}$  and dft study. *Scientific reports*, 5 :8871.
- [Torchinsky2015] Torchinsky, D., Chu, H., Zhao, L., Perkins, N., Sizyuk, Y., Qi, T., Cao, G., et Hsieh, D. (2015). Structural distortion-induced magnetoelastic locking in  $\text{Sr}_2\text{IrO}_4$  revealed through nonlinear optical harmonic generation. *Physical review letters*, 114(9) :096404.
- [Tselik2007] Tselik, A. M. (2007). *Quantum field theory in condensed matter physics*. Cambridge university press.
- [Uchida1987] Uchida, S.-i., Takagi, H., Yanagisawa, H., Kishio, K., Kitazawa, K., Fueki, K., et Tanaka, S. (1987). Electric and magnetic properties of  $\text{La}_2\text{CuO}_4$ . *Japanese journal of applied physics*, 26(4A) :L445.
- [Vaknin1987] Vaknin, D., Sinha, S., Moncton, D., Johnston, D., Newsam, J., Safinya, C., et King Jr, H. (1987). Antiferromagnetism in  $\text{La}_2\text{CuO}_{4-y}$ . *Physical review letters*, 58(26) :2802.
- [Vale2015] Vale, J., Boseggia, S., Walker, H., Springell, R., Feng, Z., Hunter, E., Perry, R., Prabhakaran, D., Boothroyd, A., Collins, S., et al. (2015). Importance of XY anisotropy in  $\text{Sr}_2\text{IrO}_4$  revealed by magnetic critical scattering experiments. *Physical Review B*, 92(2) :020406.
- [Varma1997] Varma, C. (1997). Non-fermi-liquid states and pairing instability of a general model of copper oxide metals. *Physical Review B*, 55(21) :14554.
- [Wang2011] Wang, F. et Senthil, T. (2011). Twisted Hubbard model for  $\text{Sr}_2\text{IrO}_4$  : magnetism and possible high temperature superconductivity. *Physical Review Letters*, 106(13) :136402.
- [Wang2015] Wang, J. C., Aswartham, S., Ye, F., Terzic, J., Zheng, H., Haskel, D., Chikara, S., Choi, Y., Schlottmann, P., Custelcean, R., et al. (2015). Decoupling of the antiferromagnetic and insulating states in Tb-doped  $\text{Sr}_2\text{IrO}_4$ . *Physical Review B*, 92(21) :214411.

- [Wang2018] Wang, K., Bachar, N., Teyssier, J., Luo, W., Rischau, C., Scheerer, G., de la Torre, A., Perry, R., Baumberger, F., et van der Marel, D. (2018). Mott transition and collective charge pinning in electron doped  $\text{Sr}_2\text{IrO}_4$ . arXiv preprint arXiv :1806.06937.
- [Watanabe2013] Watanabe, H., Shirakawa, T., et Yunoki, S. (2013). Monte carlo study of an unconventional superconducting phase in iridium oxide  $J_{eff}= 1/2$  Mott insulators induced by carrier doping. *Physical review letters*, 110(2) :027002.
- [Wegner1979] Wegner, F. (1979). The mobility edge problem : continuous symmetry and a conjecture. *Zeitschrift für Physik B Condensed Matter*, 35(3) :207–210.
- [Weiss1926] Weiss, P. et Forrer, R. (1926). Aimantation et phénomène magnétocalorique du nickel. In *Annales de Physique*, volume 10, pages 153–213. EDP Sciences.
- [Williams2001] Williams, G. P. (2001). X-ray data booklet. X-RAY DATA BOOKLET.
- [Wölfle2018] Wölfle, P. (2018). Quasiparticles in condensed matter systems. *Reports on Progress in Physics*, 81(3) :032501.
- [Yan2015] Yan, Y., Ren, M., Xu, H., Xie, B., Tao, R., Choi, H., Lee, N., Choi, Y., Zhang, T., et Feng, D. (2015). Electron-doped  $\text{Sr}_2\text{IrO}_4$  : an analogue of hole-doped cuprate superconductors demonstrated by scanning tunneling microscopy. *Physical Review X*, 5(4) :041018.
- [Yang2014] Yang, Y., Wang, W.-S., Liu, J.-G., Chen, H., Dai, J.-H., et Wang, Q.-H. (2014). Superconductivity in doped  $\text{Sr}_2\text{IrO}_4$  : A functional renormalization group study. *Physical Review B*, 89(9) :094518.
- [Ye2012] Ye, F., Chi, S., Cao, H., Chakoumakos, B. C., Fernandez-Baca, J. A., Custelcean, R., Qi, T., Korneta, O., et Cao, G. (2012). Direct evidence of a zigzag spin-chain structure in the honeycomb lattice : A neutron and x-ray diffraction investigation of single-crystal  $\text{Na}_2\text{IrO}_3$ . *Physical Review B*, 85(18) :180403.
- [Ye2013] Ye, F., Chi, S., Chakoumakos, B. C., Fernandez-Baca, J. A., Qi, T., et Cao, G. (2013). Magnetic and crystal structures of  $\text{Sr}_2\text{IrO}_4$  : A neutron diffraction study. *Physical Review B*, 87(14) :140406.
- [Ye2015] Ye, F., Wang, X., Hoffmann, C., Wang, J., Chi, S., Matsuda, M., Chakoumakos, B. C., Fernandez-Baca, J. A., et Cao, G. (2015). Structure symmetry determination and magnetic evolution in  $\text{Sr}_2\text{Ir}_{1-x}\text{Rh}_x\text{O}_4$ . *Physical Review B*, 92(20) :201112.
- [Yoshida2006] Yoshida, T., Zhou, X., Tanaka, K., Yang, W., Hussain, Z., Shen, Z.-X., Fujimori, A., Sahrakorpi, S., Lindroos, M., Markiewicz, R., et al. (2006). Systematic doping evolution of the underlying Fermi surface of  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ . *Physical Review B*, 74(22) :224510.
- [Yuan2015] Yuan, S., Aswartham, S., Terzic, J., Zheng, H., Zhao, H., Schlottmann, P., et Cao, G. (2015). From  $J_{eff}= 1/2$  insulator to p-wave superconductor in single-crystal  $\text{Sr}_2\text{Ir}_{1-x}\text{Ru}_x\text{O}_4$  ( $0 \leq x \leq 1$ ). *Physical Review B*, 92(24) :245103.
- [Zhang2003] Zhang, F. (2003). Gossamer superconductor, Mott insulator, and resonating valence bond state in correlated electron systems. *Physical review letters*, 90(20) :207002.
- [Zhang2013] Zhang, H., Haule, K., et Vanderbilt, D. (2013). Effective  $J= 1/2$  insulating state in ruddlesden-popper iridates : an LDA + DMFT study. *Physical review letters*, 111(24) :246402.
- [Zhang2018] Zhang, J., Ding, Z., Tan, C., Huang, K., Bernal, O. O., Ho, P.-C., Morris, G. D., Hillier, A. D., Biswas, P. K., Cottrell, S. P., et al. (2018). Discovery of slow magnetic fluctuations and critical slowing down in the pseudogap phase of  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ . *Science advances*, 4(1) :eaao5235.
- [Zhao2017a] Zhao, H., Terzic, J., Zheng, H., Ni, Y., Zhang, Y., Ye, F., Schlottmann, P., et Cao, G. (2017a). Decoupling of magnetism and electric transport in single-crystal  $(\text{Sr}_{1-x}\text{A}_x)_2\text{IrO}_4$  (A= Ca or Ba). arXiv preprint arXiv :1712.05518.



- [Zhao2008] Zhao, J., Yang, L., Yu, Y., Li, F., Yu, R., Fang, Z., Chen, L., et Jin, C. (2008). High-pressure synthesis of orthorhombic  $\text{SrIrO}_3$  perovskite and its positive magnetoresistance. *Journal of Applied Physics*, 103(10) :103706.
- [Zhao2017b] Zhao, L., Belvin, C., Liang, R., Bonn, D., Hardy, W., Armitage, N., et Hsieh, D. (2017b). A global inversion-symmetry-broken phase inside the pseudogap region of  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ . *Nature Physics*, 13(3) :250.
- [Zhao2016] Zhao, L., Torchinsky, D., Chu, H., Ivanov, V., Lifshitz, R., Flint, R., Qi, T., Cao, G., et Hsieh, D. (2016). Evidence of an odd-parity hidden order in a spin-orbit coupled correlated iridate. *Nature Physics*, 12(1) :32.
- [Zhou2017] Zhou, S., Jiang, K., Chen, H., et Wang, Z. (2017). Correlation effects and hidden spin-orbit entangled electronic order in parent and electron-doped iridates  $\text{Sr}_2\text{IrO}_4$ . *Physical Review X*, 7(4) :041018.
- [Zocco2014] Zocco, D., Hamlin, J., White, B., Kim, B., Jeffries, J., Weir, S., Vohra, Y., Allen, J., et Maple, M. (2014). Persistent non-metallic behavior in  $\text{Sr}_2\text{IrO}_4$  and  $\text{Sr}_3\text{Ir}_2\text{O}_7$  at high pressures. *Journal of Physics : Condensed Matter*, 26(25) :255603.
- [Zwick1998] Zwick, F., Jérôme, D., Margaritondo, G., Onellion, M., Voit, J., et Grioni, M. (1998). Band mapping and quasiparticle suppression in the one-dimensional organic conductor TTF-TCNQ. *Physical review letters*, 81(14) :2974.



# Chapitre 6

## Annexe

### 6.1 La structure de bande à 4Ir

#### 6.1.1 La structure de bande à 2Ir dans un plan

Nous avons plusieurs fois mentionné que la rotation des octaèdres d'oxygène dans le plan conduit à un doublement de maille. Nous examinons ici plus en détails les conséquences de ce doublement qui se manifeste de plusieurs façons dans nos expériences d'ARPES.

La figure 6.3(a,b) montre l'effet de la distorsion structurale sur la maille élémentaire dans un plan IrO<sub>2</sub>. La maille contenant deux iridiiums est tournée de 45° et  $\sqrt{2} \cdot \sqrt{2}$  plus grande. La figure 6.3(c) montre les conséquences sur la zone de Brillouin. Celle-ci est  $\sqrt{2} \cdot \sqrt{2}$  plus petite et aussi tournée de 45°. En l'absence de distorsion, les points notés  $\Gamma$  et  $\Gamma'$  ne sont pas équivalents mais dans la zone de Brillouin à deux iridiiums,  $\Gamma'$  devient le centre de la seconde BZ et est donc équivalent au point  $\Gamma$ .

Les bandes qui seraient obtenues en considérant la structure non distordue correspondent aux traits épais sur la figure 4.9(a). Elles sont repliées par rapport aux bords de la zone de Brillouin à 2Ir afin de retrouver les symétries par translation discrète. En réalité, les calculs sont faits avec la structure distordue et non distordue et c'est une comparaison entre les deux qui permet de savoir si une bande est repliée ou non. Le repliement double le nombre d'orbitales, qui peuvent, de façon équivalente, être décrites comme une combinaison linéaire des Ir en phase ou en opposition de phase [Brouet2012]. Nous les appellerons  $\psi$  et  $\psi^*$ .

Il est possible de montrer que la structure obtenue en LDA correspond assez bien à deux séries de bandes “directes” ( $d_{xz}, d_{yz}, d_{xy}$ ) et “repliées” ( $d_{xz}^*, d_{yz}^*, d_{xy}^*$ ), soulignées par des traits épais et fins sur la figure 4.9(a). Elles donnent lieu à des surfaces de Fermi effectivement symétriques par rapport aux bords de zone. Pour l'ARPES, il sera important de faire la distinction entre ces deux types de bandes, parce qu'elles ont en général des intensités très différentes.

#### 6.1.2 La structure de bande tridimensionnelle, avec deux plans inéquivalents.

Nous considérons souvent la structure comme étant composée d'un unique plan IrO<sub>2</sub>, mais la structure réelle contient deux plans inéquivalents (voir figure 1.3), ce qui double à nouveau le nombre de bandes. L'interaction inter-plan peut lever la dégénérescence entre les états liants et non-liants, mais cette levée de dégénérescence reste relativement faible à cause du caractère essentiellement bidimensionnel.

La figure 6.1 montre la dispersion calculée par LDA pour  $k_z = 0$  et  $\pi/c$ . La levée de dégénérescence est nulle, par symétrie, à  $k_z=1$  et maximale à  $k_z=0$ . La différence entre les deux dispersions reste cependant faible, bien plus faible que la largeur des bandes. En principe, cette dépendance en fonction de  $k_z$  pourrait être mise en évidence en faisant varier l'énergie de photon, qui sélectionne

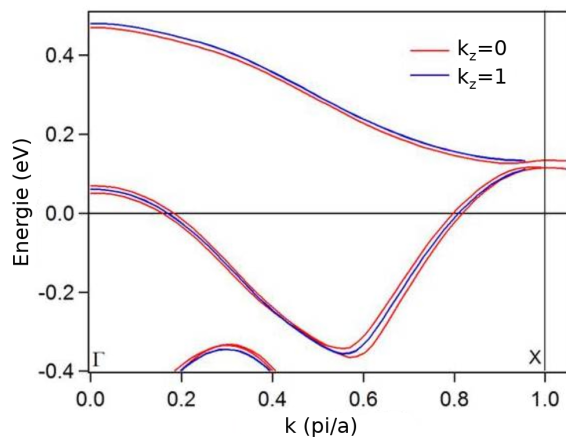


FIGURE 6.1: Dispersion calculée par LDA des bandes autour de  $E_F$  selon  $\Gamma X$  en  $k_z=0$  et  $k_z=\pi/c$ .

une valeur de  $k_z$  (voir chapitre technique ARPES). À notre connaissance, ni nous, ni personne n'avons observé de variation de la structure de bande avec l'énergie de photon, signe que cette levée de dégénérescence est faible et c'est pourquoi nous ne considérons qu'un seul plan  $\text{IrO}_2$  dans le reste de cette thèse.

## 6.2 Géométrie de l'expérience d'ARPES et parité des orbitales

Il existe des règles de sélection en ARPES, qui permettent de déterminer la parité des orbitales selon la polarisation utilisée. Elles sont rappelées au chapitre Technique (chap. 2) et imposent que l'orbitale ait par rapport à un plan miroir pour l'échantillon, contenant le vecteur  $\vec{k}$  détecté et la normale à la surface, la même parité que la polarisation par rapport à ce plan.

L'expérience que nous avons utilisée sur Cassiopée a la géométrie décrite en figure 6.2. La lumière est incidente dans le plan  $xz$ , où  $z$  est la normale à la surface. Quand la lumière est polarisée linéaire vertical (LV), le vecteur polarisation est dans la direction  $y$ , quand elle est polarisée linéaire horizontal, le vecteur polarisation est dans le plan  $xz$  (voir figure 6.2(a,b)). Dans le cas d'une polarisation LH, l'angle d'incidence varie selon la valeur de l'angle  $\theta$  et le vecteur polarisation  $\vec{A}$  est bien sûr perpendiculaire au faisceau incident. En incidence normale, le vecteur polarisation est selon  $x$  et en incidence rasante, selon  $z$ . La polarisation est paire par rapport aux plans qui la contient et impaire par rapport au plan perpendiculaire. L'analyseur est dans le plan  $xz$  et les fentes sont selon  $y$  (voir figure 6.2(c)).  $\theta$  est l'angle permettant de se déplacer dans l'espace réciproque comme expliqué chapitre 3.1.

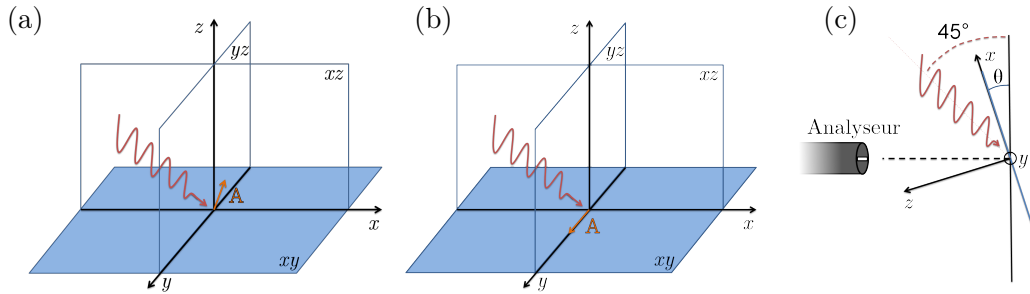


FIGURE 6.2: (a) Polarisation  $A$  dans le plan  $xz$  (polarisation linéaire horizontale), et (b) selon l'axe  $y$  (polarisation linéaire verticale). (c) Géométrie de la ligne de lumière Cassiopée au synchrotron SOLEIL. L'angle entre le faisceau et l'axe de l'analyseur est de  $45^\circ$ .

Dans le cas de  $\text{Sr}_2\text{IrO}_4$ , il y a deux directions de haute symétrie,  $\Gamma X$  correspondant aux Ir premiers voisins, et  $\Gamma X$  pour les seconds voisins (voir Figure 6.3(a,c)). Pour déterminer la parité des orbitales, nous ne pouvons pas nous servir des plans passant par les iridiens premiers ou seconds voisins, car ce ne sont pas des plans miroirs. La figure 6.3(b) montre que les oxygènes ne sont pas symétriques par rapport à ces plans (pour simplifier, nous nous plaçons dans le cas d'un plan  $\text{IrO}_2$  isolé). Les plans parallèles passant par les oxygènes sont des plans de symétrie pour la direction  $\Gamma X$ , comme indiqué figure 6.3(b). Par contre, aucun plan contenant  $\Gamma X$  n'est un vrai plan miroir.

	$\Gamma (0,0,0)$	$X (\pi/a,0,0)$	$Y (0, \pi/a,0)$
LV ( $yz$ )	$d_{xz}^*, d_{yz}$	$d_{xy}, d_{xz}^*, d_{yz}$	$d_{xy}^*, d_{xz}^*, d_{yz}$
LH ( $xz$ )	$d_{xz}, d_{yz}^*$	$d_{xy}^*, d_{xz}, d_{yz}^*$	$d_{xy}, d_{xz}, d_{yz}^*$

TABLE 6.1: Synthèse des orbitales ayant la même parité que la polarisation en fonction du point de haute symétrie et de la polarisation. Dans la première colonne, le plan noté entre parenthèses indique le plan contenant le vecteur polarisation. Les règles de sélections ne sont pas les mêmes en  $\Gamma (2n\pi/a, 0, 0)$  avec  $n \neq 0$  que en  $\Gamma (0, 0, 0)$ ,  $d_{xy}$  et autorisé en LV et  $d_{xy}^*$  en LH et le contraire pour  $\Gamma (0, 2n\pi/a, 0)$ .

Nous voyons que ces plans vont faire intervenir la phase relative de deux Ir voisins. Contrairement à ce qui est habituellement fait, la parité d'une bande n'est pas définie par son seul caractère

orbital (par exemple  $d_{xz}$ , paire par rapport à  $xz$ , impaire par rapport à  $yz$ ), mais aussi par son caractère directe ou replié ( $d_{xz}$  pour qui les Ir sont en phase,  $d_{xz}^*$  pour qui ils sont en opposition de phase) et la position dans l'espace réciproque qui ajoute un déphasage  $e^{-i\vec{k}\cdot\vec{r}}$ .

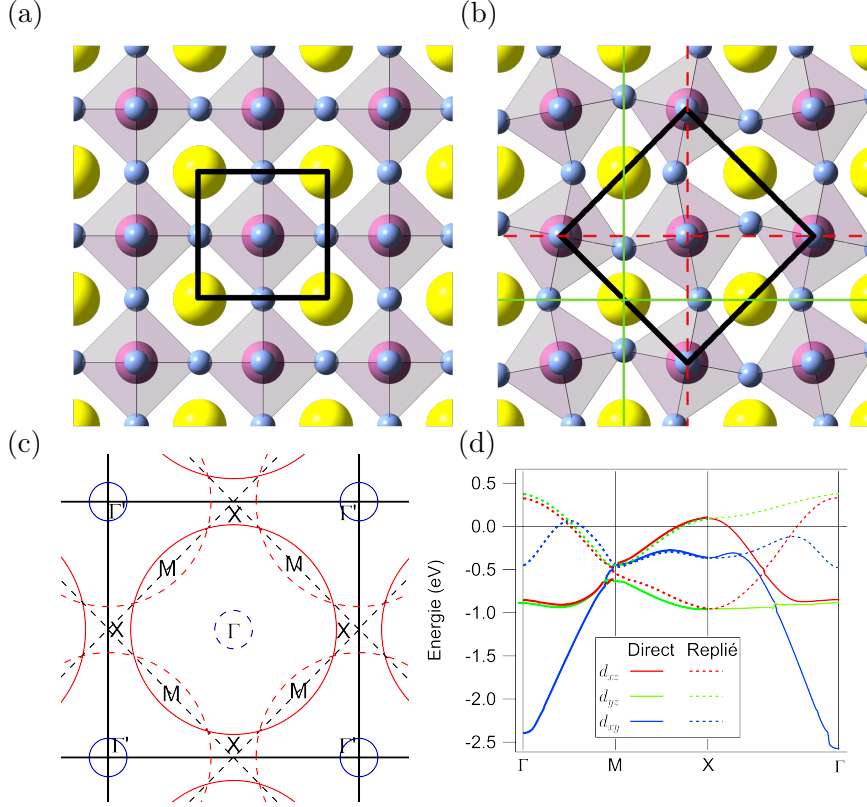


FIGURE 6.3: (a) Structure non distordue. La ligne noire épaisse est la maille élémentaire dans le plan  $\text{IrO}_2$ , elle ne contient qu'un seul iridium. (b) Structure réelle de  $\text{Sr}_2\text{IrO}_4$  avec la distorsion structurale. La nouvelle maille élémentaire contient maintenant deux iridiums. (c) Schéma de la zone de Brillouin à un et deux iridiums, représenté par les traits noirs pleins et pointillés respectivement. Les cercles pleins sont les bandes au niveau de Fermi attendus par LDA en l'absence de distorsion, et les lignes pointillées sont celles dû au repliement des bandes. Le repliement des bandes permet de retrouver une périodicité entre les BZs à deux Ir. (d) Schéma des calculs LDA mettant en évidence le caractère majoritaire des bandes et leur nature directe ou repliée. Les bandes en  $\Gamma$  sont données en inversant le caractère direct et replié.

Le tableau 6.2 présente la parité de toutes les orbitales par rapport aux plans  $xz$  et  $yz$  en  $\Gamma$ , X et Y. Le tableau 6.1 indique quelles orbitales sont visibles en fonction de la polarisation et du point de haute symétrie. La parité des orbitales en Y est la même qu'en X sauf pour les deux orbitales  $d_{xy}$  où la parité par rapport aux deux plans de haute symétrie est inversée. En X et Y, les mêmes orbitales seront sélectionnées pour une polarisation donnée sauf pour  $d_{xy}$ . Le passage d'une polarisation à une autre ( $\text{LH} \leftrightarrow \text{LV}$ ) permet de sélectionner les orbitales de caractères opposés ( $d_{\alpha\beta} \leftrightarrow d_{\alpha\beta}^*$ ).

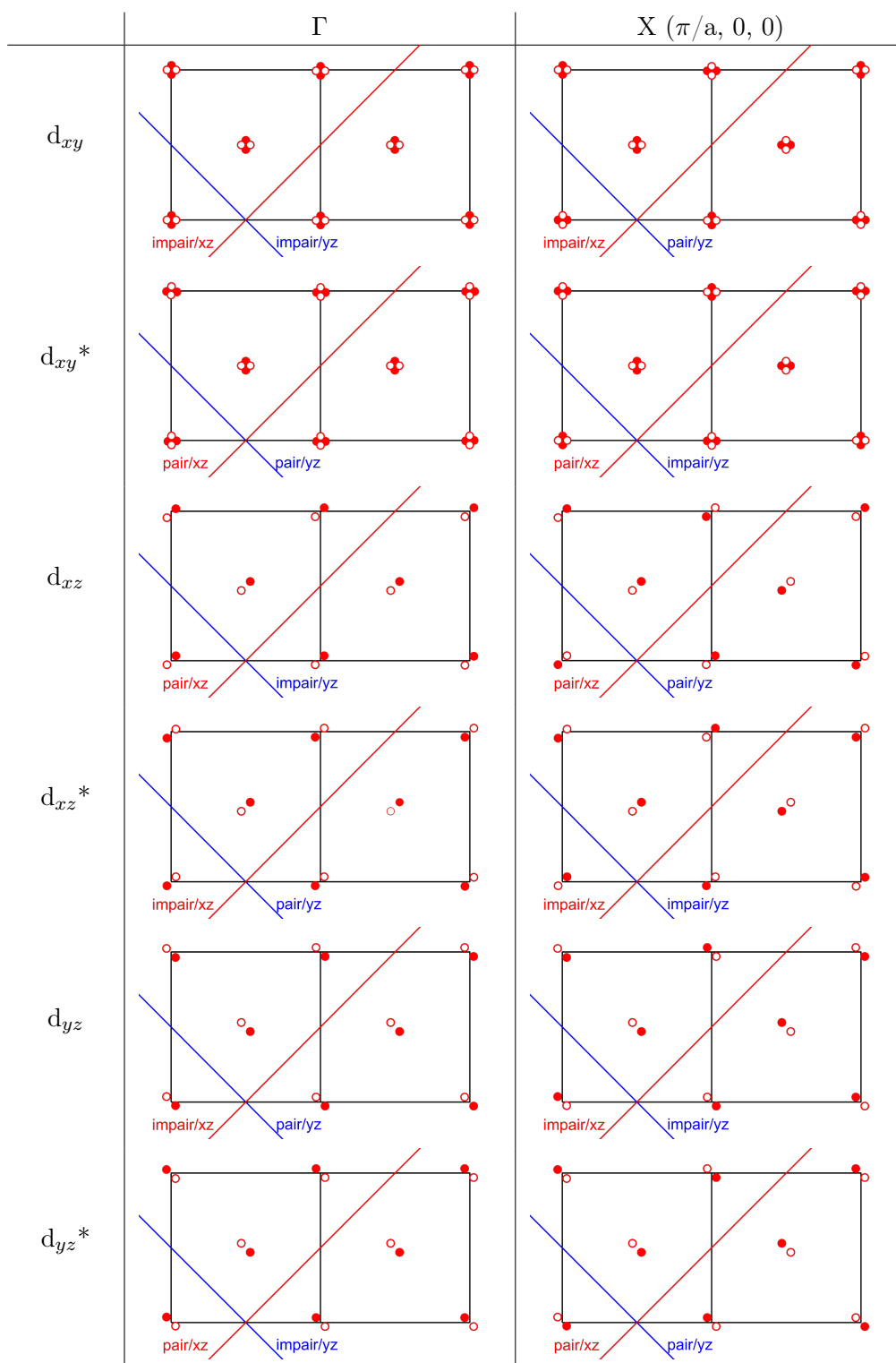


TABLE 6.2: Synthèse de la symétrie des orbitales  $d_{xy}$ ,  $d_{xy}^*$ ,  $d_{xz}$ ,  $d_{xz}^*$ ,  $d_{yz}$ , et  $d_{yz}^*$  par rapport aux plans  $xz$  et  $yz$  en  $\Gamma$  et en  $X$ . Les plans de symétries utilisés correspondent à ceux indiqués en vert figure 6.3(b).



### 6.3 Application au cas de $\text{Sr}_2\text{IrO}_4$

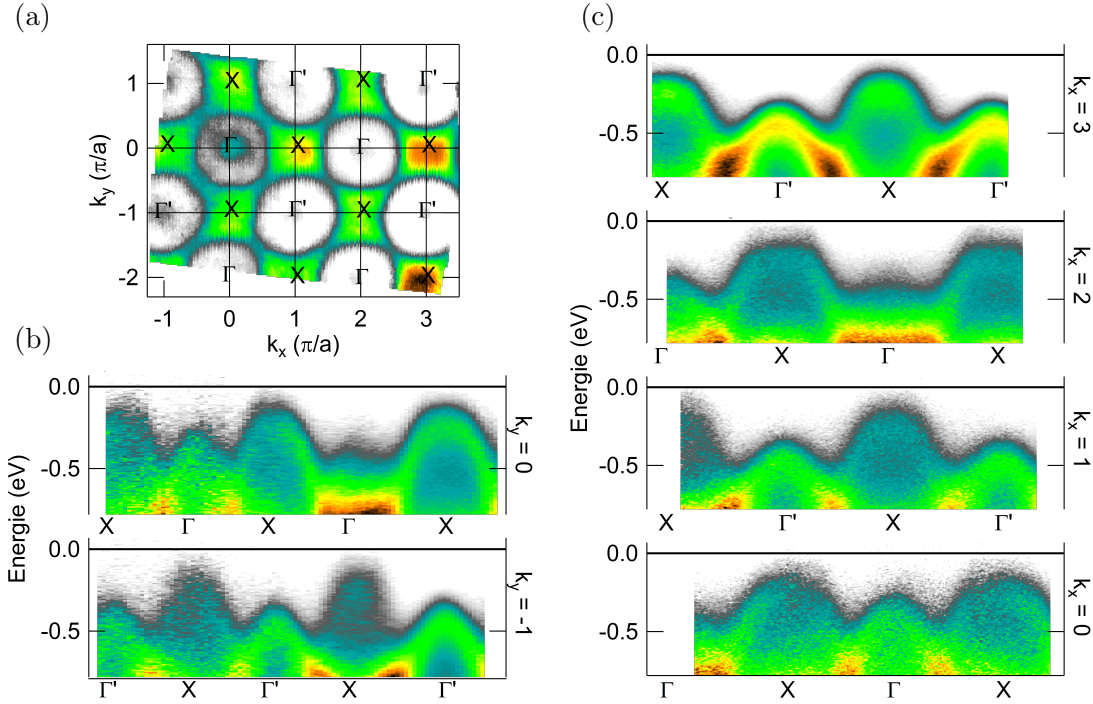


FIGURE 6.4: (a) Coupe à -250 meV d'un échantillon pur. L'échantillon est orienté  $\Gamma X$  avec une polarisation LH. (b, c) coupe énergie-moment pour  $k_y$  fixe (b) et pour  $k_x$  fixe (c).

La figure 6.4(b,c) présente des coupes énergie-moment sur plusieurs zones de Brillouin d'un composé  $\text{Sr}_2\text{IrO}_4$ . En comparant l'évolution des intensités avec les variations attendues par LDA discuté section 4.2.3, nous pourrions mettre en évidence la qualité des prédictions.

Avec une polarisation LH en  $\Gamma$  (0, 0), nous pouvons voir les orbitales  $d_{xz}$ , et  $d_{yz}^*$  d'après le tableau 6.1. Or, d'après la figure 4.7(d), le haut de la bande  $J_{3/2}$  est un mélange de  $d_{xz}^*$  et  $d_{yz}^*$ , il est donc normal de la voir comme il est normal de ne pas avoir de poids vers -0.8 eV car à ce niveau, le caractère est principalement  $d_{xy}^*$  (voir figure 6.3(d)).

Pour le point X ( $\pi/a$ , 0), il est tout à fait normal de bien le voir car il est composé de  $d_{xz}$  et  $d_{yz}^*$ , tous deux visibles en ce point comme indiqué tableau 6.1. Nous pouvons remarquer que la coupe  $\Gamma X$  à  $k_y=0$  montre une intensité asymétrique autour de ce point X et s'explique bien par l'augmentation de l'intensité de  $d_{xz}$  et  $d_{yz}^*$  quand la polarisation sort du plan, c'est à dire quand  $\theta$  augmente.

Pour le point X (0,  $\pi/a$ ), appelé Y dans le tableau 6.1, la bande  $J_{1/2}$  est plutôt bien visible alors que les orbitales  $d_{xz}^*$  et  $d_{yz}$  qui la compose (voir figure 4.7(d)) ne sont pas visible pour des raisons de symétrie. Cependant, le poids de  $d_{xy}/d_{xy}^*$  n'est pas négligeable, le calcul LDA de la figure 4.7(d-f) donne une valeur sous-estimée d'environ 20% et explique pourquoi nous la voyons. Nous pouvons exclure un poids important provenant de  $d_{xz}$  et  $d_{yz}^*$  car ces bandes sont plus de 1 eV sous la bande visible. Le poids de  $d_{xy}^*$  est sans doute le même que celui de  $d_{xy}$  car les deux bandes sont dégénérées en X mais ne contribue pas dans cette configuration.

Pour le point  $\Gamma$  qui se trouve en ( $2\pi/a$ , 0, 0), la bande vers -0.8 eV semble intense alors qu'elle n'est pas visible en  $\Gamma$  (0, 0, 0). La LDA lui attribue un poids majoritairement  $d_{xy}^*$  qui peut être observé aux points  $\Gamma$  ( $2n\pi/a$ , 0, 0) avec  $n \neq 0$  comme indiqué en légende du tableau 6.1.

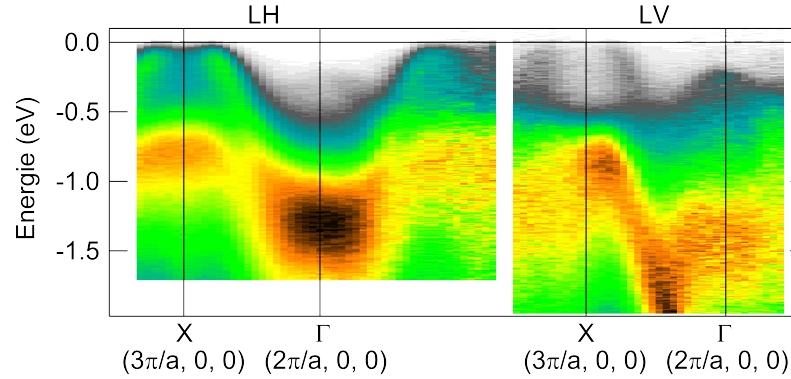


FIGURE 6.5: Coupe  $\Gamma X$  dans un échantillon 16% Rh avec une polarisation LH et LV, correspondant à la figure 4.6(a,b).

Une remarque peut être faite : plus l'angle augmente, plus les bandes  $J_{1/2}$  en X et  $J_{3/2}$  en  $\Gamma'$  sont visibles parce que les orbitales  $d_{xz}$ ,  $d_{yz}$ ,  $d_{xz}^*$ , et  $d_{yz}$  qui les composent majoritairement ont un couplage plus grand avec les photons quand la polarisation sort du plan et inversement pour  $d_{xy}$  et  $d_{xy}^*$ .

La figure 6.5 montre une même coupe avec des polarisations horizontale et verticale prise à grand angle. La bande  $J_{1/2}$  en X est bien visible en LH mais pas en LV car elle est majoritairement  $d_{xz}$ . En LV, une bande part d'environ -1.5 eV en  $\Gamma$  et arrive vers -0.8 eV en X et correspond à la bande  $d_{xy}$  du calcul LDA. En LH, cette bande n'est pas visible comme indiqué en légende du tableau 6.1 mais nous voyons la bande  $d_{xy}^*$  qui se trouve aussi vers -0.8 eV en X car les deux sont dégénérés. Le poids spectral très large en  $\Gamma$  entre -0.8 eV et -1.5 eV correspond bien à des bandes du calcul mais le calcul donne un poids faible au caractère  $d_{xy}^*$  pour les bandes inférieures. Toutefois, nous avons discuté dans la section 4.2.2 du couplage spin-orbite apparent plus important dans la réalité par rapport au calcul LDA à cause d'une polarisation de charge induite par les corrélations [Liu2008, Zhou2017] qui pousse la bande  $d_{xy}^*$  plus bas en énergie ce qui l'hybridise mieux avec les autres bandes situées à cet endroit.

En résumé, l'association des règles de sélection du tableau 6.1 avec les calculs LDA de la figure 4.7(d) explique très bien les observations d'ARPES. Il semblerait que les caractères orbitaux soient un peu mieux mélangés que ce qui est prévu par le calcul mais les biais connus du calcul LDA expliquent bien cette tendance.

## 6.4 Calcul numérique du tenseur $\bar{V}$

Dans le vide, une particule de charge  $q$  placée en  $x, y, z$  crée, à l'origine, un potentiel électrostatique :

$$V = \frac{q}{4\pi\epsilon_0 r} \quad (6.1)$$

avec  $\epsilon_0$  la permittivité du vide et  $r = \sqrt{x^2 + y^2 + z^2}$ . Le champ électrique en  $(0, 0, 0)$  est donc :

$$E_i = -\frac{\partial V}{\partial x_i} = \frac{q}{4\pi\epsilon_0} \frac{x_i}{r^3} \quad (6.2)$$

De là, le gradient de champ électrique est donné par :

$$\frac{\partial E_i}{\partial x_j} = \frac{q}{4\pi\epsilon_0} \left( \frac{\delta_{i,j}}{r^3} - 3 \frac{x_i x_j}{r^5} \right) \quad (6.3)$$

avec  $\delta_{i,j}$  le symbole de Kronecker.

Le tenseur de gradient de champ électrique est donc le suivant :

$$\frac{\partial \vec{E}}{\partial \vec{r}} = \frac{q}{4\pi\epsilon_0} \begin{pmatrix} \frac{1}{r^3} - 3\frac{x^2}{r^5} & -3\frac{xy}{r^5} & -3\frac{xz}{r^5} \\ -3\frac{xy}{r^5} & \frac{1}{r^3} - 3\frac{y^2}{r^5} & -3\frac{yz}{r^5} \\ -3\frac{xz}{r^5} & -3\frac{yz}{r^5} & \frac{1}{r^3} - 3\frac{z^2}{r^5} \end{pmatrix} \quad (6.4)$$

C'est une matrice symétrique de trace nulle. La trace nulle traduit la nullité de la divergence du champ électrique en ce point. Le fait qu'elle soit symétrique à coefficients réels implique qu'il existe une base orthogonale dans laquelle la matrice est diagonale.

Afin de calculer le gradient de champ électrique au niveau d'un noyau, une charge (valence) ponctuelle est associée à chaque atome du cristal. Le tenseur de gradient de champ électrique au niveau d'un noyau est donné par la somme du gradient de champ électrique généré par chaque atome du cristal sans considérer la charge sur le site du calcul. Informatiquement, le calcul sera limité à une sphère de grand rayon ( $>100 \text{ \AA}$ ) mais la décroissance rapide du gradient avec la distance et la neutralité électrique de chaque maille unitaire rend le calcul convergent sur des distances assez courtes.

Dans le cas de  $\text{Sr}_2\text{IrO}_4$ , il y a 56 atomes par maille. Un calcul du tenseur au niveau d'un oxygène apical réalisé sur une sphère de  $500 \text{ \AA}$  utilise 37.601.734 atomes. Dans la base  $(a, b, c)$  de la maille élémentaire, le tenseur est :

$$\frac{\partial \vec{E}}{\partial \vec{r}} = \frac{e}{4\pi\epsilon_0} \begin{pmatrix} 3.28 \cdot 10^{-1} & -9.84 \cdot 10^{-5} & 4.05 \cdot 10^{-16} \\ -9.84 \cdot 10^{-5} & 3.28 \cdot 10^{-1} & -1.84 \cdot 10^{-16} \\ 4.03 \cdot 10^{-16} & -1.84 \cdot 10^{-16} & -6.56 \cdot 10^{-1} \end{pmatrix} \quad (6.5)$$

Les valeurs propres et vecteurs propres sont :

- $\lambda_1 = V_{z'z'} = -0.656194$  et  $\vec{V}_1 = (0, 0, 1)$
- $\lambda_2 = V_{y'y'} = 0.328195$  et  $\vec{V}_2 = (-\frac{1}{\sqrt{2}}, \frac{1}{\sqrt{2}}, 0)$
- $\lambda_3 = V_{x'x'} = 0.327999$  et  $\vec{V}_3 = (\frac{1}{\sqrt{2}}, \frac{1}{\sqrt{2}}, 0)$

La valeur de  $\eta$  obtenue est faible mais non nulle,  $3.0 \cdot 10^{-4}$ . Les valeurs absolues n'ont pas beaucoup de sens car, le calcul ne prend pas en compte tous les effets d'écrantage mais les valeurs sont comparables entre elles.

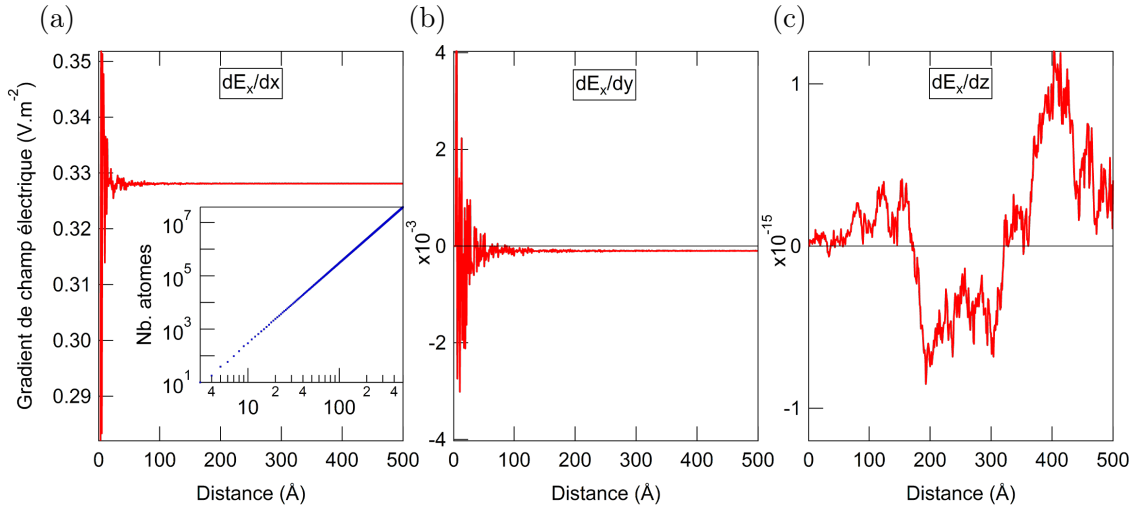


FIGURE 6.6: (a-c) Évolution des éléments de matrice  $\frac{\partial E_x}{\partial r}$  en fonction de la taille de la sphère utilisée pour le calcul.  $\frac{\partial E_x}{\partial x}$  et  $\frac{\partial E_x}{\partial y}$  convergent vers une valeur non nulle alors que  $\frac{\partial E_x}{\partial z}$  est non nul à cause du bruit. En insert de la figure (a), le nombre d'atomes utilisés pour faire le calcul en fonction du rayon de la sphère de calcul, le nombre d'atomes évolue comme le cube du rayon.

Pour vérifier la convergence du calcul, les valeurs de  $\frac{\partial E_x}{\partial r}$  sont tracées figure 6.6(a-c) pour des calculs effectués sur des sphères allant de 1 Å à 500 Å par pas de 1 Å. Au-delà de 100 Å, les valeurs sont à peu près stables. Ce dont nous nous rendons surtout compte, c'est que la valeur de  $\frac{\partial E_x}{\partial y} \sim 10^{-4}$  est bien réelle, elle n'est pas due à la taille finie de la sphère de calcul. Ce résultat se comprend bien car, au niveau de l'oxygène apical, il y a une symétrie axiale 4 suivant  $c$  en ne considérant qu'un seul plan mais si nous considérons la structure réelle, les plans IrO<sub>2</sub> adjacent brisent cette symétrie 4 pour la ramener à une symétrie 2 ce qui induit forcément cette même perte de symétrie dans le tenseur. Par contre, la valeur de  $\frac{\partial E_x}{\partial z} < 10^{-15}$  est due aux erreurs numériques et de taille finie, et correspond bien à la valeur nulle attendue par symétrie.

## 6.5 Spectre RMN en fonction de l'angle

### Déplacement magnétique

Dans un premier temps, nous décrivons l'effet de l'angle du champ magnétique par rapport au tenseur de shift  $\bar{\mathcal{K}}$  introduit équation 3.14 sur l'énergie des niveaux. Soit  $(x_{\mathcal{K}}, y_{\mathcal{K}}, z_{\mathcal{K}})$ , la base dans laquelle le tenseur est diagonal et  $(x_0, y_0, z_0)$ , la base du laboratoire dans laquelle le champ magnétique extérieur  $\vec{H}_0$  est selon  $\vec{z}_0$ . Nous avons l'Hamiltonien :

$$\mathcal{H} = -\gamma\hbar\vec{I}(\bar{1} + \bar{\mathcal{K}})\vec{H}_0 \quad (6.6)$$

En négligeant les fluctuations transverses, et en ne gardant que les termes diagonaux  $I_{z_0}$ , nous obtenons :

$$\mathcal{H} = -\gamma\hbar H_0 I_{z_0} \vec{z}_0 \cdot \vec{z}_0 - \gamma\hbar H_0 I_{z_0} [K_{x_{\mathcal{K}}}(\vec{x}_{\mathcal{K}} \cdot \vec{z}_0)^2 + K_{y_{\mathcal{K}}}(\vec{y}_{\mathcal{K}} \cdot \vec{z}_0)^2 + K_{z_{\mathcal{K}}}(\vec{z}_{\mathcal{K}} \cdot \vec{z}_0)^2] \quad (6.7)$$

Les énergies propres du système sont calculables par  $E_m = \langle m | \mathcal{H} | m \rangle$ . Nous pouvons dès lors calculer les fréquences de résonance RMN via  $\nu_m = \frac{E_{m-1} - E_m}{h}$ , le résultat est :

$$\nu_m = \nu_0 + \nu_0 (K_{x_{\mathcal{K}}} \sin^2 \theta \cos^2 \phi + K_{y_{\mathcal{K}}} \sin^2 \theta \sin^2 \phi + K_{z_{\mathcal{K}}} \cos^2 \theta) \quad (6.8)$$

avec  $\theta$ , l'angle du champ  $H_0$  par rapport à  $z_{\mathcal{K}}$  et  $\phi$ , l'angle par rapport à  $x_{\mathcal{K}}$  de sa projection dans le plan  $x_{\mathcal{K}}y_{\mathcal{K}}$  comme représenté figure 6.7.

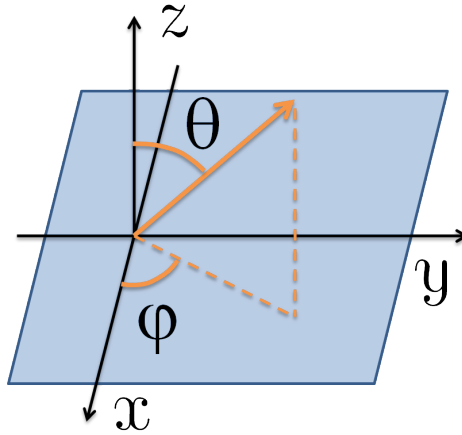


FIGURE 6.7: Définition des angles  $\theta$  et  $\phi$  dans une base  $(x, y, z)$ .

En particulier,  $\nu_m$  ne dépend pas de  $m$  donc toutes les transitions vont résonner à la même fréquence qui aura une expression simple quand le champ magnétique sera suivant l'un des axes de la base de  $\bar{\mathcal{K}}$  :

$$\nu_m = \nu_0(1 + K_{\alpha_{\mathcal{K}}}) \quad (6.9)$$

Avec  $\alpha = z$  pour  $\theta = 0$ ,  $\alpha = x$  pour  $\theta = \pi/2$ ,  $\phi = 0$  et  $\alpha = y$  pour  $\theta = \pi/2$ ,  $\phi = \pi/2$ .

### Déplacement quadrupolaire

Nous verrons chapitre 5 que les effets quadrupolaires sont clairement visibles sur les spectres RMN des iridates mais l'amplitude de  $\nu_Q$  est faible devant  $\nu_0$ . L'Hamiltonien quadrupolaire peut être traité en perturbation par rapport à l'Hamiltonien Zeeman, nous ne le ferons pas ici mais le

calcul peut être trouvé dans les références [Cohen1957, Abragam1961]. L'Hamiltonien quadrupolaire n'agit pas à l'ordre 0, nous avons  $\nu_m^{(0)} = \nu_0$ , par contre, au premier ordre, la fréquence devient :

$$\nu_m^{(1)} = -(m - 1/2) \frac{\nu_Q}{2} (3 \cos^2 \theta' - 1 - \eta \sin^2 \theta' \cos 2\phi') \quad (6.10)$$

Avec  $\theta'$  et  $\phi'$ , les angles du champ  $\vec{H}_0$  par rapport aux vecteurs propres du tenseur de gradient de champ électrique  $\bar{V}$ . L'écart entre chaque transition est constant car  $\nu_m^{(1)}$  est linéaire en  $m$ . Quand  $\vec{H}_0$  est suivant le vecteur propre associé à la valeur  $V_{z'z'}$  comme définie section 3.2.2.4, l'écart est maximal et vaut  $\nu_Q$ . Cependant, pour  $\nu_{m=1/2}^{(1)}$ , la fréquence de transition n'est pas affectée, il faut aller à l'ordre 2 pour avoir un effet. L'effet à l'ordre 2 de l'Hamiltonien quadrupolaire sur la transition centrale pour  $\eta = 0$  est :

$$\nu_m^{(2)} = -\frac{\nu_Q^2}{16\nu_0} (I(I+1) - 3/4) (1 - \cos^2 \theta') (9 \cos^2 \theta' - 1) \quad (6.11)$$

Le calcul pour  $\eta \neq 0$  est disponible dans les références [Bono2004, Laplace2011]. Nous avons  $\nu_m^{(2)} = 0$  lorsque  $\theta' = 0$ , et une amplitude de variation de  $\frac{\nu_Q^2}{9\nu_0} (I(I+1) - 3/4)$ . L'évolution de  $\nu_m^{(2)}(\theta')$  est représentée figure 6.8(a) et la forme de raie centrale attendue dans une poudre, en figure 6.8(b). Pour un noyau donné, dans un environnement donné, la largeur due au second ordre quadrupolaire est inversement proportionnelle à  $\nu_0$ , c'est à dire que plus le champ magnétique est élevé, plus la largeur va être faible en valeur absolue.

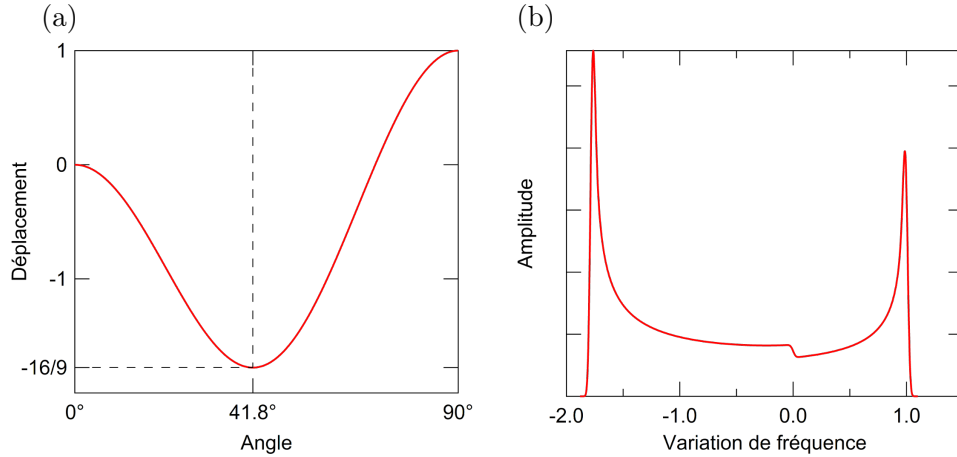


FIGURE 6.8: (a) Évolution de  $\nu_m^{(2)}(\theta')$  entre 0 et 90° avec  $\frac{\nu_Q^2}{16\nu_0} (I(I+1) - 3/4) = 1$ . (b) Spectre RMN d'une poudre au second ordre quadrupolaire de la transition centrale d'un noyau de spin demi-entier. Le spectre a été légèrement lissé pour éviter d'avoir des singularités en -16/9 et 1. Cette forme de spectre est rarement visible car les autres sources d'élargissements lissent les singularités comme par exemple les anisotropies de shift chimique ou de couplage hyperfin.

**Titre :** Études spectroscopiques des nouveaux états électroniques induits par fort couplage spin-orbite dans les iridates

**Mots clés :** ARPES, Résonances Magnétiques, Corrélations électroniques, Iridates, Isolant de Mott

**Résumé :** L'étude de l'état isolant de Mott est un des domaines très actifs de la recherche en matière condensée car les fortes corrélations qui en sont à l'origine donnent naissance à des états de la matière très variés et avec des applications potentielles.  $\text{Sr}_2\text{IrO}_4$  est un isolant de Mott exotique car induit par un fort couplage spin-orbite. Il permet d'étudier l'impact des corrélations électroniques sur les propriétés de basses énergies sous un angle nouveau. L'objet de cette thèse est l'étude expérimentale des propriétés électroniques de ces composés iridates par des mesures d'ARPES permettant des observations directes de la structure électronique dans l'espace réciproque et de RMN et  $\mu\text{SR}$ , qui donnent une vision locale dans l'espace réel. Nous nous sommes en particulier intéressés à la transition isolant métal pouvant survenir en dopant ce composé. Une façon originale de doper  $\text{Sr}_2\text{IrO}_4$  que nous avons étudiée en détails est de substituer l'iridium par du rhodium. Les deux sont isovalents, mais le rhodium capture un électron conduisant à un dopage effectif en trous.

Grâce à l'ARPES, nous avons mis en évidence les différentes bandes de la structure électronique. Nous avons étudié attentivement le caractère orbital de ces bandes et mis en évidence des anisotropies résiduelles en certains points de l'espace réciproque, survivant malgré la présence du fort couplage spin-orbite. Ceci, ainsi que des effets de repliement de la structure électronique, donnent lieu à des variations brutales d'intensité, qui doivent être prises en compte pour analyser correctement les spectres. Lors du dopage avec le Rh, la phase métallique obtenue reste très incohérente, avec une absence de pic de quasiparticule et un pseudogap uniforme sur l'ensemble de la surface de Fermi. Le gap de Mott ne semble pas se fermer. Le pseudogap peut révéler une brisure de symétrie mais aussi l'effet du désordre introduit par le Rh et nous discuterons son origine, en lien avec la physique d'autres systèmes corrélés.

Nous montrons que pour de faibles taux de substitution Ir/Rh, l'ajout de porteurs trous contrôle le comportement du système alors qu'à des taux de substitutions plus élevés, le nombre de porteurs est stable mais le désordre augmente et contrôle à son tour la physique.

Nous nous sommes aussi intéressés aux propriétés électroniques et magnétiques sondées par la RMN de l'oxygène 17 sur poudre et poudre orientée et par  $\mu\text{SR}$ . La RMN permet de différencier les deux sites d'oxygène de  $\text{Sr}_2\text{IrO}_4$  nous permettant de déterminer certains paramètres nucléaires préalables à l'étude fine des propriétés électroniques. Dans le composé pur, nous avons étudié la transition magnétique et observé ce qui semble être le développement d'un moment sur l'oxygène apical. Dans les composés dopés, nous ne voyons pas de désordre structural important malgré des taux de dopage allant jusqu'à 15% de rhodium. Les propriétés magnétiques présentent néanmoins des signes d'inhomogénéité, plus marqués dans le cas du dopage lanthane. Les fluctuations dans le composé métallique montrant une prédominance des corrélations antiferromagnétiques.

De son côté, le  $\mu\text{SR}$  a permis de construire le diagramme de phases de la transition antiferromagnétique et de mettre en évidence l'inhomogénéité de la transition magnétique dans les échantillons faiblement dopés. À basse température, nous confirmons que la phase magnétique évolue, peut-être avec l'apparition d'un moment sur l'oxygène, et cet effet est même renforcé dans les composés faiblement dopés. Au-dessus de la température de transition antiferromagnétique, nous n'avons pas trouvé de signature d'une transition vers une phase de boucles de courant observée par d'autres techniques.

Cette étude permet d'attribuer à  $\text{Sr}_2\text{IrO}_4$  dopé rhodium le caractère assez rare de matériau 2D fortement corrélé à désordre contrôlé. De manière plus générale, cet exemple devrait permettre de mieux comprendre les effets éventuels de désordre associés à d'autres façons de doper les iridates.





**Title :** Spectroscopic studies of novel electronic states induced by strong spin-orbit coupling in iridates

**Keywords :** ARPES, Magnetic resonances, Electronic correlations, Iridates, Mott insulator

**Abstract :** The study of the insulating Mott state is a very active field of research in condensed matter because of the strong correlations usually at play which can lead to a large variety of states of matter, with potential applications.  $\text{Sr}_2\text{IrO}_4$  is an exotic Mott insulator because it is induced by a strong spin-orbit coupling. It allows studying the impact of electronic correlations on the low energy properties from a new viewpoint. The subject of this thesis is the experimental study of the electronic properties of these iridate compounds by ARPES measurements allowing direct observations of the electronic structure in reciprocal space and NMR and  $\mu\text{SR}$ , which give a local view in real space. We have in particular studied the metal to insulator transition which can occur in this compound upon doping. An original way to dope  $\text{Sr}_2\text{IrO}_4$  that we have investigated in details is to substitute iridium by rhodium. Both are isovalent but the rhodium captures an electron leading to an effective hole doping.

Thanks to ARPES we have identified the different bands in the electronic structure. We have studied in details the orbital character of these bands and pointed out residual anisotropies at some points in the reciprocal space, which survive despite the strong spin-orbit coupling. This, as well as the folding effects of the electronic structure, give rise to sudden variations in intensity, which must be taken into account in order to correctly analyze the spectra. Upon doping with Rh, the obtained metallic phase remains very incoherent, with no quasiparticle peak and a uniform pseudogap over the full Fermi surface. The Mott gap does not seem to be closing. The pseudogap can reveal symmetry breaking but also the effect of the disorder introduced by the Rh and we will discuss its origin, in relation to the physics of other correlated systems.

We show that for low Ir/Rh substitution rates, the addition of hole carriers controls the behavior of the system while at higher substitution rates, the number of carriers is stable but the disorder increases and in turn controls physics.

We were also interested in the electronic and magnetic properties probed by  $^{17}\text{O}$  NMR on powder and oriented powder samples and by  $\mu\text{SR}$ . NMR makes it possible to differentiate the two oxygen sites in  $\text{Sr}_2\text{IrO}_4$  allowing determining some nuclear parameters necessary to the fine study of the electronic properties. In the pure compound, we have studied the magnetic transition and observed what appears to be the development of a moment on the apical oxygen. In the doped compounds, we do not see any significant structural disorder despite doping levels up to 15% rhodium. However, the magnetic properties nevertheless show signs of inhomogeneity, which are more pronounced in the case of lanthanum doping. The fluctuations in the correlated metal compound show a predominance of antiferromagnetic correlations.

From our  $\mu\text{SR}$  investigation, we could construct the magnetic phase diagram which highlights the inhomogeneity of the magnetic transition in the low-doped samples. At low temperature, we confirm that the magnetic phase evolves, perhaps with the appearance of a moment on the oxygen, and this effect is even enhanced in the lightly doped compounds. Above the antiferromagnetic transition temperature, we did not find signatures of the current loop phase observed by other techniques.

This study makes it possible to attribute to  $\text{Sr}_2\text{IrO}_4$  doped with rhodium the rather rare character of strongly correlated 2D material with controlled disorder. More generally, this example should provide a better understanding of the potential effects of disorder associated with other ways to dope iridates.

