



HAL
open science

Corrélations électroniques et topologie dans les monocristaux et films minces d'iridate

Paul Foulquier

► **To cite this version:**

Paul Foulquier. Corrélations électroniques et topologie dans les monocristaux et films minces d'iridate. Electrons fortement corrélés [cond-mat.str-el]. Université Paris-Saclay, 2022. Français. NNT : 2022UPASP088 . tel-03903009

HAL Id: tel-03903009

<https://theses.hal.science/tel-03903009>

Submitted on 16 Dec 2022

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.

Corrélations électroniques et topologie dans les monocristaux et films minces d'iridate

*Electronic correlations and topology in iridate single crystals and
thin films*

Thèse de doctorat de l'université Paris-Saclay

École doctorale n° 564 – Physique en Ile-de-France (PIF)

Spécialité de doctorat : Physique

Graduate School : Physique. Référent : Faculté des sciences d'Orsay

Thèse préparée au **Laboratoire de Physique des Solides** (Université Paris-Saclay, CNRS) et au **Service de Physique de l'Etat Condensé** (Université Paris-Saclay, CEA, CNRS) sous la direction de **Dorothee COLSON**, directrice de recherche, la co-direction de **Véronique BROUET**, directrice de recherche et le co-encadrement de **Jean-Baptiste MOUSSY**, directeur de recherche

Thèse soutenue à Paris-Saclay, le 15 septembre 2022, par

Paul FOULQUIER

Composition du Jury

Luca PERFETTI Professeur, Ecole Polytechnique	Président
Nathalie JEDRECY Professeure, Sorbonne Université	Rapporteuse & examinatrice
Claude MONNEY Professeur, Université de Fribourg	Rapporteur & examinateur
Vinh TA-PHUOC Maître de conférences, Université de Tours	Examinateur
Dorothee COLSON Directrice de recherche, CEA	Directrice de thèse

In loving memory of Hélène and Clarence

“Per ardua ad astra”

Remerciements

Un doctorat est une aventure humaine et un travail de groupe dont j'ai bien pu saisir la dimension au cours de ces quatre années qui furent une source d'épanouissement. Je tiens donc à remercier celles et ceux qui ont croisé mon parcours et sans qui ce travail n'aurait pu être réalisé.

J'aimerais tout d'abord remercier chaleureusement mes trois directeurs de thèse : Dorothee Colson, Véronique Brouet et Jean-Baptiste Moussy. Tous les trois vous m'avez fait découvrir avec passion vos domaines d'expertise respectifs ce qui a été une constante source de découverte et d'apprentissage permettant d'aller de l'élaboration des différentes phases des iridates sous formes de couches minces et de monocristaux jusqu'à des techniques d'analyse poussées comme l'ARPES ou des applications en spintronique, ce qui a été une grande richesse pour cette thèse. Vous avez montré tous les trois votre soutien, communiqué vos encouragements constants et fait preuve d'une patience remarquable qui ont été d'une aide précieuse au cours de cette aventure tout en traversant cette période si particulière.

Merci beaucoup Dorothee pour ton soutien et tes encouragements constants qui m'ont été précieux, Véronique pour ta patience et pour m'avoir appris à me poser les bonnes questions, Jean-Baptiste pour ta rigueur dans le travail expérimental qui est un exemple et tes relectures minutieuses qui m'ont été bien utiles.

Je souhaiterais également remercier les membres de mon jury de thèse : Nathalie Jedrecy, Claude Monney, Luca Perfetti et Vinh Ta-Phuoc pour nos échanges et pour l'intérêt qu'ils ont porté à mon travail de thèse.

Je tiens à remercier également les directeurs successifs de mes deux laboratoires : Sylvain Ravy puis Pascale Foury au LPS et François Daviaud puis Patrice Roche au SPEC pour permettre à ces laboratoires d'être des endroits incroyables pour la recherche et où il est agréable de travailler ainsi que les personnes en charge de l'accompagnement des thèses que ce soit à l'université : Marino Marsi et Véronique Terras ou au SPEC : Myriam Pannetier-Lecoeur puis François Ladieu pour leur écoute et leur présence aux différentes étapes de la thèse. Je tiens à remercier aussi mon parrain de thèse Victor Balédent et ma tutrice de thèse Geneviève Fleury pour leur écoute et leur accompagnement notamment au travers des comités de suivi.

Un grand merci également à Zhizhong Li pour m'avoir guidé sur le diffractomètre D8 (quand il fonctionnait !), m'avoir appris à m'en servir et m'avoir fait découvrir les subtilités de ces mesures et à Luc Fruchter pour nos discussions. Je tiens à remercier également Aurélie Solognac pour m'avoir accompagné pour l'utilisation de l'AFM et de la réflectivité mais également pour nos discussions, Anne Forget pour m'avoir montré les techniques de synthèse cristalline et pour la synthèse des cibles de PLD ainsi qu'Antoine Barbier pour m'avoir initié à la diffraction de surface. Vous m'avez tous fait découvrir vos spécialités et ce fut un grand plaisir de pouvoir découvrir des techniques aussi variées au cours de ma thèse !

Je tiens également à remercier tout particulièrement Patrick Le Fèvre, François Bertran, Julien Rault, Françoise Deschamps, William Breton et Laëticia Baringthon de la ligne Cassiopée du synchrotron SOLEIL pour nous avoir accueilli très régulièrement sur la ligne, pour nous avoir aidé lors de nos essais avec la valise ultra-vide et pour leur bonne humeur à chaque fois que nous sommes venus. Merci également à Alina Vlad et

Alessandro Coati de la ligne SIXS du synchrotron SOLEIL pour nous avoir permis de réaliser les mesures de diffraction de surface.

Également, je tiens à dire merci à Marcello Civelli, Marcelo Rozenberg, Alberto Camjayi et Joel Bobadilla pour notre collaboration pour les calculs de DMFT (¡Muchas gracias!).

J'ai été ravi de travailler au sein de deux équipes de recherche remarquables : le laboratoire nanomagnétisme et oxydes du SPEC et l'équipe spectroscopie des matériaux quantiques du LPS-Orsay. Merci à vous tous pour tous les bons moments passés au quotidien, en particulier avec Michel Viret, Jean-Yves Chauleau, Grégoire de Loubens, Guénaëlle Lebras-Jasmin, Hélène Magnan, Claude Fermon, Grégory Cannies, Gérald Le Goff, Corinne Kopec-Coelho, Philippe Mendels, Fabrice Bert, Edwin Kermarrec, Irek Mukhamedshin et Henri Alloul sans oublier les membres des autres groupes de recherche : Aurélia Charrier, Yannick Dappe, Daniel Estève, Philippe Forget, Patrick Pari, Alexander Smogunov, ... et les autres doctorants et post-docs : Anas, Anaëlle, Alex, Anyssa, Binh, Brendan, Chloé, Denitsa, Dipranjan, Gediminas, Grégoire, Himanshu, Igor, Julien, Mahé, Maïkane, Manon, Myriam, Nghia, Omar, Pâmella, Quentin, Samson, Sanjay, Suvam, Théophile, Titiksha, Wanissa, Wassim, Zixin, ...

Je tiens également à remercier ma famille pour leur accompagnement et leur soutien tout au long de cette aventure.

A vous cher lecteur, je vous souhaite une bonne lecture !

Table des matières

Introduction	13
Chapitre 1. La physique des iridates	17
1.1 La physique des matériaux quantiques	17
1.1.1 Les systèmes corrélés	17
1.1.2 La topologie.....	23
1.2 Les iridates, une famille avec un fort couplage spin-orbite et des corrélations ajustables	25
1.2.1 Une famille de Ruddlesden-Popper	25
1.2.2 Sr_2IrO_4 l'archétype de l'isolant Mott-spin-orbite	27
1.2.3 $\text{Sr}_3\text{Ir}_2\text{O}_7$, des corrélations plus faibles que dans Sr_2IrO_4	30
1.2.4 SrIrO_3 , un semi-métal topologique	32
1.3 Précédentes études expérimentales de SrIrO_3	33
1.3.1 Transport, semi-métallicité.....	33
1.3.2 Précédentes études d'ARPES.	34
1.3.3 Applications à la spintronique	35
1.4 Transition métal-isolant dans Sr_2IrO_4 et $\text{Sr}_3\text{Ir}_2\text{O}_7$	37
1.4.1 Mesure du gap	37
1.4.2 Transition métal-isolant sous pression	38
1.4.3 Transition métal-isolant par le dopage.....	39
Chapitre 2. Techniques expérimentales	43
2.1 Synthèse chimique.....	43
2.2 Les films minces	43
2.2.1 L'ablation laser pulsé (PLD).....	44
2.2.2 Epitaxie et modes de croissance	46
2.2.3 Caractérisation in-situ par diffraction d'électrons de haute énergie en incidence rasante (RHEED).....	47
2.3 Caractérisations structurales et chimiques	49
2.3.1 Diffraction de rayons X.....	49
2.3.2 Réflectivité de rayons X.....	51
2.3.3 Microscopie en champ proche (AFM).....	52

2.4	Caractérisations physiques	53
2.4.1	Transport électrique	53
2.4.2	Aimantation	54
2.5	La PhotoEmission.....	56
2.5.1	L'effet photoélectrique	56
2.5.2	Spectroscopie de Photoémission.....	56
2.5.3	Spectroscopie de PhotoEmission Résolue en Angle (ARPES)	58
Chapitre 3.	Elaboration et caractérisations des films minces	61
3.1	Travail préparatoire	61
3.1.1	Choix du substrat	61
3.1.2	Préparation de la surface de SrTiO ₃	63
3.1.3	Préparation des substrats à base de scandium	66
3.1.4	Synthèses des cibles polycristallines.....	70
3.2	Dépôt des films minces à partir de la cible de Sr ₂ IrO ₄	71
3.2.1	Diffraction d'électrons RHEED	72
3.2.2	Réflectivité X	73
3.2.3	Diffraction de rayons X.....	74
3.2.4	Microscopie en champ proche (AFM).....	76
3.2.5	Caractérisations physiques	77
3.3	Dépôt des films minces de SrIrO ₃ à partir de la cible de SrIrO ₃	81
3.3.1	Diffraction RHEED	81
3.3.2	Réflectivité X	82
3.3.3	Diffraction de rayons X.....	82
3.3.4	Microscopie en champ proche (AFM).....	85
3.3.5	Transport électronique dc.....	86
3.4	Dépôt des couches minces de SrIrO ₃ sur des substrats à base de scandium	87
3.4.1	Diffraction RHEED	88
3.4.2	Réflectivité et diffraction de rayons X.....	88
Chapitre 4.	Structure électronique des films minces de SrIrO ₃ sondée par photoémission résolue en angle	91
4.1	Position du problème	91
4.2	Effet du substrat sur la structure cristallographique des films minces de SrIrO ₃	92
4.2.1	Film de SrIrO ₃ déposé sur SrTiO ₃ (001)	92
4.2.2	Film de SrIrO ₃ déposé sur DyScO ₃ (001)	95

4.2.3 Film de SrIrO_3 déposé sur $\text{DyScO}_3(110)$	98
4.2.4 Résumé	100
4.3 Propriétés de transport	101
4.4 Photoémission résolue en angle.....	103
4.4.1 Zones de Brillouin	104
4.4.2 Vue d'ensemble des différences de structure électronique en fonction du substrat	105
4.4.3 Dispersion tridimensionnelle au point « M ».....	109
4.4.4 Dispersion tridimensionnelle au point X.....	111
4.4.5 Signature des différentes orientations	113
4.5 Conclusion	115
Chapitre 5. Etude des substitutions en ruthénium dans des monocristaux de Sr_2IrO_4 et $\text{Sr}_3\text{Ir}_2\text{O}_7$	117
5.1 Synthèse et caractérisation des monocristaux.....	118
5.1.1 Croissance de monocristaux de Sr_2IrO_4 purs et substitués en ruthénium	118
5.1.2 Caractérisation des monocristaux par analyse chimique EDS	118
5.1.3 Evolution structurale de $\text{Sr}_2(\text{Ir}_{1-x}\text{Ru}_x)\text{O}_4$	119
5.1.4 Evolution structurale de $\text{Sr}_3(\text{Ir}_{1-x}\text{Ru}_x)_2\text{O}_7$	120
5.2 Propriétés électroniques des composés $\text{Sr}_2(\text{Ir}_{1-x}\text{Ru}_x)\text{O}_4$ et $\text{Sr}_3(\text{Ir}_{1-x}\text{Ru}_x)_2\text{O}_7$	121
5.2.1 Transport.....	121
5.2.2 Aimantation	124
5.2.3 Diagramme de phase	127
5.3 Sr_2IrO_4 et $\text{Sr}_3\text{Ir}_2\text{O}_7$ substitués au ruthénium vus par ARPES	128
5.3.1 Dopage effectif de Sr_2IrO_4 par le ruthénium.....	128
5.3.2 Etat métallique de $\text{Sr}_2(\text{Ir}_{0.55}\text{Ru}_{0.45})\text{O}_4$	130
5.3.3 Cas de $\text{Sr}_3\text{Ir}_2\text{O}_7$ substitué Ru.....	132
5.4 Conclusion	134
Chapitre 6. Évolution de la structure électronique à travers la transition antiferromagnétique..	137
6.1 Position du problème	137
6.2 Etude des composés purs	139
6.2.1 Cas de Sr_2IrO_4	139
6.2.2 Cas de $\text{Sr}_3\text{Ir}_2\text{O}_7$	142
6.2.3 Conclusion des observations.....	145
6.3 Etude de la substitution en ruthénium.....	146
6.3.1 Evolution de la bande $J_{\text{eff}}=1/2$	146

6.3.2 Evolution de la bande $J_{\text{eff}}=3/2-3/2$	150
6.3.3 Evolution de la forme spectrale à T_N dans $\text{Sr}_3\text{Ir}_2\text{O}_7$	153
6.3.4 Perte de poids spectral	155
6.4 Etude de la substitution au Lanthane	157
6.4.1 Fermeture du gap avec le dopage	158
6.4.2 Evolution du gap en température	159
6.5 Discussion de l'évolution des formes spectrales à la transition magnétique.....	161
6.5.1 Cas de $\text{Sr}_3\text{Ir}_2\text{O}_7$	162
6.5.2 Comparaison de Sr_2IrO_4 et $\text{Sr}_3\text{Ir}_2\text{O}_7$	164
6.6 Conclusion	164
Conclusions et perspectives	167
ANNEXE 1.....	171
ANNEXE 2.....	175
Détails des mesures de diffraction des rayons X sur monocristaux.....	175
Sr_2IrO_4	175
$\text{Sr}_3\text{Ir}_2\text{O}_7$	176
Bibliographie.....	177

Introduction

Les iridates de strontium forment une famille de composés très étudiée depuis une quinzaine d'années parce que la force du couplage spin-orbite de l'Iridium est particulièrement grande ($\lambda=0.5\text{eV}$) et permet d'étudier des effets peu explorés jusque-là dans les oxydes. En effet, le couplage spin-orbite est proportionnel au carré de la masse et l'Iridium est un élément particulièrement lourd. Le couplage spin-orbite génère une intrication particulière entre les états de spin et d'orbital qui peut conduire à des propriétés originales dans les propriétés topologiques, magnétiques, avec des applications intéressantes dans le domaine de la spintronique, et qui peut même renforcer paradoxalement l'impact des corrélations électroniques. Ainsi, un des composés les plus étudiés, Sr_2IrO_4 , est devenu l'archétype d'une nouvelle façon de créer des isolants de Mott, les isolants « Mott-spin-orbite ». Il présente beaucoup d'analogies, aussi bien au niveau structural qu'électronique, avec les cuprates supraconducteurs, si bien qu'un des attraits de son étude a été de mieux comprendre en comparant ces deux familles la richesse de la physique de ces composés corrélés. La recherche de la supraconductivité dans les iridates a malheureusement été infructueuse jusqu'à présent, mais d'autres aspects comme certaines particularités du dopage des iridates ou la comparaison entre des composés plus ou moins corrélés, Sr_2IrO_4 et $\text{Sr}_3\text{Ir}_2\text{O}_7$, ont été riches d'enseignements et n'ont pas d'équivalent dans les cuprates. De son côté, SrIrO_3 est un exemple rare d'un état semi-métallique topologique dans un oxyde. Comme cet état est protégé par des symétries particulières liées aux rotations relatives d'octaèdres d'oxygène, SrIrO_3 offre des possibilités très intéressantes de manipulation de la topologie par la contrainte épitaxiale dans des couches minces.

Nous nous sommes intéressés au cours de cette thèse à ces trois composés dont nous avons réalisé la synthèse sous forme de monocristaux, purs et substitués, ainsi que sous forme de couches minces cristallines à l'aide de la technique de l'ablation laser pulsé. L'ensemble de ces échantillons a été caractérisé structuralement, chimiquement et physiquement, notamment par des mesures de spectroscopie de photoémission résolue en angle (ARPES).

Nous chercherons au cours de cette thèse à développer la synthèse des phases d'iridate sous forme de monocristaux et de couches minces ainsi qu'à étudier l'apparition de ces états électroniques remarquables et notamment les propriétés topologiques de SrIrO_3 et l'évolution de la structure de bandes de Sr_2IrO_4 et $\text{Sr}_3\text{Ir}_2\text{O}_7$ à la transition de Néel.

Pour cela, cette thèse s'articule autour de 6 chapitres :

- Un premier chapitre abordera la physique des matériaux quantiques et plus spécifiquement celle des iridates telle qu'elle était connue au début de cette thèse. Nous traiterons de la physique des matériaux corrélés et décrirons les mécanismes à l'origine des isolants de Mott, Slater et Mott-spin-orbite ainsi que la transition Mott-Slater. Dans un second temps, nous aborderons la physique des matériaux topologiques : la physique de Dirac et les semi-métaux de Dirac. Nous développerons

ensuite la physique propre aux différentes phases d'iridate étudiées au cours de cette thèse : SrIrO_3 , Sr_2IrO_4 et $\text{Sr}_3\text{Ir}_2\text{O}_7$.

- Dans un deuxième chapitre, nous détaillerons les différentes méthodes de synthèse utilisées au cours de cette thèse : élaboration des monocristaux (méthode auto-flux) et des couches minces (ablation laser pulsé) puis les différentes méthodes de caractérisation structurales et chimiques : microscope à force atomique, diffraction et réflectivité de rayons X, spectroscopie de dispersion en énergie de rayons X et diffraction d'électrons à haute énergie en incidence rasante. Enfin, nous expliquerons les méthodes d'investigation physiques utilisées, notamment les mesures de transport, d'aimantation et de spectroscopie de photoémission résolue en angle.

- Dans un troisième chapitre, nous présenterons le développement qui a été réalisé concernant la croissance cristalline des couches minces des trois phases d'iridate par la technique de l'ablation laser pulsé. Dans un premier temps, nous avons réalisé la synthèse par voie solide de cibles polycristallines de Sr_2IrO_4 et SrIrO_3 . Puis, par une étude des conditions de croissance (nature du substrat, température du substrat, pression en oxygène), nous avons optimisé la croissance des trois phases Sr_2IrO_4 , $\text{Sr}_3\text{Ir}_2\text{O}_7$ et SrIrO_3 sous forme de couches minces cristallines. Nous décrirons en particulier le travail qui a été réalisé pour obtenir les conditions de croissance de SrIrO_3 sur différents substrats de type pérovskite ($\text{SrTiO}_3(001)$, $\text{GdScO}_3(110)$, $\text{DyScO}_3(001)$ et $\text{DyScO}_3(110)$) afin de contrôler l'orientation cristallographique et l'état de contrainte des films. Les principales mesures physiques (magnétisme, transport) sur ces différents films seront également présentées.

- Dans un quatrième chapitre, nous comparerons les propriétés électroniques des films minces de SrIrO_3 déposés sur les différents substrats cités ci-dessus. Afin de déterminer la structure cristallographique et les éléments de symétrie présents dans nos couches minces, une étude de diffraction de rayons X sur rayonnement synchrotron (SOLEIL) a été réalisée. Cette analyse a permis de mettre en évidence que les éléments de symétrie étaient différents selon la direction de croissance des films ($[001]$ ou $[110]$). Nous proposerons une façon de corrélérer ces résultats structuraux avec les propriétés de transport qui peuvent varier d'un comportement semi-métallique à un comportement isolant. Dans un second temps, nous avons réalisé une étude de spectroscopie de photoémission résolue en angle sur rayonnement synchrotron (SOLEIL) afin d'explorer la structure de bandes de chaque film. Nous expliquerons comment localiser les points de l'espace réciproque autour desquels une ligne de points de Dirac est attendue et détaillerons les structures qui y sont observées.

- Dans un cinquième chapitre, nous présenterons la synthèse et la caractérisation de monocristaux de Sr_2IrO_4 et $\text{Sr}_3\text{Ir}_2\text{O}_7$ substitués en ruthénium. Le ruthénium a un électron de moins que l'iridium et il s'agit d'un métal de transition 4d. Nous nous attendons donc à changer à la fois la force du couplage spin-orbite et le nombre de porteurs. Ces deux paramètres peuvent perturber l'état isolant. Notre but est de caractériser l'évolution des propriétés électroniques avec le cas où seul le couplage spin-orbite change (substitution Ir/Rh) ou avec le cas où seul le dopage change (substitution Sr/La). Nous verrons que d'autres effets entrent en jeu et produisent un état métallique inattendu et totalement différent de ces deux autres dopages. Notre étude de spectroscopie de photoémission résolue en angle (synchrotron SOLEIL) permettra de caractériser l'état métallique exotique obtenu. Notons qu'une publication sur la nature du dopage Ru dans Sr_2IrO_4 ¹ a été réalisée au cours de ce travail.

- Dans un sixième chapitre, nous nous intéresserons à l'évolution de la structure électronique de Sr_2IrO_4 et $\text{Sr}_3\text{Ir}_2\text{O}_7$ à la transition de Néel. Pour cela, une étude de spectroscopie de photoémission résolue en angle en fonction de la température a été réalisée sur des monocristaux de Sr_2IrO_4 et $\text{Sr}_3\text{Ir}_2\text{O}_7$ purs et substitués en ruthénium ou lanthane. Ces substitutions permettent de modifier la

température de Néel et ainsi de discriminer les événements liés au magnétisme de ceux liés à la température. Nous avons réalisé une analyse fine de l'évolution de la forme des spectres de photoémission à la transition magnétique. Alors qu'il n'y a presque pas d'évolution dans le cas de Sr_2IrO_4 , nous mettrons en évidence une déformation du spectre et un déplacement vers le niveau de Fermi dans le cas de $\text{Sr}_3\text{Ir}_2\text{O}_7$. Nous attribuons cette différence à des corrélations plus ou moins fortes dans les deux composés, $\text{Sr}_3\text{Ir}_2\text{O}_7$ se trouvant plus proche de la région de transition entre isolant de Mott et isolant de Slater. Une publication sur l'évolution de la structure électronique à la transition magnétique a également été effectuée ².

Enfin, une conclusion générale replacera ces résultats dans le contexte plus général de la physique des matériaux quantiques et des perspectives dans ce domaine ou dans celui de la spintronique seront présentées.

Chapitre 1. La physique des iridates

Dans ce chapitre, nous allons nous intéresser à l'état des connaissances sur les iridates telles qu'elles existaient au début de cette thèse. Nous détaillerons les principes sur lesquels la physique des différentes phases des iridates de strontium est basée : la physique des matériaux fortement corrélés et la physique des matériaux topologiques, puis les études fondatrices qui ont permis de comprendre leurs propriétés ainsi que les applications potentielles, notamment dans le domaine de la spintronique.

1.1 La physique des matériaux quantiques

Au niveau macroscopique, les effets quantiques sont rarement prépondérants. Récemment, un certain nombre de matériaux ont été appelés « matériaux quantiques »^{3,4} pour souligner que leurs propriétés ne pourraient pas s'expliquer sans faire appel à la physique quantique. Les propriétés de ces matériaux dépendent en effet d'une intrication de nature purement quantique entre plusieurs degrés de liberté, que ce soit dû à des interactions entre particules ou à une topologie particulière de la fonction d'onde. Les matériaux quantiques regroupent les matériaux corrélés (par exemple les isolant de Mott) ou les matériaux topologiques. Nous détaillons dans cette partie quelques concepts permettant de comprendre plus spécifiquement la physique de ces deux familles de composés.

1.1.1 Les systèmes corrélés

Les corrélations électroniques jouent un rôle crucial dans la compréhension des propriétés de nombreux matériaux quantiques. En effet, celles-ci sont à l'origine de nombreuses excitations collectives (plasmons, skyrmions, ...) conduisant à des états exotiques de la matière mal décrits par une approche classique. Les corrélations électroniques sont par exemple nécessaires à la compréhension de la magnéto-résistance colossale des manganites⁵, de la physique des cuprates supraconducteurs⁶ ou bien de celle des liquides de spin⁷. Dans cette partie nous nous intéresserons aux paramètres qui peuvent rendre un matériau isolant du fait des corrélations mais aussi à d'autres interactions comme le magnétisme ou le couplage spin-orbite.

Isolant de bandes

L'état isolant le plus simple est obtenu quand les bandes d'énergie d'un solide sont complètement remplies. Ces bandes d'énergie peuvent être obtenues à partir d'un modèle d'électrons libres en tenant compte du réseau cristallin. Dans le cas d'un cristal linéaire de maille a , les réflexions de Bragg des ondes électroniques sont à l'origine du gap étant donné l'absence de solution à l'équation de Schrödinger pour certaines énergies. Ce cas est représenté dans la Figure 1.1. Il est caractérisé par

la présence d'une bande interdite en énergie à la différence du modèle de des électrons libres où toutes les énergies sont solutions de l'équation de Schrödinger.

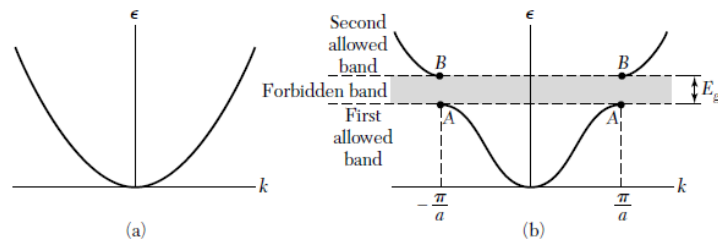


Figure 1.1 : Issue de ⁸. a) Graphe de l'énergie en fonction de k pour un électron libre. b) Graphe de l'énergie en fonction de k pour un électron dans un cristal monoatomique de dimension 1 et de paramètre de maille a . L'énergie du gap E_g est associée à la première réflexion de Bragg à $k=\pm\pi/a$

Un métal peut être défini comme ayant des bandes de valence non-complètement remplies, un potentiel extérieur faible peut alors délocaliser les électrons. C'est automatiquement le cas pour un nombre impair d'électrons. Ce cas correspond à la Figure 1.2 c. Selon que la bande incomplètement remplie est la bande de conduction ou la bande de valence, la conduction sera assurée par des électrons ou par des trous respectivement. Dans certains cas, les bandes peuvent se chevaucher. Alors, même en présence d'un nombre pair d'électrons, le composé aura un comportement métallique par la présence de deux bandes non complètement remplies : il s'agit d'un semi-métal. Ce cas correspond à la Figure 1.2 b. Dans ce genre de composés, les porteurs de charge réalisant la conduction sont à la fois des trous et des électrons.

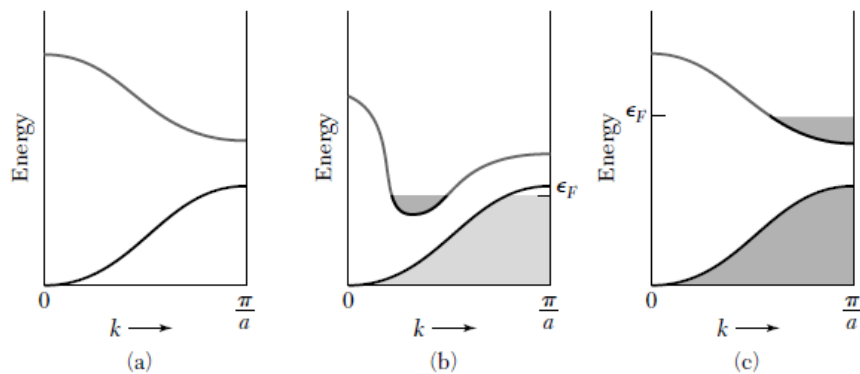


Figure 1.2 : Issue de ⁸. Illustrations de la structure de bandes et du remplissage dans le cas a) d'un isolant de bandes, b) d'un semi-métal et c) d'un métal.

Ce modèle fonctionne pour décrire l'état isolant de matériaux ayant leurs orbitales complètement remplies comme le chlorure de sodium ou l'état métallique des métaux alcalins. Cependant, dans ce modèle certaines interactions auxquelles sont soumis les électrons ont été négligées ou moyennées. Il faudra en tenir compte pour comprendre la physique d'autres catégories d'isolants.

Isolant de Slater

Un isolant de Slater a un comportement isolant qui est relié à sa structure antiferromagnétique. En effet, si nous prenons par exemple un matériau paramagnétique ayant un électron par maille (Figure 1.3), celui-ci présente une bande à demi-remplie comme le montre la

structure de bandes correspondante calculée par un modèle de type liaisons fortes. Le matériau est alors un métal.

Lorsque la température est en dessous de la température de Néel (T_N), les spins s'arrangent de façon antiparallèle. Ceci provoque un doublement de la maille qui contient alors deux électrons et deux bandes⁹. La bande supplémentaire est dite repliée. Si les deux bandes n'interagissaient pas, le matériau serait toujours métallique mais l'interaction antiferromagnétique entre ces deux bandes va ouvrir un gap d'énergie E_G .

Dans ce type d'isolant, nous pouvons alors nous attendre à une transition métal-isolant à la transition magnétique. Le processus à l'œuvre ici est le résultat d'une instabilité de la surface de Fermi appelée onde de densité de spin.

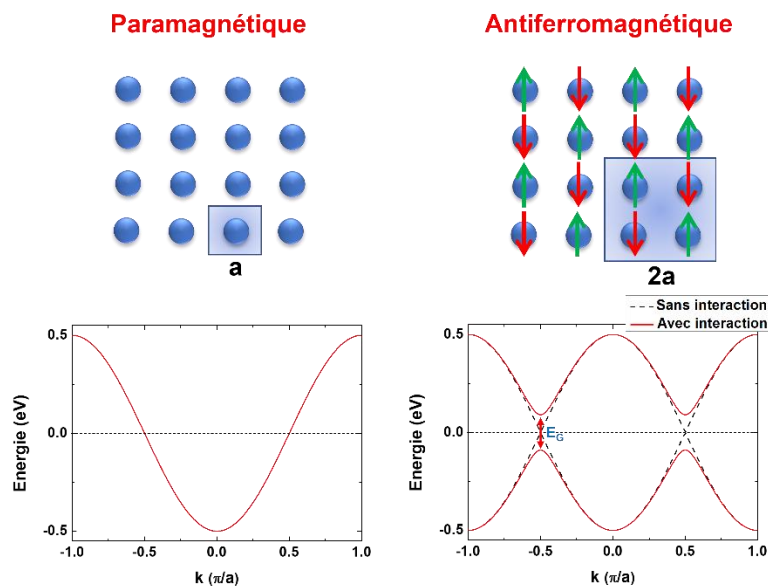


Figure 1.3 : Schéma du doublement de la maille à la transition magnétique dans un isolant de Slater ainsi que l'illustration de l'ouverture du gap de Slater associé par un calcul de type liaisons fortes. Dans le cas paramagnétique, la maille ne contient qu'un seul électron et le système est métallique. Lorsque le composé passe la transition magnétique, la maille est doublée provoquant l'apparition d'une bande repliée. Un gap s'ouvre lorsque la bande directe et la bande repliée interagissent.

Assez peu de composés présentent un comportement pouvant être décrit entièrement par le modèle d'isolant de Slater. Nous pouvons néanmoins citer par exemple $\text{Cd}_2\text{Os}_2\text{O}_7$ ^{10,11} qui a une structure de type pyrochlore et pour qui une transition métal-isolant T_{MI} est observée. Elle correspond aussi à la température à laquelle un ordre magnétique à longue portée s'établit (T_{mag}).

Isolant de Mott

Certains composés sont isolants malgré le fait qu'ils disposent d'un nombre impair d'électrons et qu'ils ne sont pas magnétiques. Si nous réalisons un calcul de bandes sur ces matériaux, une structure de bandes métallique serait obtenue. Des exemples classiques d'isolants de Mott sont des cuprates comme La_2CuO_4 ¹² ou des vanadates comme V_2O_3 ¹³.

Dans ces matériaux deux effets antagonistes sont en compétition : la répulsion électronique coulombienne intra-site notée U qui va avoir tendance à défavoriser la double occupation d'un site et la capacité d'un électron à se délocaliser, représentée par le recouvrement entre sites, notée t (« hopping » en anglais), qui permet de gagner de l'énergie cinétique. Le terme t est relié à la largeur

de bande W par la relation $W=zt$ avec z la coordinance de chaque site. Nous résumons la situation obtenue en Figure 1.4 a.

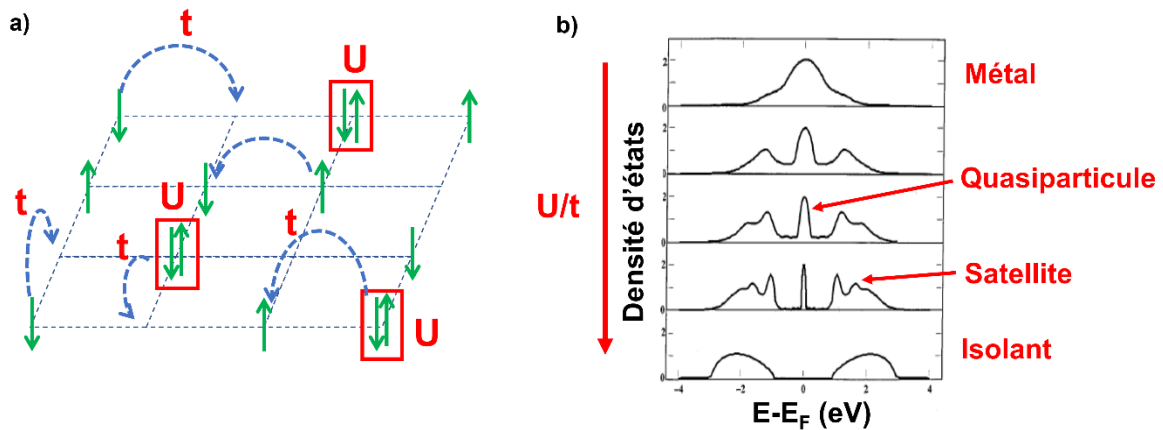


Figure 1.4 : a) Illustration du modèle de Hubbard 2D où sont en compétition le recouvrement t et la répulsion intra-site U . b) Evolution de la densité d'état près du niveau de Fermi lorsque le rapport U/t augmente par la théorie du champ moyen dynamique. Lorsque U/t est faible, le matériau est métallique avec une bande à demi-remplie. Lorsque ce rapport augmente, du poids spectral est transféré dans des satellites. L'état isolant est atteint lorsque le poids est entièrement dans les satellites. Figure b) adaptée de ¹⁴

Si la répulsion intra-site est largement supérieure au recouvrement entre sites t ($U \gg t$), les électrons ne vont pas pouvoir se délocaliser. Il s'agit alors d'un isolant de Mott.

Nous pouvons donc nous attendre à une transition métal-isolant, dite « transition de Mott », en fonction de la valeur U/t . Des théories comme celle du champ moyen dynamique permettent de décrire cette transition, comme illustré sur la Figure 1.4 b. Dans le cas métallique où $\frac{U}{t} \ll 1$, le système possède une bande à demi-remplie. Lorsque le rapport U/t augmente, la largeur de bande diminue (elle est « renormalisée »), mais du poids spectral est transféré de part et d'autre dans une partie incohérente appelée bande de Hubbard. Lorsque U devient très supérieur à t , la délocalisation n'est plus favorable d'un point de vue énergétique et les électrons sont entièrement localisés. La bande de quasiparticule autour du niveau de Fermi disparaît alors.

Afin de rendre métallique un isolant de Mott, il faut diminuer le rapport U/t . Par exemple, U peut être diminuée en utilisant un métal de transition 4d plutôt que 3d. Par exemple, le rhodium ou le ruthénium, qui sont des métaux de transition 4d ont des orbitales plus étendues que celles du fer qui est métal 3d et, présentent donc en général une répulsion intra-site plus faible ¹⁵. Ainsi si nous comparons par exemple Sr_2FeO_4 et Sr_2RuO_4 qui sont des analogues structuraux avec le même nombre d'électrons de valence, Sr_2FeO_4 ¹⁶ est isolant tandis que Sr_2RuO_4 ¹⁷ est métallique et supraconducteur en-dessous de 1K. Inversement, il est possible d'augmenter t en mettant le matériau sous pression. Une autre façon d'induire une transition est de doper le matériau pour s'écarter du demi-remplissage.

Une caractéristique des isolants de Mott est qu'ils ont tendance à être antiferromagnétiques. En effet, quand chaque site est occupé par un unique électron, ils se couplent souvent de façon antiferromagnétique avec leurs voisins afin de diminuer leur énergie d'échange. Il n'est alors pas toujours facile de faire la distinction entre un isolant de type Mott et de type Slater.

La transition Mott-Slater

Les isolants de Mott et de Slater partagent un état isolant antiferromagnétique et se distinguent a priori par la valeur de leur rapport U/t : $U \gg t$ pour le premier et $U \ll t$ pour le deuxième. Entre ces deux descriptions idéales, il existe une variété d'états pour lesquels ni la répulsion coulombienne, ni l'énergie cinétique ne dominent. Ces matériaux vont présenter des caractéristiques intermédiaires entre un isolant de Slater et un isolant de Mott, sans correspondre complètement à la définition de l'un ou de l'autre. Comme illustré dans la Figure 1.5 a¹⁸, pour un isolant de Slater, le gap est entièrement fixé par la valeur de l'aimantation M , alors que pour un isolant de Mott, il est fixé par U et est décorrélé de M . L'isolant de Mott sera encore isolant dans la phase paramagnétique, contrairement à l'isolant de Slater. Dans le régime intermédiaire, un matériau pourra présenter un accident à T_N dans sa courbe de résistivité en fonction de température tout en restant isolant au-dessus de T_N .

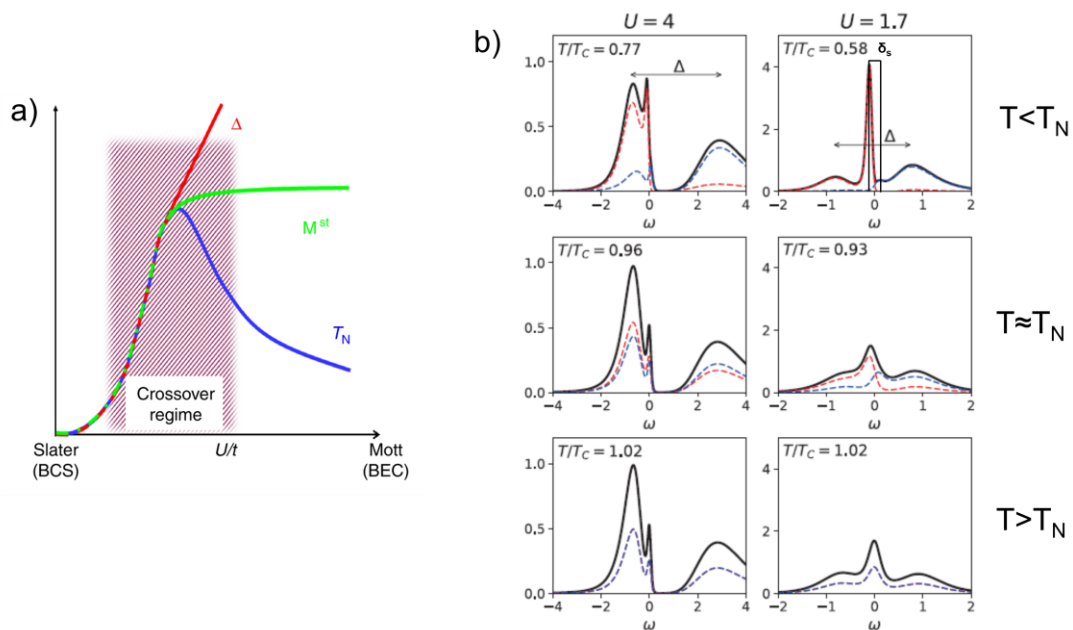


Figure 1.5 : a) Figure issue de ¹⁸ illustrant l'évolution du gap Δ , de l'aimantation M^{st} et de T_N lors de la transition Mott-Slater, b) Calculs DMFT réalisés par M. Civelli, M. Rozenberg et A. Camjayi montrant l'évolution de la densité d'états en fonction de la température dans l'état antiferromagnétique et dans l'état paramagnétique (les deux directions de spins sont représentées en rouge et bleu) pour deux valeurs différentes du rapport U/W et un dopage trou de 2%. Il est possible d'observer que le gap de Mott Δ n'est pas modifié à T_N alors que le gap magnétique δ_s , défini seulement dans le cas peu corrélé, se ferme.

Motivés par certains résultats de cette thèse, nos collaborateurs M. Civelli, M. Rozenberg et A. Camjayi ont calculé la densité d'états dans un cas proche d'un isolant de Mott (avec un dopage en trous de l'ordre de 2%) avec des corrélations fortes ($U/W=4$) ou faibles ($U/W=1.7$) (Figure 1.5 b). Nous voyons que les deux cas sont assez différents. Le pic de quasiparticule (QP) est beaucoup plus intense dans le cas peu corrélé et se trouve entre les deux bandes satellites, alors qu'il se trouve au sommet d'une des bandes satellites dans le cas fortement corrélé (ici au sommet de la bande inférieure car un dopage trou est considéré). Dans le cas peu corrélé, le pic de QP présente un petit gap δ_s qui se ferme à T_N ². Ce gap n'existe pas dans le cas plus corrélé.

Isolant Mott spin-orbite

Le couplage spin-orbite est une interaction qui est souvent négligeable en physique des solides mais augmente dans les matériaux lourds. Ainsi, il vaut quelques meV pour les métaux de transition 3d, quelques 100 meV pour les métaux de transitions 4d et jusqu'à 500meV pour les métaux de transition 5d. Dans ce cas cette échelle d'énergie devient comparable à celle d'autres interactions, comme la largeur de bande, la répulsion coulombienne, le champ cristallin et peut avoir un impact majeur sur la structure électronique.

Nous avons vu que les oxydes à base de métaux de transition 4d sont souvent moins corrélés que les oxydes à base de métaux de transition 3d et nous pourrions attendre que cela soit encore plus vrai pour les oxydes à base de métaux de transition 5d. Il semblerait donc qu'il y ait peu de chances de rencontrer des isolants de type Mott ayant un couplage spin-orbite significatif. Pourtant, la découverte de plusieurs phases d'iridates dans les quinze dernières années a montré que cela était possible. Il a été compris que le couplage spin-orbite pouvait remodeler la structure de bandes d'une manière à la rendre plus sensible aux corrélations ¹⁹. Ce type de matériaux a été appelé « isolant de Mott spin-orbite ». Considérons l'exemple de la Figure 1.6 d'un élément 5d possédant 5 électrons dans une bande t_{2g} . Il s'agit d'une situation où des corrélations assez faibles sont attendues, la bande étant large et la dégénérescence permettant de mieux résister aux corrélations (plusieurs études théoriques suggèrent que le critère de Mott pour la transition devient $U/t \sim \sqrt{N}$ avec N la dégénérescence des orbitales ²⁰).

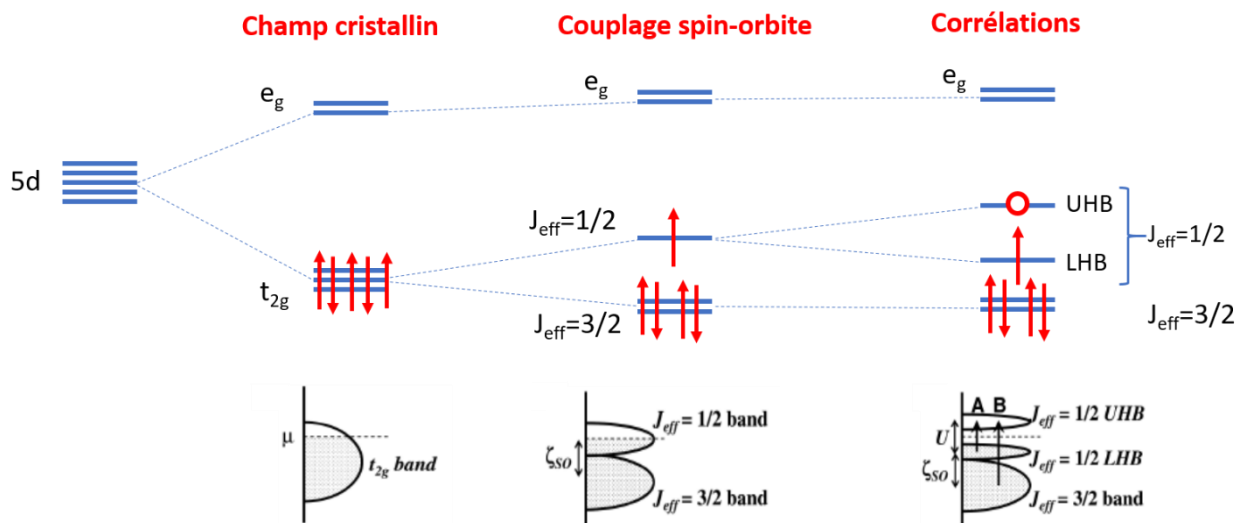


Figure 1.6 : Illustration des levées de dégénérescence induites par le champ cristallin, le couplage spin-orbite et les corrélations dans le cas d'un matériau 5d avec 5 électrons par site. Figure adaptée de ¹⁹

Un fort couplage spin-orbite va lever la dégénérescence pour former deux bandes de moment orbital total $J_{eff}=1/2$ (2 fois dégénérée) et $J_{eff}=3/2$ (4 fois dégénérée). La bande $J_{eff} = 1/2$ ne possédant qu'un seul électron, il s'agit d'une bande à demi-remplie, non dégénérée et plus étroite. Cette structure de bandes est alors beaucoup plus sensible aux corrélations, et même des corrélations modestes telles qu'elles existent dans des matériaux 5d ($U \sim 2\text{eV}$ ²¹) vont pouvoir être suffisantes pour stabiliser un état d'isolant de Mott.

1.1.2 La topologie

La topologie est un concept très général qui permet de regrouper un certain nombre d'objets qui peuvent être « déformés continument » les uns dans les autres. Ceci peut s'appliquer aussi bien à des formes géométriques qu'à une structure électronique. Différents types d'isolants peuvent ainsi être définis qui ne peuvent pas être connectés directement, des états métalliques doivent se former à leur interface. Réaliser cela a ouvert un nouveau domaine de recherche, celui des « isolants topologiques » au début des années 2000 ²².

De même il est possible de faire une sorte de « nœud topologique » entre deux fonctions d'onde si elles obéissent à certaines symétries pour créer un « cône de Dirac ». Nous allons nous intéresser à l'émergence de cette physique dans des composés à deux dimensions comme le graphène, ou dans des semi-métaux de Dirac tridimensionnels, comme SrIrO_3 , oxyde qui sera étudié dans cette thèse.

La physique de Dirac

Si dans un matériau la bande de conduction et la bande de valence se croisent avec des dispersions linéaires près du niveau de Fermi, ce croisement prend la forme d'un cône dit « cône de Dirac ». Une telle configuration entraîne des propriétés assez différentes de celles des électrons définis par une dispersion parabolique et une masse effective. Les électrons dans des matériaux abritant des points de Dirac se comportent comme des particules « sans masse » et ils ont souvent une mobilité extrêmement élevée aboutissant à l'effet Hall quantique ou à des effets magnétoélectriques nouveaux dans des isolants topologiques par exemple. Ce type de matériau a donc suscité un fort intérêt ²².

L'exemple le plus emblématique est le graphène ²³ qui a connu un engouement important ces dernières années. Le graphène est constitué d'une seule couche d'atomes de carbone selon une structure en « nid d'abeille » dont nous montrons la première zone de Brillouin en Figure 1.7 a. Les points de Dirac se situent en bords de zone de Brillouin aux points K et K'. Nous montrons en Figure 1.7b la structure de bandes du graphène ainsi qu'un agrandissement de cette structure au niveau du point K où le cône de Dirac est nettement observable. Notons que ceci n'est valable qu'en absence de couplage spin-orbite, couplage qui pourrait alors introduire un gap au niveau du croisement des bandes.

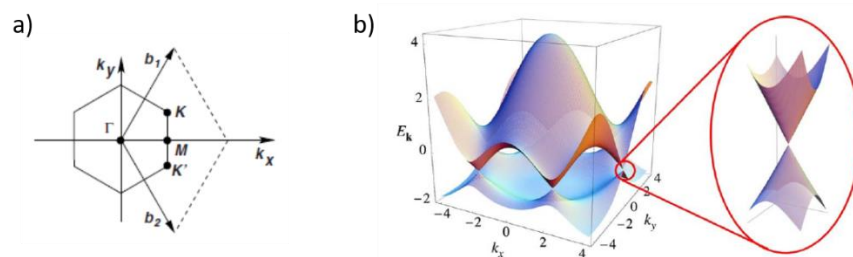


Figure 1.7 : Figures issue de ²⁴. a) Première zone de Brillouin et b) relation de dispersion d'un réseau en nid d'abeille (i.e. du graphène) où des points de Dirac sont présents aux points K et K'. Un agrandissement de la structure autour du point K permet de distinguer la forme caractéristique du cône de Dirac

Les semi-métaux de Dirac

Il existe également des points de Dirac tridimensionnels dans certains matériaux, appelés semi-métaux de Dirac. Ces points de Dirac joueront un rôle particulier s'ils se trouvent proches du niveau de Fermi et qu'ils sont protégés par une symétrie du système. Un exemple de ce genre de matériaux est Cd_3As_2 ²⁵ où les bandes sont deux fois dégénérées. La dégénérescence peut être levée en brisant la symétrie d'inversion ou de renversement du temps pour donner lieu à une paire de points de Weyl de chiralités opposées. Un exemple est $\text{Co}_3\text{Sn}_2\text{S}_2$ qui est un semi-métal de Weyl magnétique²⁶.

Un des mécanismes de formation de ces points de Dirac, qui nous intéressera pour les iridates, est l'existence de symétrie non-symmorphique, comme par exemple un plan de glissement²⁷. Cette symétrie permet de protéger le point de Dirac, en empêchant notamment le couplage spin-orbite d'ouvrir un gap. La Figure 1.8, adaptée de²⁸ présente la situation à une dimension. Dans le cas (a), nous considérons une chaîne d'atomes avec un électron par site. Il se forme une bande métallique demi-remplie avec $k_F = \pi/2a$. Dans le cas (b), la périodicité est doublée en considérant deux types d'atomes A et B (blanc et noir). La zone de Brillouin est deux fois plus petite, la bande de (a) est repliée par rapport aux bords de zone. Il peut se former un gap en bord de zone, c'est la situation typique d'un isolant de Peierls. C'est une généralisation de l'onde de densité de spin considérée en Figure 1.3.

Dans le cas (c), nous envisageons un cas particulier de doublement de maille, faisant appel à une symétrie non-symmorphique. Les atomes sont légèrement décalés par rapport à un axe médiant et l'atome B est obtenu à partir de l'atome A par une translation de a suivie d'une symétrie miroir par rapport à l'axe, c'est-à-dire une symétrie non symmorphique. La bande est à nouveau repliée par rapport aux bords de zone, mais dans ce cas, la relation de symétrie entre les atomes A et B impose qu'aucun gap ne peut se former au bord de zone, c'est-à-dire à k_F ^{27,28}. Le seul terme de couplage pouvant exister autour de ce point est une fonction impaire de k , d'où la dispersion localement linéaire. Le couplage spin-orbite est souvent à l'origine d'un couplage efficace entre ce type de bandes.

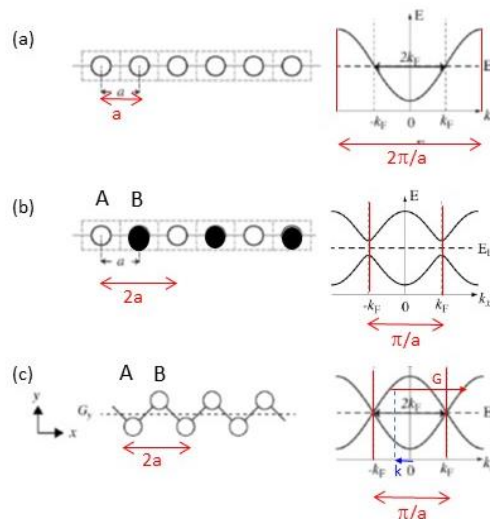


Figure 1.8 : Illustration de la formation d'un point de Dirac à une dimension en présence d'une symétrie non symmorphique (adapté de²⁸). (a) chaîne métallique avec un électron par site (b) Chaîne métallique avec 2 atomes différents conduisant à un doublement de maille. Les traits rouges indiquent les frontières de la zone de Brillouin. (c) Chaîne métallique avec 2 atomes inéquivalents reliés par une opération non-symmorphique : une translation suivie d'une opération miroir. Aucun gap ne peut s'ouvrir en k_F .

1.2 Les iridates, une famille avec un fort couplage spin-orbite et des corrélations ajustables

L'intérêt pour les matériaux avec des couplages spin-orbite forts s'est beaucoup développé depuis les deux dernières décennies avec la découverte de plusieurs domaines où il joue un rôle majeur : les structures électroniques topologiquement non triviales²², la spintronique²⁹ ou les isolants de Mott-spin-orbite. Les iridates permettent d'explorer cette nouvelle physique et notamment les structures de la famille Ruddlesden-Popper que nous allons présenter maintenant.

1.2.1 Une famille de Ruddlesden-Popper

Les iridates de strontium forment une famille de composés dite de Ruddlesden-Popper^{30,31}. Ce type de structure cristallographique de formule brute $A_{n+1}B_nO_{3n+1}$ consiste en un arrangement de n couches de type pérovskite ABO_3 entre lesquelles est intercalée une couche AO en structure de type NaCl. Nous montrons en Figure 1.9 les structures cristallographiques typiques d'une famille de Ruddlesden-Popper. Le système cristallin associé aux membres de cette famille est le système quadratique et le groupe d'espace #139 : $I4/mmm$ excepté pour $n=\infty$ qui est une pérovskite simple cristallisant dans le système cristallin cubique et le groupe d'espace #221 : $Pm-3m$.

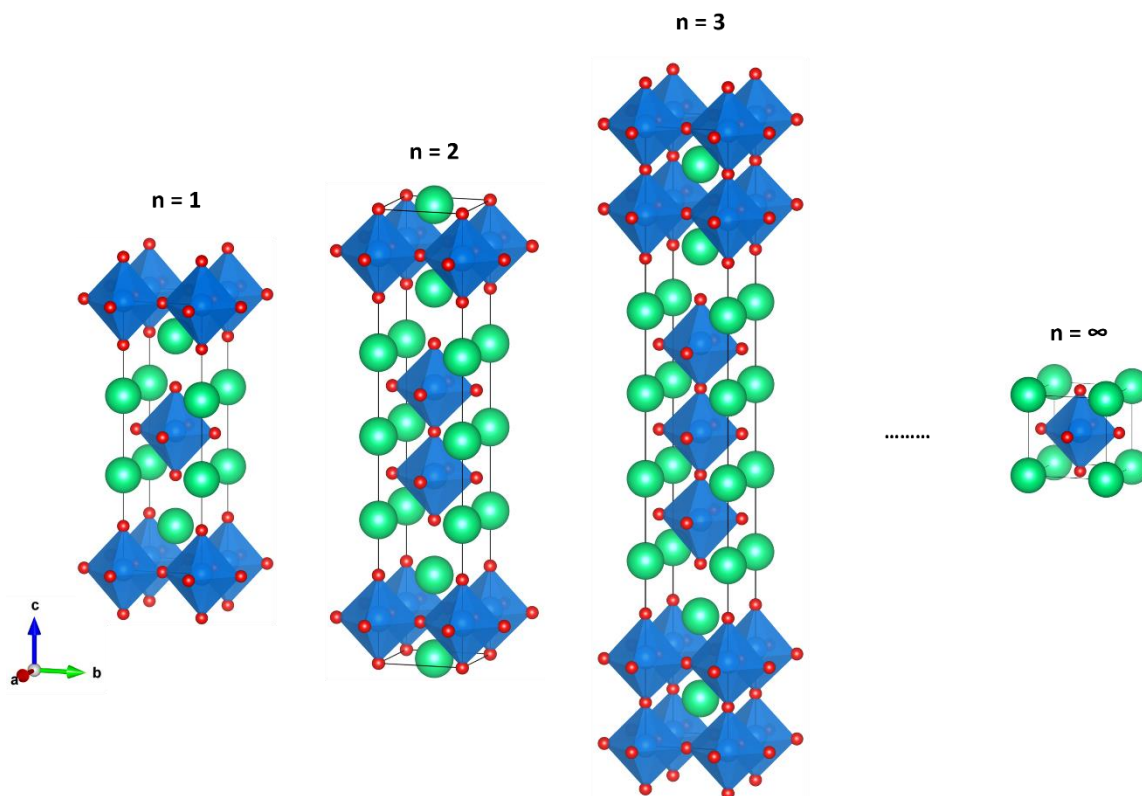


Figure 1.9 : Structure cristallographique type des membres d'une famille de Ruddlesden-Popper. Figure réalisée à l'aide du logiciel Vesta³²

Au cours de cette thèse, nous étudierons les composés pour lesquels $n=1$: Sr_2IrO_4 , $n=2$: $Sr_3Ir_2O_7$ et $n=\infty$: $SrIrO_3$. Cette structure de pérovskite en couches est très courante dans les oxydes et se retrouve par exemple dans les oxydes supraconducteurs Sr_2RuO_4 ou La_2CuO_4 , ce qui permet de réaliser des comparaisons avec des analogues structuraux ayant des atomes possédant un nombre différent d'électrons ou une autre valeur de couplage spin-orbite. De plus, ce type de structure permet

de faire varier le couplage entre plans, et donc la dimensionnalité effective, ce qui aura un effet sur la physique de chaque membre de cette famille.

Notons que Sr_2IrO_4 présente une déviation de sa structure cristallographique par rapport à la structure présentée en Figure 1.9. En effet, les octaèdres d'oxygène présentent une rotation autour de l'axe \vec{c} de 11.5° ³³, ce qui provoque notamment la perte des symétries miroirs (Figure 1.10 a). Sr_2IrO_4 cristallise alors dans le sous-groupe isomorphique maximal de plus faible indice associé au groupe d'espace $I4/mmm$, soit le groupe d'espace #142 : $I4_1/acd$ avec les paramètres de mailles : $a=b=5.484\text{\AA}$ et $c=25.83\text{\AA}$ ³³⁻³⁵. La rotation des octaèdres provoque le doublement de la maille du plan et crée deux sites d'iridium inéquivalents (Figure 1.10 b). L'empilement des plans conduit à une structure avec 4 plans par maille et 4 sites inéquivalents d'Ir dans la maille.

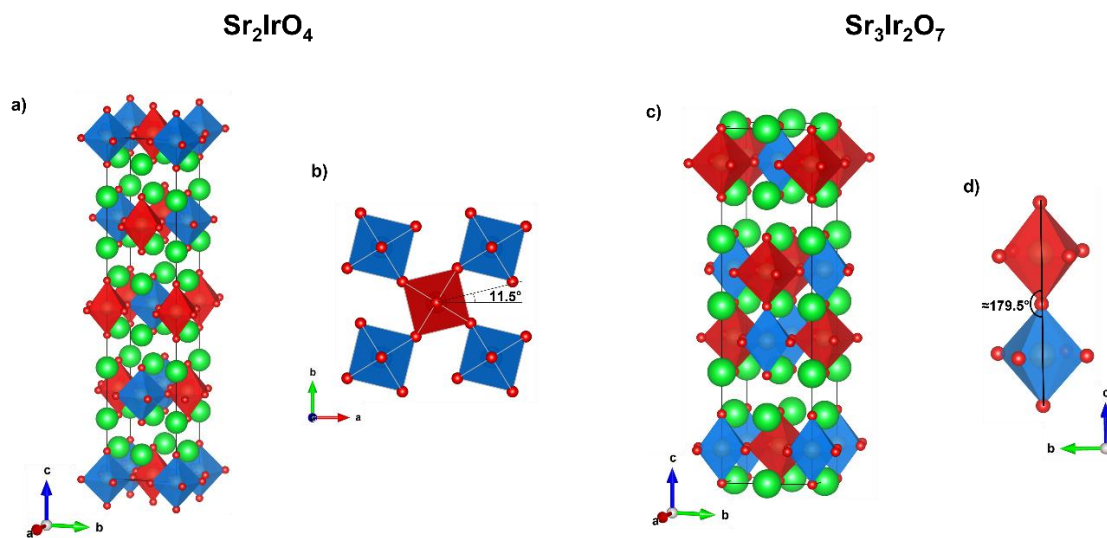


Figure 1.10 : a) Structure cristallographique de Sr_2IrO_4 sur laquelle les sites d'iridium inéquivalents sont représentés en bleu et en rouge. b) Premier plan IrO_2 de Sr_2IrO_4 vu avec l'axe c hors-plan sur laquelle il est possible d'observer la rotation des octaèdres. c) Structure cristallographique de $\text{Sr}_3\text{Ir}_2\text{O}_7$, d) Illustration du basculement des octaèdre suivant l'axe \vec{c} . Figures réalisées avec le logiciel vesta³².

La structure cristallographique de $\text{Sr}_3\text{Ir}_2\text{O}_7$ présente également des déviations sous la forme de rotations des octaèdres d'oxygènes, de 11° autour de l'axe \vec{c} comme pour Sr_2IrO_4 . Ces rotations ont d'abord été décrites comme désordonnées de plan à plan, puis ordonnées^{36,37}. Les études les plus récentes mettent en évidence la présence d'un basculement de moins de 1° des octaèdres par rapport à l'axe \vec{c} conduisant à une structure monoclinique correspondant au groupe d'espace #68 $Bbcb$ ³⁸ ou #15 ($C2/c$) avec les paramètres de maille : $a=5.5080(10)\text{\AA}$, $b=5.4995(7)\text{\AA}$ et $c=20.917(3)\text{\AA}$ à $T=100\text{K}$ ³⁹. Cette structure est représentée en Figure 1.10 c avec une illustration des basculements des octaèdres selon l'axe \vec{c} (Figure 1.10 d).

Pour SrIrO_3 , la forme pérovskite étant métastable à pression ambiante, sa synthèse ne peut être réalisée que sous forte pression ou sous forme de couches minces via la contrainte épitaxiale qui peut être imposée par le substrat^{40,41}. La structure représentée en Figure 1.11 b appartient au système cristallin orthorhombique avec le groupe d'espace #62 $Pbnm$ ^{42,43}. Cette structure présente des rotations de ses octaèdres dans le plan (a,b) et selon l'axe \vec{c} créant quatre sites d'iridium inéquivalents (représentés par différentes couleurs). Les paramètres de maille déterminés sur les monocristaux sont : $a = 5.60075(14)\text{\AA}$, $b = 5.57115(14)\text{\AA}$ et $c = 7.89601(19)\text{\AA}$. C'est cette structure que nous étudierons dans cette thèse sous forme de film mince. Une forme monoclinique stable à pression ambiante appartenant au groupe d'espace #15 $C2/c$ ⁴⁴ (forme 6H dans la nomenclature polytypique⁴⁵ est également représentée en Figure 1.11 a).

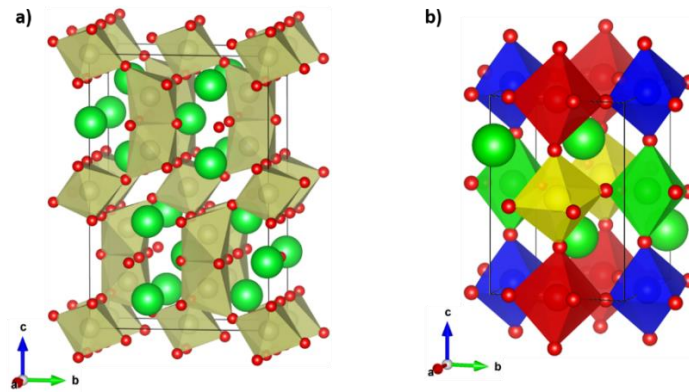


Figure 1.11 : Structure cristallographique des formes allotropiques de SrIrO_3 : a) monoclinique (forme 6H) stable à pression ambiante et b) orthorhombique stable uniquement sous haute pression. Les quatre sites d'iridium inéquivalents sont représentés en rouge, bleu, jaune et vert

1.2.2 Sr_2IrO_4 l'archétype de l'isolant Mott-spin-orbite

La Figure 1.12 compare les résistivités de Sr_2RhO_4 ⁴⁶ et Sr_2IrO_4 . Bien qu'ayant le même nombre impair d'électrons et des structures cristallines très proches (y compris pour la rotation des octaèdres), le premier est métallique et le second isolant. Le composé Sr_2IrO_4 a été synthétisé pour la première fois en 1957 par J. Randall *et al.*⁴⁷, en 1994 par les groupes de R. Cava *et al.*⁴⁸ et M. Crawford *et al.*³³ ont trouvé que ce composé était isolant, malgré son nombre impair d'électrons par Ir. Ce n'est qu'en 2008 que ce comportement isolant a pu être expliqué à l'aide du fort couplage spin-orbite¹⁹ qui est présent dans ce matériau, selon le concept présenté en Figure 1.6. Depuis, Sr_2IrO_4 est devenu l'archétype de ce nouveau type d'isolant et a suscité de nombreuses études. Signalons qu'il existe également un composé dérivé : Ba_2IrO_4 , qui ne présente pas de rotation des octaèdres mais qui a également un comportement isolant⁴⁹.

En tenant compte du couplage spin-orbite, Sr_2IrO_4 est non seulement analogue structurellement à la famille des cuprates supraconducteurs (comme La_2CuO_4), mais aussi électroniquement, si nous admettons qu'il peut être décrit par une bande $\frac{1}{2}$ remplie, $J_{\text{eff}}=1/2$ ici au lieu de $d_{x^2-y^2}$ dans les cuprates. De plus, comme pour les cuprates, Sr_2IrO_4 a un état fondamental antiferromagnétique. La communauté s'est donc vivement intéressée à Sr_2IrO_4 en tant que composé potentiellement supraconducteur s'il était dopé⁵⁰⁻⁵¹. Nous allons donc décrire dans ce qui suit la structure électronique et les propriétés magnétiques de ce composé, avant de présenter plus en détails dans la partie 1.4 les possibilités de transitions métal-isolant dans cet oxyde.

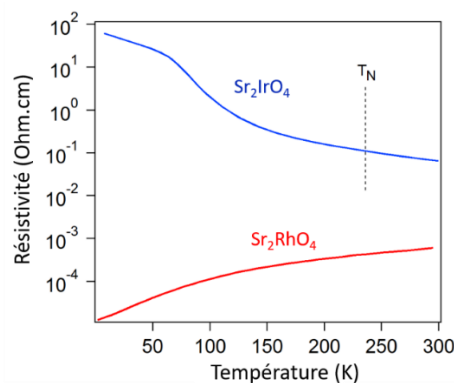


Figure 1.12 : Résistivité en fonction de la température de monocristaux de Sr_2IrO_4 et Sr_2RhO_4 ⁴⁶

Structure électronique

Nous montrons en Figure 1.13 c la structure de bandes de Sr_2IrO_4 calculée par la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) sans l'effet du couplage spin-orbite ⁵². La structure électronique est essentiellement formée des 3 orbitales t_{2g} de l'atome d'Ir : d_{xz} , d_{yz} et d_{xy} , représentées respectivement en rouge, vert et bleu. Le doublement de la maille dans le plan (Figure 1.13 a) induit un repliement de toutes les bandes par rapport aux nouvelles limites de la zone de Brillouin (trait pointillé dans la Figure 1.13 c et d). Il existe aussi un doublement des bandes venant de la structure 3D qui a 2 plans par maille. Ces bandes sont le plus souvent confondues, mais un dédoublement est bien visible par exemple pour d_{yz} au point Γ en bas de bande. La structure obtenue est métallique et les bandes ont un caractère orbital bien défini.

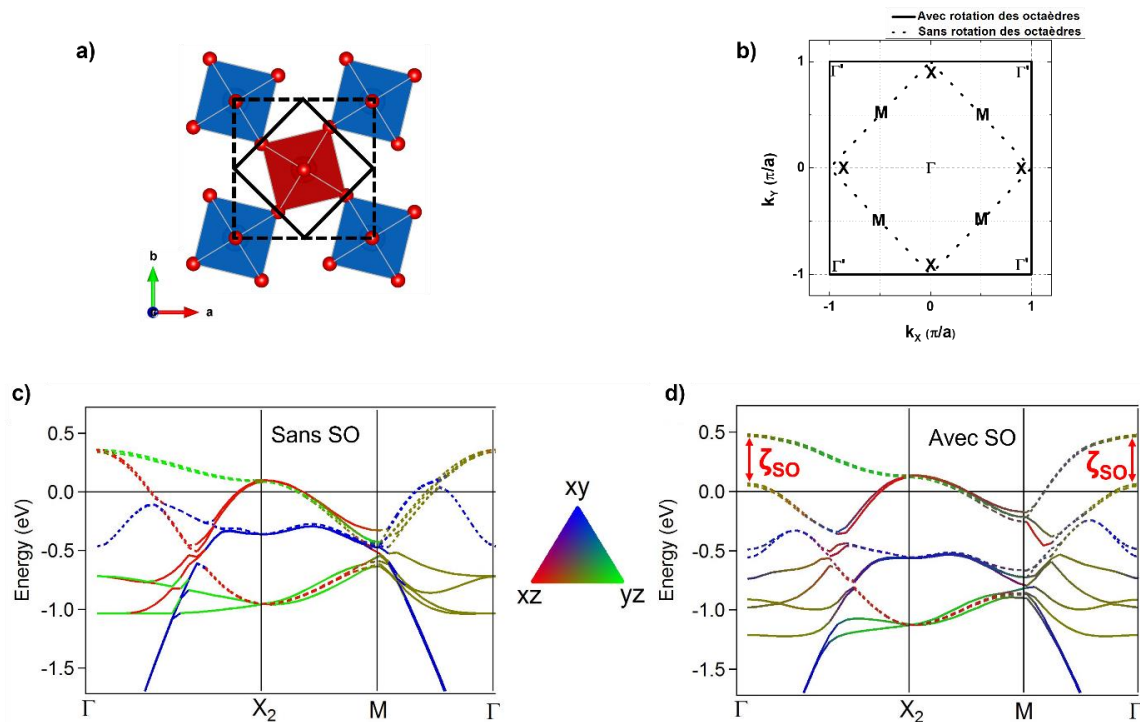


Figure 1.13 : a) Structure d'un plan IrO_2 . La maille avec (sans) rotation des octaédres est indiquée par un trait pointillé (plein), b) Zones de Brillouin avec et sans les rotations des octaédres. c) et d) Calculs avec Wien2k de Sr_2IrO_4 réalisés en c) sans couplage spin-orbite et d) avec couplage spin-orbite. Le caractère orbital est indiqué par la couleur. c) et d) sont adaptées de ⁵².

Lorsque le couplage spin-orbite est ajouté dans le calcul, les différentes bandes sont couplées et cela introduit en particulier une levée de dégénérescence entre d_{xz} et d_{yz} au point Γ , avec ζ_{SO} ($\zeta_{\text{SO}}=400\text{meV}$), comme le montre la Figure 1.13 b. Si les 3 orbitales t_{2g} étaient dégénérées, cette levée de dégénérescence donnerait lieu aux niveaux $J_{\text{eff}}=1/2$ et $J_{\text{eff}}=3/2$, comme indiqué en Figure 1.6. Bien que ce ne soit pas exactement le cas dans le solide, il est d'usage d'appeler la bande supérieure $J_{\text{eff}}=1/2$ et les autres bandes $J_{\text{eff}}=3/2$. Nous voyons qu'elles se recouvrent néanmoins largement. Le maximum de $J_{\text{eff}}=1/2$ se trouve au point X et celui de $J_{\text{eff}}=3/2$ en Γ . Ces 2 bandes coupent le niveau de Fermi et la structure est toujours métallique ici.

Pour obtenir une description plus réaliste, il faut introduire des corrélations plus fortes. Ceci a été fait dans un premier temps par des calculs DFT+U ¹⁹ puis par des calculs avec la théorie du champ moyen dynamique ^{53,54}. Ces méthodes permettent de trouver un état isolant.

Nous montrons en Figure 1.14 une comparaison entre une structure de bandes calculée par cluster-DMFT ^{21,53} et une image d'ARPES de Sr_2IrO_4 . Cette comparaison nous permet d'observer un bon

accord entre la DMFT et l'ARPES. En effet, les bandes $J_{\text{eff}}=1/2$ et $J_{\text{eff}}=3/2$ sont clairement identifiables sur les calculs de DMFT et ont les mêmes caractéristiques que sur l'image d'ARPES. Nous voyons que ce calcul a non seulement permis d'ouvrir un gap de l'ordre de 0.5eV dans la bande $J_{\text{eff}}=1/2$, mais a aussi « corrigé » la position de la bande $J_{\text{eff}}=3/2$ par rapport au calcul de la Figure 1.13, qui est maintenant totalement remplie. Ce renforcement de l'écart entre $J_{\text{eff}}=1/2$ et $J_{\text{eff}}=3/2$ est dû aux corrélations et également présent dans Sr_2RhO_4 ⁵⁵.

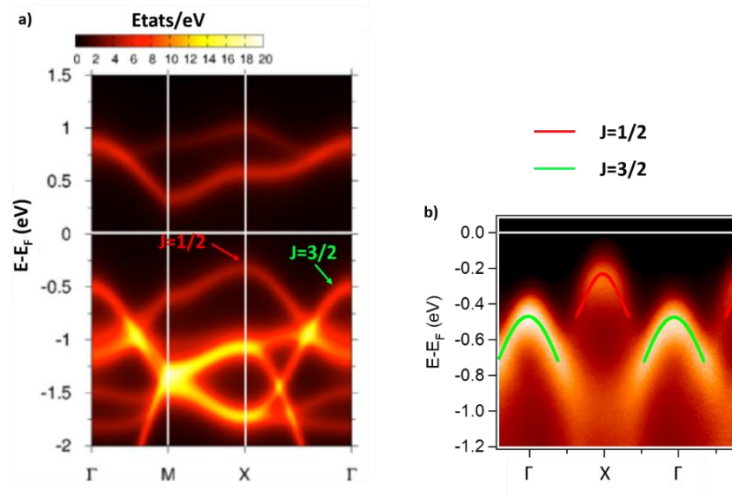


Figure 1.14 : a) Calculs par DMFT de la structure de bandes de Sr_2IrO_4 , image adaptée de ²¹. b) Image d'ARPES selon l'orientation Γ -X.

Structure magnétique et couplages magnétiques

La structure magnétique de Sr_2IrO_4 a été mesurée par diffraction de neutrons ³⁴. Ce composé est antiferromagnétique en-dessous de sa température de Néel ($T_N=240\text{K}$), comme représenté en Figure 1.15. Les moments sont portés par les atomes d'iridium et sont dans le plan (a,b). Leur orientation suit la rotation des octaèdres à cause du fort couplage spin-orbite, donnant dans chaque plan un moment magnétique non nul, mais ceux-ci se compensent au sein de la maille cristalline. Cependant au-dessus de $H=2000$ Gauss, les plans se réorientent et créent un moment ferromagnétique net qu'il est possible de mesurer par un dispositif supraconducteur d'interférences quantiques (SQUID) ou avec un magnétomètre à échantillon vibrant (VSM). Nous montrons en Figure 1.15 une mesure de l'aimantation en fonction du champ magnétique appliqué pour laquelle la transition magnétique est clairement observable. Ceci correspond à une transition dite « spin-flop » ⁵⁶. Ye *et al* ³⁴ ont montré que le moment magnétique des atomes d'iridium est dans le plan (a,b) avec un moment magnétique de $0.202(3) \mu_B/\text{Ir}$ selon \vec{a} et $0.049(2) \mu_B/\text{Ir}$ selon \vec{b} . Cette valeur est nettement plus faible qu'attendu pour un pseudospin $1/2$, ce qui peut s'expliquer par une forte hybridation avec l'oxygène ³⁴.

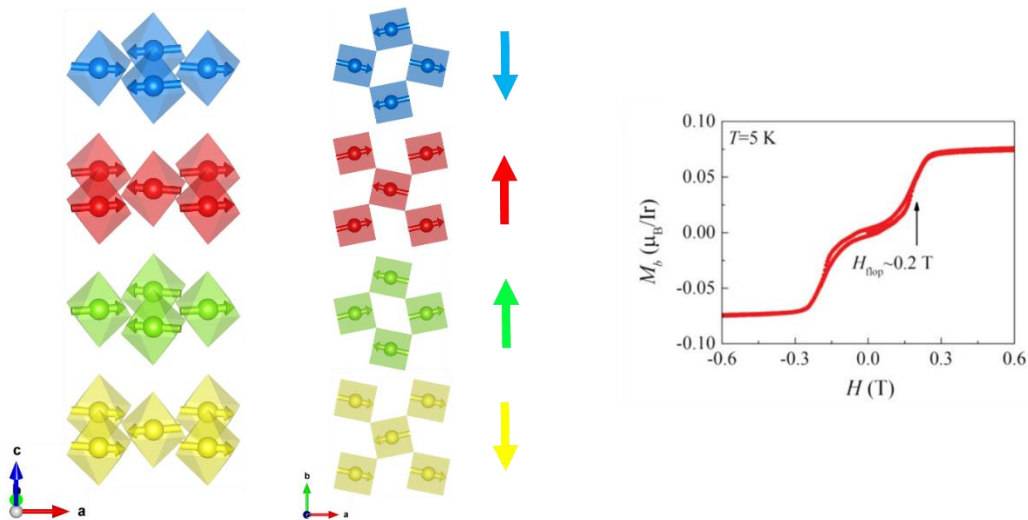


Figure 1.15 : Gauche : Structure antiferromagnétique de Sr_2IrO_4 déterminée par diffraction de neutron ³⁴ et détails de la structure plan par plan. Droite : Mesure d'aimantation en fonction du champ magnétique appliquée par magnétométrie SQUID à $T=5$ K où la transition spin-flop est indiquée par une flèche noire ⁵⁷

Des mesures de diffusion inélastique de rayons X (RIXS) ont montré que les excitations antiferromagnétiques de Sr_2IrO_4 correspondent à celle d'un matériau antiferromagnétique de type Heisenberg avec un spin effectif de $\frac{1}{2}$ dans un réseau carré, autre point commun entre Sr_2IrO_4 et les cuprates supraconducteurs ⁵⁸. De plus, le couplage d'échange intra-plans de Sr_2IrO_4 est $J=0.10$ eV ⁵⁹, soit une valeur proche de celle de La_2CuO_4 qui est $J=0.13$ eV ^{60,61}.

Une autre question que nous pouvons nous poser est de savoir si les moments magnétiques disparaissent dans l'état paramagnétique. Des mesures de diffusion de rayons X magnétiques résonnants semblent montrer que non ⁵⁹. En effet, les auteurs trouvent pour une température de 15K au-dessus de T_N une longueur de corrélation antiferromagnétique intra-plan $\xi_a \approx 140 a_0$ où a_0 est la distance entre iridiens (3.876 \AA), soit $\xi_a \approx 54.2$ nm. Ceci suggère donc que des corrélations antiferromagnétiques subsistent bien au-dessus de T_N dans cette phase paramagnétique.

Signalons aussi, qu'une autre brisure de symétrie plus subtile a été révélée par des mesures de diffraction de neutron polarisés ⁶². Il s'agit d'un ordre magnétique, distinct de l'ordre antiferromagnétique de Sr_2IrO_4 , assimilable à l'existence de boucles de courant. Cette étude comme quelques autres ^{63,64} suggèrent l'existence de plusieurs interactions en compétition dans les iridates.

1.2.3 $Sr_3Ir_2O_7$, des corrélations plus faibles que dans Sr_2IrO_4

La résistivité de $Sr_3Ir_2O_7$, présentée en Figure 1.16, montre un caractère moins isolant que pour Sr_2IrO_4 . Une hypothèse, défendue par W. Moon *et al* ⁶⁵ à la suite de mesures de conductivité optique, est que ceci est dû à une largeur de bande W plus grande. En effet, W est liée au nombre d'atomes d'iridium voisins z , si nous supposons que le terme de recouvrement t entre orbitale est constant, ($W=zt$). Sr_2IrO_4 , $Sr_3Ir_2O_7$ et $SrIrO_3$ ont respectivement 4, 5 et 6 atomes d'iridium voisins du fait du nombre croissant de couches de IrO_2 en structure pérovskite. En suivant ce raisonnement, $Sr_3Ir_2O_7$ présente un plus faible rapport U/W et se trouve donc plus proche de la limite métallique que Sr_2IrO_4 . La comparaison entre Sr_2IrO_4 et $Sr_3Ir_2O_7$ est donc intéressante puisqu'elle permet d'étudier des composés semblables avec des corrélations différentes.

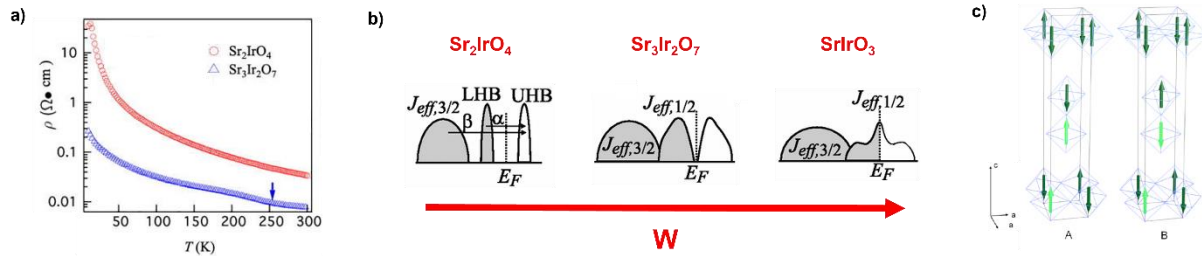


Figure 1.16 : a) Résistivité de Sr_2IrO_4 et $\text{Sr}_3\text{Ir}_2\text{O}_7$ en fonction de la température, figure issue de ⁶⁶, b) Figure adaptée de ⁶⁵ représentant l'évolution de la densité d'états près du niveau de Fermi en fonction de la largeur de bande W dans les iridates de strontium, c) Structure cristallographique et magnétique de $\text{Sr}_3\text{Ir}_2\text{O}_7$ déterminée par diffusion résonnante de rayons X. Les deux structures A et B correspondent aux structures des domaines observés. Figure issue de ⁶⁷,

La réalité est évidemment un peu plus compliquée, la structure de bandes étant affectée par les différences structurales, comme représenté en Figure 1.17. Il s'ouvre notamment un gap par interaction des 2 bandes $J_{\text{eff}}=1/2$ issue des deux plans IrO_2 , même sans interaction, créant un état semi-métallique. Les corrélations ne font qu'agrandir ce gap pour rendre le composé $\text{Sr}_3\text{Ir}_2\text{O}_7$ isolant. Bien que certains auteurs aient proposé que la physique de ce composé soit du coup très différente ⁶⁸, nos études sur les composés dopés, comme nous allons le voir dans ce travail, suggèrent plutôt une grande similarité ⁶⁹. Nous considérerons plutôt en première approximation que nous pouvons assimiler $\text{Sr}_3\text{Ir}_2\text{O}_7$ à une version moins corrélée de Sr_2IrO_4 .

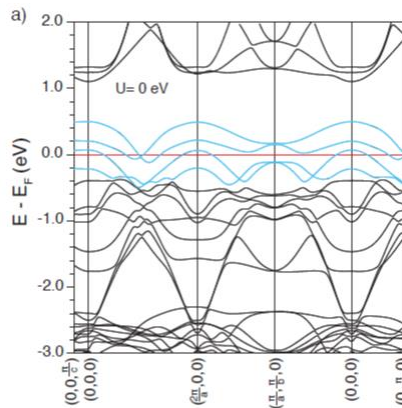


Figure 1.17 : Figure issue de ⁶⁸. Structure de bande calculée de $(\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x)_3\text{Ir}_2\text{O}_7$ avec $x=0.065$ par LDA+SO

Comme Sr_2IrO_4 , l'oxyde $\text{Sr}_3\text{Ir}_2\text{O}_7$ présente une transition vers un état antiferromagnétique avec une $T_N = 280 \text{ K}$ ^{36,67}. La structure antiferromagnétique a été déterminée par diffusion de rayons X résonnante ⁶⁷ et est montrée en Figure 1.16 b). Celle-ci est différente de celle de Sr_2IrO_4 car les moments sont orientés ici selon l'axe \vec{c} .

Cette structure magnétique différente entraîne une grande différence des excitations magnétiques par rapport à Sr_2IrO_4 . Une étude de diffusion inélastique résonnante de rayons X (RIXS) a mesuré un gap de 92meV dans la dispersion des magnons de $\text{Sr}_3\text{Ir}_2\text{O}_7$ ⁷⁰, qui est attribué à des excitations pseudo-dipolaires dans la bicouche. C'est une valeur inhabituellement grande, qui s'écarte fortement d'un modèle d'Heisenberg, caractérisé par un magnon sans gap, comme observé dans Sr_2IrO_4 ⁵⁸. Cette mesure pose des questions intéressantes sur la nature de la transition magnétique, le gap des magnons ($\Delta=1000\text{K}$) étant bien plus grand que la température de Néel ($T_N=280\text{K}$) ⁷⁰. Nous pouvons aussi voir en Figure 1.16 c) qu'il y a un accident de la résistivité à T_N , ce qui n'était pas le cas dans Sr_2IrO_4 . L'objet du chapitre 6 sera de comprendre la différence de comportements à la transition magnétique dans les deux systèmes.

1.2.4 SrIrO₃, un semi-métal topologique

Le raisonnement présenté en Figure 1.16 sur la diminution des corrélations avec la dimensionnalité permet de s'attendre à ce que le composé tridimensionnel, SrIrO₃, soit le moins corrélé de ces 3 iridates. Effectivement, sa résistivité est de type métallique (Figure 1.18) et il n'y a pas d'état magnétique détecté jusqu'aux plus basses températures ⁷¹.

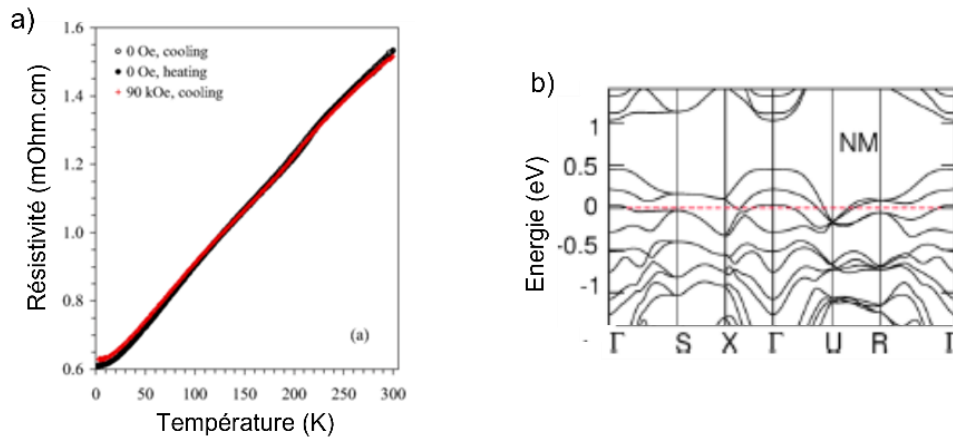


Figure 1.18 : a) Résistivité en fonction de la température d'un monocristal de SrIrO₃ de structure orthorhombique ⁴², b) Calcul de bandes de SrIrO₃ par la méthode LDA+SO ⁷²

Ceci est en accord avec la structure électronique calculée par DFT en prenant en compte le couplage spin-orbite ⁷² (Figure 1.18). Cette structure de bandes apparaît plus compliquée que celle de Sr₂IrO₄ et Sr₃Ir₂O₇, essentiellement parce que les 4 bandes issues des 4 atomes d'Ir inéquivalents ont des dispersions très différenciées et tridimensionnelles. Les recouvrements entre ces bandes font apparaître une poche d'électrons au point U et une poche de trous au point Γ . Des poches de trous au point S se trouvent également très proches du niveau de Fermi. Il s'agit d'une structure semi-métallique.

Carter et al. ⁷³ ont montré que les symétries non-symmorphiques de SrIrO₃ (groupe d'espace : Pbnm) doivent protéger un croisement linéaire des bandes dans le plan URSX. Il se forme une ligne de points de Dirac autour du point U, représentée par le trait rouge de la Figure 1.19 a, dans la zone de Brillouin tridimensionnelle. Nous montrons en Figure 1.19 b une représentation schématique du croisement des bandes formant la ligne de points de Dirac dans l'espace des k. Ainsi, la topologie est l'élément supplémentaire introduit dans SrIrO₃. Il a été souligné que l'existence de ces petites poches, protégées par symétrie, stabilise l'état métallique ⁷⁴. Le fait qu'un matériau possède à la fois un fort couplage spin-orbite et des propriétés topologiques non triviales laisse entrevoir de nombreuses applications comme, par exemple, en spintronique.

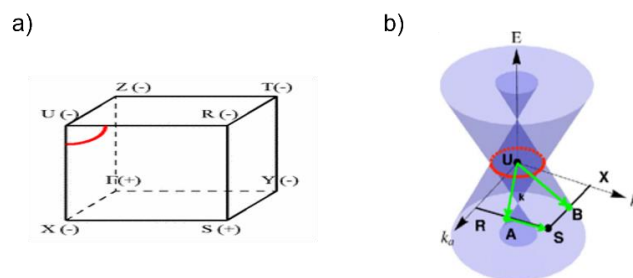


Figure 1.19 : a) Zone de Brillouin tridimensionnelle avec les points de haute symétrie et la localisation de la ligne nodale dans l'espace des k de SrIrO₃ (plan XURS) ⁷³. b) Schéma représentant le croisement des bandes sans interaction autour du point U ⁷⁵.

1.3 Précédentes études expérimentales de SrIrO₃

Nous présentons ici les propriétés essentielles de SrIrO₃. Comme nous l'avons indiqué précédemment, la forme pérovskite (orthorhombique) de SrIrO₃ est métastable. Même si quelques études ont toutefois été menées sur des monocristaux synthétisés sous haute pression (Figure 1.18 a), ce composé a été étudié majoritairement sous forme de couches minces. Les méthodes de dépôt des films sont principalement l'ablation laser pulsé⁷⁶⁻⁷⁸, l'épitaxie par jets moléculaires^{79,80} et la pulvérisation cathodique⁴¹. La croissance de films minces de SrIrO₃ pose automatiquement la question de l'influence du substrat. Celui-ci peut imposer une contrainte en compression ou en tension, mais aussi permettre de changer l'orientation cristallographique du film⁸¹ et/ou briser certaines symétries nécessaires à l'existence des points de Dirac⁷². Dans les chapitres 3 et 4, nous étudierons comment ces différents paramètres influent sur les propriétés électroniques des films.

1.3.1 Transport, semi-métallicité

Dans les monocristaux, une résistivité de type métallique est en général mesurée. La Figure 1.18 a) montre une dépendance linéaire jusqu'à basse températures, avec souvent une remontée de résistivité au-dessous de T=45K comme le montrent Zhao *et al*⁴³ en Figure 1.20 a. La résistivité des monocristaux est située dans la gamme du mΩ.cm et la pente de la courbe n'est pas très élevée. Il s'agit d'un « mauvais métal », ce qui peut être attendu de son caractère semi-métallique.

Dans les films minces de SrIrO₃, le comportement peut dévier assez fortement selon les substrats et les conditions de préparation. Nous montrons en Figure 1.20 b un film préparé par pulvérisation cathodique⁸² sur un substrat de SrTiO₃ dont le comportement ressemble à celui des cristaux, mais aussi un ensemble de films préparés par Biswas *et al*⁴⁰ (Figure 1.20 c) qui s'en écarte progressivement selon la contrainte appliquée. Il semble que plus une forte contrainte en compression est appliquée, plus la couche mince de SrIrO₃ tend à être isolante. Nous étudierons ce point plus en détail au chapitre 4 avec nos propres films. Le problème est complexe puisque la contrainte peut aussi briser certaines symétries du film et dans certains cas lever la dégénérescence des points de Dirac, comme cela a été montré par Liu *et al*⁷². La plupart des courbes de résistivité en fonction de la température de SrIrO₃ ont en commun de posséder une remontée à basse température qui peut être vue comme de la localisation faible dans le cas de dimensions réduites⁸³.

Le comportement semi-métallique attendu pour SrIrO₃ dans les calculs de bandes a pu être confirmé par des mesures d'effet Hall⁸⁴⁻⁸⁷. L'effet Hall est en général dominé par les électrons qui ont une plus grande mobilité. La référence⁸⁴ trouve une densité de porteurs de charge de l'ordre de 10¹⁹cm⁻³ sur dans des films de SrIrO₃ déposés sur SrTiO₃ avec une mobilité de l'ordre de 100-200 cm²V⁻¹s⁻¹.

La densité de trous et d'électrons étant compensée, la coexistence de trous et d'électrons se traduit dans les mesures d'effet Hall par une courbe non-linéaire de la résistivité transverse en fonction du champ magnétique du fait de la présence de deux types de porteurs de charge et de l'asymétrie de la topologie leurs bandes respectives.

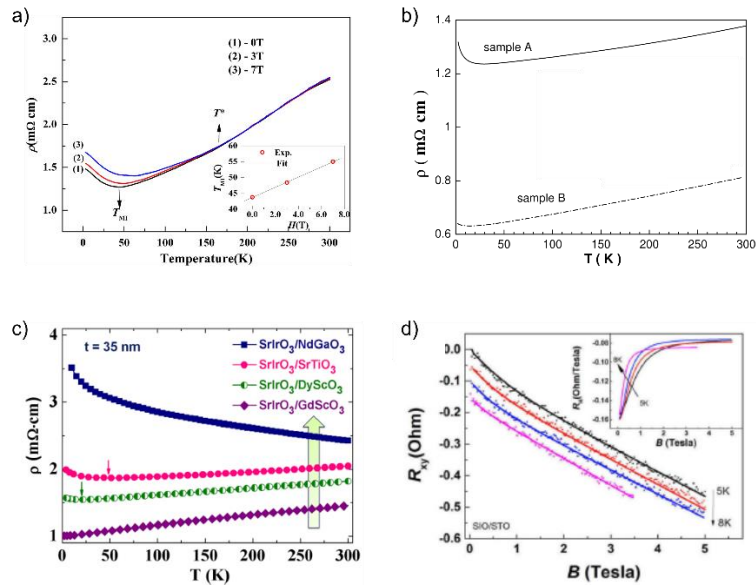


Figure 1.20 : a) Résistivité en fonction de la température d'un monocristal de SrIrO_3 sous différents champs magnétiques ⁴³, b) résistivité en fonction de la température de deux films de SrIrO_3 déposés sur $\text{SrTiO}_3(001)$ par pulvérisation cathodique (l'échantillon A a une épaisseur de 8nm et le B une épaisseur de 14nm), la miniature est un détail de ces courbes près de l'inversion de pente ⁸², c) résistivité en fonction de la température de films de SrIrO_3 d'épaisseur 35nm en fonction de la contrainte épitaxiale (la flèche indique une contrainte en compression croissante) ⁴⁰, d) Mesure de résistance transverse en fonction du champs magnétique sur un film de SrIrO_3 déposé sur $\text{SrTiO}_3(001)$ où la semi-métallicité est observable par la non-linéarité des courbes ⁸⁴

Les auteurs de ces publications trouvent une forte dépendance des caractéristiques de conduction avec la contrainte épitaxiale. En effet, la densité baisse à 10^{17}cm^{-3} et la mobilité est multipliée d'un facteur 10 lorsque la croissance a lieu sur LSAT, un substrat induisant une contrainte en compression plus importante. De plus, le coefficient de Hall R_H mesuré est négatif montrant que les électrons ont une masse effective plus faible, la masse effective des trous étant estimée à $1.55m_e$ et celle des électrons à $0.34m_e$. Cette modification de la densité de porteur est associée à un changement de l'asymétrie κ de la densité des porteurs de charge porteurs

Ce caractère a pu être vérifié expérimentalement ^{84,85}, les courbes de résistivité transverse en fonction de la température ayant une pente négative indiquent que les électrons sont les porteurs de charge dominants (Figure 1.20 d).

Signalons aussi qu'une transition métal-isolant a été étudiée en fonction de l'épaisseur du film. Dans la limite ultrafine ⁸⁸, le comportement devient isolant et magnétique, se rapprochant de celui de Sr_2IrO_4 .

1.3.2 Précédentes études d'ARPES.

Une partie importante de cette thèse sera d'étudier la structure électronique des films de SrIrO_3 par ARPES. Avant la réalisation de ce travail, deux études d'ARPES réalisées in-situ avec une lampe à hélium avaient été réalisées sur des couches minces de SrIrO_3 déposées par épitaxie par jets moléculaires sur des substrats de $\text{SrTiO}_3(001)$ ⁸⁹ et $\text{LSAT}(001)$ ⁹⁰. Les résultats essentiels sont présentés en Figure 1.21 et 1.22. L'avantage de ces études est qu'elles ont été réalisées in-situ, dans un bâti de croissance connecté à l'expérience ARPES, ce qui permet de limiter au maximum la pollution de la surface des films et d'avoir donc des données de bonne qualité. Cependant, disposer d'une source de photons avec une énergie fixe ne permet pas d'explorer tout l'espace réciproque, ce qui est pourtant

très important dans un composé tridimensionnel comme SrIrO_3 , en particulier pour localiser précisément le point U autour duquel devrait se former la ligne de points de Dirac. C'est en ce sens que notre étude menée sur rayonnement synchrotron a été conçue et doit apporter des informations complémentaires sur la structure de bandes de SrIrO_3 .

Dans les études réalisées avec une lampe à hélium, les auteurs ont mis en évidence une surface de Fermi ayant un caractère semi-métallique caractérisé par la présence de poches d'électrons autour du point $(\pm\pi/2, \pm\pi/2)$ et de poches de trous en $(0, \pm\pi)$, $(\pm\pi, 0)$ et $(\pm\pi, \pm\pi)$ (Figure 1.21 a, b et c).

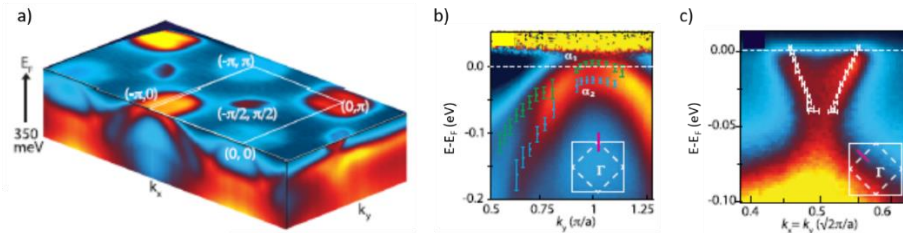


Figure 1.21 : Figures issues de ⁹⁰ réalisées par ARPES avec une lampe à hélium ($h\nu=21.2\text{eV}$) sur un film mince de SrIrO_3 déposé sur LSAT. a) Coupe dans l'espace des k avec une coupe isoénergétique au potentiel chimique. B) Image d'ARPES à $(0, \pi)$ sur laquelle deux bandes sont présente mais une seule crée une poche de trous. c) Image d'ARPES à $(-\pi/2, \pi/2)$ où des dispersions linéaires sont observables.

Si le point $(\pm\pi/2, \pm\pi/2)$ correspond au point U, il y existe une petite poche d'électrons d'une profondeur de 40meV environ séparées par 30meV environ de bandes plus larges. Il ne s'agirait donc pas d'un point de Dirac mais d'un point gappé, comme avancé dans l'étude ⁷², peut-être à cause d'une brisure de symétrie engendrée par l'épitaxie.

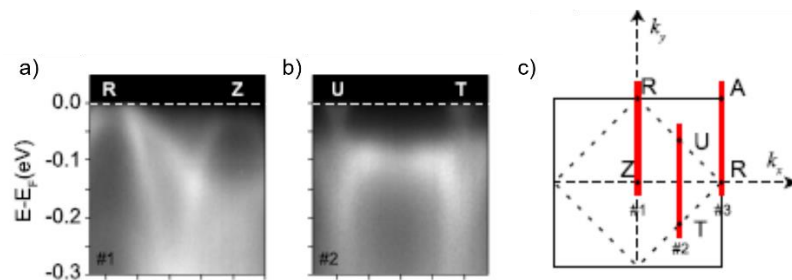


Figure 1.22 : Figures issue de ⁸⁹. Images d'ARPES selon a) RZ et b) UT. En c) sont montrées les localisations de ces directions dans la zone de Brillouin en supposant qu'il s'agit d'une coupe à $kz=1$. Deux bandes de trous sont visibles au point R et une petite poche au point U.

1.3.3 Applications à la spintronique

Contrairement à l'électronique conventionnelle (i.e. semi-conducteurs, transistors), la spintronique est une discipline, qui tire profit du spin de l'électron en plus de sa charge ⁹¹. Ce domaine de la physique du solide a trouvé son avènement dans les années 1988-1989 avec la découverte de la magnétorésistance géante (GMR) ⁹²⁻⁹⁴, couronnée par le prix Nobel de Physique attribué en 2007 à A. Fert et P. Grünberg. Depuis, d'autres champs d'investigation ont été explorés dans ce domaine comme le transfert de spin ⁹⁵⁻⁹⁸, la spintronique moléculaire ⁹⁹, la spinorbitronique ²⁹ ou encore la skyrmionique ¹⁰⁰⁻¹⁰³.

Les iridates ont la particularité de présenter un fort couplage spin-orbite ce qui laisse entrevoir de nombreuses applications, notamment dans le cadre de la spinorbitronique ou de la skyrmionique.

Le couplage spin-orbite est le principal moteur de l'interaction de Dzyaloshinskii-Moriya^{104,105}, interaction qui peut favoriser des configurations de spin originales comme les skyrmions. Ainsi, il serait possible dans le cadre d'une hétérostructure composée d'un matériau possédant un fort couplage spin-orbite (comme les iridates) et un matériau ferromagnétique de créer des textures magnétiques telles que les skyrmions^{102,103}.

Un système tout oxyde potentiellement intéressant est l'hétérostructure $\text{SrIrO}_3/\text{La}_{2/3}\text{Sr}_{1/3}\text{MnO}_3$ qui permet de combiner le ferromagnétisme de $\text{La}_{2/3}\text{Sr}_{1/3}\text{MnO}_3$ (LSMO) au fort couplage spin-orbite de SrIrO_3 . Une étude de simulation Monte-Carlo¹⁰⁶ (Figure 1.23 a) mentionne d'ailleurs qu'une phase skyrmionique est possible dans ce système.

D'un point de vue expérimental, ces skyrmions peuvent être mis en évidence indirectement par des mesures d'effet Hall. En effet, les skyrmions étant des structures de spin chirales, ils sont susceptibles d'engendrer une contribution nette supplémentaire¹⁰⁷⁻¹⁰⁹ à l'effet Hall anormal (AHE) observé dans le matériau ferromagnétique (comme ici le LSMO). Cette signature est encore appelée l'effet Hall topologique (THE)¹¹⁰ et se traduit par des pics de résistance supplémentaires dans le signal d'effet Hall anormal. Une étude expérimentale récente de Li et al¹¹¹ va dans ce sens même si ces résultats n'ont pas été reproduits à ce jour. Il faut mentionner que l'interprétation de l'effet Hall topologique est complexe et peut être parfois juste le fruit de la superposition de deux canaux d'effet Hall anormal différents¹¹². Ces résultats sont donc à prendre avec prudence et nécessitent confirmation.

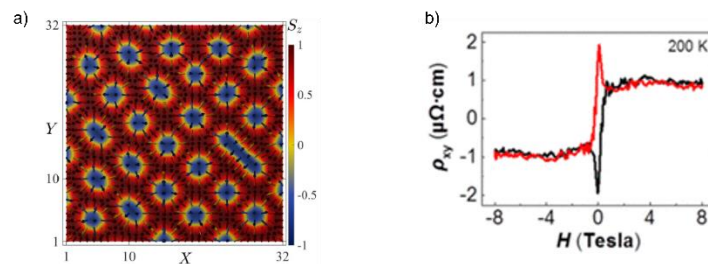


Figure 1.23 : a) Simulation Monte-Carlo de la texture magnétique d'une hétérostructure $\text{SrIrO}_3/\text{LSMO}$ faisant apparaître des formes circulaires semblables à des skyrmions¹⁰⁶, b) Mesure de la résistivité transverse ρ_{xy} en fonction du champ magnétique (effet Hall normal) d'une hétérostructure $\text{SrTiO}_3(001)/\text{SrIrO}_3$ (2 mailles)/ LSMO (8 mailles) pour laquelle des pics supplémentaires sont présents pouvant être la signature de l'effet Hall topologique¹¹¹

L'interconversion entre le spin et la charge, encore appelée spinorbitronique, est un sujet de recherche actif en spintronique au cours de ces dernières années²⁹. Le fort couplage spin-orbite dans les iridates pourrait ainsi être utilisé dans ce domaine pour générer un pur courant de spin. Pour détecter ce courant de spin, l'effet Hall de spin (SHE)^{113,114} est généralement la méthode de mesure utilisée. L'effet inverse ou effet Hall de spin inverse (ISHE)^{115,116}, permet quant-à-lui de convertir un courant de spin en une tension électrique et donc en un courant de charge. Les systèmes dans lesquels sont observés ces effets de conversion spin-charge associent le plus souvent une couche ferromagnétique métallique (ex : NiFe, LSMO...) ou isolante (ex : YIG) à une couche métallique avec un fort couplage spin-orbite (ex : Pt, W, Ta...). SrIrO_3 qui est un semi-métal avec un fort couplage spin-orbite est donc aussi un bon candidat pour étudier ces effets de conversion.

Un autre effet similaire de conversion charge-spin, lié au couplage spin-orbite est l'effet Rashba-Edelstein (REE) et son inverse (IREE)^{117,118}. La principale différence avec l'effet Hall de spin décrit ci-dessus est que ce phénomène a lieu au niveau d'une surface ou d'une interface polarisée en spin. Cet effet est donc provoqué par une brisure de la symétrie d'inversion. De fait, si un courant électrique se propage au niveau de cette surface ou interface, une accumulation de spin se produit.

Dans le cas des hétérostructures LSMO/iridate, nous pouvons donc envisager la présence de tels effets qui pourraient être intéressants à explorer.

1.4 Transition métal-isolant dans Sr_2IrO_4 et $\text{Sr}_3\text{Ir}_2\text{O}_7$

Nous avons vu dans la partie 1.2 que Sr_2IrO_4 est l'archétype de l'isolant de Mott-spin-orbite et $\text{Sr}_3\text{Ir}_2\text{O}_7$ est un composé similaire mais moins corrélé. Une façon d'étudier la nature des corrélations électroniques dans les isolants de Mott est souvent d'appliquer une perturbation extérieure afin d'induire une transition métal-isolant. Nous détaillons dans cette partie les mesures du gap de charge de ces composés, ainsi que différentes tentatives pour engendrer une transition métal-isolant, par l'application d'une pression ou l'effet d'un dopage.

1.4.1 Mesure du gap

Plusieurs techniques expérimentales permettent d'évaluer la taille du gap de ces composés.

- La microscopie à effet tunnel (STM) mesure la densité d'états d'un composé. Bien qu'elle soit beaucoup plus difficile à interpréter sur un composé isolant, elle suggère des gaps de 0.6eV (Figure 1.24 a, ¹¹⁹⁻¹²¹) et 0.2eV (Figure 1.24 d, ¹²²⁻¹²⁴) pour Sr_2IrO_4 et $\text{Sr}_3\text{Ir}_2\text{O}_7$, respectivement.

- La conductivité optique permet d'exciter des électrons à travers le gap. Dans les iridates, deux transitions dominant le spectre qui sont généralement interprétées comme venant des transitions entre les deux bandes de Hubbard (α) et entre la bande $J_{\text{eff}}=3/2$ et la bande de Hubbard supérieure (β), voir schéma de la Figure 1.16. Nous retrouvons le même ordre de grandeur avec un gap de 0.6eV pour Sr_2IrO_4 (Figure 1.24 c, ¹²⁵) et 0.2eV pour $\text{Sr}_3\text{Ir}_2\text{O}_7$ (Figure 1.24 f, ¹²⁶).

- Enfin, même si l'ARPES est une technique permettant uniquement de mesurer les états occupés, il a été montré qu'un petit dopage en électrons (obtenu par substitution Sr/La) permet de placer le niveau de Fermi au bord de la bande de Hubbard supérieure et de visualiser tout le gap (Figure 1.24 c et d) ^{69,127}.

La différence de gap mesurée expérimentalement entre $\text{Sr}_3\text{Ir}_2\text{O}_7$ et Sr_2IrO_4 est cohérente avec le fait que $\text{Sr}_3\text{Ir}_2\text{O}_7$ soit moins corrélé. La conductivité optique mesure également une évolution à haute température dans les deux composés où le gap semble se « remplir » progressivement. Cette évolution, parfois attribuée à des effets polaroniques ¹²⁶, n'a jamais été très bien comprise et le chapitre 6 essaiera de mieux décrire ce qui se passe en fonction de la température et à la transition magnétique.

Le gap pourrait également être mesuré a priori en estimant l'énergie d'activation thermique à partir des mesures de résistivité en fonction de la température. Mais dans notre cas, la résistivité ne suit pas un comportement activé sur toute la gamme de température et une énergie d'activation beaucoup plus faible, de l'ordre de 60 meV, est mesurée dans une zone entre 100 et 200K (voir chapitre 5). Les mesures de transport mesurent le gap minimum, entre le « pied » des bandes de Hubbard inférieure et supérieure de $J_{\text{eff}}=1/2$. Cette différence indique qu'il existe une certaine largeur de ces bandes et/ou un certain nombre d'états à l'intérieur du gap, ce qui est assez compatible avec la largeur des spectres de STM ou d'ARPES montrés en Figure 1.24. La modification ou la fermeture du gap près de défauts (une lacune par exemple) a été bien montré par STM ^{119,121}.

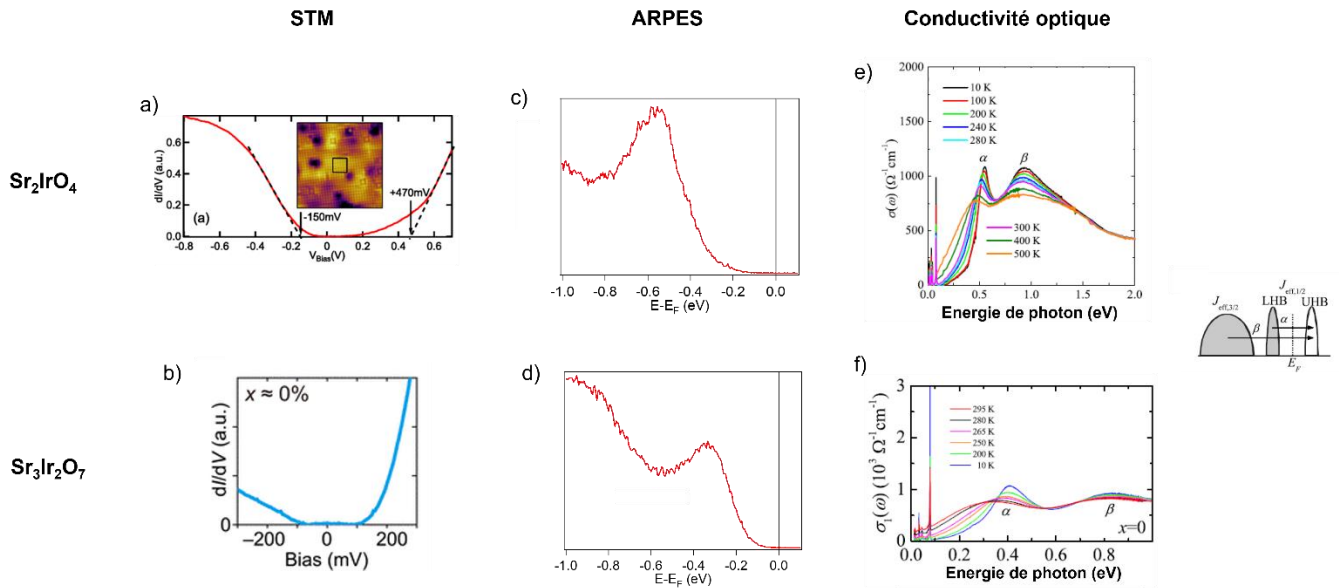


Figure 1.24 : Exemples de mesures expérimentales du gap de Sr_2IrO_4 (a) STM ¹¹⁹, c) spectre d'ARPES au point X et e) conductivité optique en fonction de la température ¹²⁵ et de $\text{Sr}_3\text{Ir}_2\text{O}_7$ (b) STM ¹²², d) Spectre d'ARPES au point X et f) conductivité optique en fonction de la température ¹²⁶). Une valeur de 500 meV (Conductivité optique, pic A) à 600meV (ARPES, STM) est mesurée pour Sr_2IrO_4 et une valeur de 200 meV pour $\text{Sr}_3\text{Ir}_2\text{O}_7$

1.4.2 Transition métal-isolant sous pression

Un moyen de rendre métallique un isolant de Mott est souvent d'appliquer une pression ^{128,129}, ce qui a pour effet de rapprocher les atomes et d'augmenter le recouvrement t entre les orbitales. Ceci peut permettre de passer sous le rapport U/t critique de la transition de Mott. Puisque Sr_2IrO_4 et $\text{Sr}_3\text{Ir}_2\text{O}_7$ ont des gaps relativement faibles par rapport à d'autres isolants de Mott, nous pourrions nous attendre à ce qu'ils soient assez sensibles à l'application d'une pression.

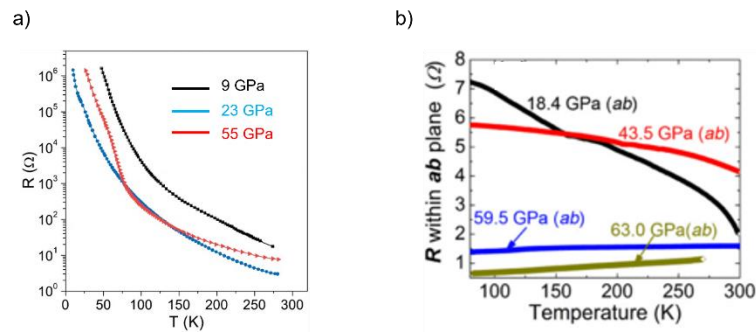


Figure 1.25 : Résistivité en fonction de la température de a) Sr_2IrO_4 ¹³⁰ et b) $\text{Sr}_3\text{Ir}_2\text{O}_7$ (plan \vec{ab}) ¹³¹. La transition métal-isolant n'est pas atteinte dans Sr_2IrO_4 pour $P=55\text{GPa}$ mais elle le serait potentiellement dans $\text{Sr}_3\text{Ir}_2\text{O}_7$

Des mesures de transport sous haute pression ont été réalisées ¹³⁰⁻¹³³ et nous présentons les plus représentatives en Figure 1.25.

- Dans Sr_2IrO_4 , aucune transition métal-isolant n'a pu être mise en évidence sous des pressions aussi hautes que 55GPa ¹³⁰, et même 185GPa ¹³², montrant que l'état isolant de Sr_2IrO_4 est très robuste. La Figure 1.25 a montre même que la résistivité évolue très peu. Il semble par contre que l'état magnétique disparaisse à 17GPa ¹³³, ce qui ne serait donc pas suffisant pour rendre le composé métallique.

- Dans $\text{Sr}_3\text{Ir}_2\text{O}_7$, deux études ont été réalisées montrant toutes deux une baisse significative de la résistivité avec la pression appliquée ^{130,131}, confirmant un caractère sans doute moins corrélé de $\text{Sr}_3\text{Ir}_2\text{O}_7$ et donc plus proche de l'état métallique. Cependant, une étude rapporte une transition métal-isolant à 59.5 GPa ¹³¹ avec un caractère métallique uniquement dans le plan (a,b) (aucune transition métal-isolant selon l'axe \vec{c}), alors qu'une autre ne rapporte pas de transition métal-isolant ¹³⁰.

1.4.3 Transition métal-isolant par le dopage

Un autre moyen de réaliser une transition métal-isolant dans un isolant de Mott est de le doper ¹³⁴. Nous parlerons des substitutions les plus étudiées : d'une part le dopage en électron « classique » obtenu par substitution strontium/lanthane ^{68,135–137} et d'autre part des substitutions plus inhabituelles sur le site de l'iridium avec du rhodium ^{138,139} ou du ruthénium ^{48,140,141}, qui ont l'intérêt de faire varier à la fois le nombre d'électrons et le couplage spin-orbite, un des paramètres nouveau de l'état isolant des iridates. Les particularités du dopage avec le ruthénium seront un sujet majeur de cette thèse qui sera développé au chapitre 5.

Substitution strontium/lanthane

La substitution $(\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x)_2\text{IrO}_4$ ou $(\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x)_3\text{Ir}_2\text{O}_7$ a probablement été la plus étudiée pour les deux familles de composés. Elle produit un dopage de $2x$ ou $3x/2$ électrons par iridium. Plusieurs études ont montré qu'une transition métal-isolant est atteinte pour un taux de substitution de l'ordre de 4-5 % (Figure 1.26) et est accompagnée d'une perte du moment magnétique ^{135,142,143}.

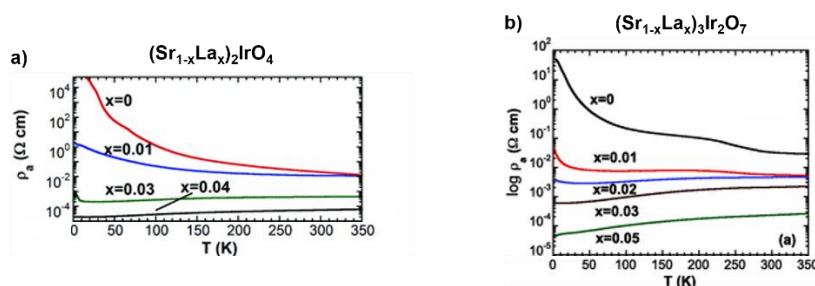


Figure 1.26 : Mesures de résistivité en fonction de la température de monocristaux de a) $(\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x)_2\text{IrO}_4$ ¹³⁵ et b) $(\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x)_3\text{Ir}_2\text{O}_7$ ⁸⁵ substitués La.

Une étude de Chen et al ¹⁴⁴ dans Sr_2IrO_4 substitué La se basant sur des mesures de diffraction de neutrons, de transport, d'aimantation et de STM met en évidence une phase entre 0% et 2% de substitution en lanthane pour laquelle l'ordre magnétique à longue portée est conservé, puis une deuxième phase pour laquelle l'ordre magnétique à longue portée n'existe plus, mais où un ordre magnétique à courte portée subsiste. Les auteurs proposent que la transition métal-isolant passe par une séparation de phase entre des zones devenues métalliques et des zones où l'état isolant persiste. La transition métal-isolant se faisant lors de la percolation des zones métalliques. Le même constat est fait par Battisti et al ¹³⁶ dont nous montrons en Figure 1.27 a l'évolution du gap mesuré par STM et son inhomogénéité. Une autre étude de Zhao et al ¹⁴⁵ par STM polarisé en spin n'a toutefois pas mis en évidence de lien entre l'ordre antiferromagnétique à courte portée et la taille du gap.

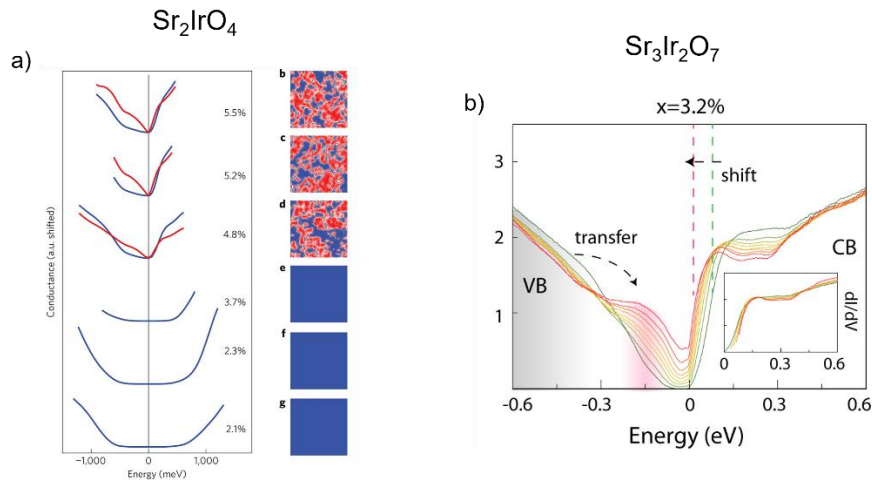


Figure 1.27 : a) Evolution du gap en STM de $(\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x)_2\text{IrO}_4$ avec le dopage où est observable l'inhomogénéité du gap quand le composé devient métallique, au-delà de $x=4\%$ se traduisant notamment par l'apparition de poids spectral dans le gap ¹³⁶, b) Evolution similaire du gap par STM pour $(\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x)_3\text{Ir}_2\text{O}_7$, les spectres acquis spatialement sont superposés ¹⁴⁶.

Une évolution assez semblable est proposée pour $\text{Sr}_3\text{Ir}_2\text{O}_7$ ^{123,146}. Pour un dopage de 3.4% (voir Figure 1.27 b), il y a coexistence entre zones plus ou moins métalliques. Ces auteurs proposent que le gap se ferme par transfert de poids de la bande de Hubbard inférieure à l'intérieur du gap.

De la Torre et al ont étudié cette transition par ARPES ^{68,147}. Pour un dopage de 5% environ de petites poches métalliques émergent autour du point M dans Sr_2IrO_4 et $\text{Sr}_3\text{Ir}_2\text{O}_7$, comme montré en Figure 1.28. Leur interprétation des deux cas est différente, puisqu'ils privilégient une fermeture brutale du gap de Mott pour Sr_2IrO_4 , donnant lieu à une délocalisation totale des électrons (la surface de Fermi contient $1+2x$ électron) et un comportement plutôt de type semiconducteur dopé pour $\text{Sr}_3\text{Ir}_2\text{O}_7$ (la surface de Fermi contient uniquement les $3x/2$ électrons ajoutés par le dopage). D'autres auteurs pensent que les deux comportements sont en fait semblables ⁶⁹.

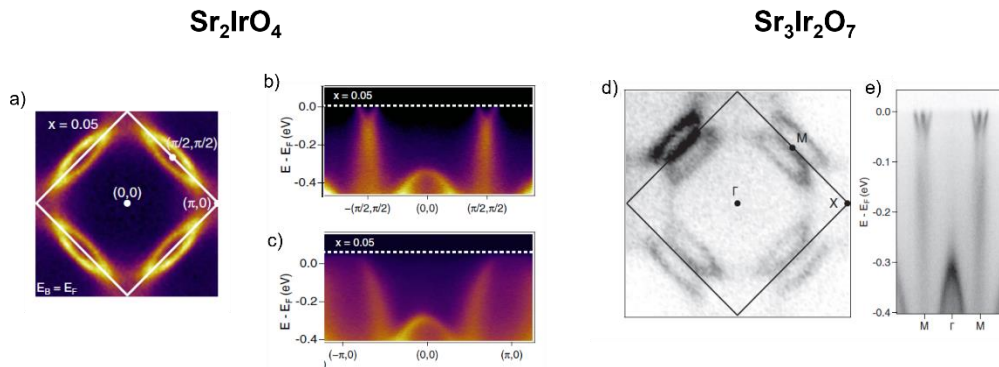


Figure 1.28 : a), b) et c) sont issues de ¹³⁷ et montrent des images d'ARPES de $(\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x)\text{IrO}_4$: en a) la surface de Fermi où des poches d'électrons sont visibles aux points M, en b) une image d'ARPES selon ΓM et en c) une image d'ARPES selon ΓX .

Une partie assez importante de la littérature sur le dopage La a été consacrée à l'analogie éventuelle avec les cuprates, l'apparition de supraconductivité par dopage électron étant proposée par plusieurs études théoriques ^{50,148}. L'existence éventuelle d'un pseudogap, une caractéristique majeure des cuprates ¹⁴⁹, a particulièrement été discutée. Dans les iridates, il est difficile de distinguer en ARPES un arc de Fermi d'une poche autour de M, puisque la distorsion structurale impose un repliement des bandes autour du point M et la question n'est pas tranchée, à notre avis.

Signalons aussi qu'une autre façon a été utilisée pour doper ces composés en électron. En évaporant du potassium sur la surface, il est possible d'apporter des électrons aux couches de surface,

ce qui pourrait être suffisant pour des études ARPES et STM. En utilisant ce procédé, des études^{120,150,151} ont rapporté une grande similarité avec l'évolution des cuprates, et même l'apparition vers 50K d'un gap de symétrie « d-wave », qui pourrait être la signature d'un état supraconducteur. Malheureusement, aucun état supraconducteur n'a pu être stabilisé et étudié dans le volume par des dopages de nature chimique jusqu'à présent et l'interprétation de ces expériences reste sujet à controverses.

Substitution iridium/rhodium

Le rhodium est un métal de transition 4d isovalent à l'iridium. Comme Sr_2RhO_4 a une structure très proche de Sr_2IrO_4 et se trouve être métallique (voir Figure 1.12), il semble intéressant d'étudier la solution solide $\text{Sr}_2\text{Rh}_x\text{Ir}_{1-x}\text{O}_4$ pour observer une nouvelle forme de transition isolant-métal, contrôlée par la force du couplage spin-orbite.

Plusieurs groupes ont réalisé ces substitutions^{138,139,152} et ont effectivement observé une transition métal-isolant. Il est toutefois vite apparu, notamment grâce aux mesures d'absorption de rayons X au seuil L du rhodium par Chikara et al¹⁵³ ou Clancy et al¹⁵⁴ (Figure 1.29), que le Rhodium adoptait une valence Rh^{3+} , différente de celle de l'iridium (Ir^{4+}) et de celle qu'il a dans Sr_2RhO_4 . Ceci suggère que le rhodium capture un électron, dopant effectivement en trous les iridiums voisins, comme schématisé dans la Figure 1.29.

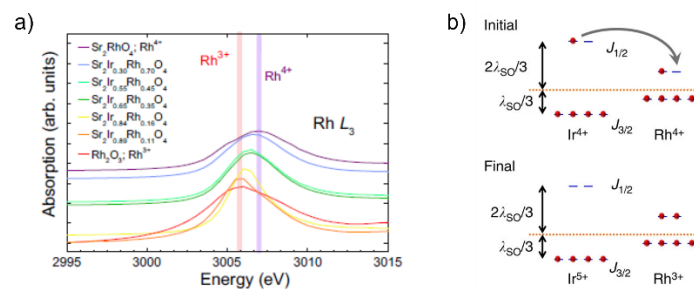


Figure 1.29 : Figures issues de^{138,153} a) Spectres d'absorption (XAS) au seuil Rh L3 montrant que le rhodium s'intercale dans la structure de Sr_2IrO_4 en adoptant une valence 3+, b) schéma proposant un mécanisme de transfert d'un électron de l'iridium vers le rhodium, en supposant que les niveaux d'énergie du Rh sont moins élevés à cause du couplage spin-orbite plus faible.

Cette idée de dopage effectif en trous a été confirmée par ARPES^{138,139} où un décalage rigide des bandes vers le niveau de Fermi a été observé. La transition isolant-métal se situe autour d'un dopage de 7% quand la bande de Hubbard inférieure touche le niveau de Fermi. Pour un taux de substitution supérieur à 21%, un comportement isolant est de nouveau observé, qui a été associé à une localisation d'Anderson due au désordre introduit par le rhodium^{139,152}.

Substitution iridium/ruthénium

Des substitutions au ruthénium de Sr_2IrO_4 et $\text{Sr}_3\text{Ir}_2\text{O}_7$ ont également été rapportées dans la littérature. Le ruthénium est un métal de transition 4d avec un électron de moins que l'iridium. Deux diagrammes de phases établis par¹⁴⁰ et¹⁵⁵ sont présentés en Figure 1.30. Nous voyons que cette substitution provoque également la disparition de l'ordre magnétique et la formation d'un état métallique, mais pour des valeurs beaucoup plus élevées de substitution que pour La et Rh, de l'ordre de 30 à 40%. Nous discuterons ces diagrammes de phase en détails dans le chapitre 5 avec nos propres

mesures, puisque c'est un des sujets d'étude de cette thèse. Notons qu'au-delà de 50%, la structure de $\text{Sr}_2\text{Ir}_{1-x}\text{Ru}_x\text{O}_4$ change, car les rotations des octaèdres d'oxygène disparaissent dans Sr_2RuO_4 ¹⁵⁶.

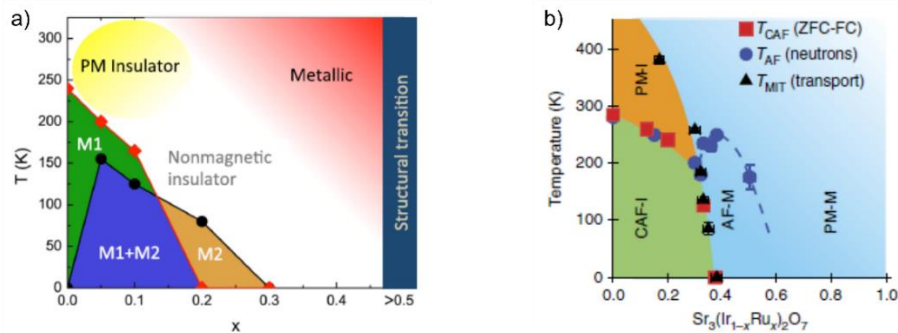


Figure 1.30 : a) diagramme de phase de $\text{Sr}_2\text{Ir}_{1-x}\text{Ru}_x\text{O}_4$, M1 et M2 désignent les deux ordres magnétiques observés dans le plan $\vec{a}\vec{b}$ et selon \vec{c} respectivement ¹⁴⁰ b) Diagramme de phase de $\text{Sr}_3(\text{Ir}_{1-x}\text{Ru}_x)_2\text{O}_7$ où coexistent un ordre antiferromagnétique et métallique pour $0.3 < x < 0.6$ ¹⁵⁵

La première étude ayant abordé cette substitution a été celle réalisée par Cava et al ⁴⁸ dès 1994. Parce qu'ils trouvaient un terme de susceptibilité proportionnel au nombre de Ru et correspondant à des moments localisés $S=1$, ils ont suggéré que les 4 électrons $4d$ du Ru^{4+} restaient localisés sur ces sites. Cette image « d'une séparation de phase » entre des zones isolantes et antiferromagnétiques et des zones métalliques paramagnétiques a aussi été avancée par Dhital et al pour $\text{Sr}_3\text{Ir}_2\text{O}_7$ dopé Ru ¹⁵⁵. Les auteurs suggèrent alors l'existence d'un « blocage de Mott » où le gap de Mott bloquerait le transfert des trous présents sur les ions Ru^{4+} vers les iridiums. Une séparation de phase est aussi en accord avec les mesures de STM montrant un gap très inhomogène. Les spectres dI/dV réalisés sur des zones à forte conductance et à faible conductance montrent la coexistence de zones où le gap a les mêmes caractéristiques de celui du composé pur et des zones où le spectre adopte une forme de V caractéristique d'un état métallique désordonné ¹⁵⁷.

La façon dont se produit la transition métal-isolant à partir de cette situation de séparation entre les Ir et les Ru sera étudiée en détails aux chapitres 5 et 6. Une étude d'optique et d'ARPES dans $\text{Sr}_3\text{Ir}_2\text{O}_7$ montre un remplissage de plus en plus net du gap, en partie corrélé avec la transition magnétique ¹²⁶. De plus, l'ARPES montre un déplacement du pic vers le niveau de Fermi aboutissant à l'état métallique (Figure 1.31). Ces auteurs proposent que la transition ne soit ni de type Mott, ni de type Slater mais de type Lifshitz, le déplacement de la bande étant due à la valeur moyenne de l'aimantation. Nous donnerons notre vision de cette évolution au chapitre 6.

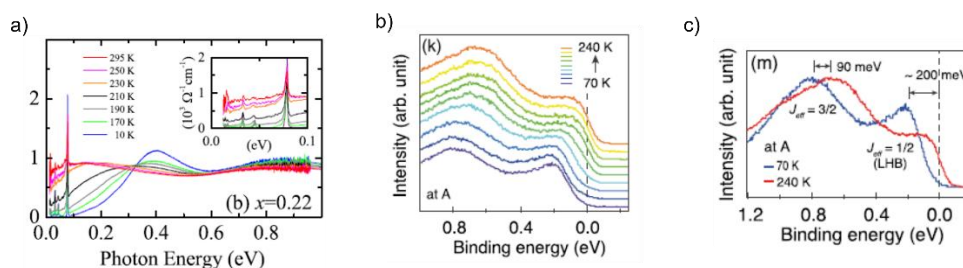


Figure 1.31 : Figures issues de ¹²⁶. Mesures réalisées sur un monocristal de $\text{Sr}_3(\text{Ir}_{0.78}\text{Ru}_{0.22})_2\text{O}_7$: a) Conductivité optique en fonction de la température où un remplissage du gap est visible en température, b) Spectres d'ARPES au point X en fonction de la température où un mouvement des bandes vers le niveau de Fermi a lieu et c) superposition des spectres d'ARPES au point X en-dessous ($T=70\text{K}$) et au-dessus ($T=240\text{K}$) de T_N

Chapitre 2. Techniques expérimentales

Nous allons nous intéresser dans ce chapitre aux différentes techniques expérimentales qui ont été mises en œuvre au cours de cette thèse, à savoir les méthodes de synthèse des cristaux, les dépôts de couches minces et les différentes techniques de caractérisations physiques, structurales et chimiques.

2.1 Synthèse chimique

Nous avons utilisé deux méthodes de synthèse au cours de cette thèse : la méthode auto-flux pour réaliser la synthèse de monocristaux et la synthèse par voie solide pour la réalisation de poudres polycristallines. Nous allons ici décrire ces deux techniques.

La méthode de synthèse par flux utilise un mélange d'oxydes de base auquel est ajouté un fondant permettant d'abaisser son point de fusion. La fusion de l'ensemble est réalisée. Le mélange obtenu étant non-congruent, la solidification de la phase d'intérêt a lieu en premier, la concentration du flux augmentant dans la phase liquide au fil de la solidification. Lorsque la phase d'intérêt est entièrement cristallisée le liquide n'est plus constitué que du fondant. Le mélange est ramené à température ambiante permettant la solidification du fondant. Celui-ci peut alors être éliminé par dissolution dans de l'eau déionisée.

Dans le cas des iridates, les poudres d'oxyde de base sont le carbonate de strontium SrCO_3 (celui-ci se décompose en oxyde de strontium et dioxyde de carbone à 875°C) et l'oxyde d'iridium (IrO_2). Le fondant utilisé pour cette synthèse est le chlorure de strontium SrCl_2 dont l'intérêt est d'être également à base de strontium, minimisant le risque d'éventuelles impuretés, d'où le terme de synthèse auto-flux.

Afin de réaliser des cibles polycristallines pour l'ablation laser pulsé, nous avons eu recours à une synthèse par voie solide. Celle-ci est réalisée en portant un mélange stœchiométrique des poudres d'oxyde de base à des températures élevées (de l'ordre de 1000°C pour les iridates) mais subsolidus afin d'augmenter la diffusion entre grains sans atteindre la fusion. Les iridates étant une famille de Ruddlesden-Popper, les structures cristallines des membres de cette famille sont proches et de nombreuses phases parasites apparaissent au cours de la préparation. Afin de les éliminer, nous avons pratiqué plusieurs recuits en adaptant la température. Nous détaillerons ce travail au chapitre 3.

2.2 Les films minces

Au cours de cette thèse, nous avons réalisé le dépôt sous forme de films minces de plusieurs phases d'iridate ainsi que de manganite de lanthane dopé au strontium par ablation laser pulsé. Nous allons décrire dans cette partie le principe du dépôt par ablation laser pulsé (PLD) ainsi que la physique

des surface associée (relation d'épitaxie, mode de croissance obtenus notamment à partir de la diffraction in situ d'électrons de haute énergie en incidence rasante (RHEED)).

2.2.1 L'ablation laser pulsé (PLD)

L'ablation laser pulsé (PLD) est une méthode de dépôt de couches minces sous ultra-vide communément utilisée pour les oxydes. Elle repose sur l'utilisation d'un laser pulsé focalisé sur une cible polycristalline ayant la composition du matériau à déposer (ou une composition voisine) en regard de laquelle est placé le substrat sur lequel la couche mince sera déposée. Le dépôt se produit par la pulvérisation de la cible sous la forme d'un plasma sur le substrat. L'injection de gaz à l'intérieur de la chambre à ultra-vide (ex : oxygène, argon...) est possible le cas échéant. Cette technique de dépôt s'est largement imposée comme la méthode de croissance d'oxydes fonctionnels de haute qualité cristalline comme les cuprates ($\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7\dots$), les ferrites ($\text{Fe}_3\text{O}_4\dots$) ou les manganites ($\text{LaMnO}_3\dots$) .

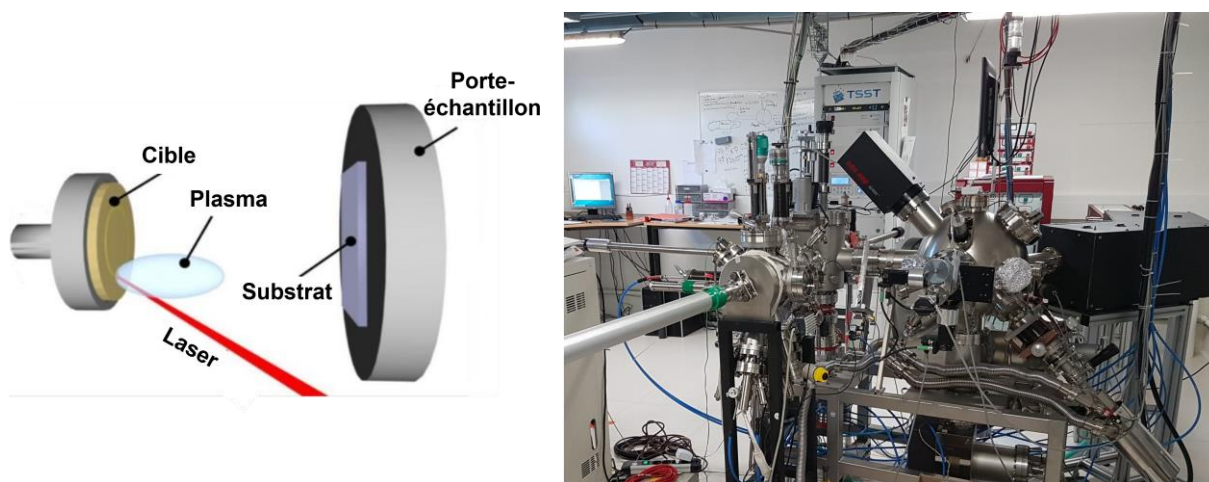


Figure 2.1 : Gauche : Principe de l'ablation laser pulsé. Droite : Bâti d'ablation laser pulsé du CEA/SPEC

Au cours de cette thèse, un laser pulsé Nd:YAG triplé ($\lambda = 355\text{nm}$) avec une durée de pulse de 15 nanosecondes et de fréquence $f = 2.5\text{Hz}$ a été utilisé. Ce laser est envoyé dans la chambre ultra vide et focalisé sur la cible du composé à déposer grâce à une lentille convergente de distance focale 50 cm. L'interaction laser/matière a pour résultat de provoquer une excitation électronique à la surface de la cible. Après désexcitation cette énergie est transformée en énergie thermique et mécanique provoquant une ablation avec la formation d'un plasma se propageant perpendiculairement à la surface de la cible. Ce plasma s'étend adiabatiquement dans la chambre où il peut interagir avec des gaz ayant été injectés dans celle-ci. Le substrat est placé sur le trajet du plasma permettant ainsi la nucléation et la condensation du matériau à déposer sur le substrat. Le chauffage du substrat permet d'augmenter la mobilité à sa surface et d'obtenir une meilleure diffusion.

Le mécanisme d'ablation peut être séparé en quatre phases (voir Figure 2.2) :

- Absorption du rayonnement par interaction laser – matière
- Vaporisation et formation de la couche Knudsen
- Formation du plasma et expansion adiabatique
- Condensation, nucléation et croissance du film sur le substrat

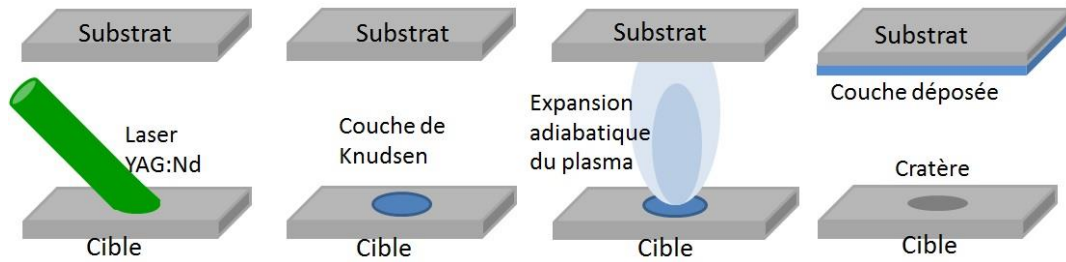


Figure 2.2 : Processus de l'ablation laser pulsé : absorption de l'énergie du laser par la cible, formation de la couche de Knudsen puis expansion adiabatique du plasma

L'absorption du faisceau peut être décrite par la loi de Beer-Lambert :

$$F(z) = F_0 (1 - R(\lambda)) \exp(-\alpha(\lambda)z) \quad (1)$$

Où F est la fluence du laser (en $\text{J}\cdot\text{cm}^{-2}$), z est le coefficient d'absorption linéique de la cible (en cm^{-1}) pour la longueur d'onde λ et $R(\lambda)$ est le coefficient de réflexion en intensité du matériau pour la longueur d'onde λ . L'absorption de l'énergie du laser par la surface crée une instabilité dans la zone d'absorption dont la profondeur peut être déterminée :

$$\delta = \frac{1}{\alpha(\lambda)} = 4\pi\lambda n \quad (2)$$

Avec n l'indice de réfraction de la cible.

L'énergie ainsi absorbée diffuse ensuite par conduction thermique dans la cible, la longueur de diffusion L peut ainsi être calculée en connaissant la diffusivité thermique D et la durée de l'impulsion laser τ :

$$L = \sqrt{D\tau} \quad (3)$$

Cette absorption, qui est de l'ordre de la picoseconde, alors que l'impulsion est de l'ordre de la milliseconde, produit une élévation soudaine de la température de la surface de la zone éclairée. Ce phénomène crée un gradient de température très important entraînant la vaporisation instantanée du volume ayant absorbé l'énergie incidente du laser.

Ces conditions expérimentales permettent d'appliquer la loi de Hertz-Knudsen afin de déterminer l'expression du flux émis à partir de la surface ¹⁵⁸ :

$$J = \alpha \sqrt{\frac{M}{2\pi RT}} (p_s - p) \quad (4)$$

où J est le flux du gaz émis à partir de la surface, α est le coefficient de collage, M la masse molaire du gaz, R la constante des gaz parfaits, T la température de la surface et p_s la pression de vapeur saturante.

En utilisant la relation de Clapeyron, il est possible de déterminer la récession de la surface de la cible, donc la vitesse de creusement du cratère (avec P_v la pression de vapeur à la surface du matériau) :

$$\frac{dz}{dt} = \frac{M}{N_a \rho} \frac{P_v(T)}{\sqrt{2\pi RTM}} \quad (5)$$

L'état de la couche mince va alors dépendre de plusieurs paramètres, notamment la température du substrat qui va moduler la diffusion à la surface du substrat, le flux de matière apportée par le plasma qui peut être modulé en changeant la distance entre la cible et le substrat et

par la pression en gaz dans la chambre ultravide (plus la pression est élevée, plus le flux sera faible). Kim et al énoncent que la morphologie du film est contrôlée principalement par la distance entre la cible et le substrat D et la pression à l'intérieur de la chambre P par la relation ¹⁵⁹ :

$$PD^2 = \text{constante} \quad (6)$$

La pression en gaz à l'intérieur de la chambre est donc un paramètre central pour la détermination du mode de croissance des couches minces déposées par ablation laser pulsé.

2.2.2 Epitaxie et modes de croissance

L'ablation laser pulsé permet de réaliser des couches pour lesquelles la structure cristallographique de la couche mince déposée est en continuité avec celle du substrat cristallin utilisé. Ces couches sont alors dites épitaxiées.

Les couches que nous déposerons durant cette thèse feront appel à l'hétéroépitaxie puisque le substrat et la couches seront de natures différentes. Le substrat et la couche partagent certains éléments de symétrie qui vont imposer notamment la direction de croissance de la couche sur le substrat. De par le désaccord de paramètre de maille entre le substrat et la couche, il est possible d'imposer une contrainte en tension ou en compression au film puisque celui-ci adopte les paramètres de maille du substrat pour une épaisseur de la couche inférieure à l'épaisseur critique. Au-delà, la couche relaxe et ses paramètres tendent vers ceux du composé massif. L'épaisseur critique des couches minces est généralement de l'ordre de plusieurs dizaines de nanomètres.

La morphologie des couches minces obtenues dépend de plusieurs paramètres dont le flux de matière à la surface du substrat, la température du substrat qui permet de moduler la diffusion à sa surface et notamment les énergies libres d'interface γ entre la couche, le substrat et la pression dans la chambre PLD.

Le dépôt d'une couche mince s'apparente à une situation de mouillage partiel et peut être alors décrite par l'équation de Young-Dupré avec Φ l'angle de contact statique (voir Figure 2.3) :

$$\gamma_{\text{substrat}/\text{vide}} = \gamma_{\text{substrat}/\text{film}} + \gamma_{\text{film}/\text{vide}} \cos(\Phi) \quad (7)$$

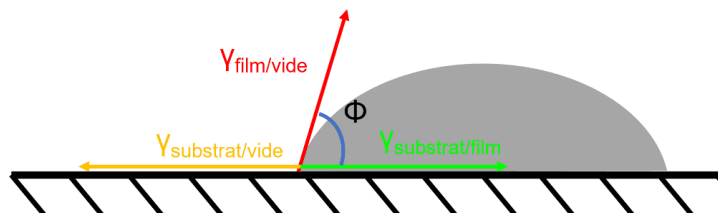


Figure 2.3 : Schéma d'une situation de mouillage partiel. Φ est l'angle de contact statique

Il est alors possible d'isoler trois modes de croissance en fonction de l'angle de contact statique Φ (voir Figure 2.4) :

-2D ou Frank-van der Merwe : Ce mode de croissance se distingue par une croissance couche par couche. Dans ce cas, $\Phi=0^\circ$ et la condition sur les tensions de surface est $\gamma_{\text{substrat}/\text{vide}} \geq \gamma_{\text{substrat}/\text{film}} + \gamma_{\text{film}/\text{vide}}$ (critère de Bauer ¹⁶⁰). Ce mode de croissance est recherché du fait de la faible densité de défauts et est celui pour lequel l'épitaxie est réalisée dans les meilleures conditions.

Les deux cas suivants correspondent à des croissances 3D pour lesquels $\Phi > 0^\circ$ et $\gamma_{\text{substrat/vide}} < \gamma_{\text{substrat/film}} + \gamma_{\text{film/vide}}$

-Stranski-Krastanov : Ce mode de croissance se caractérise par des premières couches dont la croissance s'est réalisée suivant un mode 2D semblable au mode Frank-van der Merwe mais où les couches suivantes forment des îlots. Il s'agit donc d'un mode intermédiaire entre une croissance 2D et 3D.

-3D Volmer-Weber : La croissance dans ce mode a lieu en îlots séparés par des espaces où la croissance de la couche ne s'est pas réalisée. Le film n'est donc pas continu, les îlots n'ayant pas percolés et présente une rugosité élevée.

Nous chercherons au cours de nos études à obtenir une croissance de type Frank-van der Merwe afin d'avoir un contrôle parfait de la croissance de nos couches et que celles-ci soient continues.

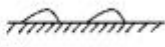
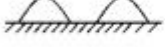
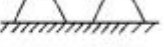


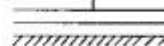



	$\Theta < 1\text{ML}$	$1\text{ML} < \Theta < 2\text{ML}$	$\Theta > 2\text{ML}$
Volmer – Weber			
Frank - van der Merwe			
Stranski – Krastanov			

Figure 2.4 : Illustration des modes de croissance Volmer-Weber, Frank-van der Merwe et Stranski-Krastanov ¹⁶¹

La croissance des couches minces épitaxiées 2D suit plusieurs stades que sont la nucléation où des noyaux de l'espèce à déposer se forment puis la coalescence où ces noyaux augmentent en taille et fusionnent, la couche n'étant néanmoins pas continue à ce stade, et enfin la percolation où les noyaux fusionnent aboutissant à une couche continue et 2D. Les modes de croissance 3D décrits précédemment résultent le plus souvent de la mauvaise percolation des îlots.

2.2.3 Caractérisation in-situ par diffraction d'électrons de haute énergie en incidence rasante (RHEED)

Au cours de nos études, nous avons suivi in-situ le dépôt des couches minces par diffraction d'électrons de haute énergie en incidence rasante (RHEED). Cette méthode d'analyse repose sur la diffraction d'électrons accélérés à une énergie de l'ordre de 30keV avec une incidence sur le substrat de l'ordre de quelques degrés. La diffraction des électrons est alors réalisée uniquement par les premiers plans atomiques. L'épaisseur sondée n'étant que de quelques angströms, cette technique permet alors d'étudier la surface de la couche mince et notamment sa morphologie et sa structure cristallographique. Les électrons peuvent également subir des chocs inélastiques transformant le faisceau incident parallèle et monocinétique en un faisceau divergent et quasi-monocinétique. Ces électrons sont à l'origine des lignes de Kikuchi par leur diffusion élastique et sont observables sur un matériau bien cristallisé comme en particulier sur le substrat. Un cliché de diffraction RHEED d'une surface bidimensionnelle devrait théoriquement être constitué de points situés à l'intersection des tiges de diffraction du réseau bidimensionnel et de la sphère d'Ewald. Cependant, le faisceau incident

ayant une dispersion en angle et en énergie, la surface cristalline étant imparfaite cela entraîne la présence de tiges de diffraction. Au contraire, si la surface est tridimensionnelle, chaque îlot est traversé par le faisceau et le diffracte formant une figure de diffraction sous forme de tâches. Nous montrons de telles figures de diffraction en Figure 2.5.

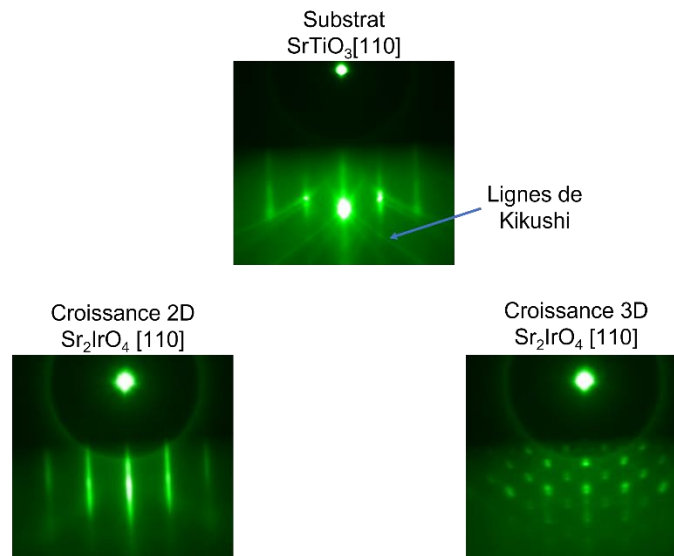


Figure 2.5 : Clichés RHEED d'un substrat de SrTiO₃(001) avant croissance et de films ayant eu une croissance 2D et 3D. Les lignes sur le cliché du substrat et du film 2D témoignent de la présence de terrasses.

La diffraction RHEED permet ainsi de suivre in-situ et en temps réel la morphologie de la couche mais également le paramètre de maille dans le plan et la structure atomique de surface. En effet, l'espacement entre les tiges de diffraction est inversement proportionnel au paramètre de maille dans le plan de la couche et peut permettre de suivre la relaxation de la couche. De plus, l'évolution de l'intensité des tiges de diffraction au cours du dépôt peut nous renseigner sur l'épaisseur et le nombre de monocouches déposées. En effet, comme montré dans la Figure 2.6, lorsque la couche atomique est complète, l'intensité de la tige de diffraction est maximale tandis que lorsque la couche est en train de se former, l'intensité de la tige de diffraction baisse puis remonte lorsque la monocouche suivante recouvre complètement le substrat.

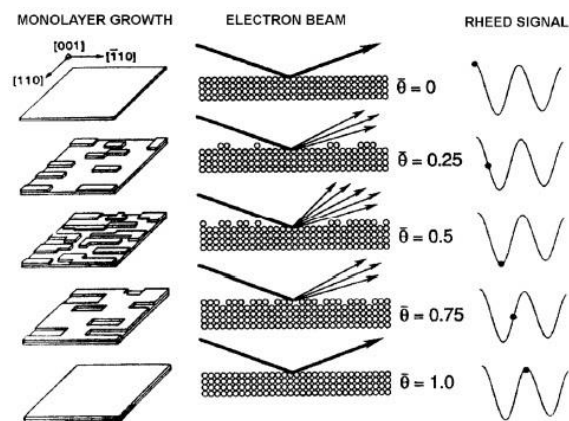


Figure 2.6 : Evolution de l'intensité de la ligne spéculaire du cliché de diffraction RHEED au cours de la formation d'une monocouche ¹⁶²

2.3 Caractérisations structurales et chimiques

Nous nous intéresserons dans cette partie aux techniques de caractérisation structurales et chimiques employées au cours de cette thèse.

2.3.1 Diffraction de rayons X

Nous avons au cours de ce travail caractérisé nos monocristaux et couches minces par diffraction de rayons X. Cette technique est basée sur la loi de Bragg :

$$n\lambda = 2d\sin(\theta) \quad (8)$$

Avec n l'indice de diffraction, λ la longueur d'onde du rayon incident, d la distance inter-réticulaire étudiée et θ l'angle du rayon diffracté. La longueur d'onde des rayons X utilisés étant de l'ordre de l'angström, soit du même ordre de grandeur que les distances interatomiques, celle-ci est adaptée pour sonder le réseau cristallin. Les spectres de diffraction sont généralement représentés en fonction de l'angle θ . Au cours de cette thèse, nous avons utilisé plusieurs techniques faisant appel à la diffraction de rayons X.

Configuration Bragg-Brentano

La configuration Bragg-Brentano est la configuration la plus courante pour réaliser des mesures de diffraction de rayons X en laboratoire. Elle se compose d'une source de rayons X (tube à anode tournante) irradiant l'échantillon à analyser et d'un détecteur. Deux montages sont possibles (voir Figure 2.7) :

-Montage $\theta - \theta$. Dans ce cas l'échantillon est fixe, la source de rayons X et le détecteur faisant chacun un angle θ avec l'échantillon.

-Montage $\theta - 2\theta$ qui est constitué d'une source de rayons X fixe. La normale de l'échantillon considéré comme plan forme un angle θ avec le faisceau incident, le détecteur mobile formant quant à lui un angle 2θ avec le faisceau incident.

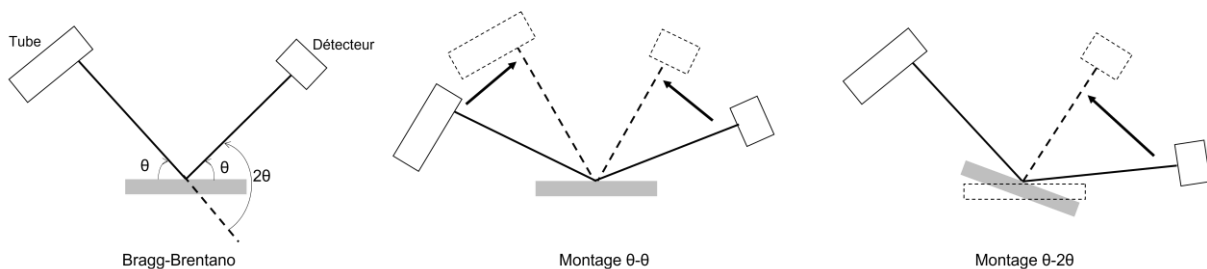


Figure 2.7 : Gauche : Configuration Bragg-Brentano, Centre : Montage $\theta-\theta$, Droite : Montage $\theta-2\theta$

Ce type de mesures de diffraction peut être réalisé sur des poudres permettant de déterminer la phase. Nous avons notamment utilisé cette technique afin de caractériser la phase des cibles synthétisées par voie solide pour l'ablation laser pulsé. Nous avons également utilisé cette géométrie pour la caractérisation des couches minces. Dans ce cas, le tube et le détecteur doivent être découplés afin de prendre en compte l'angle éventuel du substrat avec l'horizontal. Sur les couches minces, les

mesures de diffraction nous permettent de déterminer d'autres paramètres comme la taille des cristallites (t) grâce à la relation de Scherrer ¹⁶³ :

$$t = \frac{k \cdot \lambda}{\beta \cdot \cos \theta} \quad (8)$$

Où t est donc la taille des cristallites, k est un facteur de correction qui vaut 0.89, λ est la longueur d'onde du rayonnement utilisé, β est l'élargissement du pic de diffraction corrigé de la composante induite par les optiques instrumentales et θ l'angle de la réflexion considérée. Cette relation présente certaines limites. En particulier, elle permet d'obtenir une taille finie des cristallites alors qu'il s'agit d'une distribution de taille. Cette relation est alors généralement utilisée pour comparer des échantillons entre eux dans un diagramme de Williamson-Hall, qui prend les valeurs obtenues pour chaque pic de diffraction en ordonnée : $\beta \cos(\theta)$ et en abscisse : $\sin(\theta)$. Les valeurs de chaque échantillon formant une droite, la pente et l'ordonnée à l'origine permettent de déterminer la contrainte liée aux défauts ε par la relation :

$$\beta \cdot \cos(\theta) = \frac{k \cdot \lambda}{t} + 4\varepsilon \cdot \sin(\theta) \quad (9)$$

Au cours de cette thèse, nous avons également réalisé de la diffraction de surface sur des couches minces ainsi que des spectres de tiges de troncature. Ce type de diffraction est réalisé avec un faisceau en incidence rasante (de l'ordre de 1° , deux fois l'angle critique) permettant de réaliser la diffraction sur les plans atomiques perpendiculaires au substrat contrairement à la géométrie Bragg-Brentano. Au cours de la mesure, l'angle du faisceau incident est fixe tandis que le détecteur explore l'espace réciproque permettant d'acquérir les tiges de troncature définies par les spectres selon L pour H et K fixés. La modélisation de ces tiges ainsi que les spectres dans le plan (pour L nul) permettent de déterminer les éléments de symétrie présents dans la couche et ainsi le groupe d'espace.

Nous avons au cours de cette thèse réalisé de telles mesures sur la ligne SIXS du synchrotron SOLEIL. Celle-ci est équipée d'un onduleur U20 permettant de délivrer un faisceau de photon ayant une énergie allant de 5keV à 20keV en polarisation linéaire ou circulaire et de deux stations de mesures permettant soit de réaliser des mesures en diffraction sous vide soit sous air. Nous avons utilisé cette dernière pour nos mesures (Figure 2.8 a). Elle est équipée d'un diffractomètre 6 cercles (Figure 2.8 b) sur lequel peut être monté un détecteur 2D ou un scintillateur.

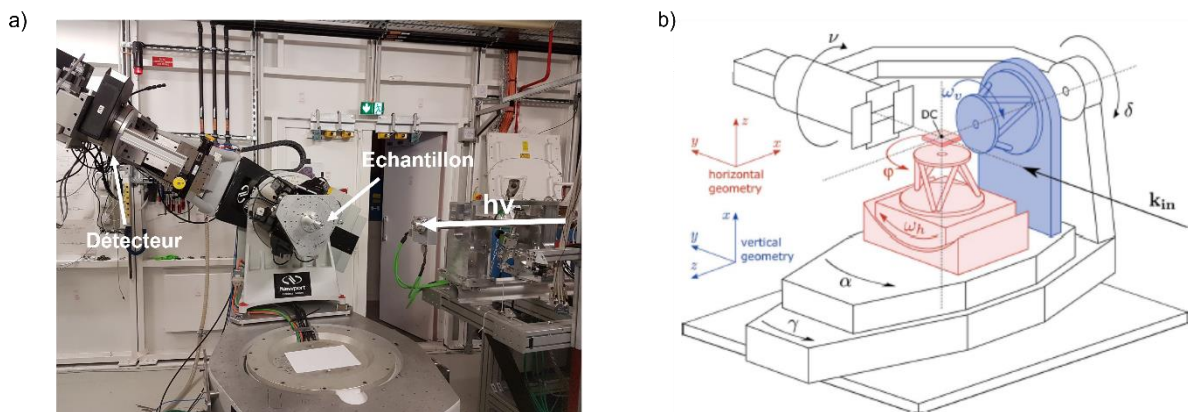


Figure 2.8 : a) Station de mesure de la ligne SIXS du synchrotron Soleil avec le diffractomètre 6 cercles monté en géométrie verticale, b) géométrie d'un diffractomètre 6 cercles ¹⁶⁴

2.3.2 Réflectivité de rayons X

La réflectivité de rayons X est une technique permettant de caractériser l'épaisseur des couches minces et leur rugosité. Elle est basée sur la mesure de l'intensité de la réflexion du faisceau de rayons X incident sur la surface à étudier en fonction de l'angle d'incidence et se réalise généralement à l'aide d'un diffractomètre en configuration Bragg-Brentano.

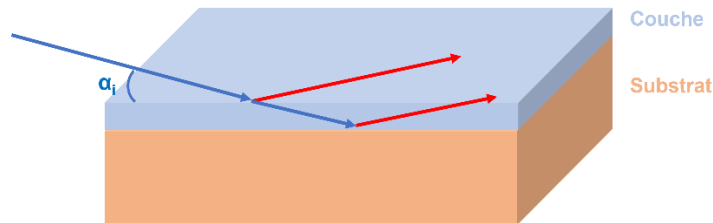


Figure 2.9 : Principe de la réflectivité de rayons X. Un rayon incident arrive avec un angle α_i inférieur à l'angle critique (bleu). Les réflexions spéculaires (rouge) avec leurs interférences renseignent sur l'épaisseur et l'état de la surface et de la couche mince.

Pour un substrat seul, l'état de la surface et notamment sa rugosité peut être mesurée en regardant la déviation à l'équation de Fresnel de l'intensité en fonction de l'angle. En effet, nous définissons le moment de transfert \vec{Q} , perpendiculaire à la surface dont le module vaut $Q_z = \frac{4\pi}{\lambda} \sin(\alpha_i)$. Le coefficient de réflexion du champ électrique vaut alors (avec k_z et k_z' les composantes normales à la surface des champs électriques incident et réfléchi) :

$$r = \frac{k_z - k_z'}{k_z + k_z'} \quad (10)$$

L'intensité réfléchiée vaut alors $R_F = |r|^2$. Sachant que $k_z' = k\sqrt{\alpha_i - \alpha_c}$ avec α_c l'angle critique, nous pouvons établir que $R_F \propto \frac{1}{\alpha_i^4}$. Cette situation correspond au cas d'une surface parfaitement plane que nous représentons sur la Figure 2.10. Cependant pour des surfaces ayant une rugosité non nulle, la courbe de réflectivité peut être estimée par la relation : $R(Q) = R_F(Q)\exp(-Q^2\sigma^2)$. Nous montrons en Figure 2.10 les courbes de réflectivité avec des rugosités σ croissantes sur lesquelles il est possible d'observer que plus la rugosité est élevée, plus l'intensité réfléchiée baisse rapidement avec Q_z .

Lorsqu'une couche mince ou des multicouches sont déposées sur un substrat, un phénomène d'interférence se produit, comme montré dans la figure Figure 2.9 de la même manière qu'un interféromètre de Fabry-Pérot : une partie du rayon incident est réfléchiée par la surface de la couche mince tandis qu'une partie est transmise jusqu'à l'interface couche/substrat. Cette deuxième interface provoque une réflexion de ce rayon. Les deux rayons réfléchis par ces interfaces ayant une différence de marche, un phénomène d'interférence se produit et se traduit par des oscillations dans la courbe de l'intensité réfléchiée en fonction de Q_z . Ces oscillations peuvent être reliées à l'épaisseur de la couche mince et peuvent être modélisées par le formalisme récurrent de Parratt¹⁶⁵ que nous ne développerons pas dans ce chapitre.

Nous montrons en Figure 2.10 les modélisations réalisées avec le logiciel « Simureflec » (Logiciel développé par le LLB, CEA) d'un substrat et de deux couches minces de SrIrO₃ ayant des épaisseurs de 5 nm et 10 nm sur un substrat de SrTiO₃(001). Il est alors possible d'apprécier la différence de périodicité des oscillations en fonction de l'épaisseur de la couche mince. Ces courbes nous renseignent également sur les facteurs de structure atomique, la densité et donc sur la composition chimique de la couche mince.

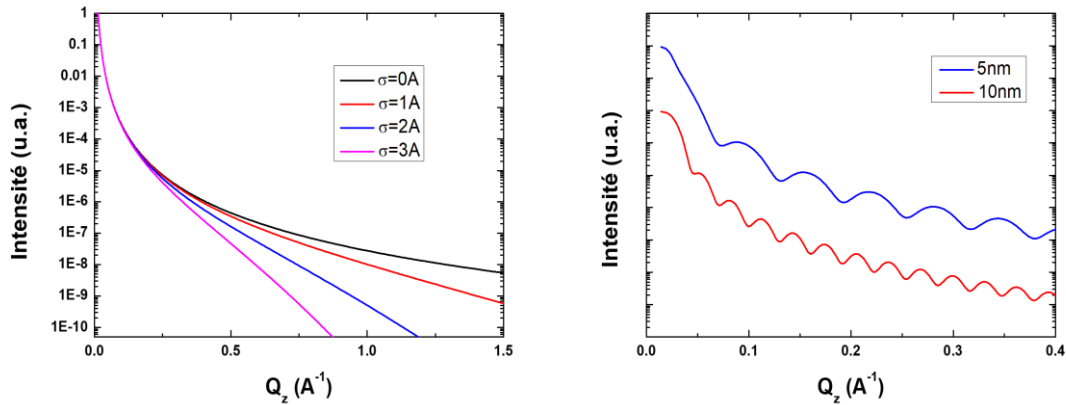


Figure 2.10 : Gauche : Courbe de réflectivité simulée d'un substrat de $\text{SrTiO}_3(001)$ avec des rugosités (σ) croissantes. Droite : Courbes de réflectivité X simulées avec le logiciel « Simureflec » de deux couches minces de SrIrO_3 sur un substrat de $\text{SrTiO}_3(001)$ avec des épaisseurs de 5 nm et 10 nm.

2.3.3 Microscopie en champ proche (AFM)

Au cours de cette thèse, nous avons utilisé la microscopie en champs proche et en particulier la microscopie à force atomique (AFM) pour caractériser la topographie de nos couches minces.

La microscopie AFM repose sur l'interaction d'une pointe nanométrique montée à l'extrémité d'un cantilever avec les atomes de la surface. Cette interaction occasionne une déviation du cantilever, qui peut être mesurée à l'aide de la réflexion d'un laser sur le cantilever et est enregistrée à l'aide d'une diode à quatre cadrans. Les mesures sont effectuées en déplaçant latéralement la pointe de quelques dizaines de micromètres sur la surface à l'aide de moteurs piézoélectriques.

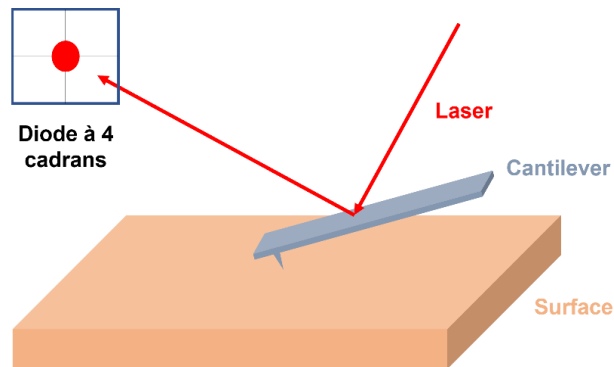


Figure 2.11 : Schéma du fonctionnement d'un microscope à force atomique

Plusieurs modes de fonctionnement de l'AFM sont possibles et ont été utilisés au cours de cette thèse :

-Le mode dit « contact » où la pointe est en interaction permanente avec la surface (une force de consigne est appliquée lors des réglages). Lors des mesures, qui sont réalisées par un balayage de la zone à étudier par la pointe, plusieurs paramètres peuvent être enregistrés : la déflexion correspondant à la différence d'intensité des couples de cadrans horizontaux de la diode (soit les déformations longitudinales du cantilever), qui permet de remonter à la topographie de la surface. La friction correspondant à la différence d'intensité entre les couples de cadrans verticaux de la diode (soit les déformations transverses du cantilever) qui révèle l'adhérence de la pointe sur la surface.

Cette mesure nous permettra en particulier de déterminer la terminaison de surface du substrat de SrTiO₃ utilisé pour la croissance des films.

-Le mode dit « tapping » où la pointe vibre à sa fréquence propre. Lorsque la pointe interagit avec la surface, sa fréquence change. Il est alors possible en faisant varier la hauteur de la pointe de déterminer quand la pointe est en contact avec la surface et donc de réaliser une cartographie de la surface.

Tous les traitements des images présentées dans ce travail seront réalisés avec le logiciel commercial « Gwyddion ».

2.4 Caractérisations physiques

Au cours de cette thèse, nous avons également caractérisé nos monocristaux et couches minces en magnétisme et en transport électrique. Nous allons décrire dans cette partie les méthodes utilisées pour accéder à ces grandeurs physiques.

2.4.1 Transport électrique

Les mesures de transport électriques ont été réalisées sur les couches minces et les monocristaux à l'aide d'un appareil de magnéto-transport « PPMS » (« Physical Properties Measurement Device ») de la société Quantum Design. Cet appareil permet de réaliser des mesures de transport dc en mode 4 points dans une gamme de températures allant de 4K à 380K et sous un champ magnétique allant jusqu'à H=70kOe.

Sur les couches minces, nous avons réalisé pour nos mesures un motif (Figure 2.12) en salle blanche par lithographie optique selon le processus suivant :

- Rinçage à l'acétone puis à l'alcool isopropylique sous ultra-sons pendant 5 minutes
- Etalement de la résine positive (Shipley s1813) sur le substrat à l'aide d'une tournette avec la vitesse de 5000 rotations par minutes afin d'obtenir une couche de résine uniforme d'épaisseur 1.3µm
- Recuit à T=115°C pendant 30 secondes
- Insolation sous une lampe à vapeur de mercure pendant 40 secondes
- Développement en utilisant le développeur Shipley MF319 pendant une minute puis rinçage à l'eau distillée.
- Recuit à T=115°C pendant 60 secondes
- Gravure par ions argon pendant 20 minutes (tension d'accélération de 700V et une puissance de 90W).
- Rinçage à l'acétone afin d'éliminer la résine.

Les contacts électriques sont réalisés avec de la laque d'argent et des fils d'aluminium de diamètre 25µm soudés au porte échantillon du PPMS.

Le motif utilisé a été choisi afin de pouvoir réaliser des mesures de résistivité longitudinale mais aussi de résistivité transverse (effet Hall). Les dimensions du masque étant parfaitement connues, l'obtention de la résistivité des films a pu être effectuée proprement.

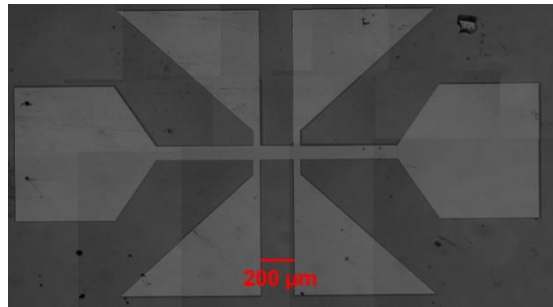


Figure 2.12 : Image en microscopie optique d'une couche mince de Sr_2IrO_4 lithographiée optiquement dans la salle blanche du SPEC., Les contacts rectangulaires servant à injecter le courant au motif, les contacts triangulaires permettant de mesurer la tension longitudinale et transverse.

Sur les monocristaux, les contacts ont été majoritairement réalisés en montage de type Van Der Pauw à cause de la taille submillimétrique des cristaux (voir Figure 2.13). Nous avons donc uniquement utilisé la relation :

$$R_{12,34} = \frac{\pi \cdot e}{\ln(2)} \frac{V_{34}}{I_{12}} \quad (11)$$

Où les indices de la tension V et de l'intensité I correspondent aux identifiants des contacts de la Figure 2.13, e est l'épaisseur du cristal. Les contacts sur les monocristaux ont été réalisés au moyen de résine époxy recuite à $T=500^\circ\text{C}$ pendant une heure et de fils d'argent de diamètre $25\mu\text{m}$. Le recuit est nécessaire pour assurer un contact ohmique avec le cristal.

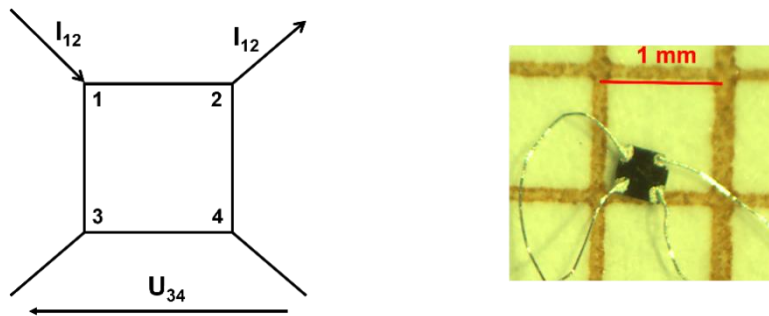


Figure 2.13 : Gauche : Schéma du principe de la mesure en configuration Van Der Pauw d'un cristal de forme carré, Droite : monocristal de $Sr_3Ir_2O_7$ contacté en configuration Van Der Pauw

2.4.2 Aimantation

Nous avons également caractérisé magnétiquement nos cristaux et couches minces à l'aide d'un magnétomètre à échantillon vibrant (VSM) et d'un magnétomètre SQUID.

Magnétométrie à échantillon vibrant (VSM)

Un magnétomètre à échantillon vibrant fonctionne sur le principe d'induction (Figure 2.14). En effet, il est constitué d'une part de bobines générant un champ magnétique statique et uniforme et d'autre part de bobines de détection. Au centre de ces bobines de détection est alors placé l'échantillon à analyser. L'échantillon est fixé à une canne vibrante ayant pour effet de faire varier le flux magnétique à l'intérieur des bobines de détection. La tension induite mesurée permet alors de remonter à l'aimantation de l'échantillon par la loi de Faraday :

$$e = -\frac{d\Phi}{dt} = -N \frac{d}{dt} \iint_S \vec{B} \cdot \vec{n} dS \quad (12)$$

Ce type de magnétomètre a une sensibilité élevée, de l'ordre de 10^{-6} emu.

Au cours de cette thèse nous avons utilisé comme VSM, l'option VSM du PPMS (SPEC) permettant donc de réaliser des mesures d'aimantation entre $T=4K$ et $T=380K$ sous un champ magnétique allant jusqu'à $H=7T$.

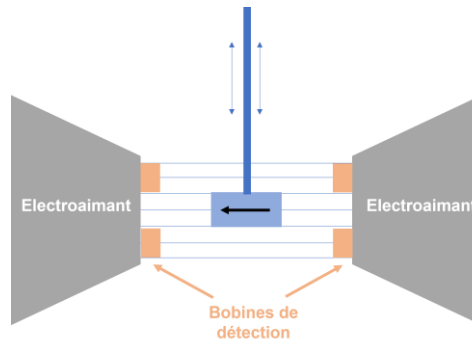


Figure 2.14 : Schéma de fonctionnement d'un magnétomètre à échantillon vibrant (VSM)

Magnétomètre SQUID

Nous avons également utilisé un dispositif supraconducteur d'interférences quantiques (SQUID). Ce magnétomètre repose sur une boucle supraconductrice constituée de deux jonctions Josephson montées en parallèle dans le cas d'un SQUID DC (courant continu) et d'une seule jonction Josephson dans le cas d'un SQUID RF (radio fréquence). Dans le régime résistif, la différence de potentiel aux bornes de la boucle dans un SQUID DC est proportionnelle au champ magnétique et permet de mesurer des champs magnétiques de l'ordre de 10^{-8} emu dans le cas de longues acquisitions (Figure 2.15). Dans ce montage, l'échantillon est déplacé verticalement au travers trois bobines en série, la bobine centrale ayant deux fois plus de spires que les deux autres. L'ensemble est placé dans un champ magnétique uniforme créé par un aimant supraconducteur. Par induction, le flux magnétique de l'échantillon induit un courant qui est transmis à une bobine externe en contact avec le SQUID. Le nombre de spires de cette bobine peut être changé afin de réaliser des mesures de sensibilités différentes.

Dans le cadre de ce travail, nous avons utilisé le SQUID DC d'un « Magnetic Properties Measurement System » (MPMS) de Quantum Design (LPS) avec un cryostat permettant de réaliser des mesures entre $T=4K$ et $T=400K$ sous un champ magnétique allant jusqu'à $7T$.

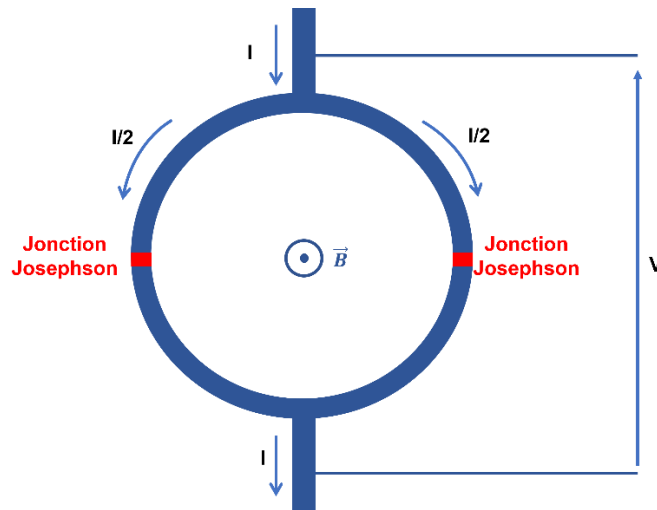


Figure 2.15 : Principe de fonctionnement d'un SQUID DC. Un champ magnétique \vec{B} présent dans une boucle en matériau supraconducteur traversée par un courant d'intensité I et présentant deux jonctions Josephson crée une différence de potentiel proportionnel à celui-ci dans le régime résistif

2.5 La PhotoEmission

Nous allons nous intéresser dans cette partie au phénomène de photoémission et les méthodes spectroscopiques qui reposent sur cet effet, notamment la Spectroscopie de PhotoEmission Résolue en Angle (ARPES).

2.5.1 L'effet photoélectrique

L'effet électrique a été mis en évidence par l'apparition d'une différence de potentiel lorsqu'un matériau conducteur isolé est irradié par une onde électromagnétique d'énergie $h\nu$ (supérieure à une énergie de seuil $h\nu_0$) indépendamment de l'intensité de ce rayonnement. Il a été mis en évidence pour la première fois par H. Hertz en 1887 et a été expliqué par A. Einstein en 1905.

Lors du processus de photoémission, un électron absorbe un rayonnement d'énergie $h\nu$. Si celle-ci est supérieure à la somme de son énergie de liaison E_l et de son travail de sortie Φ (énergie nécessaire pour réaliser une transition du niveau de Fermi vers le niveau du vide, Φ est de l'ordre de quelques eV), l'électron sort du matériau. L'électron ainsi photoémis a une énergie $E = h\nu - E_l - \Phi$.

2.5.2 Spectroscopie de Photoémission

L'énergie des électrons photoémis est donc dépendant de leur état initial dans la matière. Alors, l'analyse de ces électrons, et notamment leur énergie permet d'étudier cet état initial et les interactions auxquels ils sont soumis. Cette technique s'appelle la Spectroscopie de Photoémission et est réalisée le plus souvent avec des rayons X (XPS) en synchrotron ou en laboratoire, elle a été développée par K. Siegbahn à partir de 1957.

Le libre parcours des photoélectrons dans un métal en fonction de l'énergie des photons incidents est montré en Figure 2.16.

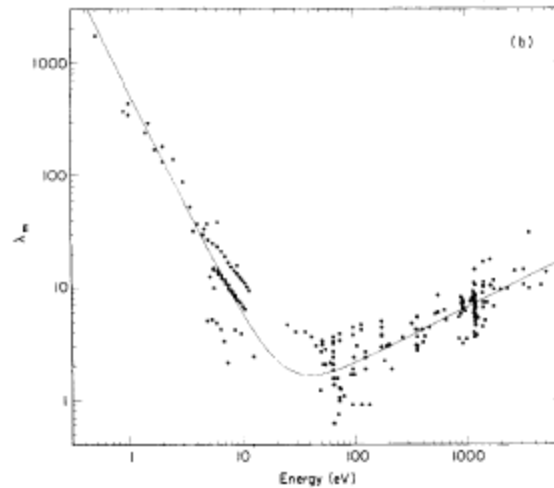


Figure 2.16 : Libre parcours moyen des photoélectrons λ_m en Angström en fonction de l'énergie des photons incidents¹⁶⁶

Pour des énergies de photons incidents supérieures à 10eV, ce qui correspond aux énergies couramment utilisées dans les mesures de spectroscopie de photoémission, le libre parcours moyen λ_m est inférieur à la dizaine d'Angströms, signifiant que l'épaisseur sondée est de l'ordre de quelques couches atomiques. Par conséquent, la spectroscopie de photoémission est une technique d'investigation de surface.

Dans le cas de la spectroscopie de photoémission de rayons X, le faisceau incident a une énergie fixée et des spectres en énergie des photoélectrons sont réalisés (Figure 2.17). Les photoélectrons correspondant à chaque niveau d'énergie de chaque élément forment alors un pic dont la forme, la localisation et les composantes renseignent sur les états d'oxydation de chaque élément mais également sur les interactions (champ cristallin, ...). L'intensité relative de chaque pic permet également de réaliser une étude quantitative relative des éléments.

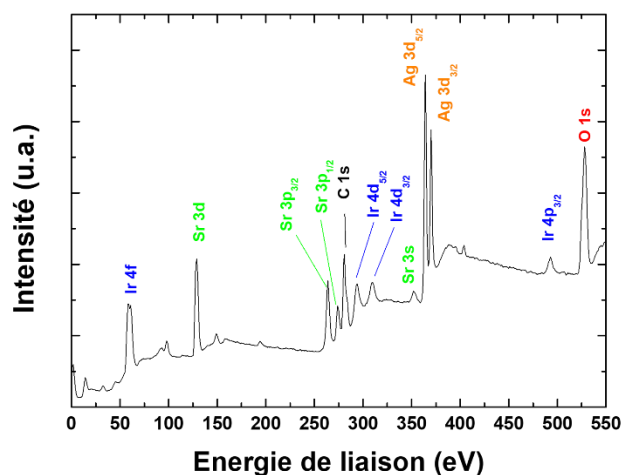


Figure 2.17 : Spectre de photoémission réalisé au laboratoire sur des monocristaux de Sr_2IrO_4 fixés avec de la laque d'argent, le rayon incident est obtenu avec une cathode d'aluminium

2.5.3 Spectroscopie de PhotoEmission Résolue en Angle (ARPES)

D'autres paramètres du photoélectron peuvent également être étudiés, notamment son angle d'émission par rapport à la normal à l'échantillon θ . Nous représentons en Figure 2.18 le montage expérimental typique de la photoémission.

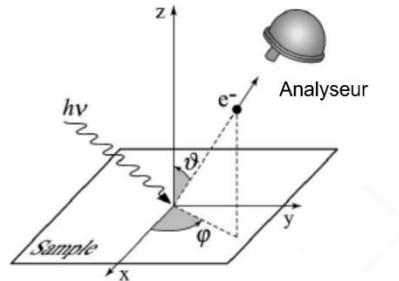


Figure 2.18 : Schéma d'un dispositif expérimental typique d'ARPES ¹⁶⁷

En effet, lors du processus de photoémission, le moment dans le plan de la surface du photoélectron est conservé étant données les symétries de translation faisant qu'il est possible de relier l'angle θ au vecteur d'onde de Bloch $\vec{k}_{||}$ et donc de déterminer la carte de distribution des électrons dans le cristal en termes d'énergie de liaison E_i en fonction de $\vec{k}_{||}$. La relation entre l'angle θ et le vecteur d'onde de Bloch $\vec{k}_{||}$ est (avec E_k l'énergie du photoélectron et m_e la masse de l'électron) :

$$|\vec{k}_{||}| = \frac{1}{\hbar} \sqrt{2m_e E_k} \sin(\theta) \quad (13)$$

Il est alors possible de tracer une image de la densité de photoélectron détectés en fonction de l'énergie de liaison E_k et de $\vec{k}_{||}$, nous montrons de telles images mesurées sur Sr_2RhO_4 en Figure 2.19 droite. Les dispersions peuvent être extraites à partir de ce type d'image et comparées à des calculs théoriques.

Ce type d'image peut également être acquis afin de cartographier l'espace réciproque suivant k_x et k_y , il est alors possible de présenter une coupe isoénergétique de l'espace (k_x, k_y, E_i) au niveau de Fermi ou en-dessous (Figure 2.19 gauche). Ces coupes peuvent notamment être utilisées afin de caractériser un état métallique et de calculer le nombre de porteur de charges par le théorème de Lüttinger ^{168,169}.

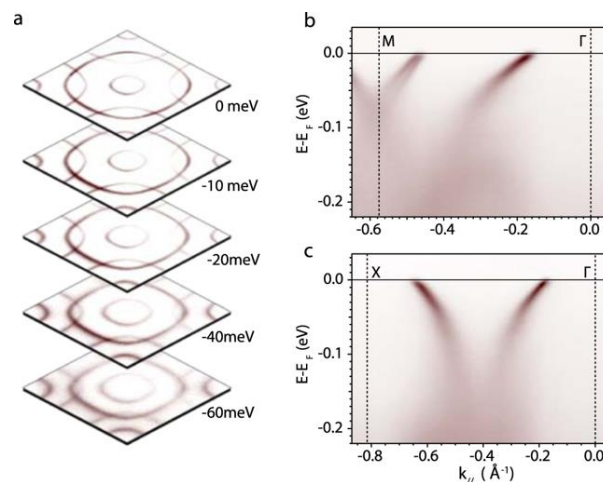


Figure 2.19 : Gauche : image isoénergétique d'ARPES. Droite images d'ARPES de Sr_2RhO_4 ¹⁷⁰

Néanmoins, la composante perpendiculaire au plan de l'échantillon k_{\perp} n'est pas conservée lors du processus de photoémission à cause de l'absence de symétrie de translation selon la normale à la surface de l'échantillon. Afin d'estimer k_{\perp} il est alors possible de prendre comme hypothèse que l'état final des photoélectrons est de type électron libre. Il est alors nécessaire de déterminer un potentiel interne V_0 qui correspond à la position de la parabole des électrons libres par rapport au niveau du vide, k_{\perp} peut alors être déterminé par la relation :

$$|\vec{k}_{\perp}| = \frac{1}{\hbar} \sqrt{2m_e(E_k \cos^2(\theta) + V_0)} \quad (14)$$

Nous montrons en Figure 2.20 une illustration des transitions réalisées depuis la fonction d'onde de Bloch vers l'état final parabolique. En changeant l'énergie de photon incident, il est alors possible de modifier le plan k_z de l'espace réciproque sondé. V_0 peut être déterminé par la périodicité des dispersions mesurées en fonction de l'énergie des photons incidents. V_0 est généralement situé entre 12eV et 15eV. Cette méthode permet en général de bien comprendre les données, même si l'hypothèse d'un état final d'électron libre peut s'avérer insuffisante dans les détails.

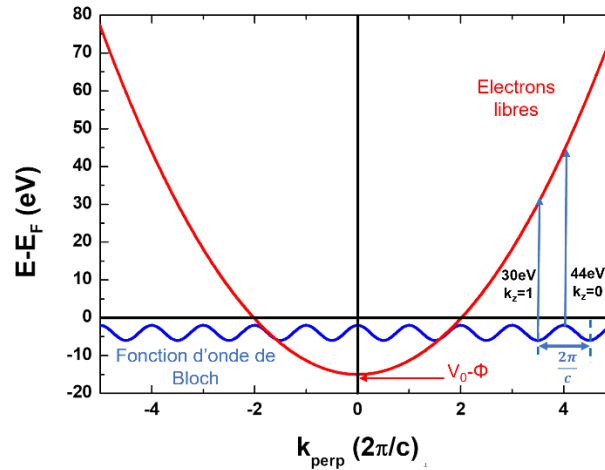


Figure 2.20 : Illustration de la transition depuis la fonction d'onde de Bloch perpendiculaire à la surface vers l'état final parabolique

Le processus de photoémission est également sensible à la symétrie des orbitales. En effet, des règles de sélection imposent qu'une orbitale d'une parité donnée par rapport à un plan de symétrie ne peut être observée que par une polarisation de même symétrie. Il est donc possible de sélectionner des orbitales en changeant la polarisation de l'onde incidente vis à vis de leur symétrie¹⁶⁷.

Le processus de photoémission est également sensible aux interactions entre électrons, ce qui en fait un système idéal pour étudier des systèmes corrélés. Les spectres d'ARPES correspondent à la fonction spectrale qui est proportionnelle à la partie imaginaire de la fonction de Green, qui peut s'exprimer en fonction de $\Sigma_k(\omega)$ la self-énergie électronique :

$$A_k(\omega) = \frac{1}{\pi} |\Im G_k(\omega)| = \frac{1}{\pi} \frac{|\Im \Sigma_k(\omega)|}{[\omega - \varepsilon_k^0 - \Re \Sigma_k(\omega)]^2 + [\Im \Sigma_k(\omega)]^2} \quad (15)$$

Dans les systèmes corrélés, les électrons peuvent être décrits par des quasiparticules ayant un certain temps de vie τ . Ceci se traduit dans les spectres d'ARPES de l'intensité en fonction de l'énergie de liaison E_l par un spectre (voir Figure 2.21) présentant un pic de quasiparticule de poids Z , de largeur \hbar/τ , à une énergie plus faible que celle attendue sans interactions. Une partie incohérente de poids $1-Z$ est transférée dans un fond diffus ou un satellite (c'est le cas pour des interactions avec des

excitations bosoniques ou phononiques par exemple)^{167,171}. La renormalisation des dispersions est due à la partie réelle de $\Sigma_k(\omega)$ et le temps de vie à sa partie imaginaire.

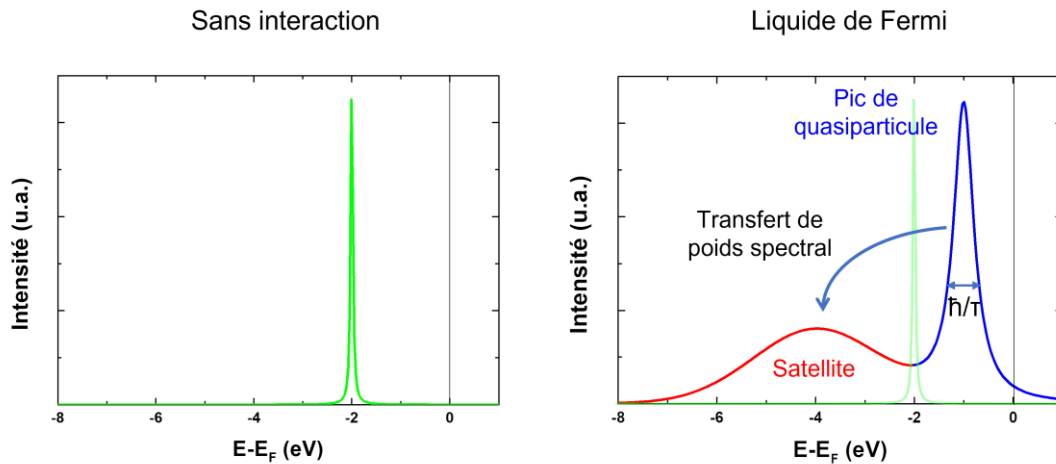


Figure 2.21 : Gauche : Exemple d'un spectre d'ARPES typique d'un système où les électrons n'interagissent pas. Droite : Exemple d'un spectre d'ARPES typique d'un système fortement corrélé présentant pic de quasiparticule et un satellite.

Au cours de cette thèse, nous avons réalisé nos mesure d'ARPES sur la ligne Cassiopée du synchrotron Soleil. Cette ligne utilise des énergies de photons allant de 8eV à 1500eV produits par deux onduleurs permettant d'obtenir un faisceau de photons polarisé linéairement verticalement ou horizontalement ainsi que circulairement. Le premier (HU256) est constitué d'électroaimants et délivre des énergies de photons comprises entre 8eV et 155eV. Le deuxième (HU60) est constitué d'aimants permanents (HU60) et permet de délivrer un faisceau de photons d'énergie comprise entre 100eV et 1500eV. Le faisceau passe ensuite dans les optiques d'entrée de la ligne constituées de plusieurs miroirs en silicium refroidis à T=100K puis par un monochromateur permettant de sélectionner l'énergie de travail via plusieurs réseaux. Le faisceau peut ensuite être focaliser sur deux stations de mesure (Figure 2.22 a) : L'une est spécialisée dans l'ARPES résolue en spin et l'autre dans l'ARPES à haute résolution. Nous avons utilisé cette dernière au cours de cette thèse (Figure 2.22 b). Elle est équipée d'un détecteur Scienta R4000 ayant une acceptation angulaire de $\pm 15^\circ$ ainsi que d'un manipulateur six axes couplé à un cryostat. La taille du faisceau sur cette station de travail est de $40 \times 20 \mu\text{m}^2$ après focalisation par une optique pseudo-Wolter (succession d'un miroir sphérique et d'un miroir toroïdal). La ligne Cassiopée présente également une chambre de dépôt par épitaxie par jet moléculaire.

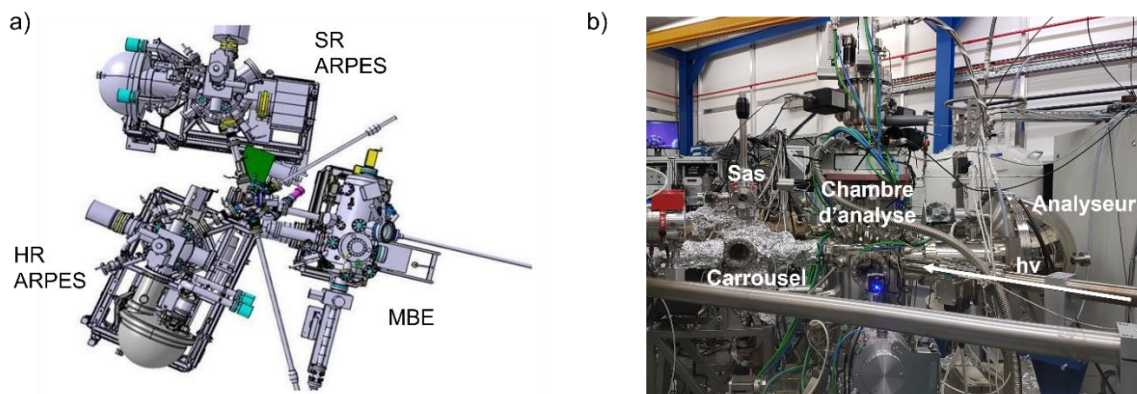


Figure 2.22 : a) Stations de travail de la ligne Cassiopée du synchrotron SOLEIL. En haut : ARPES résolue en spin, en bas à gauche : ARPES à haute résolution, en bas à droite : MBE, centre : carrousel pour le stockage des échantillons. b) Photographie de la station ARPES à haute résolution

Chapitre 3. Elaboration et caractérisations des films minces

Nous présentons dans ce chapitre l'élaboration par ablation laser pulsé des couches minces de Sr_2IrO_4 , $\text{Sr}_3\text{Ir}_2\text{O}_7$ et SrIrO_3 ainsi que l'analyse de leurs propriétés structurales et physiques. Nous porterons une attention toute particulière aux films minces de SrIrO_3 , déposés selon différentes orientations cristallographiques, et qui feront l'objet d'une analyse approfondie de leur structure de bandes dans le chapitre suivant.

3.1 Travail préparatoire

Nous nous sommes tout d'abord intéressés à la préparation des substrats utilisés, condition nécessaire pour obtenir une bonne croissance cristalline des films minces d'iridate.

3.1.1 Choix du substrat

Nous voulons élaborer des couches minces cristallines de SrIrO_3 , Sr_2IrO_4 et $\text{Sr}_3\text{Ir}_2\text{O}_7$. Nous devons donc choisir un substrat ayant une structure cristallographique appropriée et un paramètre de maille voisin du film à déposer. La structure cristallographique de SrIrO_3 ^{72,172}, Sr_2IrO_4 ¹⁷³⁻¹⁷⁵ ou $\text{Sr}_3\text{Ir}_2\text{O}_7$ ¹⁷⁶ en films minces ou monocristaux a déjà fait l'objet d'études par de nombreux laboratoires, notamment par diffraction de rayon X. Sr_2IrO_4 et $\text{Sr}_3\text{Ir}_2\text{O}_7$ ont une structure tétragonale. SrIrO_3 , qui cristallise quant-à-lui dans une structure de type pérovskite possède une autre particularité. En effet, cet oxyde se présente sous deux formes allotropiques: une phase monoclinique stable à pression et température ambiante et une phase orthorhombique stable uniquement sous pression ou sous forme de couche mince^{40,172} que l'on peut décrire également par une maille pseudocubique. Nous souhaitons ici nous intéresser plus particulièrement à cette forme orthorhombique, qui présente un comportement semi-métallique et pour laquelle des propriétés topologiques sont attendues^{177,178}. Nous présentons en Figure 3.1 la maille élémentaire de ces différentes phases.

Nous avons choisi de travailler pour la plus grande majorité de nos dépôts avec des substrats de $\text{SrTiO}_3(001)$. En effet, SrTiO_3 a une structure perovskite, de paramètre de maille $a=3.905\text{Å}$ ¹⁷⁹, qui est voisine de nos films. Nous avons mis dans le tableau 1 le désaccord de paramètre de maille δ de chaque phase par rapport à SrTiO_3 . Nous voyons ainsi que dans le cas de Sr_2IrO_4 et $\text{Sr}_3\text{Ir}_2\text{O}_7$ une contrainte en tension se produit tandis que SrIrO_3 subit une contrainte en compression.

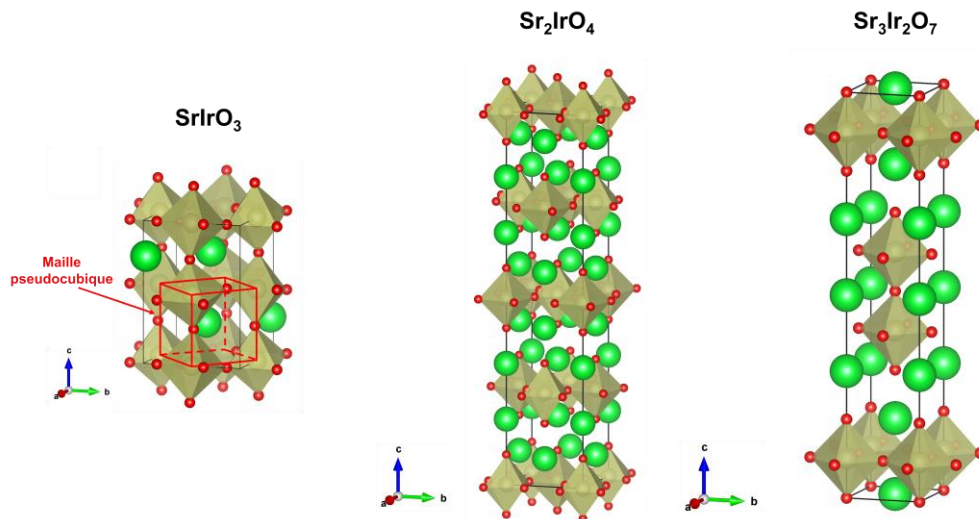


Figure 3.1 : Mailles élémentaires de SrIrO_3 (orthorhombique, la maille pseudocubique est représentée en rouge) Sr_2IrO_4 (quadratique) et $\text{Sr}_3\text{Ir}_2\text{O}_7$ (quadratique). Les atomes d'iridium sont présentés en marron, les atomes de strontium en vert et les atomes d'oxygène en rouge.

Phase	\vec{a}_{ortho} (Å)	\vec{b}_{ortho} (Å)	\vec{c}_{ortho} (Å)	d_{Ir-Ir} (Å)	δ (%)
SrIrO_3	5.6120	5.6120	7.934	3.94	-0.9
Sr_2IrO_4	5.497	5.497	25.798	3.88	+0.6
$\text{Sr}_3\text{Ir}_2\text{O}_7$	5.5108	5.512	20.8832	3.89	+0.38

Tableau 1 : Paramètres de maille de SrIrO_3 , Sr_2IrO_4 et $\text{Sr}_3\text{Ir}_2\text{O}_7$ et désaccord de paramètre de maille par rapport à un substrat de SrTiO_3 .

Nous avons également travaillé au cours de cette thèse avec des substrats à base d'oxyde de scandium : $\text{DyScO}_3(001)$, $\text{DyScO}_3(110)$ et $\text{GdScO}_3(110)$. Ces substrats permettent d'étudier l'effet de l'orientation cristallographique et de la contrainte épitaxiale sur la structure de bandes (comme nous le verrons au chapitre 4).

Nous montrons en Figure 3.2 la structure cristallographique de ces oxydes à base de scandium ainsi qu'une comparaison des paramètres de maille de ces substrats avec celui de SrIrO_3 .

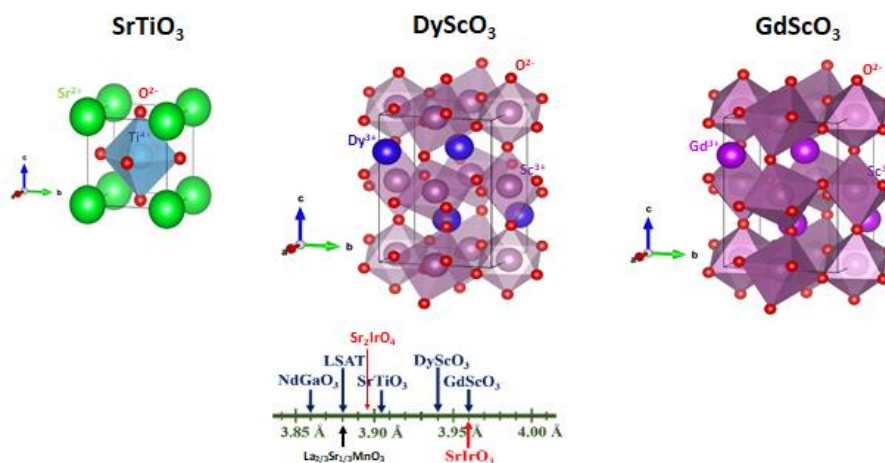


Figure 3.2 : Mailles élémentaires de SrTiO_3 (cubique), DyScO_3 (orthorhombique) et GdScO_3 (orthorhombique) ainsi qu'une comparaison de leur paramètre de maille pseudocubique notamment avec celui de SrIrO_3

Le Tableau 2 indique précisément les paramètres de maille des substrats de DyScO₃ et GdScO₃. DyScO₃ ne présente pas de désaccord de paramètre de maille avec la phase de SrIrO₃ alors que GdScO₃ doit induire une contrainte en tension.

Phase	\vec{a}_{ortho} (Å)	\vec{b}_{ortho} (Å)	\vec{c}_{ortho} (Å)	\vec{a}_{PC} (Å)	δ (%)
DyScO ₃	5.44	5.71	7.89	3.94	0
GdScO ₃	5.45	5.75	7.93	3.96	+0.5

Tableau 2 : Paramètres de maille de DyScO₃, GdScO₃ et désaccord de paramètre de maille avec SrIrO₃

3.1.2 Préparation de la surface de SrTiO₃

SrTiO₃ a une structure cristallographique de type pérovskite, qui peut être vue comme une alternance de plans SrO et TiO₂ (Figure 3). Ce substrat présente une transition structurale à T= 105 K, passant d'une phase cubique haute température $Pm\bar{3}m$ (groupe d'espace 221) à une phase tétragonale basse température $I4/mcm$ (groupe d'espace 140) due à une légère rotation des octaèdres¹⁸⁰.

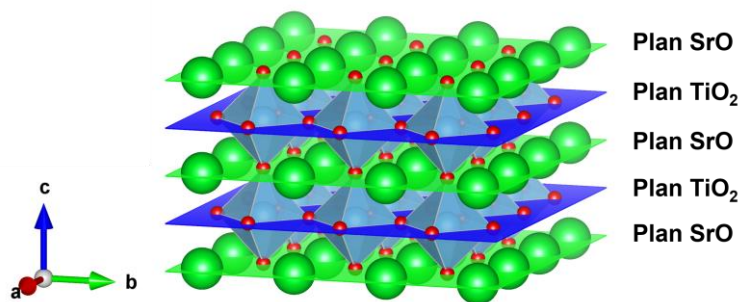


Figure 3.3 : Empilement des plans SrO et TiO₂ dans la maille de SrTiO₃

Afin d'obtenir la meilleure épitaxie possible entre le substrat et le film d'iridate, nous avons besoin d'avoir pour le substrat une seule terminaison de surface TiO₂ ou SrO. Pour ne pas obtenir un mélange de terminaisons TiO₂ et SrO, nous devons donc réaliser une préparation particulière des substrats. Nous avons choisi de sélectionner la terminaison de surface TiO₂ pour nos dépôts afin d'avoir une épitaxie se faisant entre les atomes de titane du substrat et les atomes d'iridium de la couche. Pour obtenir une telle terminaison de surface, une méthode couramment utilisée est décrite dans l'article de Koster *et al.*¹⁸¹. Celle-ci se base sur la différence de solubilité dans l'eau et dans les acides de SrO et TiO₂. En effet, SrO est un oxyde de métal alcalino-terreux, qui présente une liaison fortement polarisée et est donc très soluble dans l'eau et les acides. Au contraire, TiO₂ n'est que faiblement soluble dans l'acide fluorhydrique (HF) et est insoluble dans l'eau. Ainsi, afin d'obtenir une terminaison uniforme TiO₂ à partir d'un substrat de SrTiO₃(001) poli, les auteurs utilisent la différence de solubilité dans l'acide HF en utilisant le protocole suivant :

- 1) Rinçage sous ultra-sons dans de l'eau déionisée pendant 10 minutes
- 2) Rinçage pendant 30 secondes dans une solution tampon NH₄F : HF=87.5 :12.5 ayant un pH= 5.5 (solution notée BHF)
- 3) Recuit dans un four sous air pendant 1 heure à T=950°C

Nous avons analysé un substrat préparé par ce protocole dont nous montrons les images de microscopie à force atomique (AFM) acquises en mode contact (Figure 3.4). L'image de topographie de ce substrat présente clairement des marches. Ces marches sont liées à la désorientation du substrat ou « miscut » induit lors de la découpe. Les substrats, que nous achetons dans le commerce présentent généralement un angle de « miscut » de l'ordre de 0.1 degrés. La hauteur des marches observées étant celle d'une maille atomique de SrTiO_3 (i.e. 0.4 nm), la taille latérale des marches mesurée est de l'ordre de 200 nm. Le mode contact nous permet aussi d'obtenir des images dites de friction mesurant la force de l'interaction de la pointe avec la surface. Cette mesure nous donne donc une information sur la terminaison de surface puisque la pointe AFM a une interaction plus ou moins forte en fonction de la terminaison chimique de surface du substrat, comme montré par Koster *et al.*¹⁸¹. Notre image de friction présente un contraste homogène nous indiquant que notre substrat a une terminaison de surface uniforme. Etant donné la très grande différence de solubilité entre SrO et TiO_2 dans l'eau déionisée, nous pouvons suggérer que la surface se termine uniquement par des plans TiO_2 comme observé dans la littérature¹⁸².

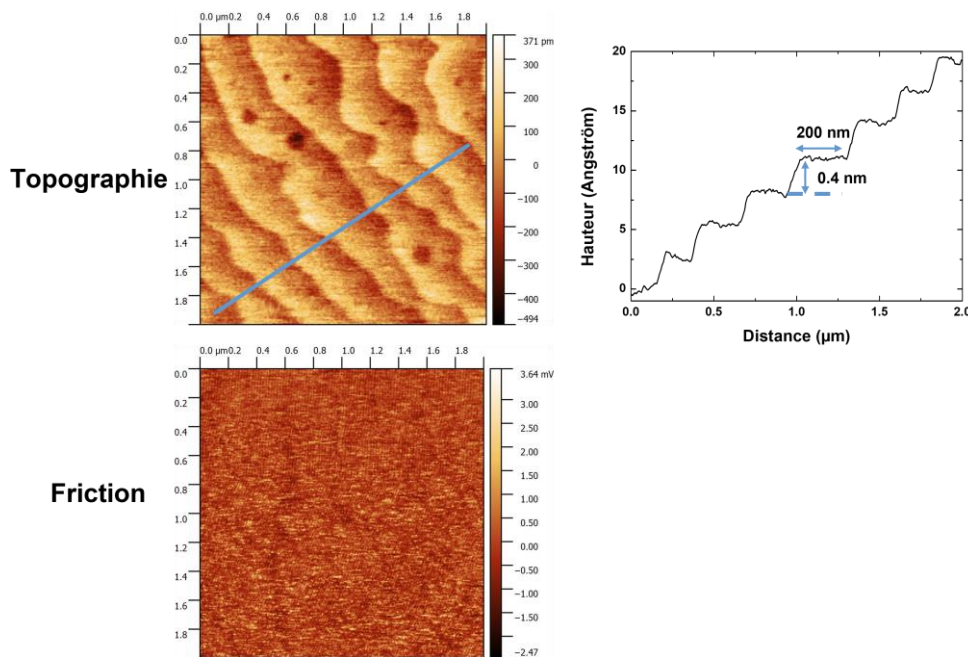


Figure 3.4: Images AFM (topographie et friction) réalisées sur un substrat de SrTiO_3 avec une terminaison TiO_2 et préparé avec l'acide HF. Le profil correspond à la hauteur selon la ligne bleue sur l'image de topographie.

Ce protocole utilisant le BHF est très efficace et permet d'obtenir une surface terminée TiO_2 mais il présente néanmoins des risques importants pour l'expérimentateur inhérents à l'utilisation d'acide fluorhydrique. Nous avons donc décidé d'utiliser une méthode alternative pour préparer nos substrats. J. G. Connell *et al.*¹⁸² décrivent un protocole plus sûr pour préparer des substrats de SrTiO_3 avec une terminaison de surface TiO_2 . Cette méthode repose une nouvelle fois sur la différence de solubilité dans l'eau déionisée entre SrO et TiO_2 . En effet, SrO est très soluble dans l'eau tandis que TiO_2 est lui quasiment insoluble. Le protocole utilisé est alors le suivant :

- 1) Premier recuit à $T=1000^\circ\text{C}$ pendant 1 heure. Ce recuit a pour but d'augmenter la diffusion de SrO à la surface du substrat. Ainsi, des agrégats de SrO se forment en surface.
- 2) Rinçage à l'eau déionisée pour dissoudre les agrégats de SrO.
- 3) Second recuit à $T=1000^\circ\text{C}$ pendant 1 heure.
- 4) Rinçage à l'eau déionisée.

Afin de suivre l'évolution de l'état de surface à chaque étape de la préparation, nous avons analysé de la même façon les substrats par AFM en mode contact. Nous montrons ces mesures en Figure 3.5.

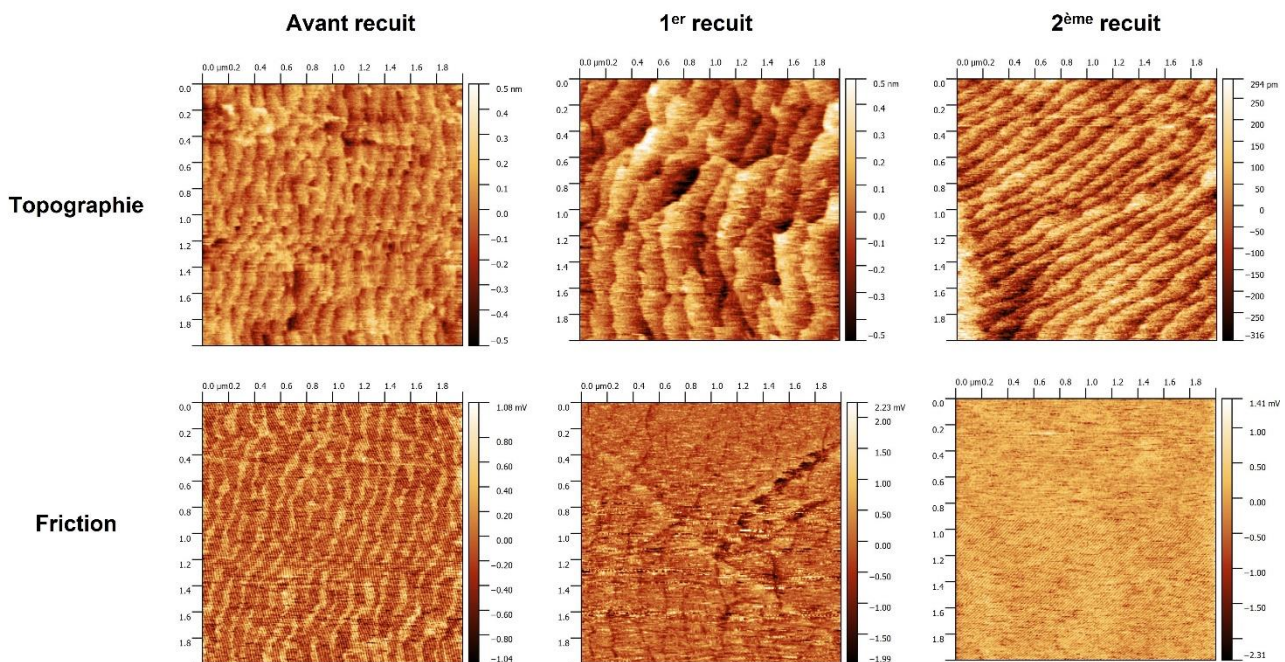


Figure 3.5 : Images AFM de topographie et de friction en mode contact réalisées sur le substrat de $\text{SrTiO}_3(001)$ avant traitement, après le premier recuit et le premier rinçage après le deuxième recuit et le deuxième rinçage. Il est possible d'observer avant recuit sur l'image de topographie que les bords des marches ne sont pas abrupts. L'image de friction présente un fort contraste avec des zones claires et foncées indiquant la présence de larges zones ayant des terminaisons de surface différentes. Après le premier recuit, en topographie les bords des marches ne sont toujours pas abrupts mais l'image de friction est plus uniforme même si des zones ayant un contraste différent en bords de marche sont encore visibles. Après le second recuit, en topographie, les bords de marche sont abrupts et l'image de friction est uniforme.

Nous pouvons observer sur l'image de topographie que la surface des substrats non traités présente des terrasses dont les bords de marche ne sont pas nets et mal définis. De plus, nous pouvons constater grâce aux images de friction la présence de zones claires et sombres traduisant la présence de zones terminées TiO_2 et de zones terminées SrO .

Après le premier recuit et le premier rinçage à l'eau déionisée, l'image en topographie présente des marches mieux définies bien que les bords de marche présentent des irrégularités. En mode friction, les terrasses apparaissent avec un contraste relativement uniforme même si des zones plus sombres de taille restreinte près des bords de marches sont présentes. En nous basant sur les observations de Connell *et al.*¹⁸², nous pouvons dire que les terrasses après le premier recuit sont majoritairement terminées TiO_2 mais la présence de SrO persiste en bords de marche. En effet, une partie du SrO migre en bords de marche et résiste à la dissolution dans l'eau déionisée. Il est alors nécessaire de recommencer l'opération recuit/rinçage afin d'éliminer ce résidu de SrO .

Après le second recuit et rinçage à l'eau déionisée, nous pouvons observer cette fois-ci sur l'image AFM de topographie la présence de marches avec des bords nets et des terrasses de largeur égale. L'image de friction présente également un contraste homogène, démontrant que nous avons, grâce à ce protocole, une terminaison de surface exclusivement de type TiO_2 sur l'ensemble du substrat. Nous avons donc appliqué systématiquement cette procédure pour chacun des substrats de SrTiO_3 utilisés pour la croissance des films minces d'iridate.

3.1.3 Préparation des substrats à base de scandium

Nous avons aussi utilisé au cours de cette thèse des substrats à base de scandium : $\text{DyScO}_3(001)$, $\text{DyScO}_3(110)$ et $\text{GdScO}_3(110)$ afin de changer la direction de croissance et la contrainte épitaxiale. De manière analogue au cas de SrTiO_3 , nous avons besoin d'une terminaison de surface uniforme afin de contrôler l'épitaxie. Nous présentons en Figure 3.6 la structure cristallographique de DyScO_3 selon les deux terminaisons (001) et (110) :

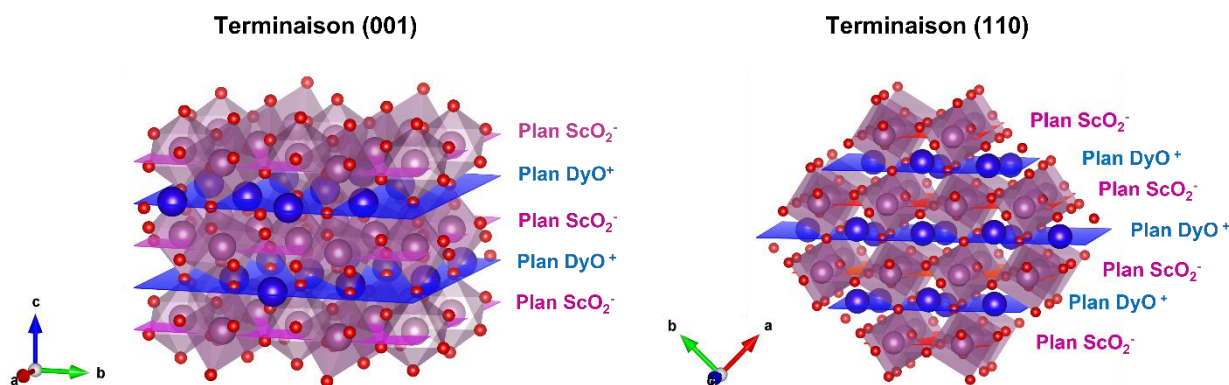


Figure 3.6 : Empilement des plans ScO_2^- et DyO^+ dans le substrat DyScO_3 selon les deux terminaisons (001) et (110).

DyScO_3 a une structure orthorhombique et appartient au groupe d'espace 62 (Pnma)¹⁸³. Contrairement à SrTiO_3 , DyScO_3 a un facteur de tolérance de Goldschmidt $t=0.814$ impliquant une déviation de la structure par rapport à une structure pérovskite idéale. Ceci se traduit par une rotation des octaédres contrairement à SrTiO_3 . Nous avons utilisé au cours de cette thèse des substrats de DyScO_3 ayant des terminaisons de surface (001) et (110) afin d'obtenir des directions de croissance différentes⁸¹. DyScO_3 peut présenter deux types de terminaison de surface suivant les orientations (001) et (110): DyO^+ et ScO_2^- (Figure 3.6). Contrairement à SrTiO_3 , qui a des plans neutres (SrO et TiO_2), DyScO_3 a des plans chargés électriquement. Ainsi, des reconstructions de surface sont probables entraînant des difficultés pour obtenir une terminaison de surface relativement stable. Pour les deux orientations choisies, nous souhaitons obtenir une terminaison de surface ScO_2^- , permettant une relative stabilité (faible taux de lacune en oxygène) et une bonne épitaxie des films minces¹⁸³.

Une méthode pour préparer une surface terminée ScO_2^- sur $\text{DyScO}_3(110)$ a été publiée par Kleibeuker *et al.*¹⁸³. Celle-ci repose sur une ablation sélective des plan DyO^+ et ScO_2^- de par leur différence de solubilité dans une solution d'hydroxyde de sodium (NaOH) concentrée. Le protocole est donc le suivant :

1) Recuit à $T=1000^\circ\text{C}$ pendant 2 heures afin d'augmenter la diffusion de RO^+ (où R peut être Dy ou Gd) à la surface du substrat et former des terrasses.

2) Rinçage dans une solution de BHF pendant 30-60 secondes. Puisque les plans DyO^+ et ScO_2^- sont tous les deux solubles dans BHF, cette étape permet de réaliser une abrasion de la surface afin d'augmenter les points d'accès au plan DyO^+ pour l'étape d'ablation sélective.

3) Bain dans une solution de NaOH à 12 moles.l^{-1} pendant une heure sous ultra-sons. Cette étape permet de dissoudre sélectivement la couche de DyO^+ .

Cette méthode semble fournir des résultats pertinents au vu des images AFM publiées¹⁸³ mais présente de nouveau le désavantage d'utiliser l'acide HF faisant courir un risque à l'expérimentateur lors de la manipulation. Nous avons donc aussi développé une méthode sans utilisation de la solution BHF pour préparer des substrats à base de scandium. Notre méthode, qui repose également sur une dissolution sélective des plans, est la suivante:

1) Recuit à $T=1000^{\circ}\text{C}$ pendant 4 heures. Nous doublons le temps de recuit par rapport à¹⁸³ afin d'obtenir une diffusion de RO^+ (où R est un lanthanide) plus importante et, si possible, regrouper RO^+ sous forme d'amas.

2) Bain dans une solution de NaOH à 12 mol.l^{-1} pendant 2 heures (sous ultra-sons pendant 30 minutes). Nous augmentons le temps du bain afin de mieux dissoudre les résidus de RO^+ présents à la surface.

3) Rinçage à l'eau déionisée.

Nous avons suivi l'évolution des caractéristiques de la surface en AFM et nous montrons en Figure 3.7 les images obtenues sur $\text{DyScO}_3(001)$ et $\text{DyScO}_3(110)$ aux différentes étapes de la préparation. Nous pouvons observer que les terrasses sont difficilement observables à la surface du substrat avant la préparation. L'image de friction indique également un mélange de terminaisons chimiques à la surface. Après le recuit, les terrasses sont bien discernables avec des bords nettement mieux définis. Nous détectons sur l'image en topographie de $\text{DyScO}_3(110)$ la présence d'amas que nous attribuons à DyO^+ . Les images en mode friction ne montrent toujours pas une terminaison uniforme. Après le bain de NaOH à une concentration de 12 mol.l^{-1} , ces amas ne sont plus visibles, dissous par l'hydroxyde de sodium. Nous pouvons alors observer que l'image de friction est homogène. Nous présentons également dans cette figure les profils perpendiculaires aux terrasses. Nous trouvons ainsi que les terrasses ont pour les deux orientations une hauteur de 0.4 nm, correspondant au paramètre de maille pseudocubique et une largeur de $0.3\mu\text{m}$ pour l'orientation (110) et une largeur de $0.1\mu\text{m}$ pour l'orientation (001). Ces données nous permettent de déterminer l'angle de « miscut », qui est de 0.08° pour l'orientation (110) et 0.23° pour l'orientation (001).

Nous pouvons donc conclure que le traitement chimique ci-dessus permet d'obtenir une surface terminée ScO_2^- pour les substrats de DyScO_3 orientés selon (001) ou (110).

Nous avons également utilisé au cours de cette thèse des substrats de $\text{GdScO}_3(110)$. GdScO_3 a une structure cristalline relativement proche de celle de DyScO_3 et appartient également au groupe d'espace 62 (Pnma)¹⁸⁴.

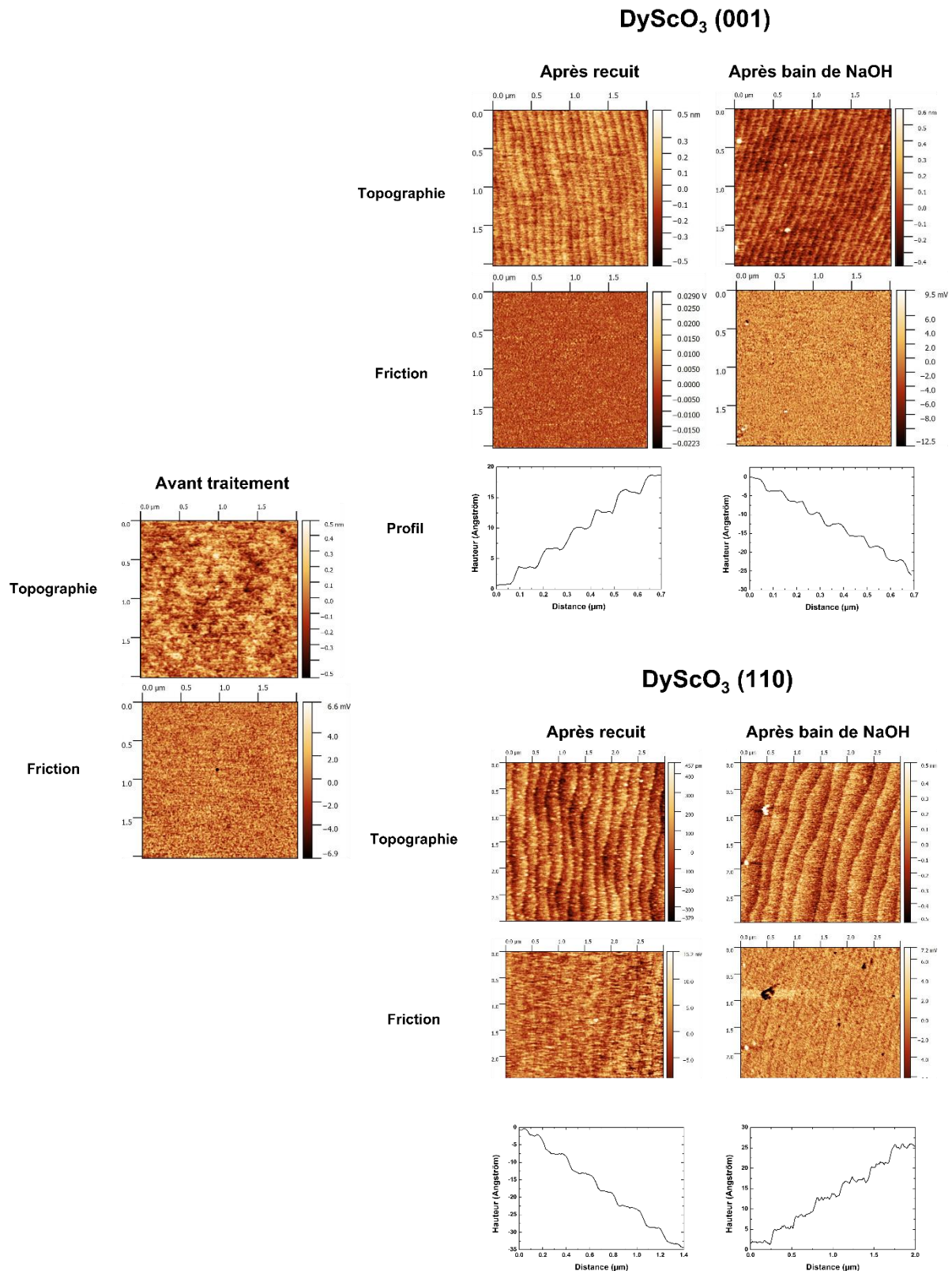


Figure 3.7 : Images AFM de topographie et de friction réalisées aux différentes étapes de la préparation des substrats de DyScO₃(001) et DyScO₃(110) avant traitement, après recuit et après bain de NaOH. Le profil de topographie est réalisé perpendiculairement aux terrasses montrant que les marches ont une hauteur égale à un paramètre pseudocubique de DyScO₃.

Terminaison (110)

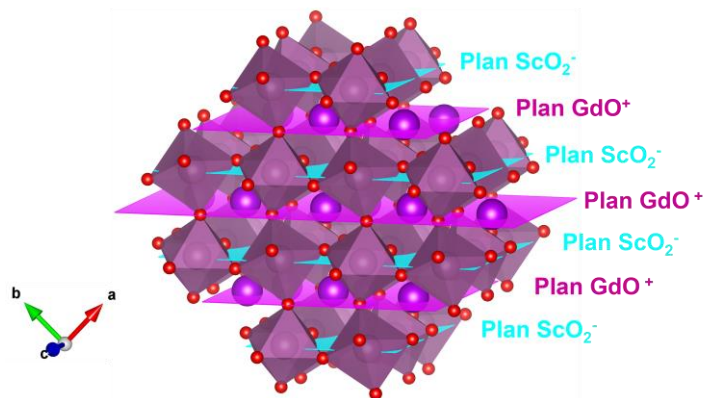


Figure 3.8 : Empilement des plans GdO^+ et ScO_2^- dans le substrat $GdScO_3$ pour une terminaison (110)

$GdScO_3(110)$ peut avoir deux terminaisons : GdO^+ ou ScO_2^- . Nous montrons en Figure 3.8 l'empilement de ces plans dans la structure cristallographique. Pour nos dépôts, nous voulons obtenir une terminaison de surface ScO_2^- comme pour $DyScO_3$. Etant donné la similarité de la chimie de ces deux composés, nous avons utilisé le même protocole chimique que celui décrit ci-dessus. En effet, le dysprosium et le gadolinium sont tous deux des membres de la famille des lanthanides et présentent des propriétés chimiques voisines. Ainsi, GdO^+ est soluble dans $NaOH$ concentré comme DyO^+ . Nous présentons en Figure 3.9 les images AFM du substrat de $GdScO_3$ avant et après la préparation.

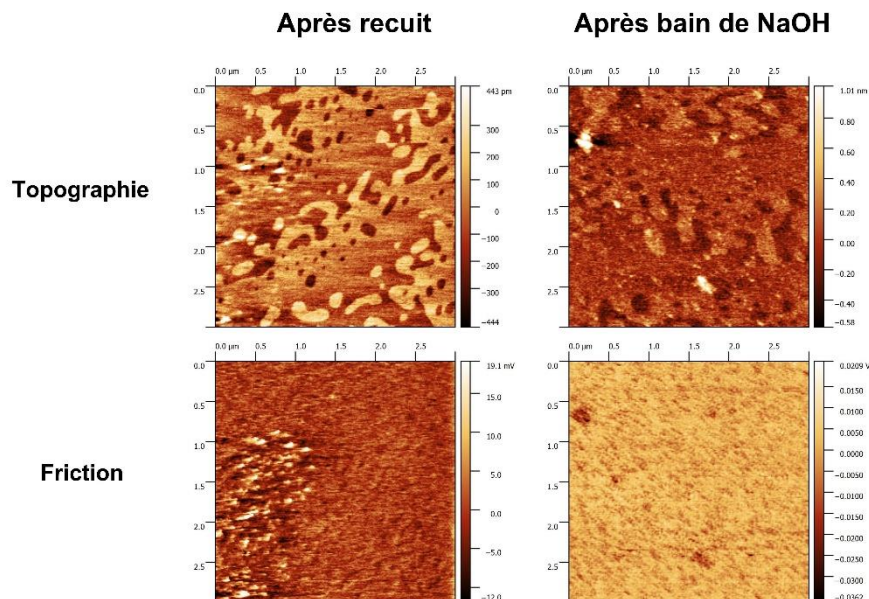


Figure 3.9 : Images AFM de topographie et de friction réalisées en mode contact sur un substrat de $GdScO_3$ (110) après le recuit à $1000\text{ }^\circ\text{C}$ et le bain dans une solution de $NaOH$.

Nous pouvons observer la présence de larges terrasses ($0.4\mu\text{m}$) indiquant un angle de « miscut » de 0.06° . L'état de la surface après la préparation n'est cependant pas satisfaisant. En effet, le bord des terrasses a un aspect très irrégulier et beaucoup moins net que dans le cas de $DyScO_3(001)$ et $DyScO_3(110)$. Ces irrégularités pourraient être la conséquence d'une durée de recuit inadéquate. Afin de remédier à ce problème, d'autres recuits (plus ou moins longs) devraient être testés, la régularité des bords de marche étant principalement contrôlée par les paramètres de diffusion.

Malheureusement nous n'avons pas eu le temps d'aller plus loin dans les investigations sur ce type de substrat au cours de cette thèse.

3.1.4 Synthèses des cibles polycristallines

Au cours de cette thèse, nous avons utilisé pour l'élaboration des films minces d'iridate soit une cible stoechiométrique de SrIrO_3 (phase monoclinique), soit une cible stoechiométrique de Sr_2IrO_4 . Il est en effet possible à partir d'une cible de stoechiométrie donnée de réaliser les différentes phases de la famille de Ruddlesden-Popper (i.e. SrIrO_3 , Sr_2IrO_4 ou $\text{Sr}_3\text{Ir}_2\text{O}_7$)¹⁸⁵. Nous avons ainsi pu obtenir au cours de ce travail des films minces de SrIrO_3 à partir de cibles stoechiométriques de Sr_2IrO_4 ou de SrIrO_3 . Pour l'élaboration des films minces de Sr_2IrO_4 et $\text{Sr}_3\text{Ir}_2\text{O}_7$, même si l'obtention de ces phases est également possible à partir d'une cible stoechiométrique de SrIrO_3 ⁶⁶, nous avons uniquement utilisé une cible de Sr_2IrO_4 .

Les cibles stoechiométriques de SrIrO_3 et Sr_2IrO_4 ont été synthétisées au laboratoire par voie solide. Cette méthode repose sur un mélange dit "intime" de poudre d'oxydes et de carbonates de base (IrO_2 et SrCO_3) dans les proportions stœchiométriques du composé désiré. Le carbonate de strontium étant un carbonate de métal alcalino-terreux, il se décompose aux alentours de $T=700^\circ\text{C}$ produisant du dioxyde de carbone et de l'oxyde strontium SrO . Celui-ci étant très hygroscopique, l'utilisation du carbonate permet de faciliter la synthèse. Afin de produire les phases SrIrO_3 et Sr_2IrO_4 , nous réalisons une série de recuits autour de $T=1000^\circ\text{C}$ avec pour objectif d'augmenter la diffusion entre les grains d'oxydes, la réaction se faisant au contact entre les grains.

Nous avons tout d'abord synthétisé des cibles de Sr_2IrO_4 . Un nombre important de recuits a été nécessaire afin d'éliminer la présence de phases parasites (SrIrO_3 et Sr_3IrO_5). Plus précisément, cinq recuits ont été réalisés en ajustant la température : un recuit à $T=950^\circ\text{C}$ pendant 12 heures puis trois recuits successivement à $T=950^\circ\text{C}$, $T=1050^\circ\text{C}$ et $T=1070^\circ\text{C}$ pendant 12 heures chacun et un dernier recuit où la poudre a été comprimée sous forme de pastille à $T=1100^\circ\text{C}$ pendant 12 heures afin de densifier la cible. Après chaque recuit, un spectre de diffraction de rayons X a été effectué afin de contrôler l'apparition de la phase désirée (Sr_2IrO_4) et la disparition des phases parasites. Nous présentons ces spectres en Figure 3.10 b sur lesquels l'élimination des phases parasites avec les recuits est appréciable.

Après la synthèse, les cibles (disque de 1 cm de diamètre et 0.2 cm d'épaisseur) sont montées sur un support permettant de les insérer dans le bâti de dépôt par ablation laser pulsée (photographie en Figure 3.10 a).

Nous avons utilisé une méthode analogue pour réaliser les cibles de SrIrO_3 . Nous réalisons une cuisson du mélange non compacté, afin que le dioxyde de carbone produit par la décomposition du carbonate de strontium puisse s'échapper, à $T=915^\circ\text{C}$ pendant 24 heures suivi d'un recuit à $T=950^\circ\text{C}$ pendant 12 heures et un recuit final sous forme de pastille après compression à $T=1050^\circ\text{C}$. Le nombre de recuits est moins important dans ce cas grâce à l'absence de phase parasite. Toutes ces étapes ont été réalisées sous air et à pression ambiante. Après chaque étape une mesure de diffraction de rayons X en mode θ - 2θ a été réalisée afin de contrôler la synthèse et la phase désirée. Nous montrons ce spectre en Figure 3.10 c. La forme allotropique obtenue est la phase monoclinique de SrIrO_3 puisque la synthèse a été réalisé sous air et à pression ambiante.

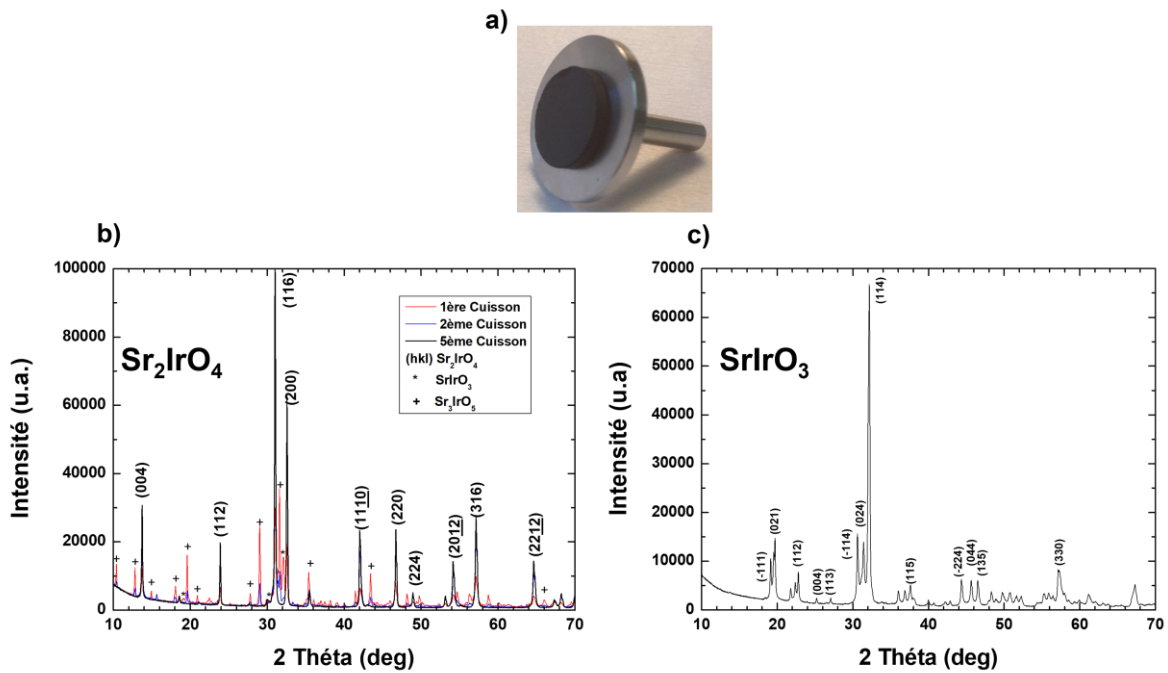


Figure 3.10 : a) Cible de Sr_2IrO_4 montée sur son support pour les dépôts par ablation laser pulsé. b) et c) Spectres de diffraction X en mode θ - 2θ réalisés sur les cibles de Sr_2IrO_4 et $SrIrO_3$. Pour la cible de Sr_2IrO_4 , nous montrons les spectres réalisés à différentes étapes de la synthèse où l'élimination des phases parasites est observable.

Nous présentons dans ce qui suit les conditions de croissance des différentes phases d'iridate, la structure cristalline ainsi que les principales caractérisations physiques (magnétisme, transport électronique) des films minces réalisés.

3.2 Dépôt des films minces à partir de la cible de Sr_2IrO_4

Nous avons tout d'abord étudié la croissance cristalline des films mince d'iridate à partir d'une cible stoechiométrique de Sr_2IrO_4 . En changeant les conditions de croissance (température, pression d'oxygène) dans la chambre de dépôt, nous avons pu obtenir les différentes phases qui nous intéressent pour cette thèse, à savoir : $SrIrO_3$, Sr_2IrO_4 ou $Sr_3Ir_2O_7$. En accord avec les conditions de croissance décrites dans la littérature, nous avons pu définir un diagramme de phase identifiant les domaines de température et de pression en oxygène où il est possible de stabiliser chaque phase (Figure 3.11).

L'établissement de ces conditions de croissance a nécessité la croissance PLD d'un nombre important de films. Les conditions présentées dans le tableau de la Figure 3.11 correspondent à celles permettant le dépôt de couches minces ayant des propriétés structurales et physiques les plus proches de celles attendues dans le composé massif.

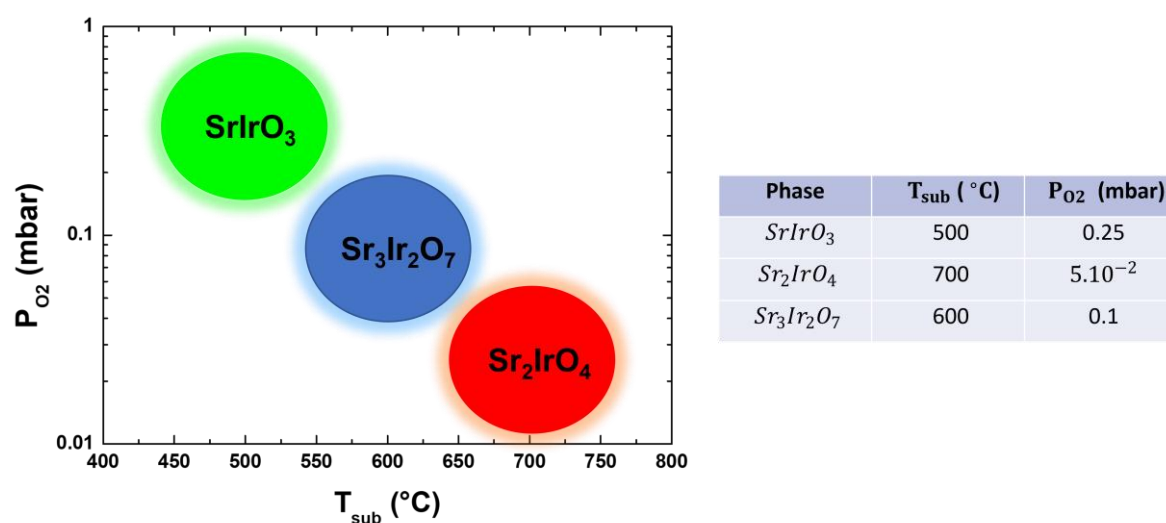


Figure 3.11 : Diagramme de phase pression d'oxygène (P_{O_2}) - température du substrat (T_{sub}) permettant de stabiliser à partir d'une cible Sr_2IrO_4 les différentes phases d'iridate étudiées par PLD pour une fluence $F = 0.37 \text{ J/cm}^2$.

La croissance PLD de chaque film a été établie selon le protocole suivant :

- Préablation de la cible ($0.3 \text{ J.cm}^{-2} < F < 1.2 \text{ J.cm}^{-2}$) pendant 20-30 min afin d'homogénéiser la surface.
- Chauffage progressif du substrat, collé à la laque d'argent, à la température désirée ($500^\circ \text{C} < T_{sub} < 800^\circ \text{C}$) à l'aide d'un laser infra-rouge.
- Introduction de l'oxygène moléculaire ($10^{-2} < P_{O_2} < 10^{-1} \text{ mbar}$).
- Dépôt sous P_{O_2} avec une distance de travail substrat-cible de 5 cm. Enregistrement des clichés RHEED, évolution de l'intensité des tiges de diffraction RHEED pendant le dépôt.
- Refroidissement du substrat sous P_{O_2} et/ou sous un flush d'oxygène.

3.2.1 Diffraction d'électrons RHEED

Nous avons caractérisé structurellement nos échantillons en combinant différentes méthodes d'analyse (diffraction de rayons X, d'électrons). Tout d'abord, nous disposons sur notre bâti de croissance par ablation laser pulsé d'un dispositif permettant de réaliser *in situ* la diffraction d'électrons de haute énergie en incidence rasante (RHEED). Le canon à électrons est équipé d'un pompage différentiel permettant de fonctionner alors même que la pression dans la chambre est relativement élevée (de l'ordre de 0.1 mbar). Nous pouvons ainsi suivre en temps réel l'évolution de la structure des plans atomiques de surface et du paramètre de maille dans le plan au cours de la croissance. Par l'enregistrement de la variation d'intensité des tiges de diffraction au cours du temps, nous pouvons aussi accéder au nombre de monocouches qui ont été déposées. Nous avons effectué systématiquement ces analyses RHEED pour tous les dépôts réalisés et nous montrons en Figure 3.12 les clichés de diffraction RHEED des films minces de $SrIrO_3$ et Sr_2IrO_4 obtenus en fin de croissance avec la cible stoechiométrique de Sr_2IrO_4 .

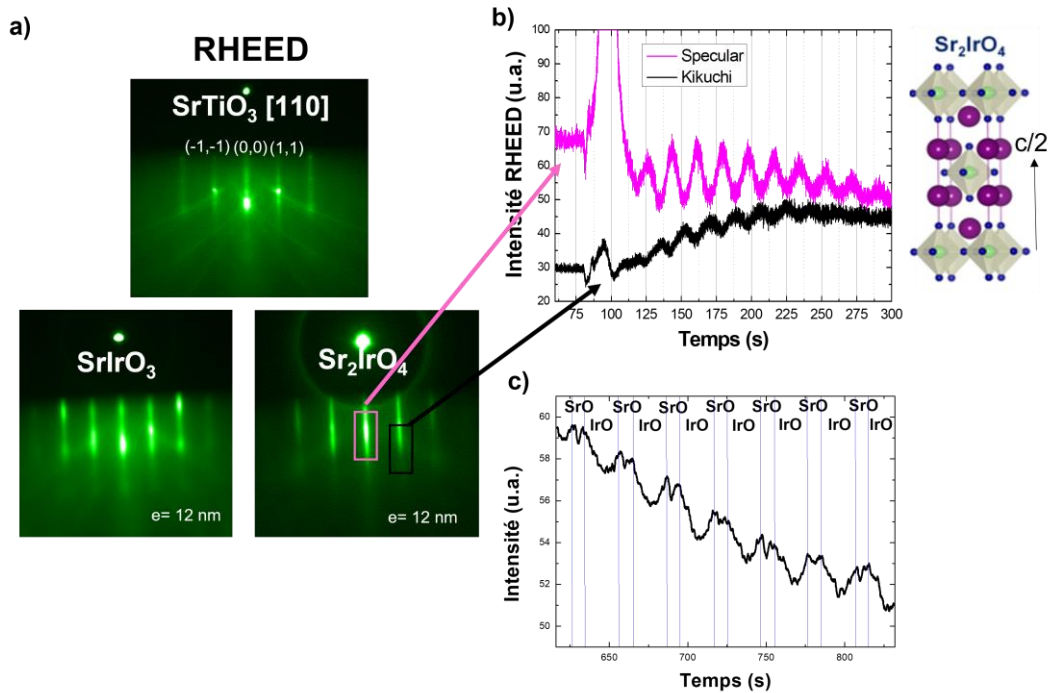


Figure 3.12 : Clichés de diffraction RHEED de SrTiO₃, des films de SrIrO₃ et Sr₂IrO₄ en fin de croissance et évolution de l'intensité de différentes tiges de diffraction (carrés) en fonction du temps de dépôt dans le cas de Sr₂IrO₄.

Nous observons que les clichés RHEED (Figure 3.12a) obtenus en fin de dépôt présentent des tiges de diffraction fines et d'égales intensités, indiquant une croissance selon un mode bidimensionnel. Dans l'analyse de l'intensité de certaines tiges de diffraction en fonction du temps de dépôt du film de Sr₂IrO₄, nous pouvons aussi observer des oscillations de l'intensité RHEED (Figure 3.12b). Comme décrit dans le chapitre 2, ces oscillations RHEED peuvent être reliées à la complétion d'un plan atomique sur la surface. Si nous comparons le nombre d'oscillations RHEED enregistrées à l'épaisseur mesurée en réflectivité de rayons X (voir partie suivante), nous pouvons vérifier qu'une oscillation correspond au dépôt de la moitié du paramètre de maille \vec{c} de Sr₂IrO₄. Ceci est en accord avec une étude réalisée par Geprägs *et al.*¹⁸⁶. Donc une oscillation correspond à la distance entre deux plans IrO₂. Nous pouvons également observer que l'intensité associée à une ligne de Kikuchi et à une ligne spéculaire sont en opposition de phase. Ces oscillations présentent une double période avec une baisse d'intensité modérée au centre de l'oscillation. Une observation similaire a été réalisée lors du dépôt de Sr₂IrO₄ sur SrTiO₃ par épitaxie par jets moléculaires (MBE)¹⁸⁷. Les auteurs ont pu associer cette double période au dépôt d'un plan de SrO ou de IrO₂. Nous avons placé sur la Figure 3.12c les parties de l'oscillation que nous associons au dépôt d'un plan de SrO ou de IrO₂.

Nous sommes donc capables de terminer nos dépôts sur un plan SrO ou de IrO₂, ce qui sera essentiel si l'on souhaite réaliser par exemple des hétérostructures aux interfaces maîtrisées.

3.2.2 Réflectivité X

Pour compléter les analyses RHEED *in situ*, nous avons également mesuré l'épaisseur des films minces par réflectivité X (ou XRR). Cette technique permet aussi d'avoir accès à certains paramètres du film mince comme la densité volumique (ρ), les facteurs de diffusion atomique (f et f') ou la rugosité (σ_{RMS}). Nous montrons en Figure 3.13 les courbes de réflectivité X obtenues sur deux films minces de SrIrO₃ et Sr₂IrO₄ élaborés sur SrTiO₃(001).

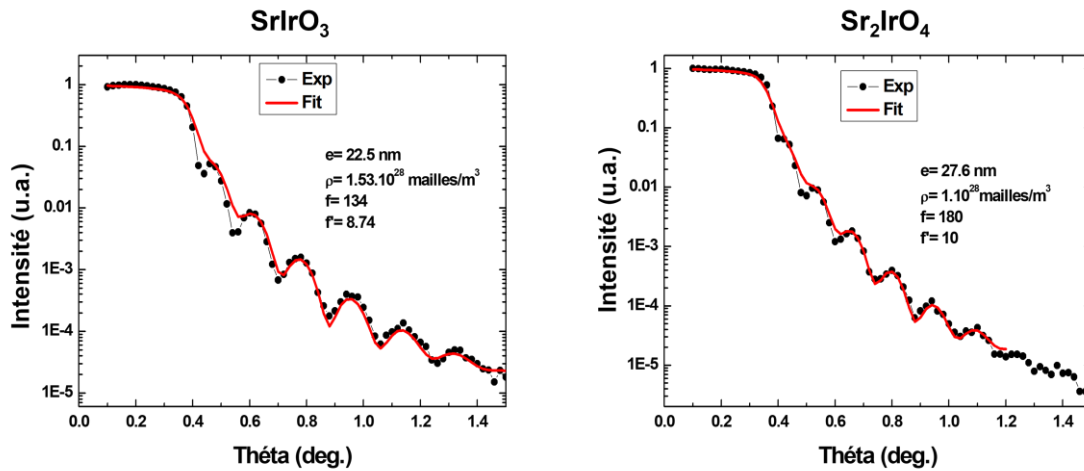


Figure 3.13 : Réflectivité de rayons X sur les couches minces de SrIrO_3 et Sr_2IrO_4 déposées à partir d'une cible de Sr_2IrO_4

Les ajustements des courbes de réflectivité X ont été effectués avec le logiciel « Simureflec » développé au laboratoire Léon Brillouin (CEA-CNRS). L'épaisseur obtenue est cohérente avec la fluence utilisée et les oscillations RHEED. Les facteurs de diffusion atomique et la densité sont également compatibles avec les valeurs théoriques ($\rho = 1.68 \cdot 10^{28}$ mailles/ m^3 , $f = 134$ et $f' = 8.74$ pour SrIrO_3 et $\rho = 1.1 \cdot 10^{28}$ mailles/ m^3 , $f = 180$ et $f' = 10$ pour Sr_2IrO_4). Ces mesures XRR nous permettent également de déterminer la rugosité des couches minces étudiées. Nous trouvons pour chaque film une rugosité de surface (σ_{RMS}) de l'ordre de 0.4 nm, cohérente avec l'AFM (voir ci-après) et correspondant au paramètre de maille du substrat de SrTiO_3 , nous confirmant la croissance bidimensionnelle de chacune des phases.

3.2.3 Diffraction de rayons X

Nous avons ensuite caractérisé structurellement les films obtenus par diffraction de rayons X. Nous présentons en Figure 3.14 les spectres obtenus en géométrie θ - 2θ .

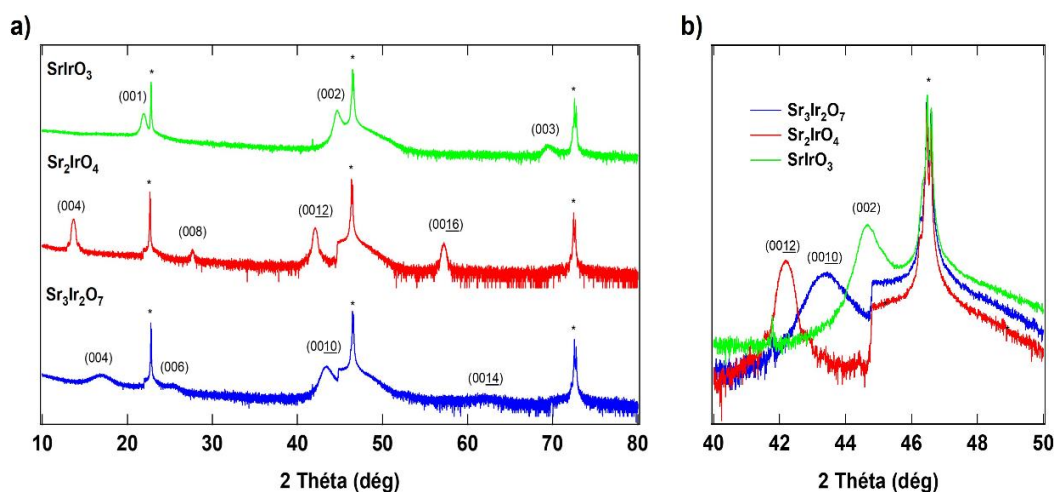


Figure 3.14: a) Spectres de diffraction X en géométrie θ - 2θ de couches minces de SrIrO_3 , Sr_2IrO_4 et $\text{Sr}_3\text{Ir}_2\text{O}_7$ ($e = 22$ nm) déposées en utilisant la cible Sr_2IrO_4 . b) Agrandissement des spectres autour de la réflexion (002) de SrTiO_3 .

Nous constatons que les couches minces contiennent uniquement la phase recherchée. Ceci peut être confirmé en regardant autour $2\theta = 45^\circ$ (voir Figure 3.14b) où les trois phases présentent un

pic de diffraction à une position différente. La présence d'une phase parasite se traduirait par le dédoublement du pic associé à la couche, ce qui n'est pas observé dans nos mesures.

La largeur des pics de diffraction X peut également être exploitée en utilisant la loi de Debye-Scherrer ¹⁶³ afin de relier la taille des cristallites (t) à la largeur à mi-hauteur du pic de diffraction (H) :

$$t = \frac{k \cdot \lambda}{(H-s) \cdot \cos(\theta)} \quad (1)$$

k est un facteur de correction ayant pour valeur 0.89, λ étant la longueur d'onde utilisée (dans notre cas $\lambda_{\text{CuK}\alpha} = 1.5406 \text{ \AA}$) et s la largeur à mi-hauteur du pic de diffraction d'un cristal de dimension infini (nous prenons ici la largeur à mi-hauteur d'un pic de substrat que nous approximations comme étant infini).

Nous obtenons ainsi pour SrIrO_3 : $t = 21.8 \text{ nm}$, pour Sr_2IrO_4 : $t = 21.5 \text{ nm}$ et pour $\text{Sr}_3\text{Ir}_2\text{O}_7$: $t = 4 \text{ nm}$. Les valeurs obtenues pour SrIrO_3 et Sr_2IrO_4 correspondent à l'épaisseur de la couche mesurée. Nous pouvons donc dire que les cristallites vont du substrat jusqu'à la surface du film confirmant la bonne qualité de nos couches minces. La valeur relativement faible obtenue pour $\text{Sr}_3\text{Ir}_2\text{O}_7$ laisse supposer que la cohérence cristalline de cette phase peut être améliorée. Néanmoins, $\text{Sr}_3\text{Ir}_2\text{O}_7$ a été peu utilisé au cours de cette thèse et nous nous sommes concentrés principalement sur les couches minces de SrIrO_3 et Sr_2IrO_4 .

Nous pouvons également sonder par diffraction de rayons X la mosaïcité de la couche en réalisant des courbes appelées « rocking curves ». La largeur à mi-hauteur du pic observé (ou « FWHM ») est reliée à la mosaïcité de la couche. Nous avons réalisé ces « rocking curves » sur les films de Sr_2IrO_4 et SrIrO_3 comme montré Figure 3.15.

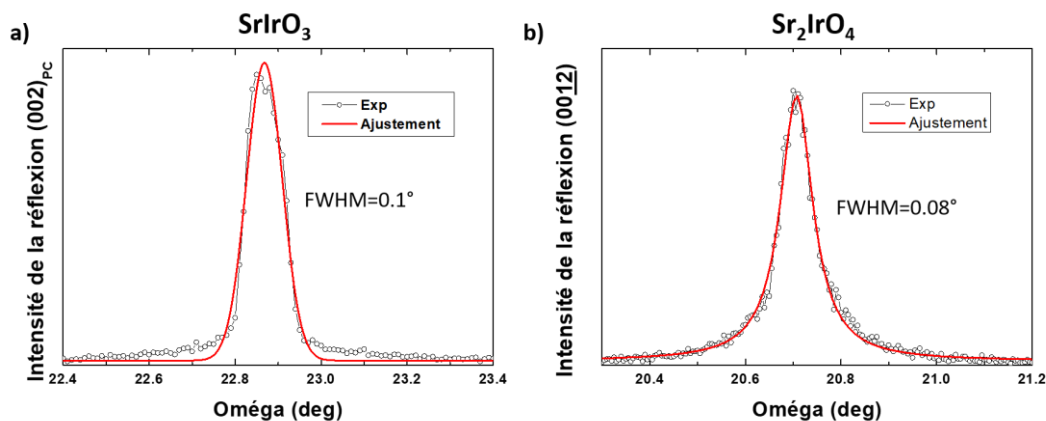


Figure 3.15 : Mesures de type « Rocking curves » réalisées sur a) la réflexion $(002)_{\text{PC}}$ de SrIrO_3 et b) sur la réflexion (0012) de Sr_2IrO_4 .

Ces analyses, qui ont été réalisées sur les réflexions $(002)_{\text{PC}}$ de SrIrO_3 et (0012) de Sr_2IrO_4 montrent des largeurs à mi-hauteur de 0.1° et 0.08° respectivement indiquant la faible désorientation cristalline des couches minces.

D'éventuels défauts dans la structure du film peuvent aussi être évalués en étudiant la largeur des pics de diffraction X à partir d'un diagramme de Williamson-Hall.

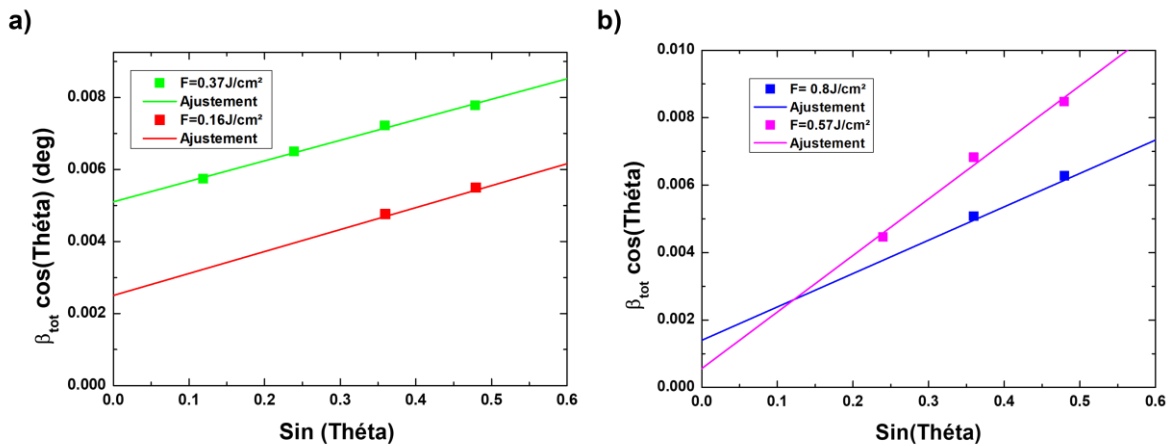


Figure 3.16 : Diagrammes de Williamson-Hall réalisés sur des couches minces de Sr_2IrO_4 où la fluence du laser a été modifiée. En a) est présenté le cas de couches minces d'épaisseur 20 nm et ayant eu un mode de croissance 2D, en b) le cas de couches minces d'épaisseur 50 nm ayant eu un mode de croissance Stranski-Krastanov.

La Figure 3.16 montre cette analyse pour un film de Sr_2IrO_4 . Sur ce diagramme, nous avons représenté $\beta_{tot} \cos(\theta)$ où β_{tot} correspond à la largeur à mi-hauteur mesurée sur les spectres de diffraction en fonction de $\sin(\theta)$. Ce diagramme permet de déterminer les contraintes inhomogènes ε au sein des cristallites et leur taille moyenne t par la relation suivante (avec $K = 1$) :

$$\beta_{tot} \cos(\theta) = \frac{K\lambda}{t} + 4\varepsilon \sin(\theta)$$

Ainsi, en Figure 3.16 a nous avons représenté sous la forme d'un diagramme de Williamson-Hall les données obtenues sur des films ayant la même épaisseur ($e = 20$ nm), la même structure 2D mais déposés avec des fluences de laser différentes. Il est possible d'observer que les pentes s obtenues sur les deux films sont presque identiques ($s = 0.0057$ pour $F = 0.37 \text{ J/cm}^2$ et $s = 0.0061$ pour $F = 0.16 \text{ J/cm}^2$) induisant que les contraintes inhomogènes (ε) des cristallites sont sensiblement identiques dans les deux cas : $\varepsilon = 1.43 \cdot 10^{-3}$ pour $F = 0.37 \text{ J/cm}^2$ et $\varepsilon = 1.53 \cdot 10^{-3}$ pour $F = 0.16 \text{ J/cm}^2$. L'ordonnée à l'origine permet d'obtenir une valeur de la taille moyenne des cristallites. Ainsi nous trouvons : $t = 26.88 \text{ nm}$ pour $F = 0.37 \text{ J/cm}^2$ et $t = 54.85 \text{ nm}$ pour $F = 0.16 \text{ J/cm}^2$. Nous pouvons ainsi dire que dans le cas de films ayant une croissance 2D, la fluence du laser ne va pas jouer sur la densité de défauts structuraux dans la couche mais va influencer sur la taille des cristallites. Ceci est à mettre en regard avec le temps de dépôt qui est rallongé pour une fluence plus faible : 30 minutes pour $F = 0.37 \text{ J/cm}^2$ et 2 heures pour $F = 0.16 \text{ J/cm}^2$. Notons pour finir que ces résultats ne sont valables que dans le cas d'un croissance 2D (Franck-van der Merwe) ou Stranski-Krastanov.

3.2.4 Microscopie en champ proche (AFM)

Afin d'étudier l'évolution de la rugosité de surface de nos films avec les paramètres de croissance comme la fluence du laser, des études AFM en mode contact ont aussi été effectuées. Lorsque la fluence du laser augmente, la rugosité du film augmente. Ceci peut être observé sur les images AFM (Figure 3.17) où des fluences très différentes ont été employées.

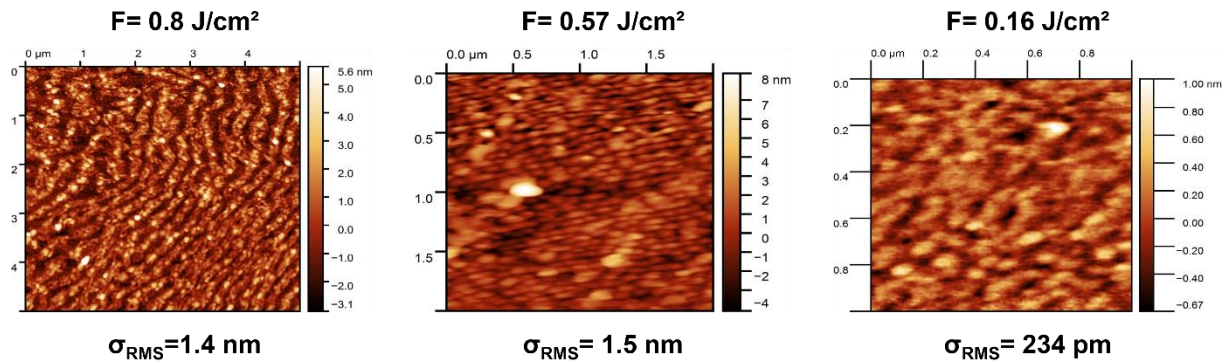


Figure 3.17 : Images AFM réalisées sur des films minces de Sr_2IrO_4 avec des fluences du laser (et des puissances incidentes P) différentes. Les films avec $F=0.8 J/cm^2$ et $F=0.57 J/cm^2$ sont 3D tandis que le film avec $F=0.16 J/cm^2$ est 2D.

Nous pouvons comparer cette observation à des mesures de diffraction. Nous représentons en Figure 3.16 b le diagramme de Williamson-Hall de deux couches minces de Sr_2IrO_4 d'épaisseur 55 nm ayant eu une croissance de type 3D et ayant été obtenues avec des fluences de laser plus élevées. Nous constatons que l'ordonnée à l'origine des deux courbes est différente et semble suivre la même logique que pour les couches déposées à des fluences plus faibles. En effet, nous pouvons déterminer une taille moyenne de cristallite de 244nm pour $F=0.57 J/cm^2$ et de 98nm pour $F=0.8 J/cm^2$ (ces tailles de cristallites sont plus élevées que dans le cas des deux couches précédentes en raison de la plus grande épaisseur de la couche). Néanmoins, la pente de ces deux courbes est différente. En effet, nous obtenons une pente de 0.0099 pour $F=0.81 J/cm^2$ et une pente de 0.01677 pour $F=0.57 J/cm^2$ permettant de déterminer une contrainte inhomogène de $\epsilon=2.2 \cdot 10^{-3}$ et $\epsilon=3.73 \cdot 10^{-3}$ respectivement. Les valeurs de contrainte inhomogène apparaissent un ordre de grandeur au-dessous de la valeur de la contrainte épitaxiale mais deux à trois fois plus élevé que dans les films déposés avec des fluences plus faibles et ayant une croissance 2D .

Nous pouvons donc conclure ces analyses en disant que la fluence du laser a pour effet de jouer sur la taille des cristallites : plus la fluence du laser est faible, plus les cristallites ont une taille importante.

3.2.5 Caractérisations physiques

Nous avons enfin caractérisé ces films minces d'iridate en transport et en magnétisme, avec le soucis de comparer ces mesures à celles obtenues dans les monocristaux.

Magnétométrie VSM

Parmi les trois phases que nous avons pu déposer avec la cible stoechiométrique de Sr_2IrO_4 , seule la phase Sr_2IrO_4 a un moment magnétique suffisamment important pour qu'il soit détectable avec un magnétomètre (VSM ou SQUID). Sr_2IrO_4 a une structure globalement antiferromagnétique avec les moments alignés dans le plan (a,b) que nous avons présenté au chapitre 1. Les rotations des octaèdres provoquent l'apparition d'un « canting » de spin engendrant un moment magnétique net suivant l'axe \vec{b} au-dessous de $T_N=240 K$.

Puisque le signal magnétique détecté est très faible, nous avons réalisé les mesures magnétiques préalablement sur le substrat et nous avons ensuite mesuré dans les mêmes conditions le film de Sr_2IrO_4 déposé sur ce substrat. Le signal magnétique correspondant à la couche est alors la

différence des deux mesures. Nous présentons Figure 3.18 a la mesure d'aimantation en fonction de la température sous un champ magnétique de 2 Tesla après un refroidissement sous champ magnétique.

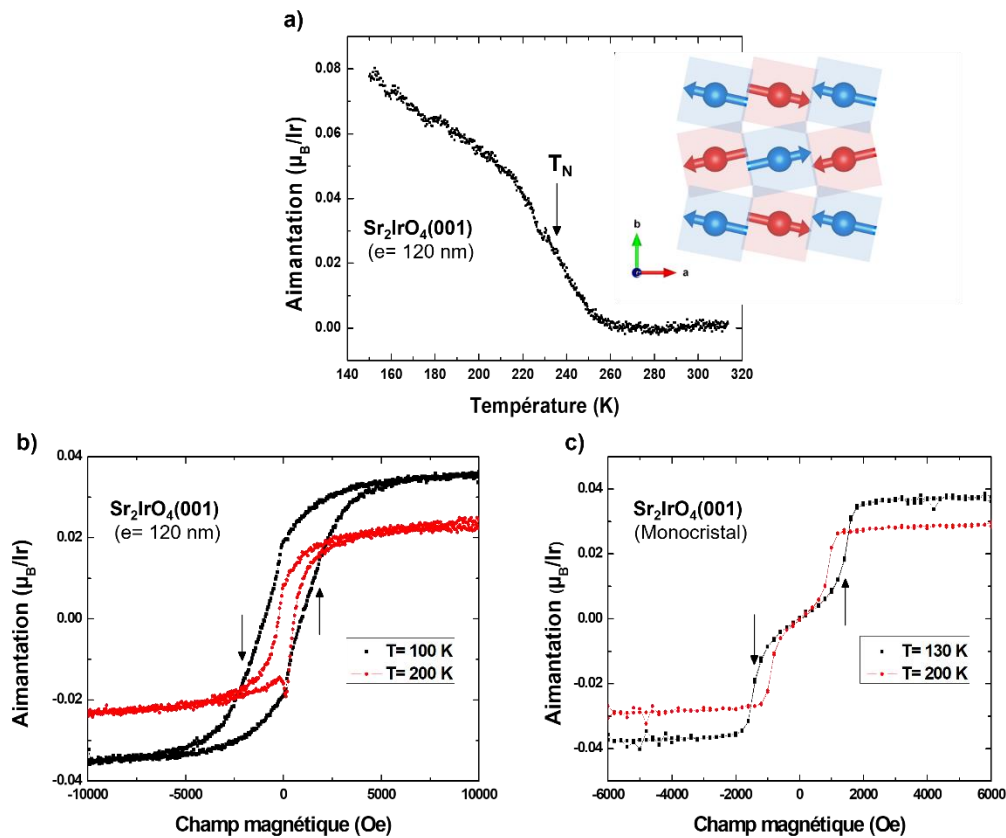


Figure 3.18 : a) Aimantation d'une couche mince de $\text{Sr}_2\text{IrO}_4(001)$ d'épaisseur 120 nm en fonction de la température après refroidissement sous champ $\mu_0H = 2$ Tesla., Insert : structure magnétique de Sr_2IrO_4 , chaque couche de IrO_6 étant représentée d'une couleur différente b) cycles d'aimantation du film mince à $T=100$ K et $T=200$ K Les flèches indiquent la transition de type « spin-flop ». c) Cycles d'aimantation d'un monocristal de Sr_2IrO_4 à $T=130$ K et $T=200$ K. Les flèches indiquent la transition « spin-flop ».

Cette mesure d'aimantation en fonction de la température pour un film mince de Sr_2IrO_4 ($e=120$ nm) met en évidence un saut d'aimantation autour de $T_N=230$ K, correspondant à la température de transition magnétique (AF-F) et au « canting » de spins attendu dans Sr_2IrO_4 . Cette température de transition correspond à ce qui est observé dans les monocristaux de Sr_2IrO_4 tout comme la valeur du moment magnétique à saturation qui est autour de $0.08\mu_B/\text{Ir}$ ¹²⁷.

Les cycles d'hystérésis obtenus à $T=100$ K et $T=200$ K (figure 18b) sur ce même film, présentent de cycles ouverts avec des champs coercitifs $\mu_0H_c=9500$ Oe à $T=100$ K et $\mu_0H_c=3000$ Oe à $T=200$ K, correspondant aux valeurs observées dans les films de Sr_2IrO_4 ¹⁸⁸. Néanmoins, il existe une différence prononcée entre les cycles d'aimantation obtenus sur des couches minces et les cycles d'aimantation obtenus sur des monocristaux (Figure 3.18 c). En effet, les cycles d'aimantation des films sont ouverts tandis que ceux des cristaux sont fermés. De plus, la transition de « spin-flop » sur les cristaux est clairement discernable à $\mu_0H=15000$ Oe (indiquée par une flèche sur la Figure 3.18c) alors que sur les films, celle-ci ne correspond qu'à une légère déformation du cycle. Nous supposons que ces différences sont liées à l'état de contrainte des films mais également au désordre qui peut exister dans les films, probablement plus important que celui existant dans les cristaux.

Transport électronique

Nous avons également réalisé des mesures de transport sur nos films minces de Sr_2IrO_4 et SrIrO_3 à l'aide d'un appareil de magnéto-transport (PPMS, voir chapitre 2). Les mesures de résistance dc ont été effectuées en géométrie 4 points sur des échantillons lithographiés afin de remonter précisément à la résistivité des films. La Figure 3.19 montre la courbe typique de l'évolution de la résistivité d'un film mince de Sr_2IrO_4 ($e=23\text{ nm}$) en fonction de la température. Sr_2IrO_4 a le comportement isolant attendu qui a pu être analysé par différents modèles de conduction. Nous avons ajusté cette courbe suivant trois modèles : le modèle de l'activation thermique, le modèle de Mott ou « Variable Range Hopping » (Mott-VRH) et un modèle de Mott modifié ou modèle de type Efros-Shklovskii (ES-VRH). Nous trouvons que ces trois modèles de conduction sont applicables sur des plages de température différentes. Le modèle d'activation thermique s'ajuste bien pour les températures comprises entre 200 K et 300 K avec une énergie d'activation thermique autour de $E_a=94.4\text{ meV}$ comme Lu *et al.*¹⁸⁹. Le modèle de Mott-VRH permet quant-à-lui d'ajuster correctement la courbe entre 130 K et 200 K. Nous trouvons une température de Mott : $T_M=60.10^6\text{ K}$ en accord également avec Lu *et al.*¹⁸⁹. Le modèle de type ES-VRH semble lui bien décrire la résistivité entre 50 K et 90 K, avec une température $T_{ES}=370\text{ K}$, cohérente avec celle de Lu *et al.*

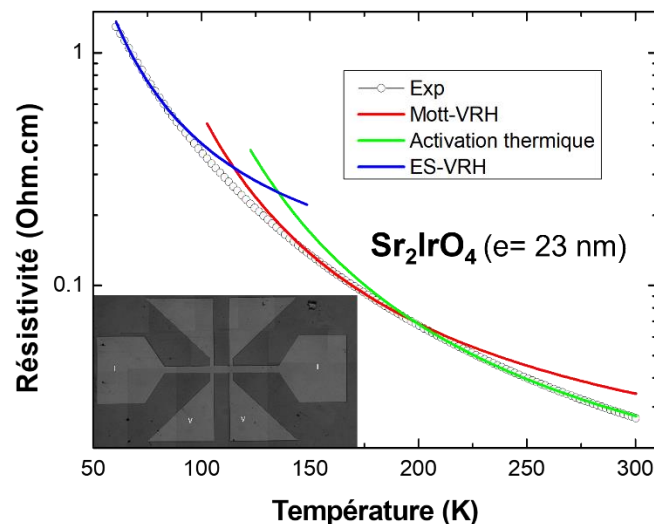


Figure 3.19 : a) Résistivité en fonction de la température d'un film mince de $\text{Sr}_2\text{IrO}_4(001)$ ($e=23\text{ nm}$) avec différents ajustements selon la gamme de température : modèles VRH, ES-VRH et activation thermique. En insert le motif obtenu après photolithographie UV.

Concernant le transport dans les films minces de SrIrO_3 , différents comportements sont observés en fonction des conditions d'oxydation (Figure 3.20). Les films minces déposés selon nos conditions standard ($T_{\text{sub}}=500\text{ °C}$ et $P_{\text{O}_2}=0.25\text{ mbar}$) présentent tous un comportement isolant. Ce comportement est singulier car d'après la littérature les films minces de SrIrO_3 ont un comportement métallique avec une transition métal-isolant observée à très basse température (autour de 30 K)^{40,76,185,190–194}. Nous savons que nos films ont la bonne structure cristallographique grâce aux mesures de diffraction de rayons X (Figure 3.14). Nous pouvons supposer que l'origine de ce comportement isolant est lié à la présence de défauts comme des lacunes d'oxygène. En effet, Groenendijk *et al.*¹⁹⁵ ont observé l'effet de ces lacunes d'oxygène dans le transport de SrIrO_3 . Nous avons donc réalisé différents recuits sous oxygène afin de combler éventuellement les lacunes en oxygène. Ces recuits

ont été réalisés soit *in situ* dans le bâti PLD où la pression d'oxygène a été fortement augmentée et en laissant l'échantillon à la température de dépôt, soit *ex situ* dans un four où l'échantillon est placé dans une ampoule de verre dans laquelle est envoyée du dioxygène à pression atmosphérique. Nous avons ensuite mesuré systématiquement la résistivité en fonction de la température de ces échantillons (Figure 3.20).

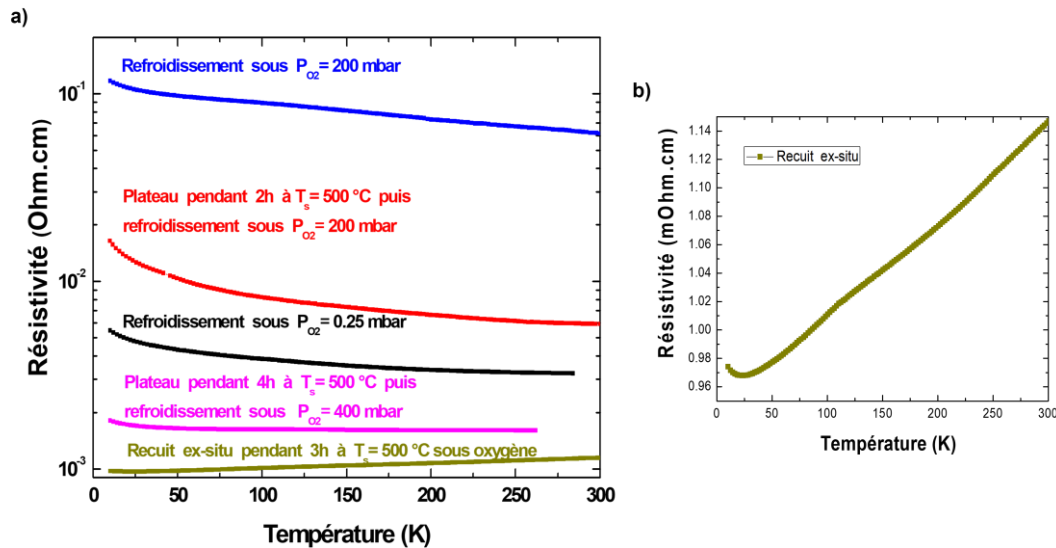


Figure 3.20 : Résistivité en fonction de la température de films minces de SrIrO₃(001) ayant subi des recuits et/ou refroidissement sous oxygène : a) *in situ* et b) *ex-situ*.

Le film ayant eu un refroidissement sous P_{O₂} = 0.25 mbar (courbe noire) a une résistivité plus faible que celui ayant été refroidi sous P_{O₂} = 200 mbar (courbe bleue). Ceci est certainement la preuve que le refroidissement sous une forte pression d'oxygène permet de combler une partie des lacunes d'oxygène. Lorsqu'un recuit (plateau à T_{sub} = 500 °C) est réalisé en plus du refroidissement sous forte pression d'oxygène, la résistivité diminue encore (courbe rose). Celle-ci diminue d'autant plus que le recuit est long et que la pression d'oxygène est importante. Afin de soumettre nos échantillons à une atmosphère encore plus oxydante, nous avons aussi réalisé un recuit *ex situ* dans un four tubulaire sous oxygène à la pression atmosphérique pendant 3 heures. Dans ce cas, le film réalisé dans les conditions standard (T_{sub} = 500 °C et P_{O₂} = 0.25 mbar) adopte un comportement métallique typique de SrIrO₃ (courbe verte).

Notons que nous pouvons à partir de ces mesures de résistivité estimer la valeur du gap en calculant l'énergie d'activation thermique en fonction de la température. Nous constatons que celui-ci passe d'une valeur de 50 meV dans le film refroidi sous P_{O₂} = 0.25 mbar à une valeur de 100 meV dans celui ayant eu un refroidissement sous P_{O₂} = 200 mbar avec un plateau de 2 heures à cette pression. Ceci traduit donc une augmentation de la taille du gap, cohérente avec un comblement des lacunes en oxygène.

En conclusion, nous sommes donc en mesure de réaliser la croissance cristalline de films minces de Sr₂IrO₄, SrIrO₃ ou Sr₃Ir₂O₇ en PLD à partir d'une cible stoechiométrique de Sr₂IrO₄ synthétisée au laboratoire en jouant sur les paramètres de croissance (pression d'oxygène, température du substrat). Les films de Sr₂IrO₄ ont les bonnes propriétés physiques en comparaison aux résultats de la littérature. Concernant les couches minces de SrIrO₃, un comportement isolant est observé qui peut être résolu en effectuant un recuit en dehors de la chambre de dépôt. Ce recuit *ex situ* peut néanmoins poser un problème si nous voulons réaliser des hétérostructures aux interfaces maîtrisées et n'ayant

pas revu l'air. Les propriétés d'oxydation semblant être à l'origine du comportement isolant que nous observons *in situ*, nous avons donc entrepris dans un second temps la croissance des films minces de SrIrO_3 à partir d'une cible stoechiométrique de SrIrO_3 .

3.3 Dépôt des films minces de SrIrO_3 à partir de la cible de SrIrO_3

Plusieurs études ont montré qu'il était possible d'obtenir des couches minces d'iridate en utilisant une cible de SrIrO_3 ^{185,192}. En particulier, la croissance par PLD de couches minces de SrIrO_3 utilisant une cible stoechiométrique de SrIrO_3 ont déjà été publiées¹⁹⁶.

Dans cette partie, nous allons donc présenter la croissance de SrIrO_3 à partir d'une cible stoechiométrique de SrIrO_3 (synthétisée en suivant la même méthode que précédemment) sur substrat de $\text{SrTiO}_3(001)$ mais aussi sur des substrats à base de scandium. La principale différence lors de la croissance provient de la température du substrat qui est passée de 500 °C à 600 °C pour obtenir la phase souhaitée.

3.3.1 Diffraction RHEED

Nous montrons ci-dessous (Figure 3.21) les clichés de diffraction RHEED avant et après dépôt d'un film mince de SrIrO_3 déposé à $T_{\text{sub}}=600$ °C et $P_{\text{O}_2}=2.5 \cdot 10^{-1}$ mbar.

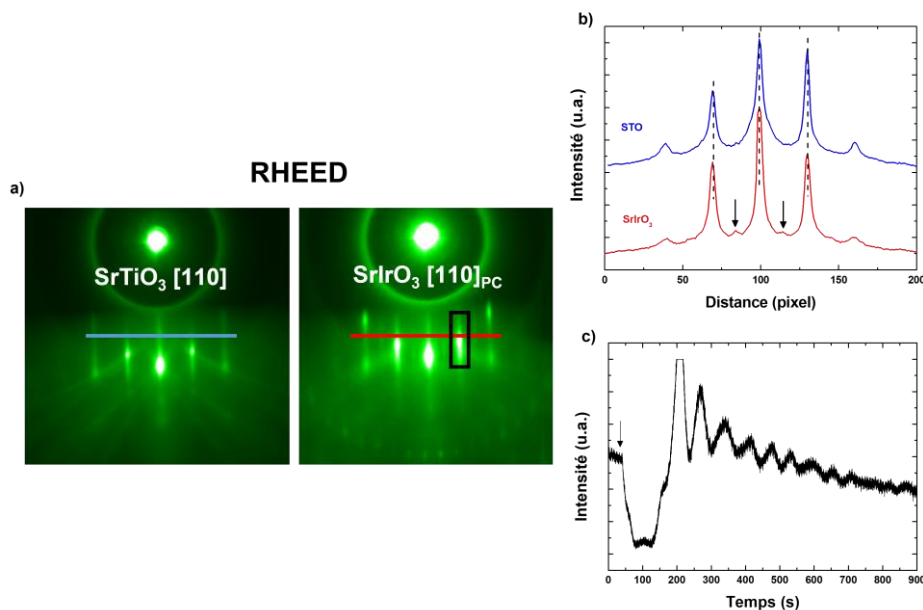


Figure 3.21 : a) Clichés de diffraction RHEED de SrTiO_3 [110] et de SrIrO_3 en fin de croissance ($e=11$ nm). b) Profils d'intensité réalisés suivant les lignes bleue et rouge. c) Enregistrement des oscillations RHEED issu du carré noir.

Le cliché RHEED après dépôt atteste une nouvelle fois d'une croissance 2D. Sur les profils réalisés avant et après dépôt, nous pouvons observer que les espacements entre les lignes sont identiques pour le substrat et pour le film. Ceci est marqué par les lignes pointillées de la Figure 3.21b et indique que le film déposé a adopté le paramètre de maille du substrat. Nous notons également la présence de lignes supplémentaires marquées par des flèches sur le profil pouvant indiquer un doublement de la maille. La présence de ces tiges de diffraction ont été observées par Guo *et al.*¹⁹⁷ et interprétées par une rotation des octaèdres IrO_6 , rotation qui se produit dans des films d'épaisseur

supérieure à 4 mailles atomiques. Le film élaboré ici ayant une épaisseur de 11 nm, cette observation est donc peut-être compatible avec les résultats de cette publication.

Nous avons également analysé l'évolution de l'intensité des tiges de diffraction RHEED en fonction du temps de dépôt. Nous pouvons clairement observer des oscillations RHEED, de périodes 64 s sur les 700 premières secondes du dépôt. Sachant que nous avons réalisé un dépôt ici de 30 minutes et que le film a une épaisseur de 11 nm, nous en concluons que chaque oscillation correspond à une épaisseur de 0.39 nm, soit le paramètre de la maille pseudocubique de SrIrO_3 .

3.3.2 Réflectivité X

Nous avons également mesuré l'épaisseur des films minces en réflectivité X (Figure 3.22).

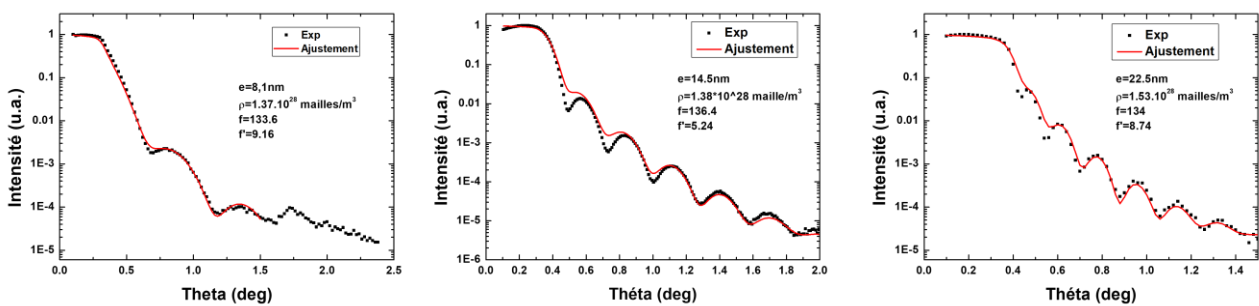


Figure 3.22 : Réflectivités X mesurées sur des films minces de SrIrO_3 de différentes épaisseurs.

L'ensemble des paramètres obtenus à partir des ajustements avec le logiciel Simulreflec est une nouvelle fois cohérent avec les valeurs théoriques de SrIrO_3 ($\rho=1.63 \cdot 10^{28}$ mailles/ m^3 , $f=134$ et $f'=8.7$).

3.3.3 Diffraction de rayons X

Nous avons réalisé de la même façon que précédemment des mesures de diffraction de rayons X en configuration $\theta/2\theta$ afin déterminer si le film adopte bien la structure orthorhombique et si des phases parasites sont présentes ou non. Nous montrons les spectres de diffraction obtenus (Figure 3.23) pour des films minces élaborés à $T_{\text{sub}}=500^\circ\text{C}$ ou $T_{\text{sub}}=600^\circ\text{C}$ sous une pression d'oxygène $P_{\text{O}_2}=0.25\text{mbar}$.

Les spectres de diffraction X de ces deux films nous permettent d'identifier la phase orthorhombique comme la seule phase présente. En effet, uniquement les pics (hk0) de la phase orthorhombique de SrIrO_3 sont présents. L'existence de la phase monoclinique (6H) impliquerait la présence de réflexions supplémentaires et situées à d'autres angles de diffraction¹⁹⁸. Nous pouvons aussi exclure la présence de Sr_2IrO_4 en raison de l'absence d'une raie (0012) à $2\theta=42.1^\circ$ ou (0016) à $2\theta=57^\circ$ ¹⁸⁵. Nous montrons un détail du spectre de diffraction X en Figure 3.23 b autour de la raie (220) de SrIrO_3 . Aucune différence de position de cette raie est observée. Dans les deux films, la réflexion SrIrO_3 (220) se situe à $2\theta=45.7^\circ$ soit la position attendue et correspondant à un paramètre $c=3.98\text{\AA}$. De plus, puisque le pic de diffraction X se situe exactement au même endroit, nous pouvons dire que les deux films subissent la même contrainte épitaxiale.

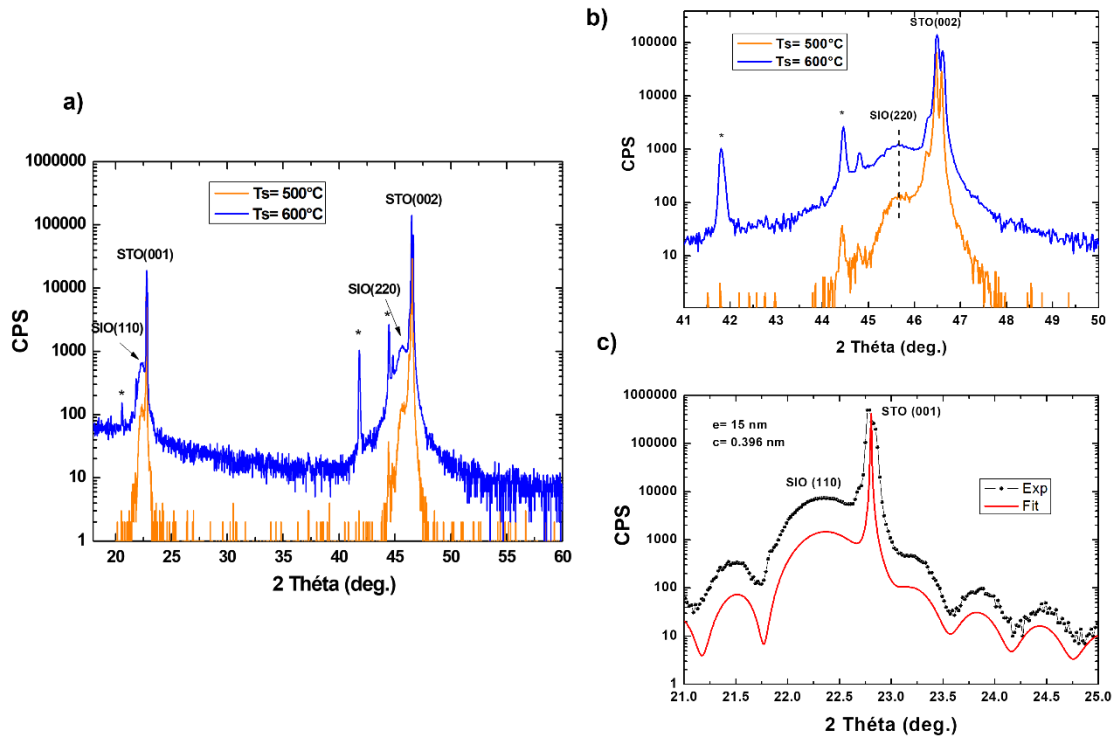


Figure 3.23: a) Spectres de diffraction de rayons X (géométrie θ - 2θ) de deux films minces de SrIrO_3 élaborés sur $\text{SrTiO}_3(001)$ à $T_{\text{sub}} = 500^\circ\text{C}$, et $T_{\text{sub}} = 600^\circ\text{C}$. b) Détails autour de la réflexion $(220)_{\text{ortho}}$. c) Visualisation et simulation des franges de Laue autour de la réflexion $(110)_{\text{ortho}}$.

La présence de franges de Laue autour des pics de diffraction atteste également de la cohérence cristalline des couches minces. Ces oscillations de Laue ont été simulées par un sinus cardinal dont la période dépend du nombre de mailles atomiques en Figure 3.23 c. La période des oscillations nous confirme que le film étudié a une épaisseur de 15 nm comme attendu d'après la fluence utilisée ou la mesure de réflectivité X.

Afin d'exclure complètement la présence de la forme monoclinique (6H) dans nos films de SrIrO_3 , des cartes de l'espace réciproque ont aussi été réalisées (Figure 3.24). Nous avons enregistré ces cartes autour des raies (002) et (103) de la maille pseudocubique. En effet, la réflexion (002) présente deux raies satellites à $q_x = 0.00238\text{\AA}^{-1}$ dans le cas de la présence de la forme monoclinique¹⁹¹. Nous observons sur notre carte d'espace réciproque autour de cette raie (002) l'absence de ces pics satellites permettant d'exclure la présence de la phase monoclinique.

Afin d'accéder aux paramètres de maille dans le plan, nous avons aussi réalisé une carte autour de la réflexion (103) de la maille pseudocubique de SrIrO_3 . Nous observons que la couche est en compression sur le substrat (valeur de q_z inférieure au pic (103) de SrTiO_3). Nous localisons cette réflexion à $q_x = 1.61\text{\AA}^{-1}$ et $q_z = 4.74\text{\AA}^{-1}$ permettant de remonter aux paramètres de maille suivants : $a = b = 3.906\text{\AA}$ et $c = 3.97\text{\AA}$. Les paramètres a et b correspondent à ceux de SrTiO_3 tandis que le paramètre c montre une elongation de 8%, qui est proche du paramètre δ attendu (voir Tableau 1).

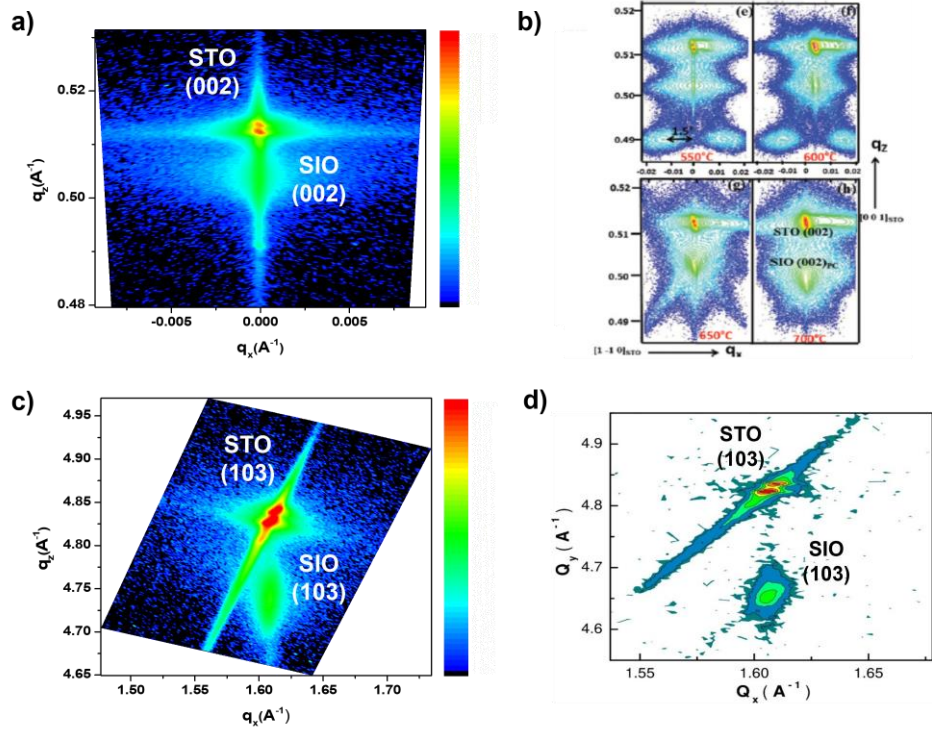


Figure 3.24 : Cartes d'espaces réciproques réalisées sur un de nos films de $SrIrO_3$ de 11 nm d'épaisseur déposé sur $STO(001)$ autour des réflexions a) (002) et c) (103). En comparaison : b) cartes autour de la raie (002) issues de ¹⁹¹ et d) carte autour de la raie (103) issue de ⁴¹.

Nous avons finalement aussi réalisé des mesures de type « rocking curve » sur les films minces de $SrIrO_3(001)$. La Figure 3.25 montre une « rocking curve » sur la raie (002) d'un film mince de $SrIrO_3$ d'épaisseur 12nm. La largeur du pic, obtenue à partir d'un ajustement par une courbe lorentzienne, est de 0.017° , témoignant que nos films ont une faible concentration de défauts.

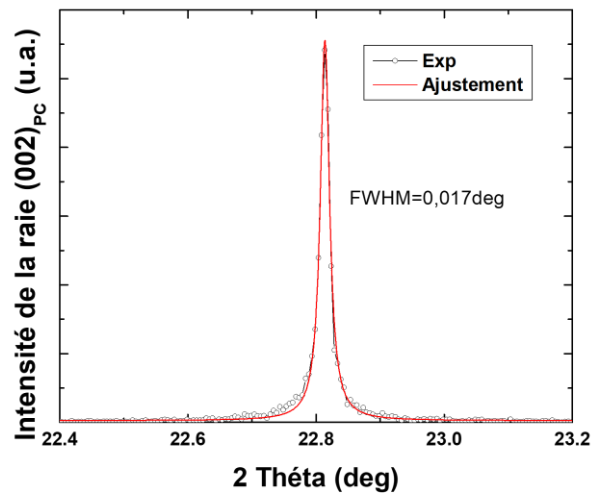


Figure 3.25 : « Rocking curve » réalisée autour de la réflexion $(002)_{PC}$ d'un film mince de $SrIrO_3(001)$ d'épaisseur 12 nm déposé sur $SrTiO_3(001)$.

Même si nous avons donc obtenu des couches minces ayant une structure orthorhombique que ce soit avec la cible de Sr_2IrO_4 ou SrIrO_3 , nous avons regardé si une différence de paramètre de maille existait entre ces deux types de croissance. Nous montrons en Figure 3.26 une superposition des spectres de diffraction $\theta/2\theta$ autour de la réflexion (002) de SrTiO_3 .

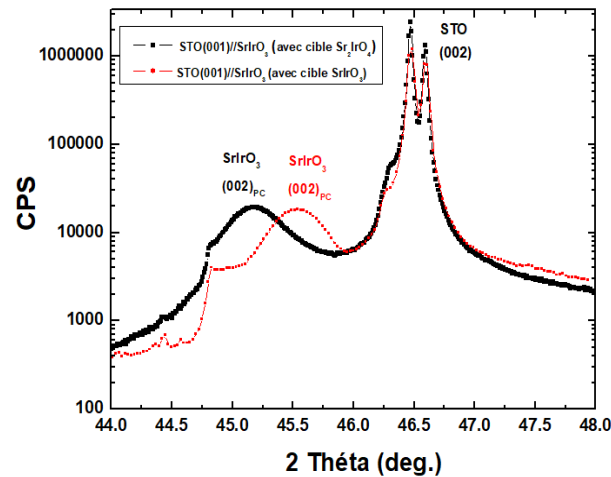


Figure 3.26 : Superposition des spectres θ - 2θ de deux films de SrIrO_3 déposés en utilisant soit une cible de Sr_2IrO_4 soit une cible de SrIrO_3

Il est possible d'observer un déplacement du pic correspondant à la réflexion $(002)_{pc}$ de SrIrO_3 entre le film réalisé en utilisant la cible Sr_2IrO_4 et celui réalisé avec la cible SrIrO_3 . Ce déplacement du pic de diffraction nous indique une augmentation du paramètre c sur le film ayant été déposé en utilisant la cible stoechiométrique de Sr_2IrO_4 . En effet, nous trouvons que la paramètre c a une valeur de 4.01 Å dans ce cas alors qu'une valeur de 3.98 Å est observée dans le cas du film déposé avec la cible de SrIrO_3 .

3.3.4 Microscopie en champ proche (AFM)

Nous présentons Figure 3.27 les images de topographie (mode contact) de deux couches minces de SrIrO_3 déposées à $T_{sub}=500^\circ\text{C}$ et $T_{sub}=600^\circ\text{C}$.

Les images de topographie montrent différentes organisations en fonction de la température de croissance. La couche déposée à $T_{sub}=500^\circ\text{C}$ présente clairement des terrasses de largeur de 200 nm. De plus, nous observons des crevasses entre ces terrasses qui semblent se propager jusqu'au substrat. La présence de ces crevasses pourrait être à l'origine du comportement isolant que nous observons pour cet échantillon (voir ci-après).

Dans le cas de la couche déposée à $T_{sub}=600^\circ\text{C}$, les images AFM montrent un recouvrement plus uniforme du substrat. Sur le profil de l'image AFM, une alternance de terrasses de largeur 0.3 μm est observable avec une hauteur de 0.4 nm en moyenne, soit la hauteur d'une maille pseudocubique de SrIrO_3 . La présence de ces marches est le témoin de la dernière monocouche atomique en formation. Nous pouvons donc dire que dans ce cas la couche a un mode de croissance 2D et que la percolation a eu lieu. C'est pourquoi, tous les films minces de SrIrO_3 élaborés par la suite à partir de la cible de SrIrO_3 seront obtenus avec une température de substrat de 600°C.

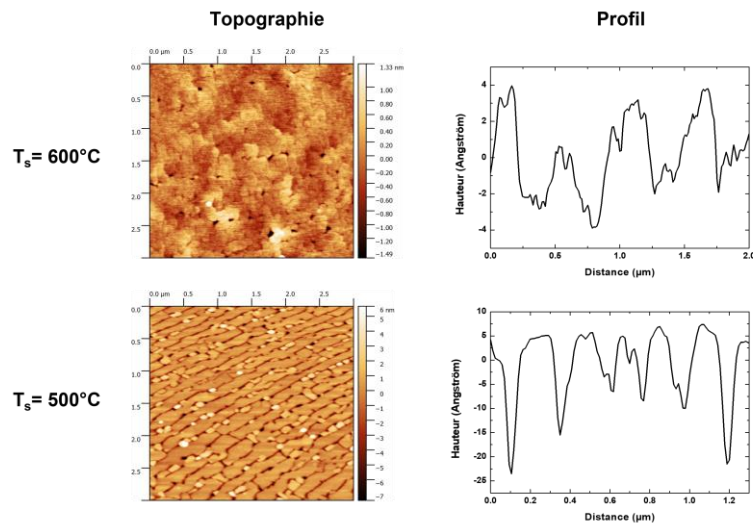


Figure 3.27 : Image d'AFM de topographie de deux films de $SrIrO_3$ déposés à $T_{sub}=500\text{ °C}$ et $T_{sub}=600\text{ °C}$.

Nous avons aussi étudié la topographie des couches ultra-minces d'épaisseur 2.5 nm et 4 nm. pour analyser les premiers stades de la croissance. Comme le montre la Figure 3.28, des îlots se forment sans percoler. Cette absence de percolation et donc de continuité de la couche explique pourquoi la résistance mesurée est très élevée pour ces épaisseurs (voir 3.3.5).

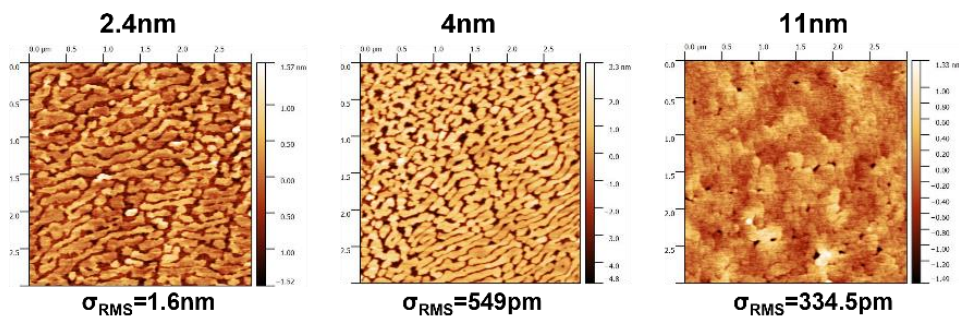


Figure 3.28 : Mesure de topographie par AFM de couches minces de $SrIrO_3$ déposées sur $SrTiO_3(001)$ d'épaisseur 2.4nm, 4nm et 11nm

3.3.5 Transport électronique dc

Selon les conditions de croissance (T_s , P_{O_2}), nous pouvons donc observer de fortes différences dans les propriétés de transport comme le montre la Figure 3.29 a. En particulier, selon la température de croissance, une couche mince autour de 19-22 nm d'épaisseur peut présenter un comportement plus ou moins résistif dans une gamme de température plus ou moins grande.

Les conditions de croissance permettant d'obtenir un comportement métallique avec la résistivité la plus faible sur la plus grande plage de température sont donc : $T_{sub}=600\text{ °C}$ et $P_{O_2} = 0.25$ mbar comme le montre la Figure 3.29 b. Dans ce cas une transition métal-isolant (MIT) autour de 100 K est observée. A partir de ces conditions de croissance optimales, nous nous sommes aussi intéressés à l'effet de l'épaisseur sur la résistivité et la transition métal-isolant. Nous montrons en Figure 31 b les résistivités de couches minces de $SrIrO_3$ ayant des épaisseurs de 5.5 nm, 11 nm, 11.6 nm et 22 nm. Nous constatons que plus les couches sont minces plus la résistivité est élevée du fait de la réduction drastique d'une dimension ¹⁹⁹ affectant le libre parcours moyen. Les résistivités des couches minces

d'épaisseur 2.5nm et 4nm sont quant à elles trop élevées pour être mesurées avec le PPMS et ne sont donc pas représentées. Dans le cas de SrIrO_3 un autre facteur peut également jouer un rôle sur la résistivité. Lorsque les couches minces de SrIrO_3 ont une épaisseur inférieure à 3-4 mailles atomiques, la rotation des octaèdres suivant \vec{c} de SrIrO_3 est bloquée, entraînant un état isolant et l'apparition d'un moment magnétique^{200,201}. Le composé ne présentant plus de rotation des octaèdres, SrIrO_3 se retrouve alors analogue à Sr_2IrO_4 où la conjonction du couplage spin-orbite et des corrélations électroniques permet l'ouverture d'un gap.

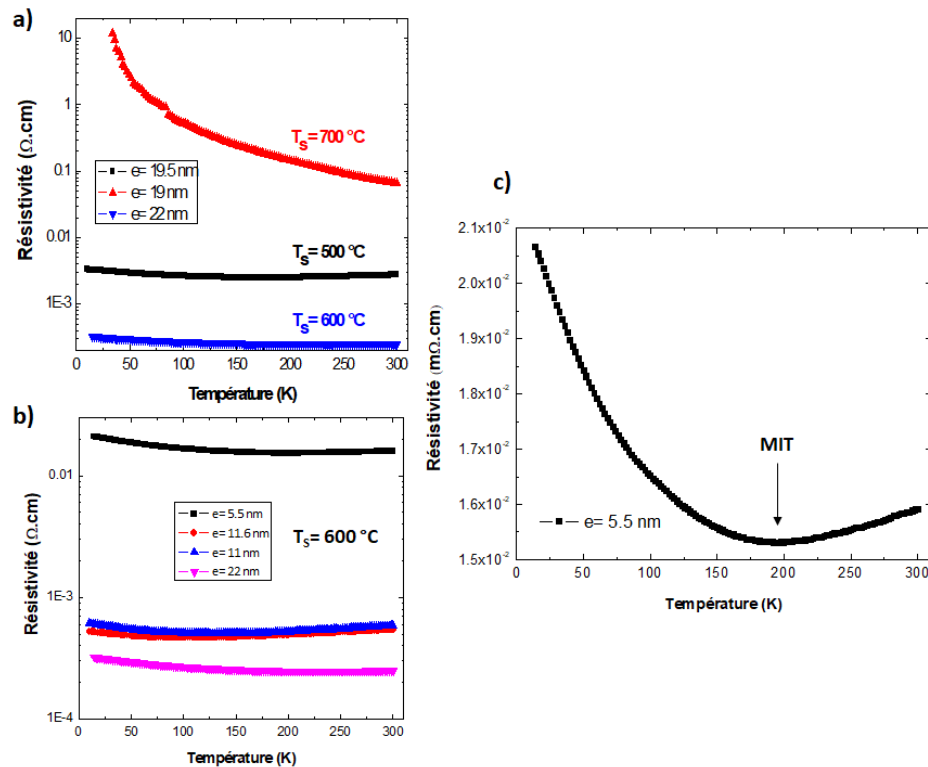


Figure 3.29 : a) Résistivité en fonction de la température en modifiant T_s , b) Résistivité en fonction de la température en modifiant l'épaisseur pour $T_s = 600$ °C, c) Résistivité en fonction de la température d'une couche ultra-mince montrant la transition métal-isolant (MIT) autour de 180 K.

3.4 Dépôt des couches minces de SrIrO_3 sur des substrats à base de scandium

Après avoir optimisé les conditions de croissance des films minces de $\text{SrIrO}_3(001)$ sur $\text{SrTiO}_3(001)$ à partir d'une cible stoechiométrique de SrIrO_3 , nous avons étudié la croissance de SrIrO_3 sur des substrats à base de scandium ($\text{DyScO}_3(001)$, $\text{DyScO}_3(110)$ et $\text{GdScO}_3(110)$) afin de piloter la contrainte et l'orientation cristallographique des films⁸¹. Comme nous le verrons par la suite (chapitre 4), l'un des objectifs de cette thèse sera d'étudier l'impact de ces changements sur la structure de bandes des films de SrIrO_3 et les propriétés topologiques prédites pour certains de ces films.

3.4.1 Diffraction RHEED

La Figure 3.30 montre les clichés de diffraction RHEED des substrats et films minces de SrIrO_3 en fin de croissance.

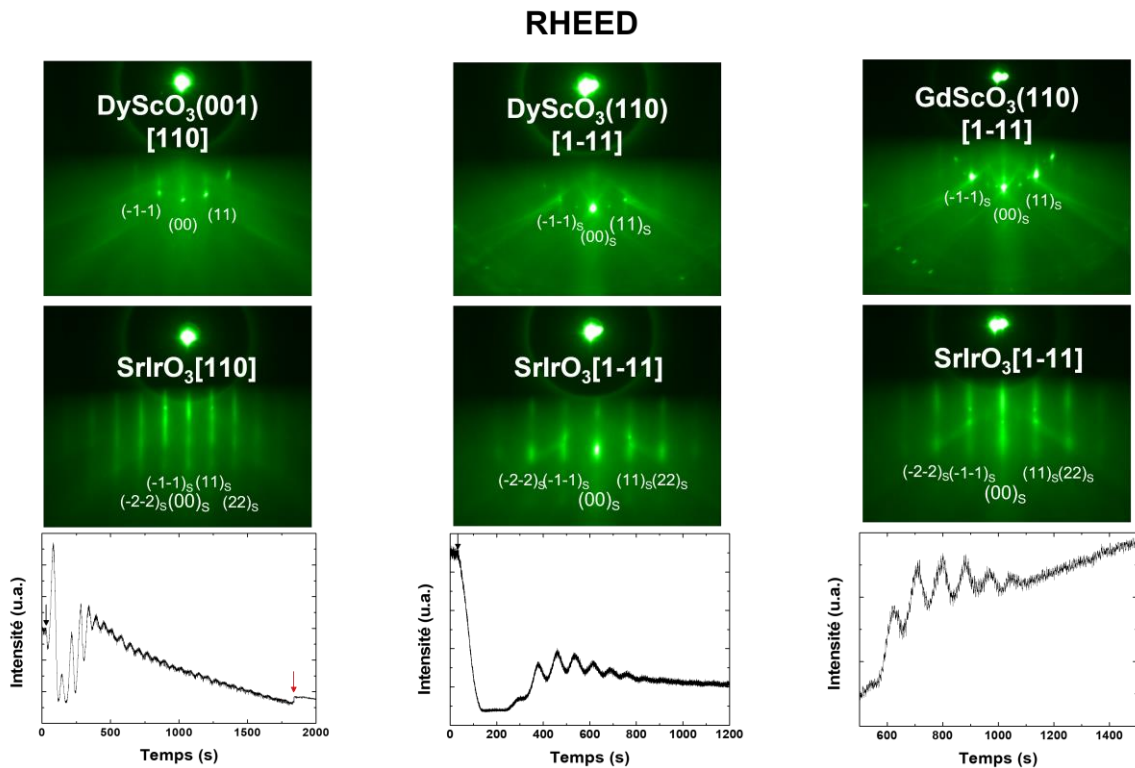


Figure 3.30 : Clichés de diffraction RHEED des films minces de SrIrO_3 (11 nm) déposés sur les substrats $\text{DyScO}_3(001)$, $\text{DyScO}_3(110)$ et $\text{GdScO}_3(110)$ et évolution de l'intensité de la tige spéculaire au cours du dépôt de SrIrO_3 pour chaque substrat.

Ces clichés de diffraction RHEED nous informent une nouvelle fois de la nature 2D des dépôts réalisés. Nous avons également étudié l'évolution de l'intensité des tiges spéculaires au cours du dépôt (Figure 3.30). Nous observons nettement des oscillations RHEED indiquant encore un mode de croissance « couche par couche », ce qui nous permet de déterminer qu'une oscillation correspond à une épaisseur de 0.4nm, soit une maille pseudocubique de SrIrO_3 (distance entre deux plans IrO_2). Ces trois films ont une épaisseur autour de 10 nm (temps de dépôt de 36 minutes pour ceux déposés sur $\text{DyScO}_3(110)$ et $\text{GdScO}_3(110)$ et de 30 minutes pour celui déposé sur $\text{DyScO}_3(001)$).

3.4.2 Réflectivité et diffraction de rayons X

Des mesures de réflectivité de rayons X, qui complètent les mesures RHEED *in situ*, nous permettent de confirmer l'épaisseur de ces couches minces ($e=10$ nm) avec des densités et facteurs de structure atomique cohérents avec ceux de la phase SrIrO_3 ($\rho=1.63 \cdot 10^{28}$ mailles/ m^3 , $f_{\text{théorique}}=134$, $f'_{\text{théorique}}=8.74$). Les ajustements de ces courbes ont été effectués avec les logiciels « Reflex » et « Simulelec ».

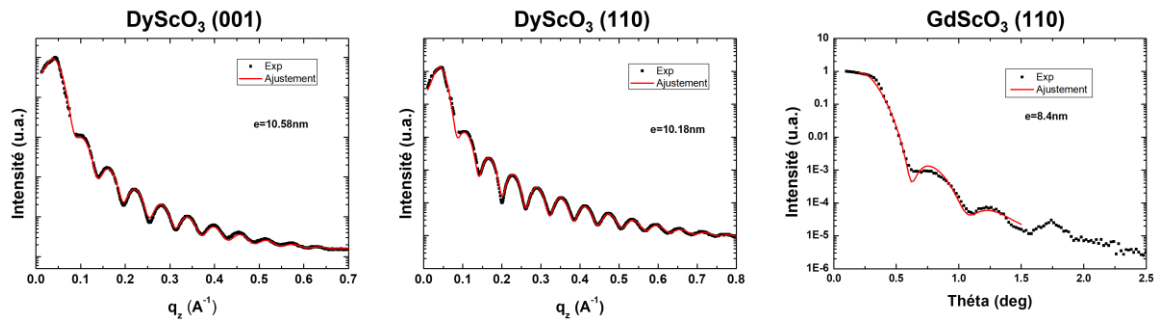


Figure 3.31 : Réflectivité de rayons X des couches minces de SrTiO₃ déposées sur DyScO₃(001), DyScO₃(110) et GdScO₃(110).

Nous avons aussi caractérisé ces films en diffraction de rayons X, soit sur le diffractomètre Brüker D8 de l'université Paris-Saclay, soit sur rayonnement synchrotron (Synchrotron SOLEIL, ligne SIXS). Nous montrons en Figure 3.32 un détail des spectres de diffraction réalisés en géométrie θ - 2θ autour de $2\theta = 45^\circ$ sur la ligne SIXS.

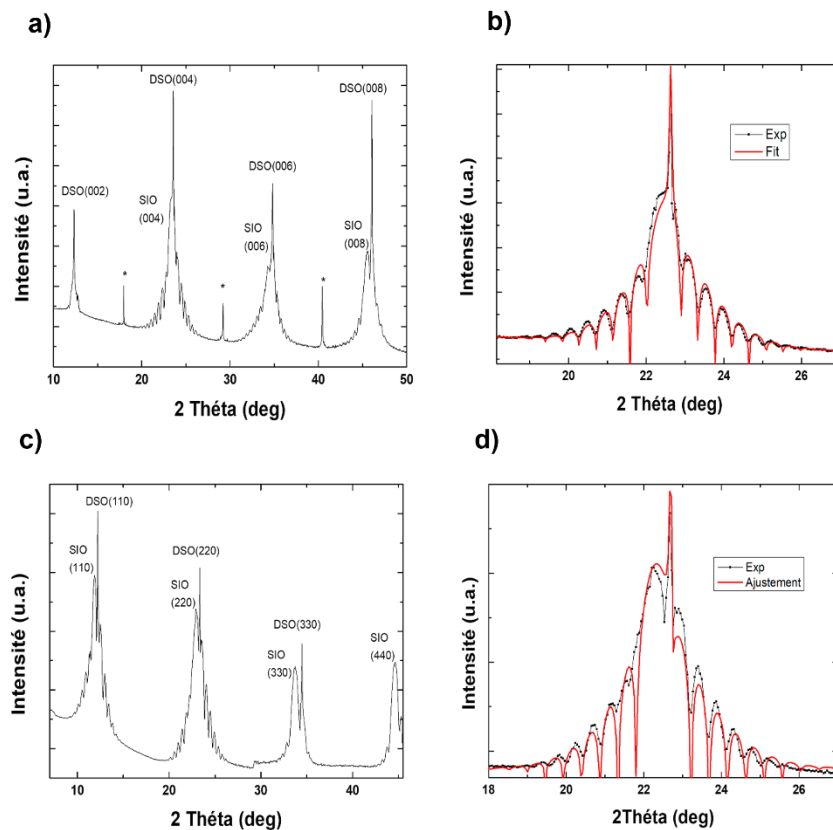


Figure 3.32 : Spectres θ - 2θ (Ligne SIXS, synchrotron Soleil) réalisés à une énergie de 16 keV pour un film mince de SrTiO₃. a) Dépôt sur DyScO₃(001) avec b) un agrandissement autour du pic (004) montrant les franges de Laue et l'ajustement permettant d'estimer l'épaisseur à 10.4 nm. c) Dépôt sur DyScO₃(110) avec d) un agrandissement autour du pic (004) montrant les franges de Laue et l'ajustement permettant d'estimer l'épaisseur à 9.6 nm.

Nous pouvons constater une variation de la valeur du paramètre de maille hors-plan indiquant une modification de l'état de contrainte du film mince avec le substrat utilisé. De plus, comme mentionné dans la littérature^{41,72}, nous nous attendons à une croissance selon la direction [110] pour les couches minces déposées sur SrTiO₃(001), DyScO₃(110) et GdScO₃(110) alors qu'une croissance selon la direction [001] doit avoir lieu sur le substrat DyScO₃(001)⁸¹. Les analyses menées sur la ligne

SIXS du synchrotron Soleil vont nous permettre de déterminer précisément la symétrie de nos films comme nous allons le voir dans le chapitre suivant.

Chapitre 4. Structure électronique des films minces de SrIrO₃ sondée par photoémission résolue en angle

4.1 Position du problème

SrIrO₃ adopte donc la forme allotropique orthorhombique lorsqu'il est sous forme de film mince. Nous remontrons en Figure 4.1 cette structure. Les rotations des octaèdres d'oxygène dans le plan (*a,b*) et selon *c* créent 4 sites octaédriques inéquivalents que nous représentons avec des couleurs différentes. Ces rotations d'octaèdre engendrent des repliements des bandes dans le plan (*a,b*) et selon *c* menant à la formation d'une ligne de points de Dirac²⁰².

Dans les films minces, l'interaction avec le substrat est susceptible de générer une contrainte et de modifier cette structure. Comme ces modifications peuvent potentiellement modifier les propriétés topologiques de SrIrO₃ en influant sur la rotation des octaèdres, il est particulièrement intéressant de déterminer la structure cristallographique exacte et son impact sur les propriétés électroniques en transport ou par photoémission résolue en angle (ARPES). C'est l'objet de ce chapitre.

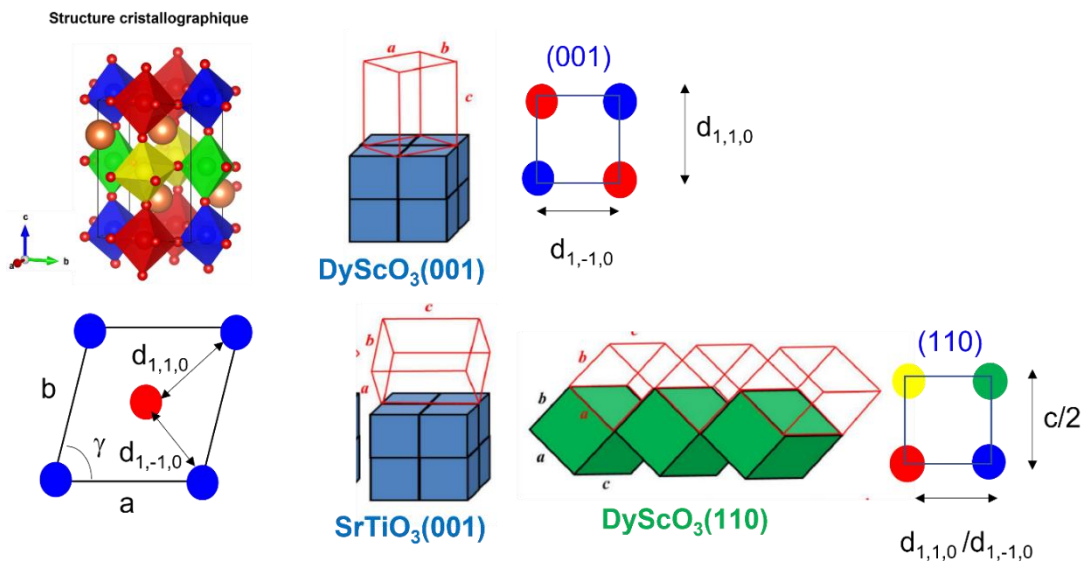


Figure 4.1 : Structure cristallographique de SrIrO₃ où les quatre sites octaédriques inéquivalents sont marqués de différentes couleurs. Nous montrons dans cette figure les relations d'épitaxie possibles pour une croissance de SrIrO₃ selon [110] et [001] et nous montrons les sites octaédriques marqués de sphères colorées en contact avec le substrat dans les deux cas. Nous montrons la localisation dans la maille cristalline de SrIrO₃ des distances $d_{1,1,0}$ et $d_{1,-1,0}$ et de l'angle γ qui vont influencer sur les propriétés de SrIrO₃. Certaines figures sont issues de²⁰³.

Il y a potentiellement deux directions de croissance possibles pour SrIrO₃. Dans le cas d'une croissance suivant la direction [001], l'épitaxie avec le substrat est alors réalisée par les environnements rouge et bleu (première ligne de la figure), alors que pour une croissance selon la direction [110], celle-ci s'effectue par les quatre environnements d'oxygène (deuxième ligne). Les brisures de symétrie induites dans ces deux directions de croissance seront alors différentes.

Fruchter *et al.*⁸¹ ont montré que la croissance de SrIrO₃ avait lieu le plus souvent selon [110] sur SrTiO₃(001) bien qu'une croissance selon [001] soit relativement proche en énergie. Les auteurs ont aussi suggéré qu'il serait possible de stabiliser la croissance de SrIrO₃ selon différentes orientations cristallographiques à partir du choix du substrat. Ils basent cette hypothèse sur des calculs *ab initio* et sur le fait que le déplacement des atomes à l'interface film/substrat rendrait une direction de croissance énergétiquement plus favorable qu'une autre. Ainsi la croissance aurait lieu suivant [110] sur SrTiO₃(001), DyScO₃(110) et GdScO₃(110) alors qu'elle se produirait suivant [001] sur DyScO₃(001).

Liu *et al.*⁷² ont présenté une étude de diffraction de surface d'une couche mince de SrIrO₃ déposée sur DyScO₃(110) ainsi que des calculs de bandes où ils s'intéressent à l'effet de différentes symétries sur la morphologie du point de Dirac. Ils énoncent que la brisure de la symétrie « *n*-glide » ouvre un gap au niveau du point de Dirac et qu'un film de SrIrO₃ déposé sur DyScO₃(110) présenterait donc cette brisure de symétrie (même si la structure cristallographique et l'orientation de ce film n'est pas déterminée de façon précise).

Nous chercherons dans ce chapitre à déterminer la structure cristallographique de SrIrO₃ déposé sur différents substrats par diffraction de rayons X de surface (ligne SIXS du synchrotron SOLEIL). Nous confirmerons les orientations prédites par Fruchter *et al.*⁸¹ et nous déterminerons les brisures de symétrie présentes pour chaque substrat sélectionné. Nous appliquerons un soin particulier à déterminer les paramètres pouvant influencer sur les propriétés physiques de SrIrO₃ (les distances inter-réticulaires $d_{1,1,0}$, $d_{1,-1,0}$, $d_{0,0,1}$ et les angles Ir-O-Ir comme indiqué sur la Figure 4.1). Nous comparerons également ces données aux mesures de transport dc pour étudier l'influence de la structure cristalline sur les propriétés de conduction.

Nous présenterons dans un second temps une étude d'ARPES des couches minces de SrIrO₃ réalisées sur les trois substrats : SrTiO₃(001), DyScO₃(001) et GdScO₃(110), qui ont donc des directions de croissance et des contraintes différentes pour tenter de déterminer l'influence des symétries et de la contrainte sur la structure de bandes de SrIrO₃.

4.2 Effet du substrat sur la structure cristallographique des films minces de SrIrO₃

Nous avons étudié la structure cristallographique de trois films minces de SrIrO₃ (avec une épaisseur $e = 10$ nm), élaborés sur SrTiO₃(001), DyScO₃(001) et GdScO₃(110), par diffraction de surface sur la ligne SIXS du synchrotron Soleil. Ces mesures nous ont permis de déterminer la direction de croissance, le système cristallin, les éléments de symétrie présents dans nos couches et leur groupe d'espace. Dans cette partie, les angles des mesures de diffraction correspondent à ceux d'un diffractomètre 6 cercles en position verticale décrit en Figure 2.8 b.

4.2.1 Film de SrIrO₃ déposé sur SrTiO₃(001)

Sur un substrat de SrTiO₃(001), deux directions de croissance pour SrIrO₃ sont possibles : selon [001] ou selon [110]. Si cette dernière se produit, nous devons alors observer des réflexions aux indices demi-entiers du substrat dans les scans (H,0,0) et (0,K,0) puisque l'axe \vec{c} du film se trouve orienté de

façon équiprobable suivant l'axe \vec{a} ou \vec{b} du substrat. Ces réflexions sont quant-à-elles absentes dans le cas d'une croissance selon [001].

Nous pouvons observer sur les spectres (H,0,0) et (0,K,0) effectués sur ce film (Figure 4.2) deux réflexions peu intenses situées aux indices demi-entiers du substrat. Ces réflexions aux indices demi-entiers nous démontrent donc que la croissance de SrIrO₃ sur SrTiO₃(001) se fait selon la direction [110]. La faible intensité de ces tiges intermédiaires est due au fait que le doublement de maille selon l'axe \vec{c} de SrIrO₃ est lié à la position des atomes d'oxygène qui ont un faible facteur de structure atomique.

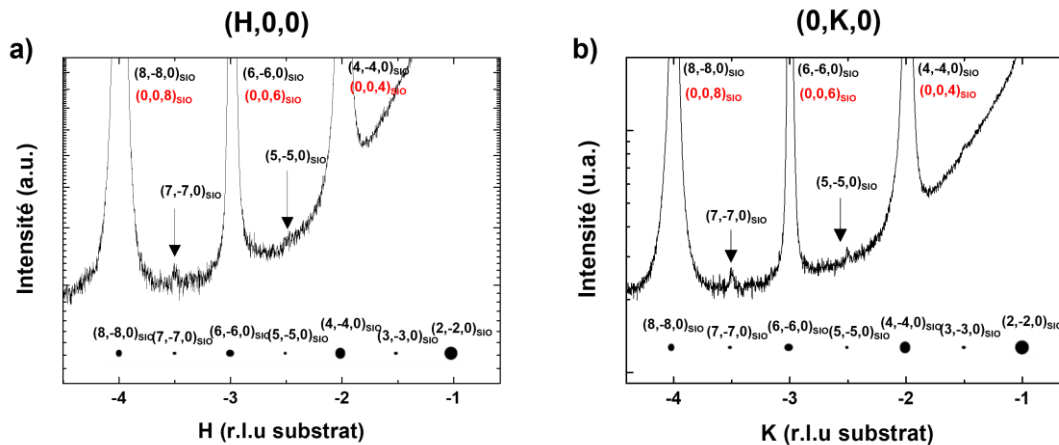


Figure 4.2 : Spectres (H,0,0) et (0,K,0) réalisés sur une couche mince de SrIrO₃ déposée sur un substrat de SrTiO₃(001). Sous le scan se trouve une modélisation de l'intensité des pics de la couche. Les pics de la couche sont indexés dans la matrice de la couche mince selon une direction de croissance [110]. Les indices correspondant à la direction [H,-H,0] sont en noir, ceux de la direction [0,0,L] sont en rouge.

Nous avons aussi comparé les intensités des pics de diffraction (H,-H,0) à une modélisation réalisée avec le logiciel de cristallographie « CarIne » (points en noirs en-dessous des scans de la Figure 4.2). Nous pouvons observer une bonne correspondance entre l'intensité des pics de diffraction (H,0,0) et (0,K,0) et la simulation. Le fait que nous observons des intensités similaires sur les deux types de spectre et notamment pour les pics aux indices demi-entiers du substrat rejoint l'idée de l'équiprobabilité d'obtenir l'axe \vec{c} du film selon l'axe \vec{a} ou \vec{b} du substrat. Nous pouvons également affirmer à partir de ces scans que la distance entre atomes d'iridium de la couche correspond au paramètre de maille dans le plan du substrat (3.905 Å) indiquant donc une forte contrainte.

Nous avons également réalisé des spectres suivant les orientations [H,0,L] et [0,K,L] nous permettant de sonder le paramètre hors-plans ainsi que les éléments de symétrie selon cette direction. Nous montrons en Figure 4.3 les spectres (0,-2,L) et (0,2,L) ainsi qu'un ajustement (effectué à partir de courbes de type Lorentzien) permettant de déterminer le paramètre de maille hors-plan.

Les spectres (-2,0,L) et (2,0,L) sont superposables, l'alternance de l'intensité des pics du substrat est la même pour les deux scans et l'intensité de ces pics correspond à la simulation réalisée avec le logiciel CarIne. Nous trouvons $d_{110} = 8.021 \pm 0.015$ Å.

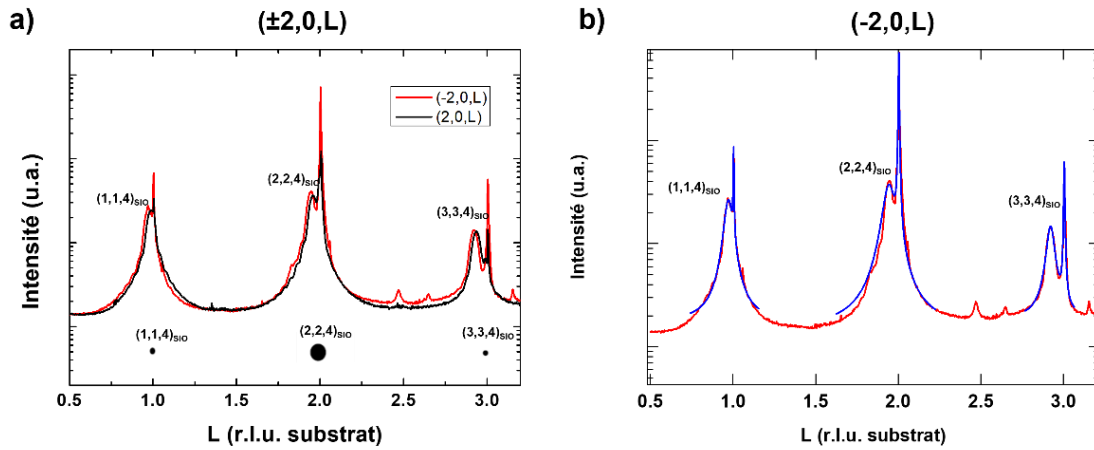


Figure 4.3 : a) Scans selon les raies $(-2,0,L)_{\text{substrat}}$ et $(2,0,L)_{\text{substrat}}$. En-dessous de ces scans une simulation de l'intensité des pics réalisée avec le logiciel *Carlne* est montrée. b) Ajustement (bleu) des pics de la couche et du substrat du spectre $(-2,0,L)$.

A partir de ces informations, nous pouvons déterminer le système cristallin et le groupe d'espace de ce film mince de SrIrO₃ déposé sur SrTiO₃(001). Nous représentons en Figure 4.4 a) les paramètres déjà connus (i.e. $d_{\text{Ir-Ir}}$ et c) ainsi que les paramètres à déterminer (a , b et l'angle γ). Pour déterminer a et b , qui ne sont pas forcément égaux, nous regardons le barycentre des réflexions du film à partir des scans réalisés hors-plans. Nous montrons ainsi le diagramme K en fonction de L du spectre $(0,4,L)$ en Figure 4.4 b). La ligne rouge indique la localisation des pics du film. Nous pouvons observer que le barycentre de ces pics n'est pas centré sur ceux du substrat indiquant que les paramètres a et b ne sont pas égaux.

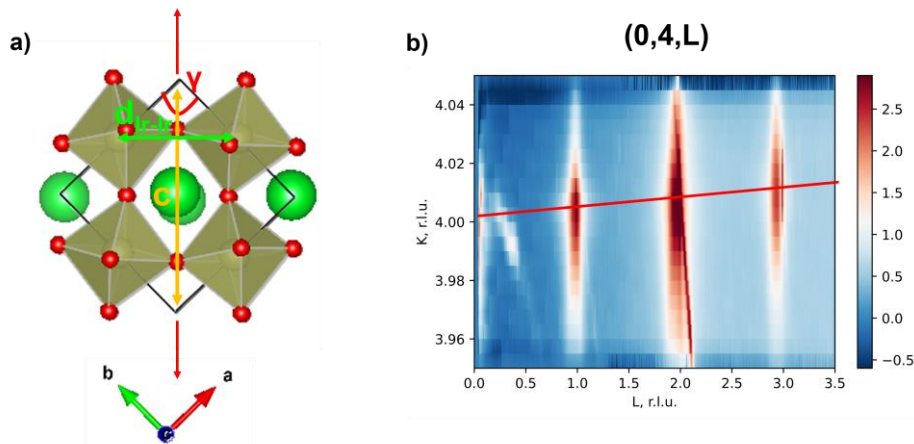


Figure 4.4 : a) Structure cristallographique de SrIrO₃ permettant de déterminer les paramètres suivants : $d_{\text{Ir-Ir}}$, c et l'angle γ . b) Diagramme K en fonction de L du scan $(0,4,L)$ où est représenté en rouge le barycentre des pics de la couche de SrIrO₃.

Comme le paramètre c du film est plus grand que dans le composé massif à l'opposé de la distance $d_{\text{Ir-Ir}}$ dans le plan qui est plus petite à cause de la contrainte épitaxiale, nous pouvons dire que l'angle γ est différent de 90° et donc que le film aura une structure monoclinique. Nous pouvons déduire de ces différentes analyses les paramètres de maille du film : $a = 5.588 \text{ \AA}$, $b = 5.607 \text{ \AA}$, $c = 7.81 \text{ \AA}$ et $\gamma = 88.473^\circ$. Les sous-groupes non-isomorphiques maximaux du groupe d'espace 62 (Pnma) ayant une structure monoclinique sont le groupe 14 ($P12_1/c$) qui inclut la présence d'une symétrie « a-glide » et le groupe 11 ($P12_1/m$) qui induit la présence d'un plan miroir. Puisque SrTiO₃(001) est cubique et que l'axe c de SrIrO₃ se trouve le long des axes a et b de SrTiO₃, ce film conserve un plan miroir. Donc le film de SrIrO₃ déposé sur SrTiO₃(001) appartient au groupe d'espace 11 ($P12_1/m$). Pour résumer :

SrIrO₃ sur SrTiO₃(001)

Direction de croissance : [110]

Système : Monoclinique

Paramètres cristallographiques : $a = 5.588 \pm 0.010 \text{ \AA}$, $b = 5.607 \pm 0.010 \text{ \AA}$, $c = 7.81 \pm 0.014 \text{ \AA}$ et $\gamma = 88.473^\circ$

Groupe d'espace : 11 (P12₁/m)

Eléments de symétrie : plan miroir

Dans le cas d'un dépôt d'une couche mince de SrIrO₃ sur un substrat de SrTiO₃(001), nous pouvons donc affirmer que la symétrie protégeant le point de Dirac au point U (symétrie « n-glide »)⁷² n'est pas conservée. Grâce à ces mesures, nous avons pu déterminer les éléments de symétrie du film et la position des atomes d'iridium mais nous n'avons pas pu déterminer la position des atomes d'oxygène. Or, la rotation des sites octaédriques est à l'origine en grande partie des propriétés physiques de SrIrO₃¹⁹⁷. Afin de déterminer leur position, nous avons réalisé un calcul DFT à l'aide du logiciel Quantum espresso²⁰⁴ permettant d'approximer la position des atomes d'oxygène en déterminant la position leur étant le plus favorable énergétiquement tout en imposant le groupe d'espace 11 (P12₁/m) et en laissant les atomes d'iridium fixes. Nous discuterons des caractéristiques de la maille obtenue au paragraphe 4.2.4.

4.2.2 Film de SrIrO₃ déposé sur DyScO₃(001)

Sur un substrat de DyScO₃(001), il a été prédit dans la littérature⁸¹ que SrIrO₃ pourrait croître selon une direction de croissance [001]. Ceci permettrait de briser des symétries différentes par rapport à une croissance selon [110] comme décrit précédemment sur SrTiO₃(001). Nous avons donc réalisé des spectres dans le plan et hors-plan afin de déterminer les symétries présentes dans ce film et déterminer son système cristallin et son groupe d'espace. Sur ce film, nous travaillons dans une matrice correspondant aux paramètres de maille de DyScO₃, qui a une structure orthorhombique, soit : $a = 5.434 \text{ \AA}$, $b = 5.713 \text{ \AA}$, $c = 7.887 \text{ \AA}$ et $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$.

Nous montrons en Figure 4.5 les scans (H,0,0), (0,K,0) et (H,H,0) avec une modélisation de l'intensité des pics de diffraction réalisée avec le logiciel CarIne. Contrairement au cas du dépôt réalisé sur le substrat de SrTiO₃(001), les pics de diffraction aux indices demi-entiers ne sont pas présents sur les scans (H,0,0) et (0,K,0). Nous pouvons aussi observer sur le scan (H,0,0) le pic de la couche à un indice inférieur à celui du substrat tandis que sur le scan (0,K,0), le pic de la couche se situe à un indice plus grand que celui du substrat. Ceci indique que dans la direction (H,0,0) la couche a un paramètre plus grand que le substrat alors que dans la direction (0,K,0) la couche a un paramètre de maille plus petit que le substrat. Sur les scans (H, H, 0), les pics de couches sont quant-à-eux confondus avec le substrat.

Ces différentes mesures nous permettent d'extraire les paramètres de maille dans le plan suivants : $a = 5.467 \pm 0.014 \text{ \AA}$, soit une elongation de 0.61% par rapport au paramètre a du substrat et $b = 5.616 \pm 0.036 \text{ \AA}$ soit une compression de 1.70% par rapport au paramètre b du substrat. Ces paramètres sont relativement différents de ceux mesurés dans le SrIrO₃ orthorhombique massif, et nous allons essayer de comprendre leur origine.

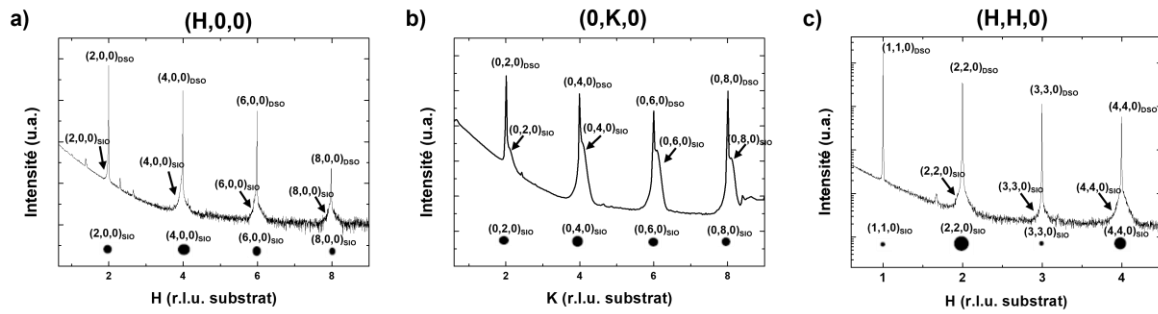


Figure 4.5 : Scans dans le plan réalisés sur un film de SrIrO₃ déposé sur DyScO₃(001). Une simulation de l'intensité des pics de diffraction de la couche est réalisée avec une maille ayant une structure Pbnm pour les scans de type a) (H,0,0), b) (0,K,0), c) (H,H,0)

Le substrat de DyScO₃(001) a été préparé (voir chapitre 3) de telle façon que la terminaison de surface soit du type ScO₂⁻. L'interface entre le film et ce substrat se fait donc entre ce plan ScO₂⁻ et le plan IrO₂ de la couche. L'angle entre les atomes d'iridium plus proches voisins est de ce fait un paramètre important pour comprendre l'épitaxie. Nous appelons z l'angle entre iridium plus proches voisins. Nous pouvons connaître cet angle grâce aux mesures de type « Oméga-scan » en calculant l'angle séparant les réflexions (H,H,0) comme représenté sur le schéma de la Figure 4.6.

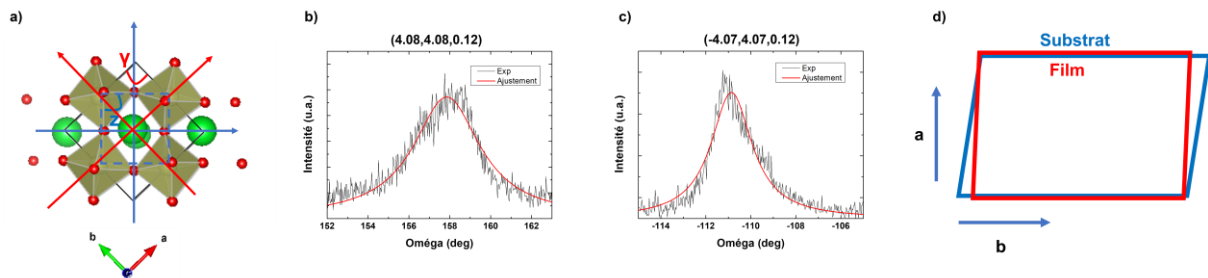


Figure 4.6: a) Schéma de la structure cristalline montrant l'emplacement des angles z et γ , b) Oméga scan autour de la réflexion (4.08,4.08,0.12), c) Oméga scan autour de la réflexion (-4.07,4.07,0.12), d) Représentation de l'épitaxie des quadrilatères formés par les atomes de scandium du substrat et les atomes d'iridium du film.

Nous trouvons alors comme valeurs pour les angles : $z = 88.71^\circ$ et $\gamma = 90^\circ$. Nous pouvons donc dire que le film de SrIrO₃ adopte une structure orthorhombique, comme le SrIrO₃ massif et que l'épitaxie se fait de la manière représentée en Figure 4.6 d) où sont représentés les quadrilatères formés par les atomes de scandium pour le substrat et par les atomes d'iridium pour le film. Ainsi, les atomes du film et du substrat, qui sont situés en diagonale de ce quadrilatère sont en regard tandis que ceux situés sur l'autre diagonale sont décalés. Les atomes d'iridium du film adoptent entre eux un angle z plus proche de 90° comme dans le composé massif. Nous avons pu déterminer le paramètre hors-plan grâce aux scans de type $\theta/2\theta$ (voir chapitre 3), et mesuré une valeur de $c = 8.012 \pm 0.012 \text{ \AA}$. Nous pouvons en conclure que la structure cristalline adoptée par ce film est orthorhombique et que ce film appartient soit au groupe d'espace 62 (Pbnm) si aucune symétrie n'est brisée, soit à l'un des sous-groupes non-isomorphiques maximaux du groupe 62 (Pbnm) avec une structure orthorhombique, à savoir :

- Pna2₁ (groupe d'espace 33) si les rotations d'ordre 2 selon a et c sont brisées ainsi que le plan miroir.
- Pnm2₁ (groupe d'espace 31) si les symétries « a-glide » et les rotations d'ordre 2 suivant a et b sont brisées.
- Pmc2₁ (groupe d'espace 26) si la symétrie « n-glide » ainsi que la rotation d'ordre 2 suivant b et c sont brisées.

-P2₁2₁2₁ (groupe d'espace 19) si les symétries « a-glide », « n-glide » et miroir sont brisées.

Pour déterminer le groupe d'espace, nous avons alors réalisé des spectres de diffraction X selon de nombreuses directions cristallographiques afin de comparer les intensités des pics observés aux simulations associées à une structure de SrIrO₃ orthorhombique appartenant au groupe d'espace 62 (Pbnm) (Logiciel CarIne). Nous montrons en Figure 4.7 trois spectres avec leurs simulations respectives.

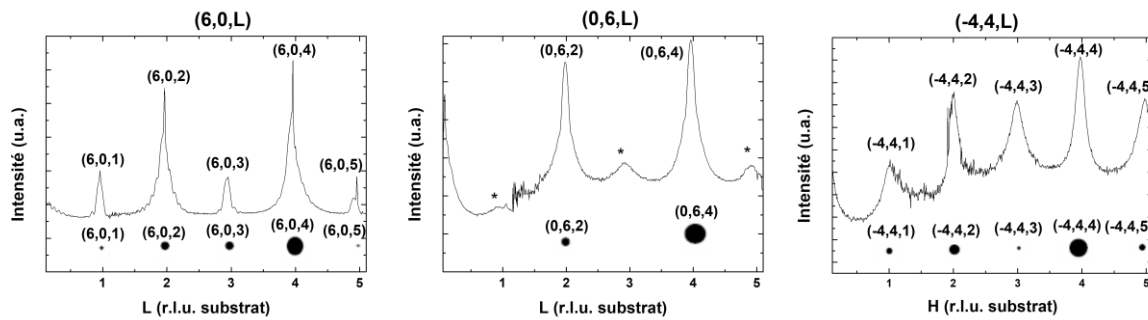


Figure 4.7: Spectres réalisés suivant les directions (6,0,L), (0,6,L) et (-4,4,L) sur le film de SrIrO₃ déposé sur DyScO₃(001). Nous montrons en-dessous du spectre une simulation des intensités des pics avec le logiciel CarIne.

Nous pouvons observer une bonne correspondance entre la simulation et la mesure pour chaque scan. Nous pouvons mettre en évidence sur ces scans la présence d'éléments de symétrie. En effet, sur le scan (6,0,L) nous observons la présence de pics avec des intensités plus fortes pour les pics à L pair. Mais aucun pic de couche ne peut être observé pour H impair, ceci nous indique la présence d'une symétrie de type « a-glide ». Sur le scan (0,6,L), nous pouvons aussi observer des pics de couche uniquement aux indices L pairs. En comparaison avec d'autres scans (0,K,L) qui ont pu être réalisés, ceci nous indique que la somme K+L est paire traduisant la présence d'une symétrie « n-glide ». Sur le scan (-4,4,L), la présence de pics avec des intensités variables pour tout L traduit l'appartenance à une maille de type primitive.

Nous pouvons donc conclure que la couche de SrIrO₃ déposée sur DyScO₃(001) appartient au groupe d'espace 62 (Pbnm) et qu'aucun élément de symétrie n'est brisé par rapport au composé massif comme prédit dans l'article de Fruchter *et al.*⁸¹. Pour résumer :

SrIrO₃ sur DyScO₃(001)

Direction de croissance : [001]

Système : Orthorhombique

Paramètres cristallographiques : a= 5.467±0.014 Å, b= 5.616±0.036 Å, c= 8.012± 0.012 Å et γ= 90°

Groupe d'espace : 62 (Pbnm)

Plans de symétrie : aucune brisure de symétrie (symétries « b-glide », « n-glide » et miroir présents)

Nous apportons donc la preuve expérimentale que l'utilisation de ce substrat provoque une direction de croissance selon [001] et n'occasionne aucune brisure de symétrie. Nous pourrions donc nous attendre à la présence d'un point de Dirac sur ce film. D'une manière analogue à ce que nous avons fait sur le film déposé sur SrTiO₃(001), nous avons aussi approximé la position des atomes d'oxygène par des calculs DFT en utilisant le logiciel QuantumEspresso²⁰⁴. Nous détaillerons en 4.2.4 les caractéristiques de la maille calculée.

4.2.3 Film de SrIrO₃ déposé sur DyScO₃(110)

Nous avons également mesuré par diffraction X de surface une couche mince de SrIrO₃ déposée sur DyScO₃(110). Puisque SrIrO₃ et DyScO₃ ont une structure cristallographique très proche, nous nous attendons à ce que la croissance de SrIrO₃ se fasse ici selon la direction [110]. Ce système a déjà été mesuré en diffraction de surface par Liu *et al.*⁷², et une structure monoclinique (P12₁/m, groupe d'espace n°11) a été déterminée. Nous voulons reproduire ici ces mesures afin de pouvoir comparer des films déposés selon les plans (001) et (110) de DyScO₃.

Afin de ne pas travailler dans la maille monoclinique du substrat, nous avons décidé de travailler dans une maille orthorhombique plus simple (notée « S » par la suite) calquée sur les paramètres cristallographiques du film. Nous avons donc déterminé une maille dite de surface avec les paramètres cristallographiques suivants : $a= 7.887 \text{ \AA}$, $b= 7.89 \text{ \AA}$, $c= 8.0716 \text{ \AA}$ et $\alpha= \beta= \gamma= 90^\circ$. Nous détaillons en annexe le choix de cette maille et de la matrice associée. Pour passer de cette matrice

surfactive à celle du film, nous utilisons ensuite la matrice de passage :
$$\begin{pmatrix} 1/2 & 0 & 1/2 \\ -1/2 & 0 & 1/2 \\ 0 & 1 & 0 \end{pmatrix}$$

Les réflexions issues de l'application cette matrice de passage seront indexées par la lettre « P ».

Nous avons donc réalisé sur ce film une cartographie complète de l'espace réciproque pour $L=0$ (Figure 4.8). Celle-ci met en évidence que le film adopte une structure cristalline voisine du substrat du fait de la coexistence quasi systématique des réflexions du film avec celles du substrat.

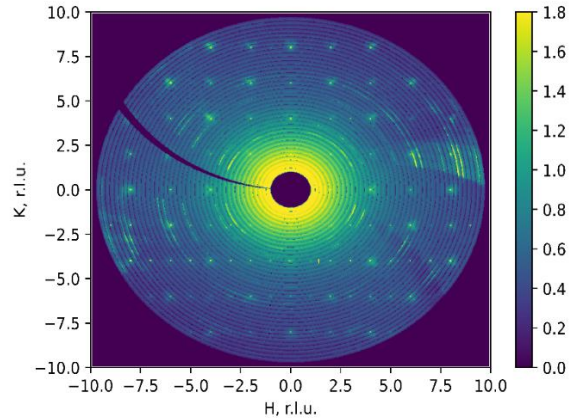


Figure 4.8 : Cartographie de l'espace réciproque du film de SrIrO₃ déposé sur DyScO₃(110) dans laquelle nous pouvons observer une continuité de la structure cristallographique du substrat avec celle du film.

Nous montrons en Figure 4.9 les spectres dans le plan $(H,0,0)_s$ et $(H,2H,0)_s$ et les spectres hors-plan $(4,0,L)_s$ avec l'ajustement des pics de diffraction ainsi qu'une simulation de l'intensité des pics (logiciel Carlne) à partir de la maille publiée par Liu *et al.*⁷². Nous pouvons ainsi déterminer le paramètre de maille dans le plan : $a= 7.821 \pm 0.012 \text{ \AA}$ et le paramètre de maille hors-plan obtenu à partir de la moyenne de plusieurs ajustements réalisés sur des scans hors-plan : $c= 8.002 \pm 0.025 \text{ \AA}$.

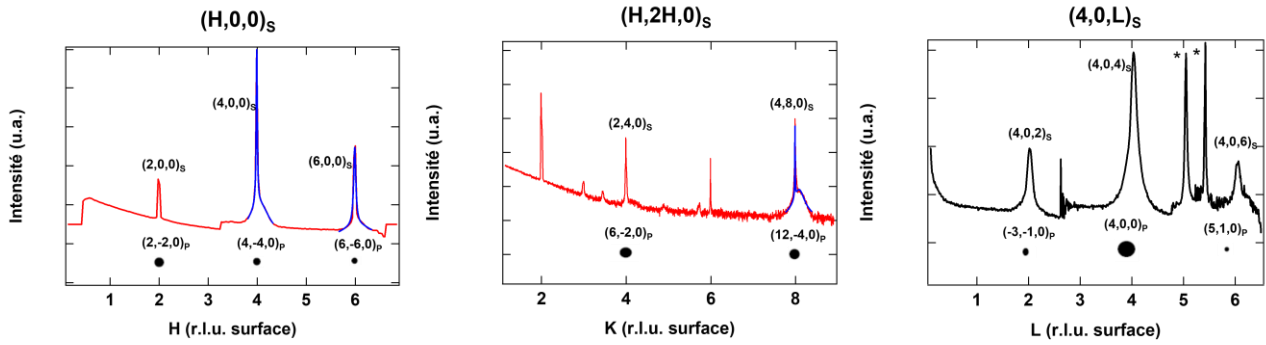


Figure 4.9 : Spectres réalisés suivant les directions $(H,0,0)_S$, $(H,2H,0)_S$ et $(4,0,L)_S$ sur lesquels des ajustements par deux lorentziennes sont montrés en bleu. Une simulation de l'intensité des pics réalisée avec le logiciel CarIne est montrée en-dessous du spectre.

Pour détecter la présence d'une symétrie « n-glide » ou « b-glide », d'autres spectres ont été réalisés dans l'espace réciproque (Figure 4.10). En particulier, les scans de type $(H,0,L)_S$ nous permettent d'obtenir des informations sur les éléments de symétrie. La présence de la réflexion $(2,0,1)_P$ sur le scan $(2,1,L)_S$ nous prouve que ni une symétrie « n-glide » n'est présente dans ce film (une symétrie « n-glide » aurait été présente si la condition d'extinction sur le scan $(H,0,L)$: $H+L=2n+1$ avait été respectée) ni une symétrie « b-glide » (une symétrie « b-glide » aurait été présente si la condition d'extinction sur le scan $(H,0,L)$: $L=2n+1$ avait été respectée). Nous confirmons aussi l'absence de symétrie « b-glide » par la présence d'un pic correspondant à $(3,0,3)_P$ sur le scan $(3,3,L)_S$.

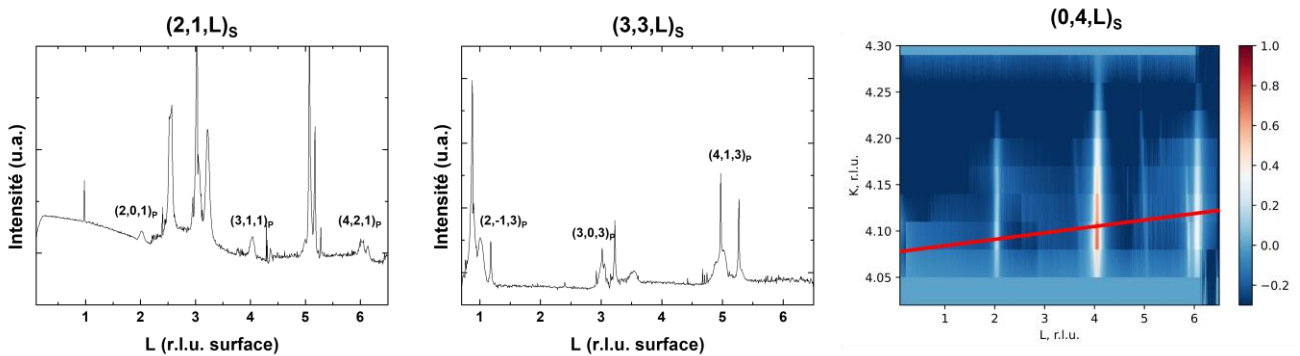


Figure 4.10 : Scans réalisés selon les orientations $(2,1,L)_S$, $(3,3,L)_S$ sur lesquels les pics de diffraction du film sont indexés. Nous montrons également le diagramme K en fonction de H du scan $(0,4,L)_S$ où le barycentre des pics de couche est indiqué par une ligne rouge.

Afin de déterminer les paramètres de maille du film, nous montrons aussi en Figure 4.10 le diagramme K en fonction de H du scan $(0,4,L)_S$ permettant de déterminer le barycentre de chacun des pics et de remonter à la valeur des paramètres a et b ainsi qu'à la valeur de l'angle γ . Nous trouvons ainsi les paramètres de maille suivants pour le film : $a=5.576 \text{ \AA}$, $b=5.613 \text{ \AA}$, $c=7.821 \text{ \AA}$, $\alpha=\beta=90^\circ$ et $\gamma=88.694^\circ$ correspondant au système cristallin monoclinique. Suivant les sous-groupes non-isomorphiques maximaux du groupe d'espace 62 (Pbnm) de SrIrO₃ massif, notre film qui adopte une structure monoclinique ne peut appartenir qu'aux groupes d'espace 14 (P12₁/c) si la symétrie « c-glide » est conservée ou 11 (P12₁/m) si le miroir perpendiculaire à l'axe c est conservé. Puisque nous avons démontré que la symétrie « c-glide » est brisée dans ce film, nous pouvons affirmer que ce film appartient au groupe d'espace 11 (P12₁/c) en accord avec Liu *et al.*¹⁷⁷. Pour résumer :

SrIrO₃ sur DyScO₃(110)

Direction de croissance : [110]

Système : monoclinique

Paramètres cristallographiques : $a = 5.576 \pm 0.017 \text{ \AA}$, $b = 5.613 \pm 0.018 \text{ \AA}$, $c = 7.821 \pm 0.024 \text{ \AA}$, $\alpha = \beta = 90^\circ$ et $\gamma = 88.694^\circ$

Groupe d'espace : 11 (P12₁/m)

Plans de symétrie : brisure des symétries de type « n-glide » et « b-glide », présence du plan miroir

Comme précédemment, nous n'avons pas pu définir l'emplacement des atomes d'oxygène dans la structure. Pour accéder à leur emplacement, nous avons donc aussi réalisé des calculs DFT avec le logiciel quantum espresso²⁰⁴ dont nous parlerons en 4.2.4.

4.2.4 Résumé

Nous avons déterminé que les films de SrIrO₃ sur SrTiO₃(001) et SrIrO₃ sur DyScO₃(110) sont orientés selon la direction [110] et ont le même groupe d'espace n°11 (P12₁/m), alors que le film de SrIrO₃ sur DyScO₃(001) est orienté selon la direction [001] avec le groupe d'espace n° 62 (Pbnm) (comme le composé massif). Nous regroupons dans le tableau ci-dessous les paramètres des structures affinées ainsi que les valeurs des angles Ir-O-Ir dans les directions [001], [110] et [1-10] déterminées par la relaxation de la structure en utilisant le code Quantum Espresso²⁰⁴ pour trouver la position des atomes d'oxygène.

Nous ajoutons à ce tableau des résultats obtenus pour un autre substrat et pour un monocristal. Nous avons de même optimisé les positions des atomes d'oxygène par le calcul en fonction des paramètres structuraux. Dans le cas du monocristal, les valeurs optimisées sont très différentes de celles données dans la référence⁷¹. Nous pensons que la comparaison des valeurs optimisées, même si elles diffèrent peut-être des valeurs réelles, permet de comparer de façon fiable les évolutions entre ces différentes structures.

SrIrO ₃	SrTiO ₃ (001) (ce travail)	DyScO ₃ (001) (ce travail)	DyScO ₃ (110) (ce travail)	GdScO ₃ (110) (Ref. ⁷²)	Monocristal (Ref. ⁷¹)	Monocristal relaxé
a (Å)	5.558	5.467	5.576	5.6120(5)	5.60075(14)	5.60075(14)
b (Å)	5.607	5.616	5.613	5.5865(4)	5.57115(14)	5.57115(14)
c (Å)	7.810	8.012	7.821	7.934(2)	7.89601(19)	7.89601(19)
d [1,1,0] (Å)	4.01	3.919	4.001	3.946	3.950	3.950
d [1,-1,0] (Å)	3.905	3.919	3.91	3.97	3.950	3.950
c/2 (Å)	3.905	4.006	3.91	3.967	3.948	3.948
γ	88.47°	90°	88.69°	90.367	90°	90°
Angle [0,0,1]	151.24°	149.21°	151.45°	151.12°	156.912°	151.93°
Angle [1,1,0]	152.92°	149.99°	151.45°	152.37°	156.222°	151.53°
Angle [1,-1,0]	150.19°	150.06°	151.87°	151.86°	156.222°	151.53°

Tableau 3 : Paramètres structuraux des films minces de SrIrO₃ (e= 10 nm) déposés sur trois substrats différents d'après les expériences de diffraction de surface (ligne SIXS, synchrotron SOLEIL). Nous en avons déduit les distances entre Ir premiers voisins et les angles des liaisons Ir-O-Ir dans trois directions cristallographiques. Comparaisons avec la ref.⁷² pour SrIrO₃ sur GdScO₃ et la ref.⁷¹ pour un monocristal de SrIrO₃.

Concernant les éléments de symétrie, nous avons donc obtenu les conclusions suivantes pour nos trois films de SrIrO₃ (e= 10 nm) :

- Pour la croissance selon SrTiO₃(001) : brisure des symétries de type « n-glide » et « b-glide », plan miroir conservé
- Pour la croissance selon DyScO₃(001) : aucune brisure de symétrie (symétrie « b-glide », « n-glide » et plan miroir conservés)
- Pour la croissance selon DyScO₃(110) : brisure des symétries de type « n-glide » et « b-glide », plan miroir conservé

4.3 Propriétés de transport

Nous rassemblons en Figure 4.11 les mesures de la résistivité en fonction de la température pour les couches minces de SrIrO₃ ($e = 10$ nm) décrites précédemment. Dans le cas d'une croissance selon [110], nous pouvons observer un comportement métallique pour les films déposés sur DyScO₃(110) et GdScO₃(110) avec une légère remontée à basse température ($T < 20$ K). La courbe du film déposé sur SrTiO₃(001) a un comportement beaucoup plus isolant avec une pente positive en dessous de $T = 250$ K. Il faut noter que dans tous ces cas, la courbe est relativement plate, avec des valeurs de résistivité de l'ordre du mΩ.cm et des variations en température de moins de 20 %. Il s'agit donc toujours d'un « mauvais métal » et le changement de pente ne correspond pas à une variation brutale de la résistivité. Dans le cas d'une croissance selon [001], nous observons un comportement isolant sur toute la plage de température avec une variation un peu plus forte de la résistivité.

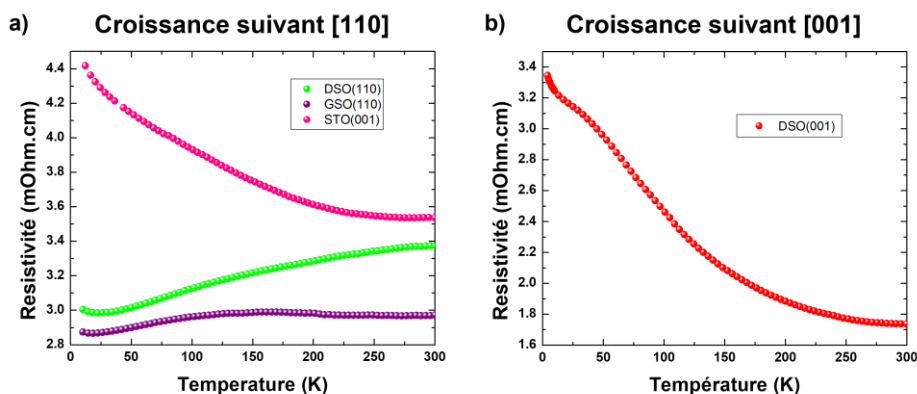


Figure 4.11 : Résistivité en fonction de la température des couches minces de SrIrO₃ ($e = 10$ nm) déposées par PLD sur différents substrats. Nous présentons séparément les directions de croissance a) [110] et b) [001]. La légende indique le substrat utilisé.

Pour essayer de trouver une corrélation entre la structure des films et ces variations de résistivité, nous présentons en Figure 4.12 l'évolution des angles Ir-O-Ir que nous avons déterminée dans la section précédente (Tableau 3) pour chaque substrat, du plus isolant au plus métallique ainsi que les angles Ir-O-Ir du composé massif après la même optimisation des angles sur la structure publiée par Blanchard et al.⁷¹. Nous observons que l'angle augmente assez régulièrement à mesure que nous allons vers les films les plus métalliques, suggérant que cet angle est le paramètre clé de ce comportement. Des angles plus grands correspondent en général à des distances plus grandes entre Ir plus proches voisins, donc à un film contraint en tension, mais ils dépendent aussi de la direction des rotations. Dans DyScO₃(001) par exemple, les distances sont plus grandes que dans les autres substrats, mais les angles plus faibles à cause de l'orientation différente et c'est ce paramètre qui semble imposer le caractère plus isolant. Dans ce raisonnement, le fait que ce composé ait un groupe d'espace différent n'a pas d'impact direct. D'ailleurs, les cristaux ont un comportement clairement métallique^{71,205}, alors que leur groupe d'espace est le même que celui du film sur DyScO₃(001), ce qui semble confirmer que cette symétrie seule n'impose pas un caractère métallique ou isolant.

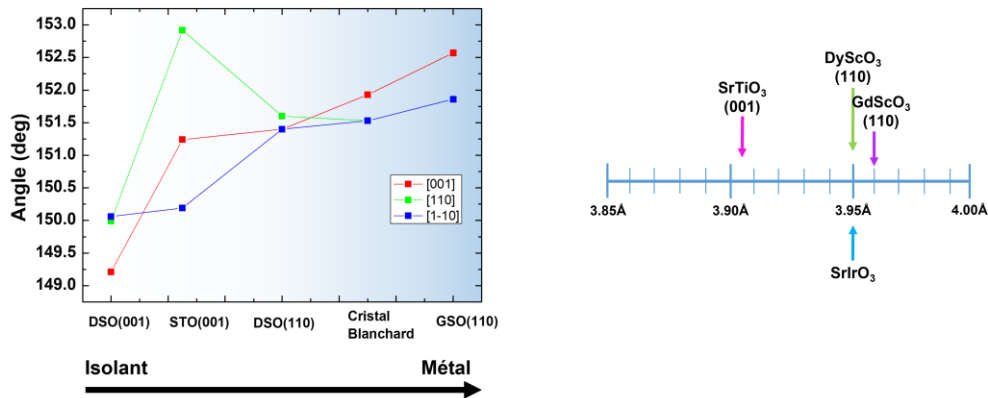


Figure 4.12 : a) Evolution des angles Ir-O-Ir dans les directions [001], [110] et [1-10] des structures relaxées des films et monocristaux de SrIrO₃. L'ordre des substrats va du plus isolant au plus métallique. b) Rappel des paramètres pseudo-cubiques des substrats par rapport à celui d'un monocristal de SrIrO₃.

Le fait qu'une contrainte en tension entraîne un comportement plus métallique peut paraître contre-intuitif. En effet, nous nous attendrions a priori à ce que rapprocher les Ir augmente la largeur de bande et favorise le caractère métallique. SrIrO₃ présente un rapport U/W proche de 1, donc ses propriétés peuvent varier fortement si U ou W est légèrement modifiées. Mais cette contrainte affecte également les rotations des octaèdres d'oxygène, les angles des liaisons Ir-O-Ir diminuent quand la distance diminue, ce qui va dégrader le recouvrement entre les orbitales de l'iridium et de l'oxygène et finalement plutôt diminuer la largeur de bande. Il semble que cet effet l'emporte dans ce cas. La relation entre l'angle Ir-O-Ir et le caractère plus ou moins isolant a déjà été proposée pour Sr₂IrO₄ dans une étude de Korneta *et al.*²⁰⁶ qui porte sur l'effet des lacunes d'oxygène mais aussi pour SrIrO₃ dans les références^{194 190}.

Plusieurs groupes ont déjà mesuré les propriétés de transport de films minces de SrIrO₃ déposés sur différents substrats, mais sans avoir regardé en même temps la structure cristallographique de chacun de ces films. La Figure 4.13 présente deux exemples, suggérant qu'une contrainte en compression produit un film de plus en plus isolant, comme nous l'avons aussi observé.

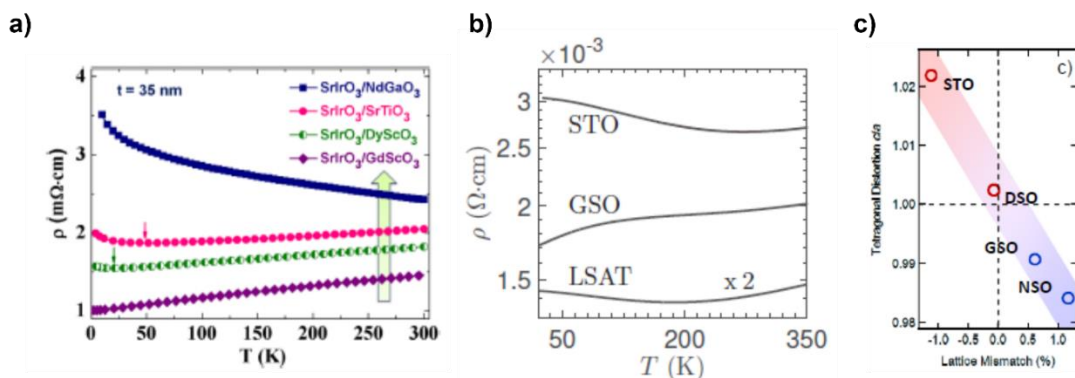


Figure 4.13 : Résistivités de films minces de SrIrO₃ déposés sur différents substrats extraits des références a) ⁴⁰, b) ⁷⁶. c) Désaccords de paramètre de maille ou « lattice mismatch » entre SrIrO₃ et plusieurs substrats d'après ²⁰⁷.

Nous pouvons toutefois aussi constater sur cette figure que le comportement du film sur SrTiO₃ est très différent : plutôt métallique en (a) et isolant en (b). Dans notre étude - où le comportement ressemble au cas (b) - STO se situe juste à la limite entre comportements isolants et métalliques. Nous pensons donc qu'il est particulièrement sensible à de petites perturbations et donc

à la méthode de préparation. Dans les quelques études menées sur des cristaux, où la phase orthorhombique a été stabilisée sous haute pression, le comportement est de type métallique^{205,208}.

Une hypothèse serait que cette différence de comportement soit liée à la morphologie des couches minces. Au chapitre 3, nous avons montré par les images de topographie réalisées sur nos couches minces en fonction de l'épaisseur que nos couches déposées sur SrTiO₃(001) sont formées de domaines ayant partiellement percolés. Nous pouvons supposer qu'un joint de grain existe entre ces domaines créant ce comportement plus isolant qu'attendu. Au contraire, pour les films déposés sur DyScO₃(001), DyScO₃(110) et GdScO₃(110), une telle organisation n'est pas présente, les films ayant percolé normalement créent une couche continue. De façon plus générale, le film sera particulièrement sensible à toute source de désordre car il est proche de la transition métal-isolant, comme le montre la remontée observée à basse température ou la transition en fonction de l'épaisseur⁴⁰.

Toutefois, nous avons remarqué des différences systématiques de structure entre les films de SrIrO₃/STO « plutôt métalliques » et ceux étant « plutôt isolants » qui nous font penser que cette différence est intrinsèque. Les premiers films ont des paramètres c de l'ordre de 4.04 Å⁴¹ et les seconds (dont les nôtres et^{76,207}) de l'ordre de 4 Å. Ces différences sont bien visibles dans les cartes d'espace réciproque montrant la relation d'épitaxie^{41,76,207}. Nous avons vérifié par des calculs d'optimisation structurale que cette différence affecte peu les angles Ir-O-Ir dans le plan, mais elle suggère une relation plus subtile faisant intervenir les couplages entre plans.

En conclusion, nous avons montré que des changements extrêmement fins de la structure de SrIrO₃ affectent fortement la résistivité de SrIrO₃ et que l'angle de la liaison Ir-O-Ir joue un rôle majeur. Nous allons maintenant étudier plus en détail comment la structure électronique est modifiée dans ces différents cas.

4.4 Photoémission résolue en angle

Nous avons donc réalisé des études d'ARPES sur les films minces de SrIrO₃ déposés sur les substrats SrTiO₃(001), DyScO₃(001), DyScO₃(110) et GdScO₃(110) dont la structure cristalline a été étudiée en détail dans la partie précédente. Le but est donc ici d'analyser les liens entre la structure de bandes et la structure cristallographique de SrIrO₃ et notamment l'effet des brisures de symétrie. Notons que les études d'ARPES sur les films de SrIrO₃ décrites dans la littérature jusqu'à présent, ont été effectuées uniquement sur des films déposés sur SrTiO₃(001)^{177,209} ou LSAT (001)¹⁷⁸.

Les mesures d'ARPES ont été réalisées au synchrotron Soleil sur la ligne Cassiopée, ce qui a nécessité l'établissement d'un protocole afin de transporter les couches minces entre le laboratoire et le synchrotron Soleil. En effet, l'ARPES est une technique très sensible à la surface pour les énergies de photon utilisées (entre 30eV et 100eV) si bien que les films doivent être conservés sous ultra-vide entre la chambre de dépôt PLD du SPEC et la chambre d'analyse du synchrotron. Pour cela, nous avons eu recours à une valise ultra-vide montrée en Figure 4.14, qui une fois connectée au sas d'introduction du bâti de croissance PLD, nous a permis de réaliser le transfert des échantillons sous ultra-vide et d'éviter toute contamination de la surface de SrIrO₃.

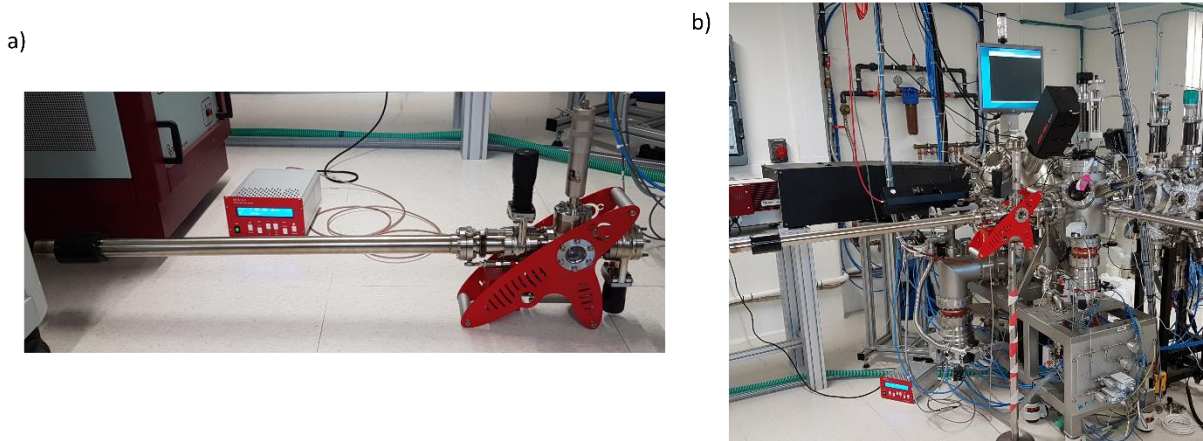


Figure 4.14 : a) Photo de la valise ultra-vide utilisée pour transférer nos échantillons entre la chambre de croissance PLD (SPEC) et la ligne Cassiopee (synchrotron SOLEIL), b) Photo de la valise ultra-vide connectée au SAS d'introduction de la chambre PLD

4.4.1 Zones de Brillouin

Pour décrire la structure électronique de nos films, nous évoluerons dans l'espace réciproque. Il est utile de définir deux Zones de Brillouin (ZB) de référence, comme indiqué en Figure 4.15. D'une part celle d'une maille fictive pseudocubique où les rotations des octaèdres sont négligées et tous les sites d'iridium sont considérés comme équivalents. Cette ZB est un simple cube (traits noirs de la Figure 4.15) et nous l'appellerons « ZB à 1Ir » puisqu'elle contient effectivement 1Ir. Elle est parfaitement tridimensionnelle (3D) et les plans (k_x, k_y) , (k_x, k_z) et (k_y, k_z) sont équivalents. Avec la photoémission, nous mesurerons la dispersion pour une de ces surfaces, mais nous nous attendons à avoir une dispersion aussi importante dans la direction perpendiculaire à la surface. Il sera donc très important de mesurer la structure électronique en fonction de l'énergie de photon qui nous permettra de reconstruire la structure électronique 3D, comme expliqué au chapitre 2. C'est ce que n'ont pas pu faire les études précédentes^{177,178} qui ont été réalisées en laboratoire avec une lampe Hélium.

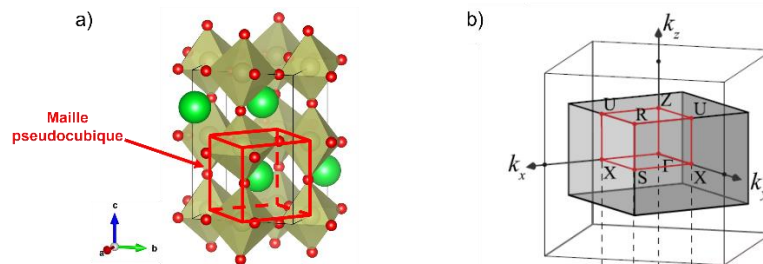


Figure 4.15 : a) Structure cristallographique de SrIrO₃ indiquant une maille pseudocubique contenant 1Ir. b) Zone de Brillouin de SrIrO₃ (zone grisée) en relation avec la zone de Brillouin « à 1Ir » correspondant à la maille pseudocubique (cube noir). Les points de haute symétrie sont également indiqués. Zone de Brillouin adaptée de²¹⁰.

Cependant, nous avons vu que les rotations des octaèdres d'oxygène définissent une maille cristallographique plus grande, avec 4 sites inéquivalents d'iridium, et que ces rotations sont capables de modifier profondément les propriétés de transport des films et la topologie de la structure électronique. Pour être sensible à ces modifications, il faut aller au-delà de la maille pseudocubique et prendre en compte la véritable BZ de la maille de la structure cristallographique, représentée par la zone grisée. Elle présente un doublement de périodicité selon z et une reconstruction $\sqrt{2} a * \sqrt{2} a$ dans le plan (k_x, k_y) .

Chaque bande de la ZB à 1Ir sera « repliée » dans cette nouvelle ZB 3D et il y aura donc 4 bandes pour chaque orbitale considérée. La seule bande coupant le niveau de Fermi dans la ZB à 1Ir est la bande $J_{\text{eff}}=1/2$. La Figure 4.16 donne plusieurs exemples de coupe à 2 dimensions de la ZB 3D. La surface de Fermi de $J_{\text{eff}}=1/2$ est schématisée par un cercle rouge, sa dispersion étant quasiment isotrope (elle forme une grande poche d'électron autour de Γ). Deux exemples de repliement sont donnés pour deux surfaces, qui correspondent aux deux orientations des films que nous allons étudier, soit [001], soit [110]. La structure tridimensionnelle est obtenue par la combinaison de ces deux repliements. Plus de détails sont donnés en annexe 1 sur la structure de bandes calculée et ces différents repliements. Dans l'analyse des spectres d'ARPES, il faut tenir compte du fait que l'intensité des bandes repliées est souvent très faible, elle dépend en fait de la force du potentiel à l'origine du repliement. C'est pour cela que la ZB à 1Ir reste une référence pratique au début de l'analyse, même si les dispersions elles-mêmes sont bien affectées par les modifications structurales. Nous l'utiliserons dans un premier temps et nous ne reviendrons qu'en fin de chapitre aux différences d'orientations.

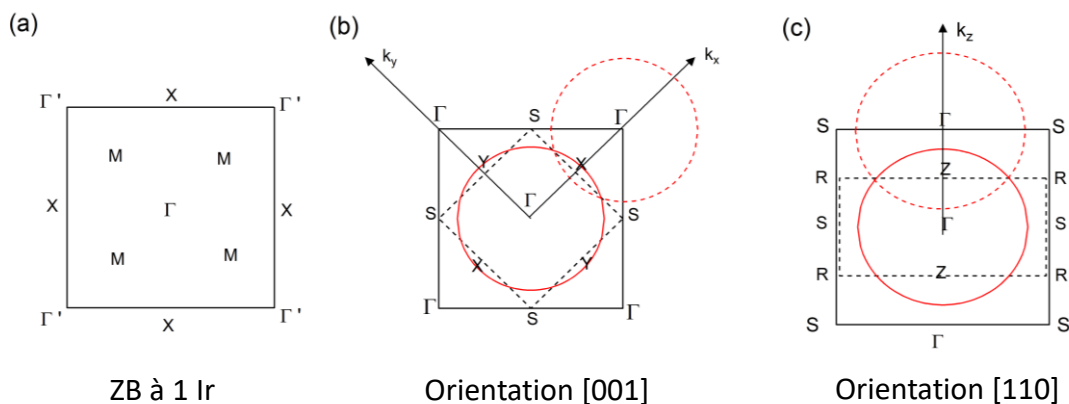


Figure 4.16 : Zones de Brillouin 2D et points de haute symétrie pour (a) une maille fictive pseudo-cubique (ZB à 1Ir), (b) le plan (001) de la ZB 3D de SrIrO₃ à $k_{\text{perp}}=0$, (c) le plan (110) de cette maille à $k_{\text{perp}}=0$. Le carré noir représente à chaque fois la ZB à 1Ir et le carré pointillé la coupe de la ZB 3D. Le cercle rouge symbolise une surface de Fermi isotrope et le cercle pointillé son repliement par rapport au bord de zone (par souci de clarté, un seul de ces repliements est dessiné).

En variant l'énergie de photon, nous nous déplacerons dans la direction perpendiculaire à ces plans que nous nommerons k_{perp} . Ce sont deux façons différentes de couper l'espace réciproque et il est important d'en tenir compte pour localiser les points de haute symétrie. En particulier, pour localiser le point U autour duquel se situe la ligne de Dirac, il faut être capable de choisir la bonne valeur de k_{perp} pour une orientation donnée. Notons que dans les articles de Nie et al¹⁷⁸ et Liu et al¹⁷⁷, les mesures d'ARPES sont réalisées sur des films de SrIrO₃ déposé sur STO(001) et LSAT(001), mais analysées comme si les films avaient une direction de croissance suivant [001]. Nous pensons donc que les directions qu'ils ont identifiées dans leur article ne correspondent pas à la réalité.

4.4.2 Vue d'ensemble des différences de structure électronique en fonction du substrat

Surface de Fermi à 57eV

Nous comparons en Figure 4.17 les surfaces de Fermi dans les mêmes conditions expérimentales des films minces de SrIrO₃ déposés sur les substrats suivants : STO(001), DSO(001) et GSO(110). L'énergie des photons incidents est $h\nu=57\text{eV}$, leur polarisation est horizontale selon k_x et la direction des plus proches voisins Ir-Ir est alignée selon k_x . Nous montrons au-dessous des surfaces de

Ferme les images des dispersions extraites à $k_y=1$ et $k_y=2$, en unité de π/a (a étant la distance moyenne entre Ir).

Dans un premier temps, afin de faciliter la lecture des surfaces de Fermi et des dispersions, nous identifions les points de l'espace réciproque dans la maille à 1Ir, en appelant « X » les points milieux des côtés et « M », les points milieux des diagonales, bien qu'ils puissent être inéquivalents dans SrIrO₃. Nous différencions ces points par la valeur de k_y (X_1 pour $k_y=1$, X_2 pour $k_y=2$, etc) pour pouvoir remonter à leur véritable emplacement dans la ZB 3D si besoin.

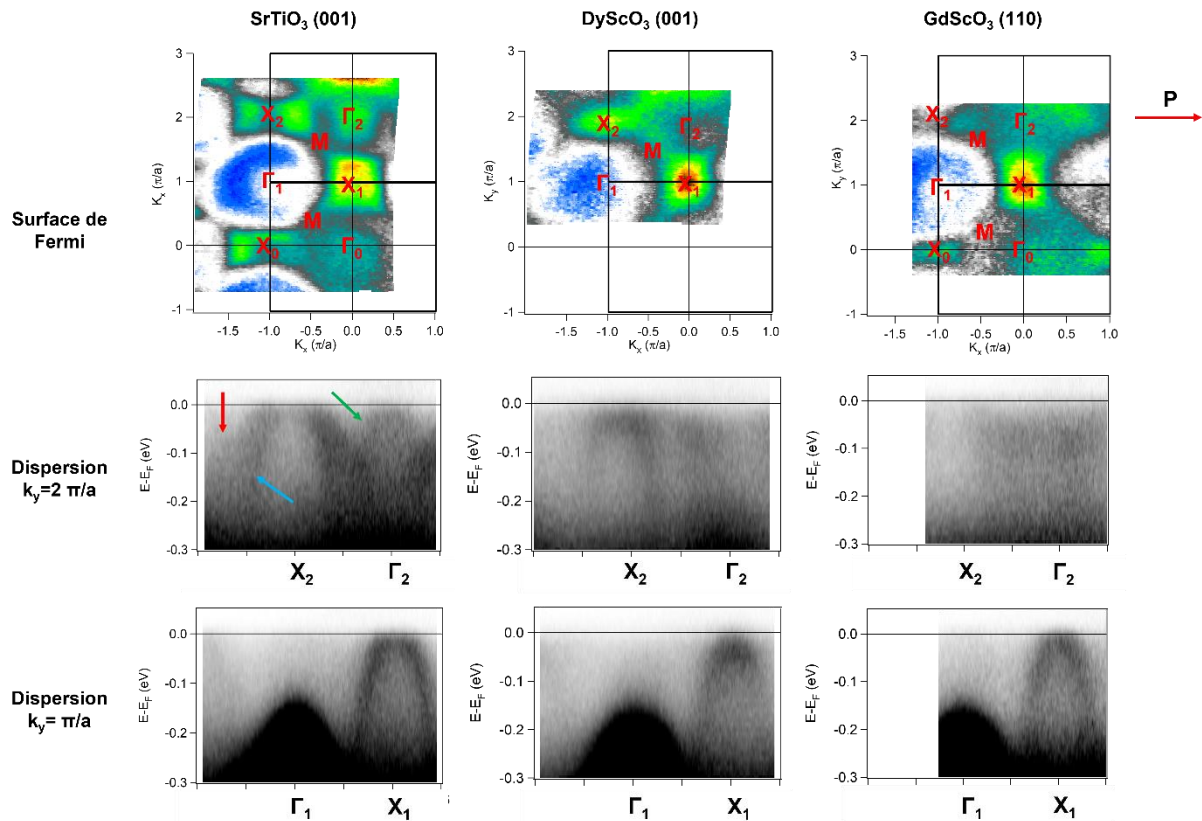


Figure 4.17: Surface de Fermi à 57eV et dispersions à $k_y=2$ et $k_y=1$ (en unité de π/a) mesurées par ARPES sur des couches minces de SrIrO₃ déposées sur les substrats STO(001), DSO(001) et GSO(110). Les flèches rouges et bleues indiquent la présence de deux bandes au point X. La flèche verte correspond à la bande « repliée » au point Γ . Les noms des points de haute symétrie sont ceux de la BZ à 1 Ir (voir Figure 4.16 avec un indice correspondant à k_y).

Dans chaque cas, nous observons un maximum d'intensité au point « X », qui correspond à une poche de trous s'approchant plus ou moins du niveau de Fermi. Pour conserver la neutralité du nombre de charges, nous devrions observer des poches d'électrons autour des points « M », elles ont été observées par des études précédentes^{177,178}, mais ne sont pas claires sur ces surfaces de Fermi. Nous reviendrons plus loin sur ce point.

Les dispersions en « X » des films déposés sur ces trois substrats à $k_y=1 \pi/a$ apparaissent assez similaires. Néanmoins, dans le cas de STO (001) et, dans une moindre mesure, GSO(110), la bande au point « X » semble couper le niveau de Fermi, alors qu'elle reste au-dessous dans le film déposé sur DSO(001). Les dispersions à $k_y=2 \pi/a$ ne présentent en apparence pas la même physionomie, elles semblent en général former une poche plus large, surtout pour STO (001). Dans ce cas, nous distinguons aussi assez nettement 2 bandes différentes dispersant à partir de « X » (flèches bleue et rouge), ce qui pourraient correspondre à différents repliements de la bande $J_{\text{eff}}=1/2$. Nous remarquons

que l'aspect des dispersions aux points X_2 et X_1 sont assez différentes. Ceci pourrait indiquer qu'ils sont devenus inéquivalents (ce serait le cas sur la surface [110] en l'absence de macles), mais il faut également tenir compte des règles de sélection des orbitales dues à la polarisation qui brise en pratique la symétrie entre ces deux points ²¹¹. Ces dispersions seront étudiées plus en détails au chapitre suivant.

Au point Γ_1 , nous observons une bande très intense à $E-E_F=-0.2\text{eV}$ pour les trois composés. En revanche, une nouvelle bande apparaît au point Γ_2 , très proche du niveau de Fermi (flèche verte) seulement pour STO(001). Elle ressemble à la bande observée en « X », et correspond vraisemblablement à un « repliement » dans la direction z, ce qui prouverait que nous sommes bien sensibles à la structure 3D du composé.

Dispersion au point « X » à 57eV

Pour comparer les dispersions selon « ΓX » des films déposés sur les différents substrats, nous avons superposé aux dispersions un modèle parabolique, $E=a(k-k_0)^2+b$. La qualité des données ne permettant pas toujours d'optimiser les ajustements de manière systématique, nous avons simplement ajusté ces modèles visuellement. Nous montrons en Figure 4.18 les modèles des dispersions du film déposé sur STO(001) à $k_y=1\pi/a$ et $k_y=2\pi/a$, deux bandes ont été utilisées pour $k_y=2\pi/a$ et une seule pour $k_y=1\pi/a$. Pour préciser la taille des poches, nous avons extrait les courbes de l'intensité en fonction de k à énergie constante (MDC) et nous les avons ajustés par des lorentziennes. Nous obtenons $k_F=0.24\pi/a$ à $k_y=2\pi/a$ et $k_F=0.13\pi/a$ à $k_y=1\pi/a$.

La superposition des modèles des dispersions permet de mettre en évidence que la bande intérieure à $k_y=2\pi/a$ est très proche de celle observée à $k_y=1\pi/a$. Il est possible que cette raie soit identique et que seule l'intensité de la bande extérieure à $k_y=2\pi/a$ différencie ces deux cas.

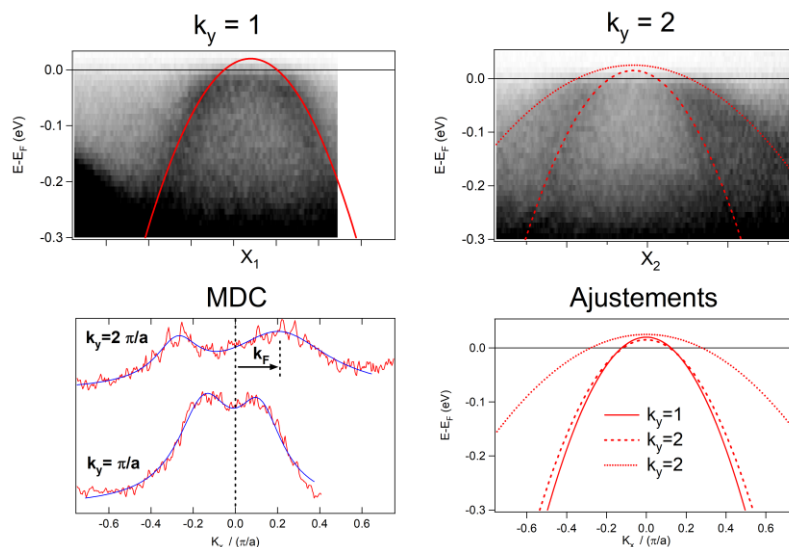


Figure 4.18 : Ajustement des dispersions présentées en Figure 4.17, autour du point X à $k_y=1\pi/a$ et $k_y=2\pi/a$ pour le film déposé sur STO(001). MDC à E_F ajustées par des lorentziennes (trait bleu) et superposition des modèles des dispersions pour $k_y=1,2$.

Pour les autres substrats, nous montrons en Figure 4.19 les dispersions autour des deux points « X ». Le cas du film déposé sur GSO(110) apparaît assez similaire au film déposé sur STO(001) avec deux bandes au point X_2 et une seule en X_1 . Néanmoins, la définition de cette deuxième raie est plus difficile sur GSO(110), la dispersion étant relativement bruitée. Notons qu'une intensité moins grande

de la bande repliée pourrait refléter une diminution de la rotation à l'origine de ce repliement, donc indirectement la variation de la contrainte épitaxiale. Les bandes effleurent le niveau de Fermi dans ce cas et se trouvent donc en dessous de celle du film sur STO.

Les dispersions sur les films de DSO(001) se différencient à $k_y=2 \pi/a$ par l'absence de « deuxième bande » en X_2 dans le film déposé sur DSO(001). De plus, les bandes sont moins proches du niveau de Fermi. Les dispersions aux deux points « X » du film déposé sur DSO(001) sont superposables, ce qui suggère que ces deux points X sont équivalents.

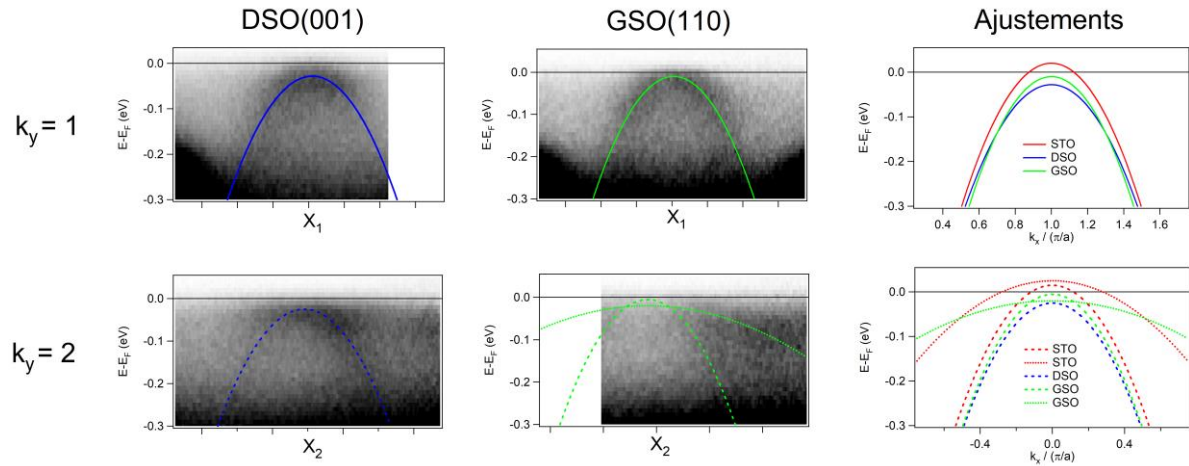


Figure 4.19: Dispersions selon k_x des films déposés sur DSO(001) et GSO(110) à $k_y=1 \pi/a$ et $k_y=2 \pi/a$, ajustées par des modèles paraboliques. Ces modèles ainsi que ceux de la Figure 4.18 sont superposés les uns aux autres à droite.

Nous montrons aussi dans la Figure 4.19 la superposition des modèles de ces dispersions pour les trois substrats. Les paramètres des ajustements utilisés dans ces figures sont regroupés dans le Tableau 4. Cette comparaison met en évidence une variation assez importante de la taille des poches de trous aux différents points « X » en fonction du substrat pour ces conditions expérimentales. Dans ces conditions et en raisonnant seulement sur le nombre de trous de cette coupe 2D de la structure, le film déposé sur STO(001) apparaît comme ayant le plus de porteurs, celui déposé sur DSO(001) comme le plus isolant, la situation étant un peu intermédiaire pour GSO(110) où la taille apparente de la poche dépend fortement du point X considéré. Les formes des dispersions elles-mêmes sont assez semblables, pour la bande principale, suggérant qu'il n'y a pas de variation brutale de la force des corrélations avec les différentes contraintes épitaxiales. La forme de la « deuxième » bande en X_2 , quand elle existe, est beaucoup plus variable et sûrement sensible à l'ordre relatif des octaèdres.

Substrat	a, $k_y=1$	b, $k_y=1$	a, $k_y=2$ (int.)	b, $k_y=2$ (int.)	a, $k_y=2$ (ext.)	b, $k_y=2$ (ext.)	Contrainte épitaxiale
STO(001)	-1.3	0.02	-1.1	0.015	-0.32	0.025	-0.9%
DSO(001)	-1.2	-0.028	-1.4	-0.01	-	-	0%
GSO(110)	-1.15	-0.025	-1.2	-0.005	-0.15	-0	+0.5%

Tableau 4 : Paramètre des ajustements des dispersions à 57eV (Figure 4.17) aux points X pour les 3 substrats par $E=a(k-k_0)^2+b$. Quand il y a lieu, les paramètres des 2 bandes intérieures et extérieures sont indiqués.

Dispersion au point « M » à 57eV

Comme nous l'avons noté dans la présentation des surfaces de Fermi, nous n'observons pas clairement la poche d'électrons attendue au point « M », qui viendrait équilibrer le nombre de trous

en « X ». Rappelons que c'est pour un des points « M » (le point U, correspondant à $k_z=1 \pi/2a$ dans la direction k_x) qu'est attendue la ligne de points de Dirac. La structure aux points « M » est donc un point très important à clarifier.

La Figure 4.20 montre les dispersions selon « ΓM » pour les 3 substrats. Nous observons une bande disperser de Γ_2 vers « M » et approcher du niveau de Fermi un peu avant le point « M ». Nous n'observons pas la bande symétrique de Γ_1 vers « M ». Nous savons qu'elle doit être là par symétrie, mais que c'est une bande repliée dont l'intensité peut être relativement faible. En dessous des dispersions originales, nous avons déterminé les dispersions de Γ_2 vers « M » en ajustant les MDC et indiqué en pointillés le symétrique attendu. En tenant compte de ce symétrique, nous obtenons plutôt une poche de trous autour du point « M » qu'une poche d'électrons.

Une poche d'électrons avait été observée assez clairement dans la référence ¹⁷⁸, avec une énergie de photon de 21eV, cet exemple étant rappelé en Figure 4.20. Dans le cas publié, nous pouvons voir que la poche d'électrons est assez symétrique et peu profonde (50meV). Il est possible qu'un petit dopage en trou de nos films, venant soit du substrat, soit de défauts induits lors de la préparation, supprime en partie cette poche. Une autre possibilité est qu'elle soit simplement moins visible pour cette valeur d'énergie de photon ou rendue moins claire par un désordre du film. Il nous semble toutefois que nos données indiquent assez clairement une poche de trous, difficilement compatible avec les données à 21eV. Comme les calculs prédisent que cette structure est très dépendante de la valeur de k_{perp} (voir annexe 1), ses variations en fonction de l'énergie de photons vont être importantes pour mieux la comprendre. C'est d'ailleurs ce qui n'avait pas pu être fait par les expériences précédentes qui utilisaient une lampe à Hélium.

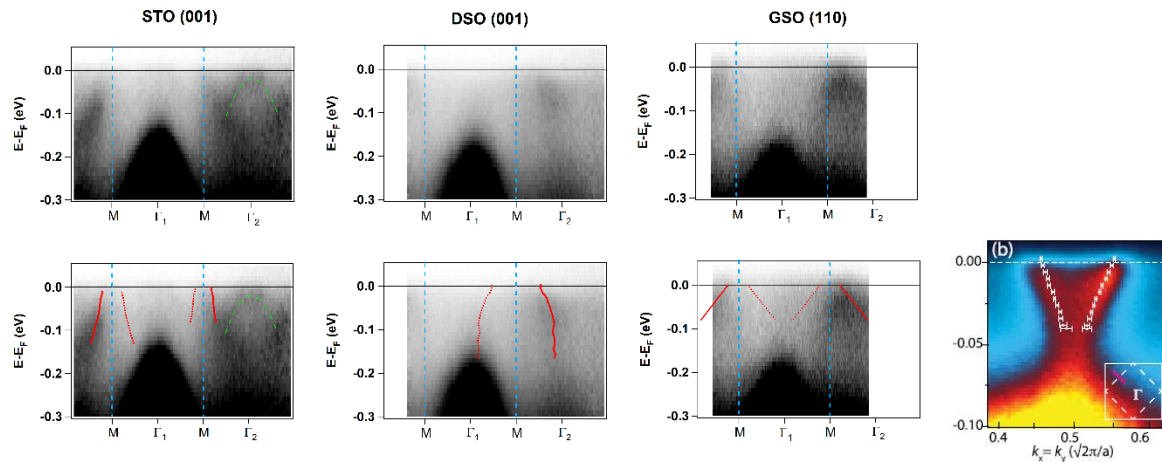


Figure 4.20: Dispersions selon l'orientation « ΓM » de SrIrO₃ extraites de la Figure 4.17, pour les films déposés sur STO(001), DSO(001) et GSO(110) avec $h\nu=57\text{eV}$. Le trait pointillé vert indique la poche de trous repliée en « Γ ». En bas, les dispersions observées sont soulignées, par des traits rouges pour l'ajustement direct des MDC et des traits pointillés pour leur symétrique. A droite, nous rappelons la poche d'électron observée au point « M » avec $h\nu=21\text{eV}$ par Nie et al.¹⁷⁸.

4.4.3 Dispersion tridimensionnelle au point « M »

Nous montrons en Figure 4.21 le poids spectral intégré au niveau de Fermi dans la direction « $\Gamma_1 M$ » en fonction de l'énergie de photon. A chaque énergie, le maximum d'intensité est obtenu près de « M » (trait pointillé) quand la bande directe coupe le niveau de Fermi. Nous pouvons voir pour les trois substrats des oscillations bien définies de la position de cette bande avec un maximum vers 57eV et un minimum vers 78eV. Sur les trois substrats, les oscillations présentent néanmoins des différences, notamment leur amplitude n'est pas la même.

Ces oscillations nous permettent d'ajuster la valeur de k_{perp} en fonction de $h\nu$. Nous utilisons l'équation (14) du chapitre 2 en optimisant le potentiel interne V_0 pour obtenir des extrema de k_{perp} proche des énergies de 57 et 78eV. La période d'une oscillation est liée à la distance entre 2 plans équivalents, c'est-à-dire $2a$. Les multiples pairs de $\frac{\pi}{2a} = 0.4\text{\AA}^{-1}$ correspondent à $k_{\text{perp}}=0 \pi/2a$ et les multiples impairs à $k_{\text{perp}}=1$. En utilisant $V_0=12\text{eV}$, une valeur habituelle pour ce type de structure, nous obtenons en Γ_1 , $k_{\text{perp}}=4 \pi/2a$ pour 32eV, $5 \pi/2a$ pour 55eV, $6 \pi/2a$ pour 81eV et $7 \pi/2a$ pour 113eV, comme indiqué sur la figure. Notons que cet étalonnage donne une valeur $k_{\text{perp}}=3,7 \pi/2a$ pour l'énergie $h\nu=21\text{eV}$ d'une lampe à Hélium, avec laquelle ont été réalisées les expériences précédentes de la littérature. Cette périodicité est globalement la même pour les trois films, ce qui est logique puisque la distance entre les plans change peu, quelle que soit l'orientation. L'énergie de 57eV choisie précédemment est proche de $k_{\text{perp}}=1 \pi/2a$.

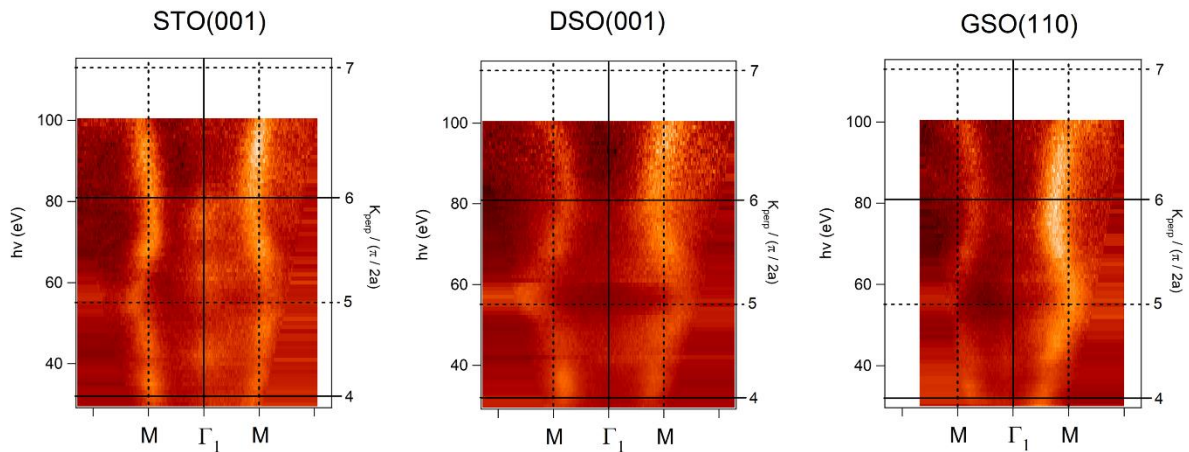


Figure 4.21: Intensité intégrée autour du niveau de Fermi selon la direction « ΓM » en fonction de l'énergie de photons pour les trois films de SrIrO₃ déposés sur des substrats de STO(001), DSO(001) et GSO(110). Pour maximiser l'intensité, la direction choisie est autour de $\Gamma_1(-1,1)$ (voir Figure 4.17). Les traits pointillés verticaux indiquent la position de « M ». Les traits horizontaux correspondent aux extrema de k_{perp} , en unité de $\pi/2a$, calculés en utilisant $V_0=12\text{eV}$.

Nous avons vu en 4.3.2 (Figure 4.20) que nous observons au point « M » sur les 3 substrats ce qui ressemble à une poche de trous. Nous montrons en Figure 4.22 les dispersions obtenues pour $h\nu=78\text{eV}$. A nouveau nous n'observons qu'une branche de dispersion, cette fois-ci très clairement, et si nous la symétrisons par rapport à M, nous obtenons une dispersion de type Dirac, avec un croisement vers -0.1eV et une poche d'électrons vers Fermi. Le point de Dirac prédit par le calcul se trouve néanmoins nécessairement dans le plan $k_{\text{perp}}=1 \pi/2a$, le seul où les dégénérescences sont protégées par symétrie. Pour $h\nu=100\text{eV}$ ($k_{\text{perp}}\sim 0.7$), la situation est intermédiaire comme le montre l'évolution des dispersions relevées avec des ajustements des MDC. Finalement, nous observons toujours une seule branche, oscillant de part et d'autre du point « M » et ce pour les 3 substrats.

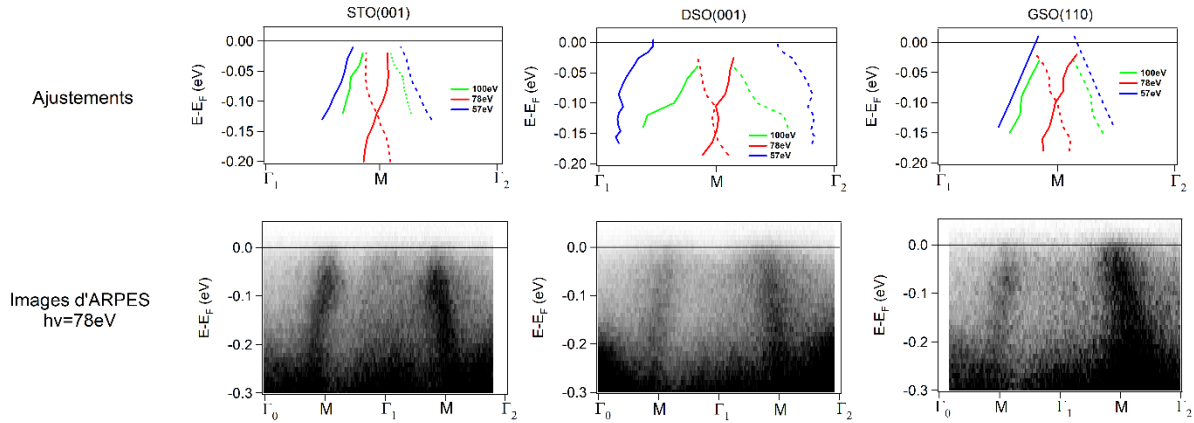


Figure 4.22: Première ligne : Dispersions autour du point M à $h\nu=100\text{eV}$ ($k_{\text{perp}}\sim 0.7\pi/2a$), 78eV ($k_{\text{perp}}\sim 0\pi/2a$) et 57eV ($k_{\text{perp}}\sim 1\pi/2a$) obtenues par un ajustement des MDC (trait plein) et par symétrie par rapport à M (trait pointillé). Deuxième ligne : Images des dispersions obtenues à 78eV .

Malgré la simplicité de ce comportement, nous n'avons pas trouvé pour le moment de correspondance avec les prédictions du calcul, ni de ressemblance claire avec les données à 21eV . Il faut souligner que les poches en M sont formées par les interactions entre différentes bandes repliées et que de petites variations de leurs positions relatives peuvent complètement modifier ces structures. Il serait intéressant d'utiliser ces données pour montrer comment ces évolutions se produisent, mais c'est un travail très significatif que nous n'avons pas pu entreprendre jusqu'à présent.

4.4.4 Dispersion tridimensionnelle au point X

Nous avons également mesuré les dépendances en énergie selon la direction Γ_2X_2 que nous présentons dans la Figure 4.23. Nous observons clairement des oscillations de la taille des poches de trous aux points « X » avec k_{perp} . Les extrema apparaissent aux mêmes énergies de photons que dans le cas de « ΓM », validant notre échelle de k_{perp} . Dans le cas du film déposé sur STO(001), ces poches sont ouvertes à toutes les énergies de photons, mais la taille est maximale pour $k_{\text{perp}}=1\pi/2a$ (vers 57eV et légèrement au-dessus de 100eV) et minimale à $k_{\text{perp}}=0\pi/2a$ (en particulier 78eV). Sur DSO(001), les variations sont moins marquées parce que la poche est presque toujours au-dessous du niveau de Fermi. Le film sur GSO(110) est intermédiaire entre les deux cas.

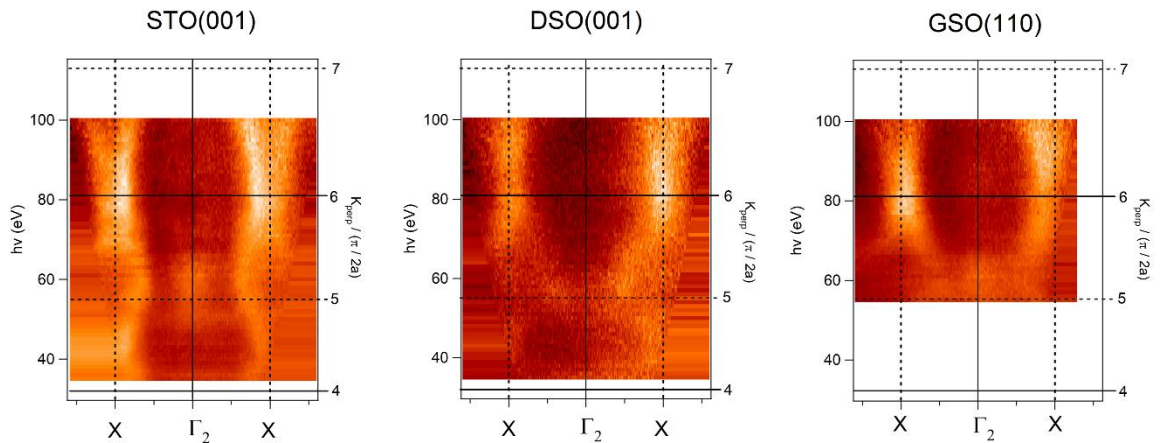


Figure 4.23: Intensité intégrée selon l'orientation « Γ_2X_2 » (voir Figure 4) des films de SrIrO₃ déposés sur des substrats de STO(001), DSO(001) et GSO(110). L'échelle indiquée à droite (k_{perp}) est la même que pour « ΓM ».

Dans la Figure 4.24, nous regroupons les dispersions selon « ΓX » obtenues pour STO(001) à $k_{\text{perp}}=0 \pi/2a$ (78eV) et $k_{\text{perp}}=1 \pi/2a$ (57eV), et selon $\Gamma_1 X_1$ et $\Gamma_2 X_2$. Nous avons déjà présenté en Figure 4.17 les dispersions à 57eV et nous ajustons de même les dispersions à 78eV. Pour $k_y=2 \pi/2a$, nous obtenons $a=-1.45$ et $b=0.02$, soit une dispersion légèrement plus forte que celle obtenue pour $k_{\text{perp}}=0$ (voir Tableau 4). Pour $k_y=1$, seule la partie proche de Fermi est visible et elle n'est pas modélisable par une parabole mais par une bande quasiment plate.

Le film sur STO(001) étant orienté selon [110], il y a en principe 2 directions « ΓX » inéquivalentes : comme le montre la Figure 4.16, l'une est de type ΓS (ZR pour $k_{\text{perp}}=1 \pi/2a$), l'autre de type $\Gamma Z\Gamma$ (non définie par des points de haute symétrie à $k_{\text{perp}}=1 \pi/2a$). Nous présentons en Figure 4.24, les dispersions calculées selon ces 2 « ΓX » aux 2 valeurs extrêmes de k_{perp} . Plus de précisions sur ces calculs sont donnés en annexe. Une première observation est que malgré les différences, nous retrouvons toujours dans les calculs en « X » au moins une bande formant une poche de trous très proche du niveau de Fermi. Cette bande est même remarquablement similaire dans tous les cas comme le montre le modèle parabolique ($a=-2.5$) reporté sur chaque cas en vert en déplaçant seulement légèrement la position de cette bande en énergie. L'ajustement est très raisonnable dans chaque cas si nous ne tenons pas compte des gaps ouverts aux croisements avec d'autres bandes.

- Dans les directions ΓS et ZR, il y a 2 bandes de trous aux points X. Elles sont quasiment superposées à $k_{\text{perp}}=1 \pi/2a$ et se différencient de plus en plus en allant vers $k_{\text{perp}}=0 \pi/2a$. Pour $k_{\text{perp}}=0 \pi/2a$, la deuxième bande est presque rasante au niveau de Fermi.

- La dispersion à $k_{\text{perp}}=0 \pi/2a$ selon $\Gamma Z\Gamma$ est assez différente, un gap étant ouvert proche de Fermi. Cette bande rasante à E_F rappelle fortement la bande plate observée à 78eV.

- Bien que l'orientation [110] présentent a priori beaucoup de directions « ΓX » inéquivalentes, elles se ressemblent toutes beaucoup à $k_{\text{perp}}=1 \pi/2a$ (voir annexe) et nous montrons un exemple représentatif en Figure 4.19.

Nous avons vu que nos films présentent des domaines avec l'axe c du film orienté selon les axes \vec{a} ou \vec{b} du substrat (voir annexe 1), donc nous voyons a priori la superposition des dispersions de type ΓS et $\Gamma Z\Gamma$ dans nos données selon « ΓX ». Nous reportons donc les modèles paraboliques de ces deux mesures sur chaque cas pour le k_{perp} correspondant.

Comme la dispersion de la bande intérieure en « X » est relativement similaire dans tous les cas, à la fois pour l'expérience et le calcul, nous pouvons facilement les comparer. Nous observons que la dispersion expérimentale est un peu plus faible que celle du modèle vert, une renormalisation d'une valeur 2 ± 0.2 doit être utilisée pour faire coïncider ces modèles. Pour les autres substrats, nous ne détaillons pas les données en fonction de l'énergie, mais le comportement est similaire (voir le Tableau 4 pour les données à 57eV). Il n'y a donc pas l'air d'avoir de conséquence claire et directe de la contrainte épitaxiale sur la renormalisation des bandes.

Nous voyons également que la « deuxième bande », plus large, observée à $k_y=2 \pi/2a$ ne correspond à aucune des situations envisagées ici. Elle n'est donc pas facilement explicable par une superposition de deux domaines. Elle doit correspondre à une bande repliée au point « X ». Nous avons vu qu'il y a toujours dans les calculs deux bandes quasi dégénérées au point « X » et elles peuvent avoir l'allure des deux bandes observées pour des valeurs intermédiaires de k_{perp} (voir annexe). Ceci suggère que la dispersion perpendiculaire est fortement modifiée dans nos films, peut-être à cause d'une relaxation dans la direction de croissance. Notons que cette « deuxième bande » a été observée de façon très similaire par les études à 21eV et qu'elle est donc bien caractéristique de SrIrO₃/STO(001). Nous savons aussi que cette bande est celle qui est la plus différente selon les substrats, elle est même totalement absente sur DSO(001). Il est donc très probable que cette bande trahisse une brisure de

symétrie propre au substrat, qui conduit à une bande repliée assez intense ayant une dispersion sensiblement différente de celle prédite pour le composé volumique. Ce point serait intéressant à approfondir en incluant différentes distorsions structurales dans les calculs de bandes.

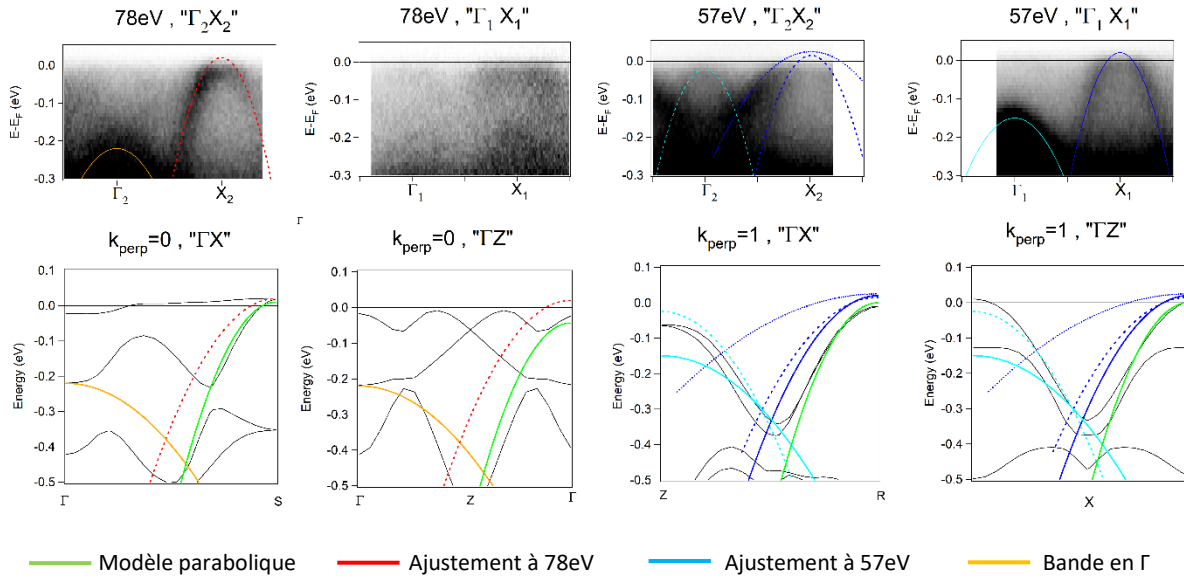


Figure 4.24 : Comparaison des dispersions selon « IX » avec les calculs de bandes. Les mesures à 78eV et 57eV correspondent respectivement à $k_{\text{perp}}=0 \pi/2a$ et $k_{\text{perp}}=1 \pi/2a$ selon notre étude du chapitre 3.2.3. Les traits pleins représentent des ajustements paraboliques décrits dans le texte Ils sont superposés aux calculs pour le k_{perp} déterminé dans les 2 directions possibles de l'orientation [110], dénommée « IX » et « IZ » (voir annexe). La bande verte est un modèle parabolique (le même dans tous les cas, déplacé en énergie), ajustant la dispersion calculée d'une des poches en « X ».

4.4.5 Signature des différentes orientations

Nous avons noté au cours de cette étude deux caractéristiques de l'orientation [110], apparemment absentes dans l'orientation [001] : une bande repliée proche de E_F assez intense en Γ_2 et la présence de deux bandes au point X_2 . En revanche, les directions Γ_1X_1 sont très semblables, avec en Γ_1 une bande intense située vers -0.15eV. Ces différences ont été étudiées pour $h\nu=57\text{eV}$ en Figure 4.17, soit $k_{\text{perp}}=1 \pi/2a$, mais leur caractère périodique apparaît clairement dans les dépendances en énergie des Figure 4.21 et Figure 4.23, sous la forme d'intensité au point $k=0 \pi/2a$ pour certaines énergies de photon. Cette intensité est absente sur le film déposé sur DSO(001) et constitue donc vraisemblablement une signature de la différence d'orientation.

La Figure 4.25 détaille ce phénomène en montrant une carte des intensités en Γ_1 extraites de la Figure 4.23 : pour les énergies proches de $k_{\text{perp}}=0 \pi/2a$ (41 ou 78eV), une faible bande repliée est visible proche du niveau de Fermi. Au contraire, pour les énergies proches de $k_{\text{perp}}=1 \pi/2a$ (57 ou 100eV), c'est la bande vers -0.15eV qui devient très intense et domine l'intensité. Ces oscillations confirment à nouveau notre échelle en k_{perp}

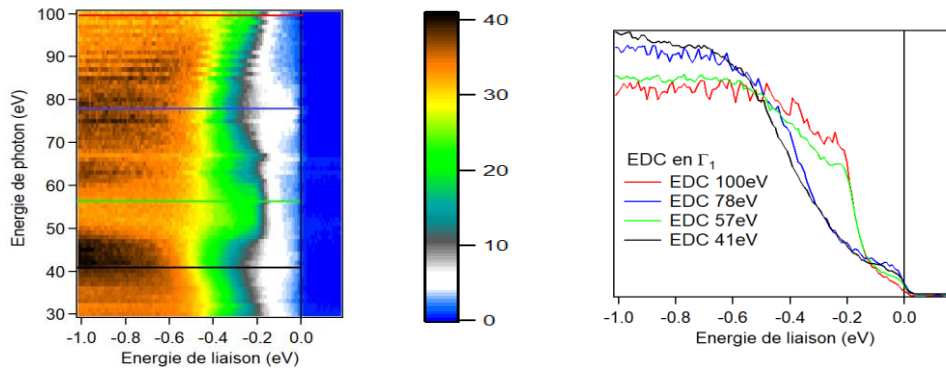


Figure 4.25: Carte de l'intensité des EDC au point Γ_1 selon l'énergie de photon. Quatre EDC représentatives sont comparées au centre pour les énergies indiquées.

Il se trouve que la façon de parcourir l'espace réciproque à partir du point Γ est effectivement très différente dans les 2 cas. La Figure 4.26 récapitule les différents points de haute symétrie rencontrés. Pour l'orientation [001], Γ et Z alternent en centre de zone, avec une périodicité de $\pi/2a$, tandis que pour l'orientation [110], ce sont Γ et S qui alternent avec une périodicité π/a . De plus les points que nous avons appelés Γ_2 et Γ_1 , c'est-à-dire le centre et le coin de la ZB à 1Ir, correspondent respectivement à Γ et S pour l'orientation [110]. Comme S correspond à un point « X » dans la ZB à 1Ir et selon l'orientation [001], il peut sembler surprenant qu'il puisse être confondu avec un point Γ . Toutefois, dans cette structure tridimensionnelle, chaque Ir a quatre voisins dans la direction « ΓX » (rappelons que « ΓX » = π/a) et deux dans la direction $\Gamma Z\Gamma$, si bien que ces deux directions correspondent effectivement à des directions Ir-Ir relativement semblables. Ceci explique la présence d'une bande repliée à la position centrale. Notons qu'elle est observée à la fois pour $k_{\text{perp}}=0$ et 2 (en unité de $\Gamma Z = \pi/2a$), donc apparemment indifféremment pour des points Γ et S.

Cet exemple montre bien que pour réellement comprendre la structure électronique de SrIrO₃, il faut tenir compte de l'intensité des bandes repliées, qui suit la périodicité de la ZB à 1 Ir. Ceci peut rendre des points équivalents très différents (comme Γ_1 et Γ_2) et des points inéquivalents (comme Γ et S) relativement semblables. Ceci est possible en utilisant une structure électronique « dépliée » dans l'espace réciproque (un exemple est donné en annexe), mais demande d'analyser un beaucoup plus grand nombre de directions. Ce type d'analyse sera encore plus important pour mieux comprendre la structure des bandes aux points « M » où tous les types de bandes se croisent dans une petite gamme d'énergie.

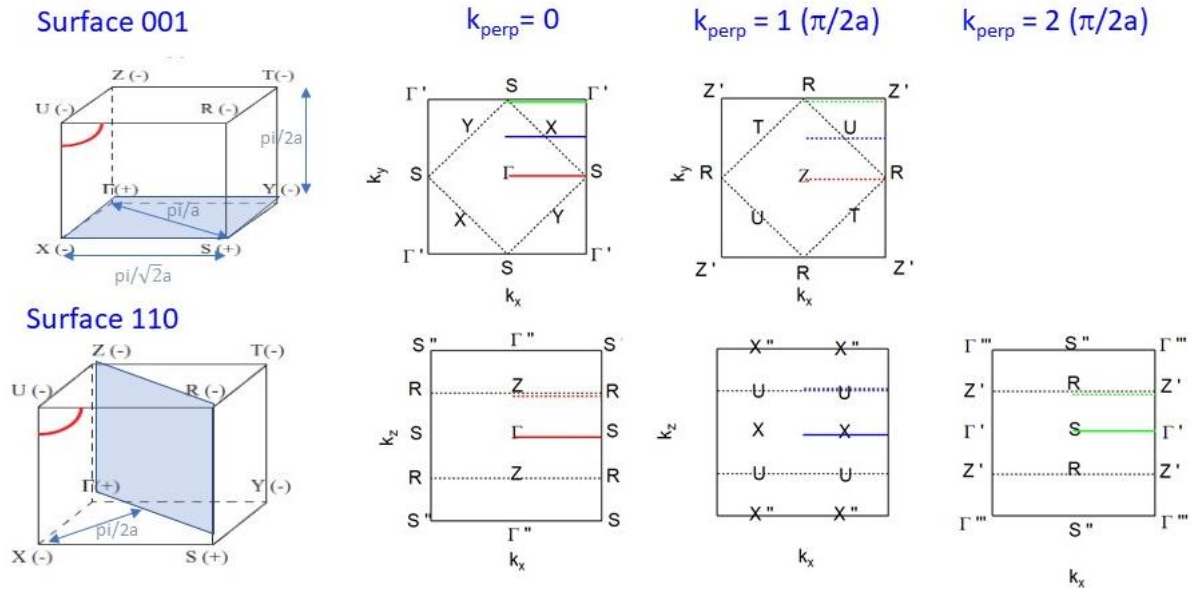


Figure 4.26: A gauche, la zone de Brillouin tridimensionnelle est représentée, avec le plan correspondant à la surface exposée bleuté. A droite, les zones de Brillouin obtenues pour différentes valeurs de k_{perp} sont représentées. Le carré noir correspond à la zone de Brillouin pour $1l_r$ et le carré pointillé correspond à une zone de Brillouin pour $2l_r$, obtenue avec la reconstruction dans le plan pour la surface [001] et selon z pour la surface [110]. Les points de haute symétrie de la zone de Brillouin 3D sont reportés. Nous avons mis des indices pour différencier les points équivalents dans la zone 3D, mais différents dans la zone à $1l_r$. Des directions équivalentes sont représentées par les traits de couleur. k_x est situé suivant la direction ΓS .

4.5 Conclusion

Nous avons montré que l'orientation et la structure des films de SrIrO₃ dépendait fortement du substrat choisi. Nous avons pu caractériser précisément cette structure sur 3 substrats différents. Les propriétés de transport des films obtenus sont très différenciées, allant d'un comportement plutôt isolant à un comportement plutôt métallique. SrIrO₃ étant un semi-métal, proche d'une transition métal-isolant, il n'est peut-être pas étonnant qu'il soit très sensible à de petites différences structurales. En fait, les propriétés semblent si sensibles à la structure fine que des films préparés par différentes méthodes sur le même substrat peuvent avoir des comportements différents. Nous avons proposé une rationalisation de ces différences en fonction des angles des liaisons Ir-O-Ir, optimisés par le calcul à partir de nos données structurales. Cette relation explique qualitativement nos observations.

La photoémission résolue en angle apporte un autre éclairage sur la structure électronique. A notre connaissance, personne n'avait étudié jusqu'ici la dépendance en énergie et en fonction du substrat de la structure électronique de films de SrIrO₃. Il nous semble clair que sans un très bon contrôle de l'évolution avec k_{perp} , il est impossible de discuter de la formation ou non d'une ligne de point de Dirac dans ces composés.

Pour notre part, nous avons observé des structures au point « M » déviant très fortement de la structure calculée. Nous pensons que ceci est dû à des brisures de symétrie imposées par le substrat dont il faudrait tenir compte dans les calculs. Une conséquence très claire de ces brisures de symétrie est l'apparition d'une « deuxième bande » au point « X », très dépendante du substrat, et relativement intense sur certains d'entre eux. Cette bande, associée à une connaissance détaillée de la structure des films, permettrait peut-être de faire évoluer les calculs de bande dans une direction réaliste et de

discuter les structures au point « M ». C'est un travail considérable que nous n'avons pas pu entreprendre jusqu'à présent.

Nous avons également pu caractériser une manifestation des corrélations électroniques dans ces composés par la mesure de renormalisation des dispersions d'un facteur 2. C'est un point intéressant à contraster avec le fait qu'aucune renormalisation n'est observée dans Sr₂IrO₄, qui est pourtant un isolant de Mott. Les corrélations se manifestent donc très différemment dans ce composé semi-métallique.

Pour la photoémission, les films se différencient plutôt par un nombre de porteurs assez différent. Il n'y a en fait que sur STO(001) que des poches de trous en « X » sont clairement formées. Sur GSO(110), elles effleurent juste le niveau de Fermi et elles sont totalement au-dessous sur DSO(001). Sans que l'origine de ces différences soit tout à fait claire, ceci montre bien la grande sensibilité des structures électroniques aux différents paramètres. Notons qu'au point « M » il semble y avoir plus de trous sur DSO(001) que sur les autres substrats. Ceci suggère une redistribution plus complexe des porteurs où interviennent peut-être différents types de poches de trous et d'électrons.

Néanmoins, le nombre de porteurs ne semble pas déterminer directement le comportement métallique ou isolant que nous avons mesuré en transport. En effet, le film déposé sur STO(001) a un comportement plus isolant que celui déposé sur GSO(110), alors qu'il présente des poches d'électrons en « X » plus claires en ARPES. Le film déposé sur DSO(001) montre une résistivité de type isolant avec une plus forte variation en température, ce qui pourrait s'accorder avec l'absence de poches d'électrons au point X. Comme nous avons vu au chapitre 3 que le comportement en transport peut changer assez drastiquement en fonction des méthodes de préparation, il n'est pas exclu qu'un dopage effectif venant de défauts ajoutent une contribution qui complique l'analyse de ces différences.

Chapitre 5. Etude des substitutions en ruthénium dans des monocristaux de Sr₂IrO₄ et Sr₃Ir₂O₇

Nous avons réalisé la synthèse de monocristaux des composés Sr₂IrO₄ et Sr₃Ir₂O₇ purs et substitués au ruthénium. La Figure 5.1 compare les états électroniques des deux atomes, le ruthénium possède un électron de moins que l'iridium et il s'agit d'un métal de transition 4d. En substituant Ir par Ru, nous nous attendons donc à changer à la fois le nombre de porteurs et la force du couplage spin-orbite, donc la levée de dégénérescence entre les niveaux $J_{\text{eff}}=1/2$ et $J_{\text{eff}}=3/2$. Ces deux paramètres peuvent déstabiliser l'état isolant et nous nous sommes proposés de caractériser l'évolution des propriétés électroniques pour les comparer au cas où seul le couplage spin-orbite change (substitution Ir/Rh) ou seul le dopage change (substitution Sr/La).

Nous avons résumé à la fin du chapitre 1 l'état des connaissances sur les substitutions Ru des iridates. Une transition métal-isolant est provoquée pour des taux de substitutions relativement importants (de l'ordre de 30-40%)^{48,155,212}, ce qui est différent des substitutions au lanthane et au rhodium où un état métallique apparaît pour des substitutions de l'ordre de quelques pourcents¹²⁷. Plusieurs études évoquent la présence d'une séparation de phase électronique, le ruthénium gardant ses 4 électrons et l'iridium 5 électrons^{140,155}. Nous pouvons supposer que les niveaux du ruthénium sont légèrement au-dessus de ceux de l'iridium, si bien qu'il n'est pas favorable de transférer un électron de l'iridium vers le ruthénium. Ceci est symbolisé par un potentiel d'impureté ϵ_{Ru} sur la Figure 5.1. D'un autre côté, la forte répulsion coulombienne sur l'iridium, qui se trouve dans un état isolant de Mott, pourrait interdire le transfert d'électrons du ruthénium vers l'iridium. Il y aurait donc une situation intéressante où la valeur de U sur les deux atomes, la position relative des niveaux d'énergie et la dégénérescence effective, modulée par le couplage spin-orbite interagissent tous ensemble.

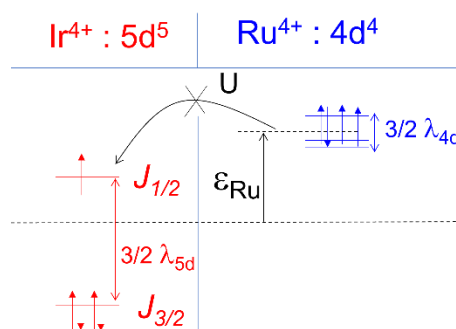


Figure 5.1 : Schéma de la structure des niveaux t_{2g} des atomes d'iridium et de ruthénium. Le couplage spin-orbite sépare les niveaux t_{2g} en deux niveaux $J_{\text{eff}}=1/2$ et $J_{\text{eff}}=3/2$ mais d'une valeur plus importante pour l'iridium ($\lambda_{\text{Ir}} \approx 0.5 \text{ eV}$) que pour le ruthénium ($\lambda_{\text{Ru}} \approx 0.1 \text{ eV}$). Nous appelons ϵ_{Ru} le décalage du niveau du Ru par rapport à celui de l'Ir. La répulsion coulombienne sur le site de l'iridium interdit une délocalisation du ruthénium vers l'iridium.

5.1 Synthèse et caractérisation des monocristaux

Dans cette section, nous présentons la croissance de monocristaux et leur caractérisation des solutions solides Sr₂Ir_{1-x}Ru_xO₄ (0 ≤ x ≤ 0.45) et Sr₃(Ir_{1-x}Ru_x)₂O₇ (0 ≤ x ≤ 0.7) par une méthode de flux. Cette méthode pour faire croître des monocristaux de Sr₂IrO₄ purs a été inspirée d'études antérieures publiées dans la littérature ou réalisées au SPEC/LNO. Nous nous focaliserons dans cette section sur la synthèse, la caractérisation chimique et l'évolution des paramètres structuraux des monocristaux avec la substitution en ruthénium.

5.1.1 Croissance de monocristaux de Sr₂IrO₄ purs et substitués en ruthénium

Des monocristaux de Sr₂(Ir_{1-x}Ru_x)O₄ avec des concentrations de départ x = 0 ; 0.10 ; 0.20 ; 0.33 ; 0.40 et 0.45 ont été synthétisés par une technique standard de croissance en flux. Au départ, des poudres de SrCO₃ (99.995%), IrO₂ (99%) et RuO₂ (99.9%) ont été pesées puis mélangées avec un excès de SrCl₂ (99.5%) dans le rapport 2:1:10²¹³. Le mélange a ensuite été chargé dans un creuset en platine recouvert d'un couvercle également en platine puis le tout a été chauffé à une vitesse de 190°C/h jusqu'à 1100 °C pendant 6 heures dans un four à moufle, le palier permettant la fusion complète du mélange de départ. Puis le creuset a été refroidi lentement à une vitesse de 10 °C/h afin de permettre la cristallisation du mélange. Le four a ensuite été éteint à T=600°C. A la fin de la synthèse, les cristaux se trouvent pour la plupart au fond du creuset, dans le flux solidifié. De l'eau déionisée a enfin été utilisée pour dissoudre le flux de SrCl₂ et extraire les monocristaux.

Une méthode similaire a été utilisée pour synthétiser des monocristaux de Sr₃(Ir_{1-x}Ru_x)₂O₇ avec des proportions de mélange initial : 3:2:5³⁷. Nous avons étudié les concentrations nominales x = 0 ; 0.10 ; 0.20 ; 0.33 ; 0.40 ; 0.45 ; 0.50 ; 0.70 et 0.80.

Les cristaux obtenus après synthèse sont sous forme de plaquettes, de taille millimétrique (Figure 5.2), avec la plus petite dimension le long de la direction [001]. La surface des cristaux est de très bonne qualité optique, les cristaux se clivant facilement perpendiculairement à la direction [001]. Les côtés des cristaux définissent en général le plan (a,b) de la maille tétragonale. Notons que la taille des cristaux a tendance à décroître à mesure que le taux de substitution augmente.

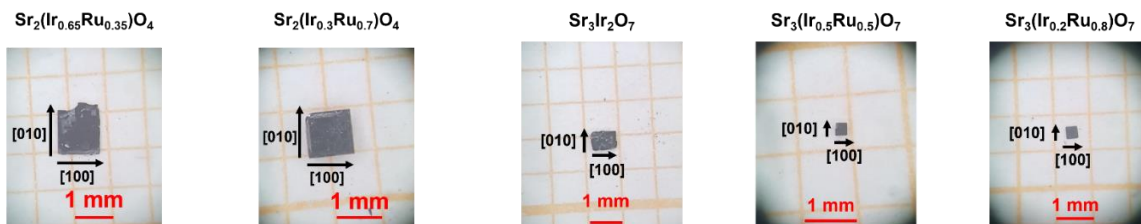


Figure 5.2: Images optiques de cristaux de Sr₂IrO₄ et Sr₃Ir₂O₇ substitués au ruthénium.

5.1.2 Caractérisation des monocristaux par analyse chimique EDS

La composition en Ru de chaque cristal étudié a été déterminée par des mesures de spectroscopie de rayons X à dispersion d'énergie (EDS) en plusieurs points de la surface de plusieurs cristaux du même lot. Les mesures ont été réalisées au LPS-Orsay à l'aide d'un MEB ZEISS Supra 65VP équipé d'un détecteur solide permettant d'étudier la dispersion en énergie des photons émis lors de l'interaction du flux d'électrons émis par le canon avec les cristaux. Nous avons utilisé une énergie de

30 keV afin de pouvoir visualiser correctement les raies du Sr à 15keV. Nous montrons Figure 5.3 le spectre obtenu pour un cristal de Sr₂(Ir_{0.55}Ru_{0.45})O₄ ainsi qu'une image de ce cristal.

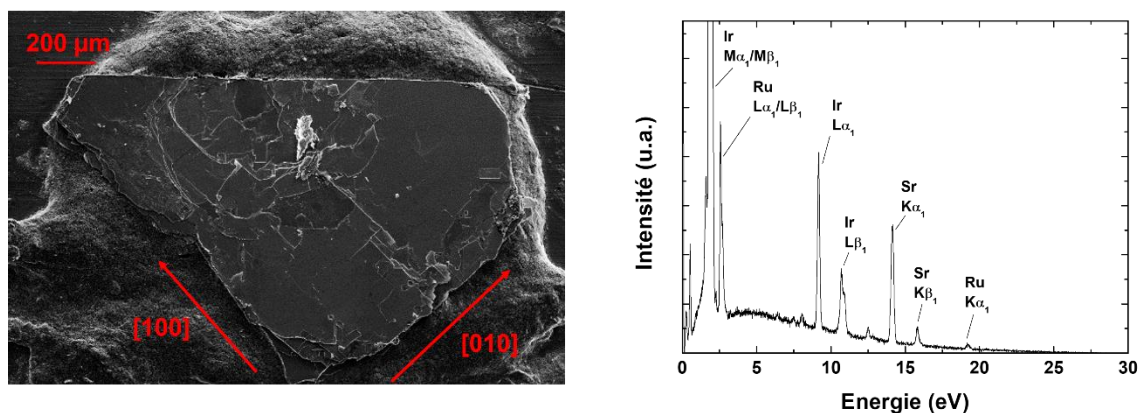


Figure 5.3 : Gauche : Monocristal de Sr₂(Ir_{0.55}Ru_{0.45})O₄ observé par microscopie électronique à balayage. Droite : Spectre EDS réalisé sur le cristal présenté à gauche avec un faisceau d'électrons d'énergie E=30keV

Plusieurs points de mesure sur chaque cristal ont été réalisés donnant un rapport $\frac{\%_{\text{Ru}}^{\text{atomique}}}{\%_{\text{Ru}}^{\text{atomique}} + \%_{\text{Ir}}^{\text{atomique}}}$ correspondant au pourcentage effectif de ruthénium, avec une barre d'erreur de quelques pourcents. Ce pourcentage est en général légèrement inférieur mais proche de la composition nominale de départ (voir annexe 2). Nous n'avons pas détecté d'inhomogénéité du dopage à l'échelle de l'EDS.

5.1.3 Evolution structurale de Sr₂(Ir_{1-x}Ru_x)O₄

Une caractérisation des cristaux par diffraction de rayons X a systématiquement été réalisée au SPEC/LNO à l'aide d'un diffractomètre pour poudres de type (θ,θ) D8 Advance (Bruker-axs) avec la raie Kα du cuivre (λ_{Kα} = 1.5418 Å). Ces mesures nous permettent de vérifier que les cristaux obtenus ont bien la structure tétragonale attendue pour Sr₂IrO₄ et qu'ils ne présentent pas de phases parasites (inclusions, etc). Pour cela, nous avons donc réalisé après chaque synthèse un spectre de diffraction de rayons X en configuration θ-θ du lot entier de cristaux puis un spectre de diffraction de rayons X de quelques monocristaux isolés. Sur ces mesures nous confirmons que nos cristaux ont bien la structure cristalline tétragonale. Dans certains cas nous avons pu détecter des inclusions de Sr₃Ir₂O₇ et SrRuO₃. Elles ont été réduites en arrêtant la synthèse à une température plus élevée (800°C au lieu de 700°C) favorisant la synthèse de Sr₂IrO₄.

Nous avons ensuite étudié plus finement l'évolution de la maille de Sr₂IrO₄ avec la substitution en ruthénium. Pour cela nous avons réalisé une étude de diffraction de rayons X sur monocristal en collaboration avec le NIMBE du CEA-Saclay (coll. Pierre Thuéry) afin de caractériser les différents monocristaux étudiés. Le détail du procédé expérimental est présenté dans l'annexe 2.

Cinq échantillons monocristallins de Sr₂(Ir_{1-x}Ru_x)O₄ avec différents teneurs en Ru (0 < x < 1) ont été caractérisés par diffraction des rayons X à température ambiante (voir annexe 2).

La structure de Sr₂RuO₄ a été affinée de façon très satisfaisante dans le groupe spatial tétragonal I4/mmm, avec des paramètres de maille a = 3.87220(10) Å et c = 12.7459(4) Å (type K₂NiF₄),

comme rapporté précédemment ^{214,215}. L'affinement des structures des quatre composés contenant de l'iridium dans le groupe d'espace I4/mmm a entraîné une anisotropie extrêmement importante des paramètres de déplacement des atomes d'oxygène dans les plans IrO₂. Mais l'affinement dans le groupe spatial tétragonal I4₁/acd avec des paramètres de cellule unitaire $a' = 2a$ et $c' = 2c$ (type Ca₂MnO₄), tel que proposé à partir des études de diffraction des neutrons ^{34,173,215}, semble satisfaisant malgré la très faible intensité des réflexions supplémentaires mesurées. Ce changement structural est lié à une rotation des octaèdres IrO₆ autour de l'axe c . Il s'est avéré inutile d'introduire un désordre supplémentaire des atomes d'oxygène dans les plans IrO₂, alors qu'un tel désordre, qui peut dépendre des conditions de préparation, a été détecté par diffraction des neutrons sur poudre ²¹⁵

La teneur en Ru a été affinée dans les composés Sr₂(Ir_{0.79}Ru_{0.21})O₄, Sr₂(Ir_{0.61}Ru_{0.39})O₄, et Sr₂(Ir_{0.54}Ru_{0.46})O₄ avec une contrainte de paramètres de déplacement identiques pour Ir et Ru. La variation des paramètres a et c de la cellule unitaire avec la teneur en Ru est montrée en Figure 5.4. Une transition entre les structures de type Sr₂IrO₄ et Sr₂RuO₄ est attendue pour une teneur en Ru d'environ $x=0.5-0.6$ ^{48,156} mais les deux composés mixtes de cette étude correspondent à des valeurs inférieures à ce seuil et adoptent une structure apparentée à Sr₂IrO₄.

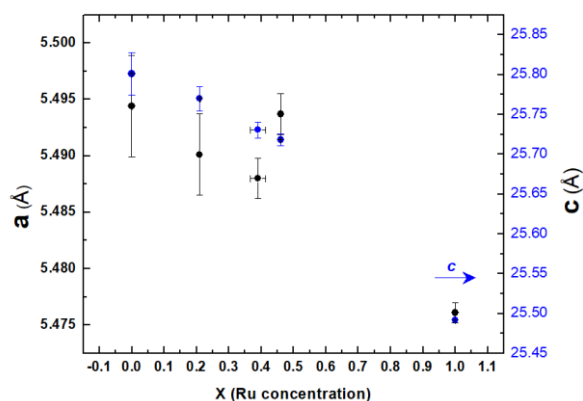


Figure 5.4 : Variation des paramètres de maille a et c de Sr₂Ir_{1-x}Ru_xO₄ mesurés par diffraction des rayons X sur monocristal avec la teneur en Ru. Les paramètres complets se trouvent en annexe.

Les incertitudes expérimentales sur les paramètres de maille déterminées à partir des diffractomètres à rayons X monocristallins à quatre cercles sont généralement très sous-estimées ^{216,217} d'un facteur moyen pouvant atteindre 5 dans le cas des longueurs des cellules unitaires, pour les données publiées avant 1986 ²¹⁶. A notre connaissance, il n'existe pas d'évaluation analogue de cet écart pour les expériences utilisant des détecteurs de surface modernes, comme ici, qui utilisent un très grand nombre de réflexions pour affiner les paramètres de la cellule unitaire. Nous avons utilisé de manière un peu arbitraire un facteur de 3 pour l'évaluation des barres d'erreur montrées dans la Figure 5.4 (c'est-à-dire $\pm 3 \times \sigma$, σ étant l'unité standard déterminée expérimentalement) puisque cette valeur s'adapte aux mesures multiples sur différents cristaux du même lot. Il faut cependant garder à l'esprit que ces barres d'erreur sont peut-être encore sous-estimées.

5.1.4 Evolution structurale de Sr₃(Ir_{1-x}Ru_x)₂O₇

De même, nous avons caractérisé en collaboration avec le NIMBE du CEA Saclay neuf échantillons monocristallins de Sr₃(Ir_{1-x}Ru_x)₂O₇ avec x compris entre 0 et 0.78. Les résultats sont résumés dans la Figure 5.5 et dans les Tableaux S2.2 et S2.3 en annexe 2.

Les structures ont été affinées dans le groupe spatial tétragonal I4/mmm. En supposant que Ir et Ru ont les mêmes paramètres de position et de déplacement, les valeurs x affinées concordent à 5% près avec les valeurs attendues (Tableau S2.2 en annexe2). Les données cristallines et les paramètres d'affinement de la structure sont donnés dans le Tableau S2.3 en annexe 2. L'évolution des paramètres de la cellule unitaire a et c avec la teneur en ruthénium x est montrée en Figure 5.5 avec l'évolution trouvée à partir d'expériences de diffraction de poudre dans une étude précédente¹⁵⁵. Les incertitudes standard expérimentales sur les paramètres des cellules unitaires ont été déterminées en suivant le protocole décrit au 5.1.3.

Dans les deux expériences, les valeurs des paramètres cristallins a et c diminuent lorsque la teneur en ruthénium x augmente. La variation trouvée à partir de notre étude sur monocristaux est quasi-linéaire et donne une contraction du volume unitaire de la cellule de 1,2% entre $x = 0$ et $x = 0.78$.

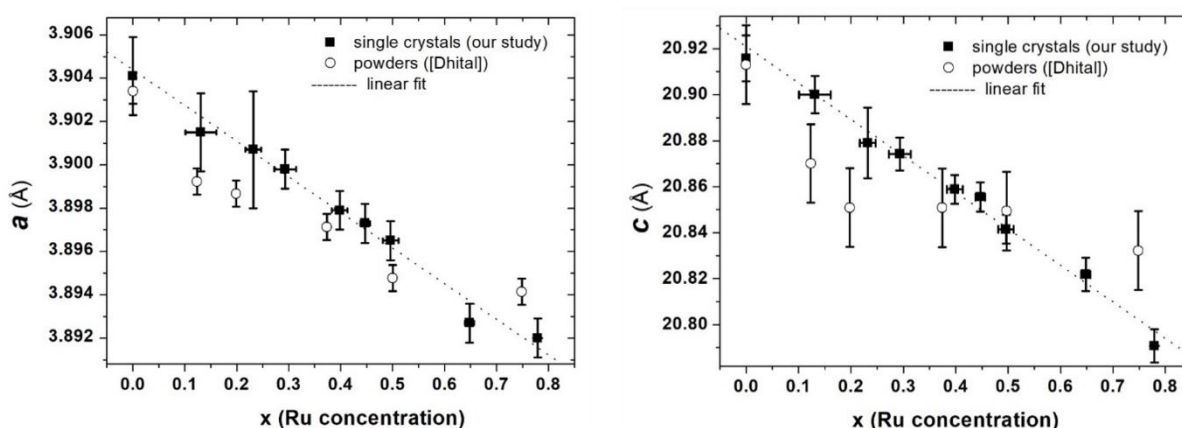


Figure 5.5 : Variation des paramètres de réseau a et c de $Sr_3(Ir_{1-x}Ru_x)_2O_7$ mesurés par diffraction des rayons X sur monocristal en fonction de la teneur en Ru, comparée à la variation des paramètres déterminés par diffraction des rayons X sur poudre¹⁵⁵. La ligne continue représente le meilleur ajustement des moindres carrés des données que nous avons obtenues sur monocristal.

5.2 Propriétés électroniques des composés Sr₂(Ir_{1-x}Ru_x)O₄ et Sr₃(Ir_{1-x}Ru_x)₂O₇

Dans ce paragraphe nous allons caractériser l'évolution des propriétés physiques de nos échantillons avec le dopage en ruthénium, à l'aide des mesures de transport et d'aimantation. Le but est ici d'étudier comment évoluent les caractéristiques physiques (isolant, métal, magnétisme) avec le dopage et déterminer les températures de transition.

5.2.1 Transport

Les mesures de résistivité en fonction de la température sur les monocristaux de Sr₂IrO₄ et Sr₃Ir₂O₇ substitués en ruthénium sont montrées en Figure 5.6. Elles ont été réalisées sur les PPMS du SPEC-CEA et du LPS-Orsay par une méthode 4 points (Van der Pauw pour Sr₃Ir₂O₇).

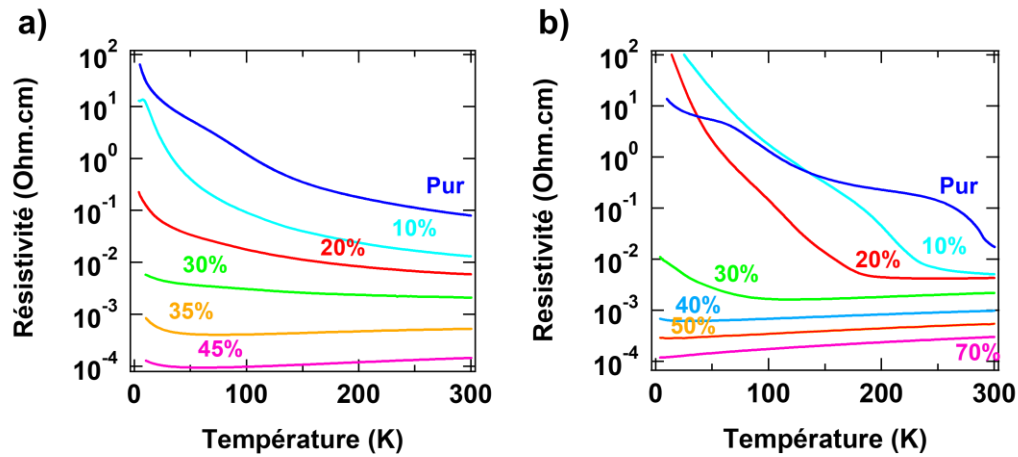


Figure 5.6 : Résistivité en fonction de la température de monocristaux substitués au Ru des composés a) Sr_2IrO_4 et b) $\text{Sr}_3\text{Ir}_2\text{O}_7$

Dans le cas de Sr_2IrO_4 (Figure 5.6 a), nous observons un comportement monotone sans accident particulier en température. Notamment, nous savons que dans le composé pur, une transition magnétique a lieu à $T_N=240\text{K}$, mais il est impossible d'observer une quelconque modification dans la courbe de transport à cette température. Avec la substitution en ruthénium, les échantillons deviennent de moins en moins résistifs mais conservent un comportement isolant jusqu'à $x=35\%$. Le caractère isolant est donc beaucoup plus robuste que pour d'autres substitutions comme celle en lanthane où un comportement métallique apparaît dès $x=4\%$ ¹³⁵. Quel que soit le taux de substitution, aucun accident dans la courbe de résistivité n'est directement observable. Au delà de $x=35\%$, un comportement métallique apparaît, une remontée de la résistivité est néanmoins conservée à basse température (en dessous de 50K).

Dans le cas de $\text{Sr}_3\text{Ir}_2\text{O}_7$, la résistivité est présentée en Figure 5.6 b) pour différents taux de substitution en Ru. $\text{Sr}_3\text{Ir}_2\text{O}_7$ apparaît comme isolant lorsqu'il est non substitué mais avec un accident se situant à $T=280\text{K}$, soit proche de la T_N . Avec la substitution en Ru, les cristaux deviennent moins résistifs et l'accident se déplace vers les températures plus basses. Pour des substitutions supérieures à 20% , un comportement métallique apparaît au dessus de l'accident. Au delà de 30% , le comportement est totalement métallique.

Les courbes de transport dans le cas de Sr_2IrO_4 et de $\text{Sr}_3\text{Ir}_2\text{O}_7$ ne peuvent pas être décrites par un simple comportement activé sur toute la gamme de température. Aussi, pour analyser leur évolution, nous avons choisi de déterminer une énergie d'activation thermique glissante que nous pouvons calculer en utilisant l'équation (1) :

$$E_{AT}(T) = -2k_B \frac{T^2}{\rho(T)} \frac{\partial \rho(T)}{\partial T} \quad (1)$$

Nous montrons l'énergie d'activation thermique en fonction de la température pour Sr_2IrO_4 et $\text{Sr}_3\text{Ir}_2\text{O}_7$ ainsi obtenue en Figure 5.7.

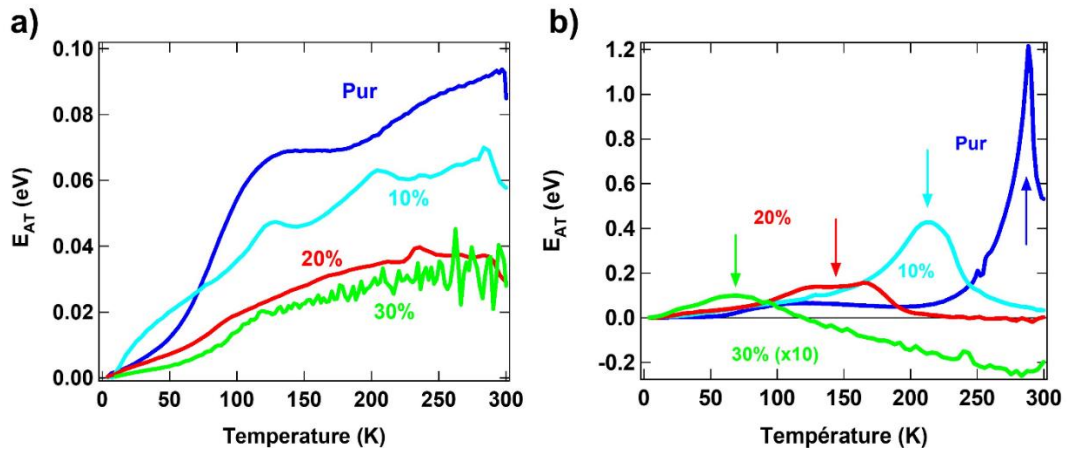


Figure 5.7 : Energies d'activation thermique E_{AT} en fonction de la température avec la substitution en Ru dans a) Sr_2IrO_4 et b) $\text{Sr}_3\text{Ir}_2\text{O}_7$ obtenues en appliquant l'équation (1) aux courbes de transport de la Figure 5.6.

Dans le composé pur de Sr_2IrO_4 , un plateau se forme entre $T=100\text{K}$ et $T=200\text{K}$ à une valeur $E_{AT}=60\text{meV}$. Nous appellerons cette valeur « gap apparent » et la noterons δ . Ce gap est beaucoup plus faible que celui estimé par d'autres moyens (microscopie STM notamment), le gap de Sr_2IrO_4 a été estimé à 500meV ²¹⁸, soit un ordre de grandeur au-dessus. Cette différence peut s'expliquer par le fait que le transport est sensible à l'énergie d'excitation minimale proche du niveau de Fermi. Ainsi, la valeur que nous obtenons correspond plutôt à la distance entre les pieds des bandes de Hubbard plutôt qu'entre leur sommet. Ceci suggère une assez grande largeur de ces bandes.

Lorsque nous réalisons la substitution en Ru dans Sr_2IrO_4 , la valeur de l'énergie d'activation thermique que nous isolons par cette méthode diminue, atteignant 20meV pour $x=30\%$. Ceci nous indique qu'une variation de la densité d'états se déroule près du niveau de Fermi qui va dominer les mesures de transport en température. Nous détaillerons au chapitre 6 les effets de la substitution en Ru sur la structure de bandes que nous avons observés par ARPES.

Contrairement à Sr_2IrO_4 , il apparaît dans $\text{Sr}_3\text{Ir}_2\text{O}_7$ un pic dans la courbe de l'énergie d'activation thermique en fonction de la température. Afin de déterminer son origine, nous comparons en Figure 5.8 ces courbes avec la résistivité. Ceci confirme que le pic dans la courbe de l'énergie d'activation correspond à l'accident dans la courbe de résistivité, nous permettant de prendre ce point remarquable pour définir la température de l'accident dans la courbe de résistivité. Nous appellerons cette température remarquable T_p .

Ainsi T_p diminue, le pic s'élargit et diminue en intensité avec le taux de substitution en ruthénium. Nous comparerons par la suite T_p que nous venons de déterminer avec les températures caractéristiques de l'aimantation.

Pour le composé $\text{Sr}_3\text{Ir}_2\text{O}_7$ pur, il apparaît sur la courbe de l'énergie d'activation thermique en fonction de la température un plateau entre $T=100\text{K}$ et $T=200\text{K}$ avec une énergie d'activation thermique de 60meV , comme pour Sr_2IrO_4 . Cette valeur est également très inférieure à celle déduite à partir d'autres techniques comme le STM ou l'ARPES^{219,220} (200meV). Le comportement n'est plus activé en dessous de 100K , ce qui traduit la limite de cette modélisation.

Nous pouvons remarquer que pour les substitutions en Ru $x=10\%$ et $x=20\%$ où un plateau se forme en dessous du pic observé, sa valeur est du même ordre de grandeur que dans le composé pur.

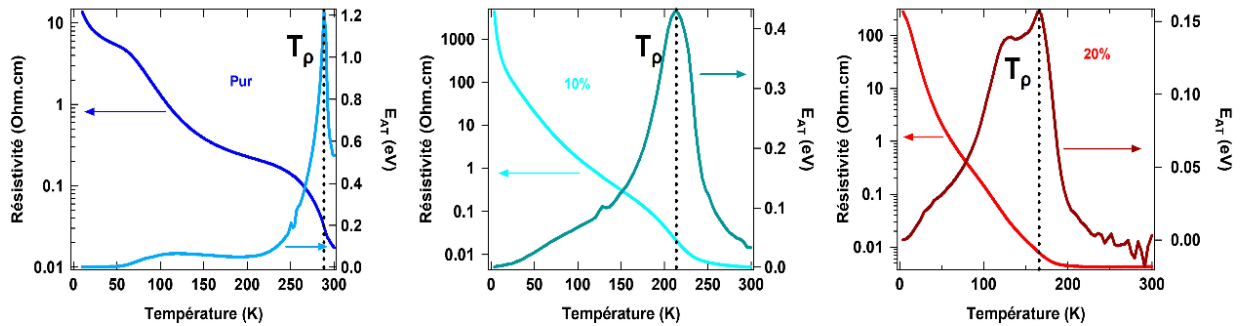


Figure 5.8: Comparaison de l'énergie d'activation thermique (E_{AT}) avec la résistivité en fonction de la température

5.2.2 Aimantation

Nous avons mesuré l'aimantation de ces cristaux soit avec le PPMS du CEA/SPEC muni de l'option VSM, soit avec le SQUID du LPS-Orsay.

Nous avons vu au chapitre 1 que Sr_2IrO_4 a une structure magnétique globalement antiferromagnétique mais présente un moment ferromagnétique dans le plan (a,b) pour $H > 10000\text{Oe}$ qui est le résultat d'une rotation des spins résultant de l'interaction Dzyaloshinskii-Moriya. $\text{Sr}_3\text{Ir}_2\text{O}_7$ présente également une structure antiferromagnétique, mais avec des moments orientés suivant l'axe \vec{c} . Une inclinaison des octaèdres de 1° par rapport à c fait toutefois apparaître un moment mesurable dans le plan (a,b). C'est cette composante ferromagnétique dans le plan (a,b) que nous pouvons déterminer dans nos mesures macroscopiques. Nous compléterons ces mesures par les données de neutrons de la littérature afin de déterminer les propriétés d'aimantation de Sr_2IrO_4 et $\text{Sr}_3\text{Ir}_2\text{O}_7$ substitués Ru.

Nous présentons en Figure 5.9 a et b les mesures d'aimantation en fonction de la température réalisées à l'aide d'un SQUID de monocristaux de Sr_2IrO_4 substitués Ru sous un champ magnétique $H=10\text{kOe}$ (pur, 10% et 20%) et $H=200\text{Oe}$ (35% et 45%). Pour cela, nous avons placé un nombre important de cristaux dans une gélule (les cristaux ne sont donc pas orientés) et nous avons mesuré l'aimantation en refroidissant sous champ ou en champ nul. La Figure 5.9 c montre quant à elle les mesures d'aimantation en fonction de la température de $\text{Sr}_3\text{Ir}_2\text{O}_7$ substitué Ru réalisées à l'aide d'un VSM en refroidissement sous un champ magnétique $H=1000\text{Oe}$. Pour cette mesure, une mosaïque a été réalisée en orientant les cristaux dans le plan (a,b).

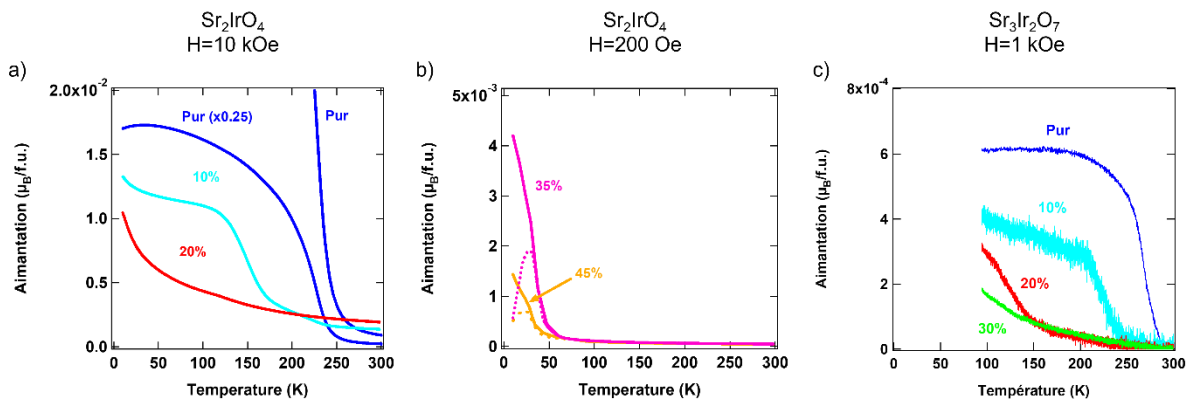


Figure 5.9 : Aimantation de monocristaux substitués en Ru de a) Sr_2IrO_4 (SQUID, $H=10\text{ kOe}$), b) Sr_2IrO_4 (SQUID, $H=200\text{ Oe}$) et de c) $\text{Sr}_3\text{Ir}_2\text{O}_7$ (VSM, $H=1000\text{ Oe}$). Trait plein : refroidissement sous champ, pointillés : refroidissement en champ nul.

Nous pouvons observer sur ces mesures que l'aimantation varie avec la substitution en ruthénium. En effet, pour Sr₂IrO₄ et Sr₃Ir₂O₇ la température de Néel (T_N) semble baisser avec la substitution, tout comme le moment magnétique mesuré. Dans Sr₂IrO₄ pur, celui-ci vaut $0.05\mu_B/Ir$ et il est divisé par 5 lorsque 10% de Ru est ajouté. Pour les plus forts taux de substitution, T_N devient difficilement discernable puisqu'il n'est plus possible d'observer d'accident dans la courbe d'aimantation. Une composante paramagnétique semble dominer. Ces observations rejoignent les mesures d'aimantation réalisées en squid de Sr₂IrO₄ substitués Ru publiés dans l'article de Calder et al.¹⁴⁰ indiquant que nos cristaux ont des caractéristiques conformes à ce qui a été trouvé précédemment. Pour $x=35\%$ et $x=45\%$, une irréversibilité de l'aimantation apparaît en dessous de $T=50K$ observable par une différence des courbes de refroidissement sous champ ou en champ nul. Cette irréversibilité s'accompagne d'un moment net apparaissant en-dessous de $T=50K$. Ceci est le résultat d'un changement de structure magnétique qui a été observé par Calder et al.¹⁴⁰. En effet pour $x>30\%$ une composante magnétique selon l'axe \vec{c} apparaît à basse température expliquant cette irréversibilité

Dans Sr₃Ir₂O₇ pur, le moment mesuré à saturation est beaucoup plus faible, il vaut $5.10^{-4}\mu_B/Ir$ et il diminue avec la substitution en ruthénium. Comme nous mesurons en VSM la composante ferromagnétique, nous avons une vision indirecte de l'évolution de la structure magnétique en température. Nous définissons T_N ici comme la température à laquelle nous observons un accident dans la courbe de l'aimantation en fonction de la température. Nous pouvons observer que celle-ci se produit à $T=280K$ dans le composé pur et diminue avec la substitution en ruthénium. Celle-ci devient difficilement discernable pour $x=30\%$. Nos courbes d'aimantation sont comparables à ce qui a été mesuré dans la littérature et notamment dans l'article de Dhital et al.¹⁵⁵.

Nous allons maintenant réaliser une comparaison de ces données avec les mesures de diffraction de neutrons.

Pour Sr₂IrO₄, nous présentons en Figure 5.10 une comparaison des mesures d'aimantation, la dérivée de l'aimantation et des mesures de l'intensité des pics (101) et (102) obtenue en diffraction de neutrons en fonction de la température. Les auteurs de la publication¹⁴⁰ ont en effet étudié plusieurs réflexions en diffraction que nous avons reproduit sur la Figure 5.10 et ont pu déterminer l'existence de deux directions d'aimantation perpendiculaires : l'une dans le plan (a,b) équivalente à l'aimantation présente dans le composé pur, déterminée par la réflexion (101) et une autre direction suivant l'axe \vec{c} déterminée par la réflexion (102). Les auteurs ont pu observer que ces deux directions d'aimantation ont des évolutions différentes en température, en effet la première disparaît à $T=180K$ pour $x=10\%$, la deuxième ayant sa T_N à une température inférieure ($T=120K$).

Nous montrons également en Figure 5.10 la dérivée de l'aimantation en fonction de la température afin de pouvoir déterminer de façon plus précise T_N à partir de nos mesures d'aimantation, l'accident dans la courbe brute d'aimantation devenant difficilement observable pour $x>20\%$.

Pour le composé pur, une bonne concordance entre la courbe d'aimantation, sa dérivée et les mesures de neutron est observée, permettant ainsi de fixer T_N à $T=225K$, en accord avec la littérature^{127,221}.

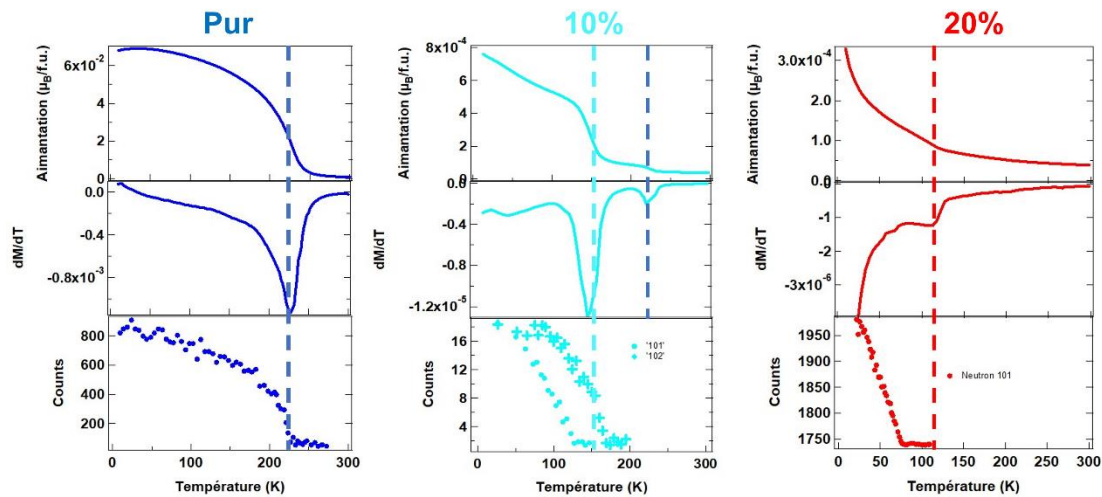


Figure 5.10 : Comparaison des mesures d'aimantation réalisées au SQUID sous $H=200$ Oe en refroidissement sous champ (1^{ère} ligne), de la dérivée de l'aimantation en fonction de la température (2^{ème} ligne) et de l'intensité des pics (101) et (102) en diffraction de neutron en fonction de la température (issue de ¹⁴⁰) (3^{ème} ligne) du composé Sr₂IrO₄ pur et substitué au Ru (10 et 20%).

Pour $x=10\%$, nous observons sur la courbe d'aimantation une petite augmentation autour de $T=225$ K, soit la température de Néel du composé pur. Ceci peut être dû à la présence de quelques cristaux non dopés. Nous observons un autre pic dans la courbe d'aimantation en fonction de la température qui se traduit dans la courbe de la dérivée de l'aimantation par un pic de grande amplitude à $T=160$ K. Nous associons ce pic à T_N pour $x=10\%$. Il apparaît que la T_N que nous mesurons en SQUID correspond à la T_N mesurée sur la réflexion (102) sensible à l'évolution de l'aimantation en température dans le plan (a,b). La dynamique d'aimantation obtenue en diffraction suivant l'axe \vec{c} sur la réflexion (101) ayant une température de Néel mesurée à $T_N=120$ K ne se traduit pas dans l'échantillon avec $x=10\%$ par un accident particulier ni sur la courbe d'aimantation en fonction de la température ni sur la dérivée. Ainsi, cet ordre magnétique n'est pas visible sur nos mesures d'aimantation en SQUID.

Pour $x=20\%$, un léger changement de pente dans la courbe d'aimantation est observable à $T=120$ K se traduisant par un pic observable dans la courbe de la dérivée, quoique moins net que pour $x=10\%$. Nous associons donc cette température à T_N pour $x=20\%$. Concernant les mesures de diffraction de neutron en température de la littérature, sont disponibles uniquement les mesures suivant la réflexion (101) de l'article de Calder et al. ¹⁴⁰ que nous montrons sur la Figure 5.10. Il apparaît alors que la température de Néel que nous mesurons en SQUID ne correspond pas à la T_N déterminée par la réflexion (101) par diffraction de neutrons. Ainsi, nous associons la T_N que nous mesurons en SQUID à $T=120$ K comme celle correspondant à l'ordre magnétique dans le plan (a,b).

Nous résumerons dans la partie suivante toutes ces caractéristiques dans un diagramme de phase.

Concernant Sr₃Ir₂O₇, nous montrons en Figure 5.11 les mesures d'aimantation en fonction de la température pour chaque taux de substitution et sur la deuxième ligne de cette figure, les dérivées de l'aimantation en fonction de la température. Nous appellerons T_{VSM} la position du pic dans cette dérivée permettant de localiser T_N .

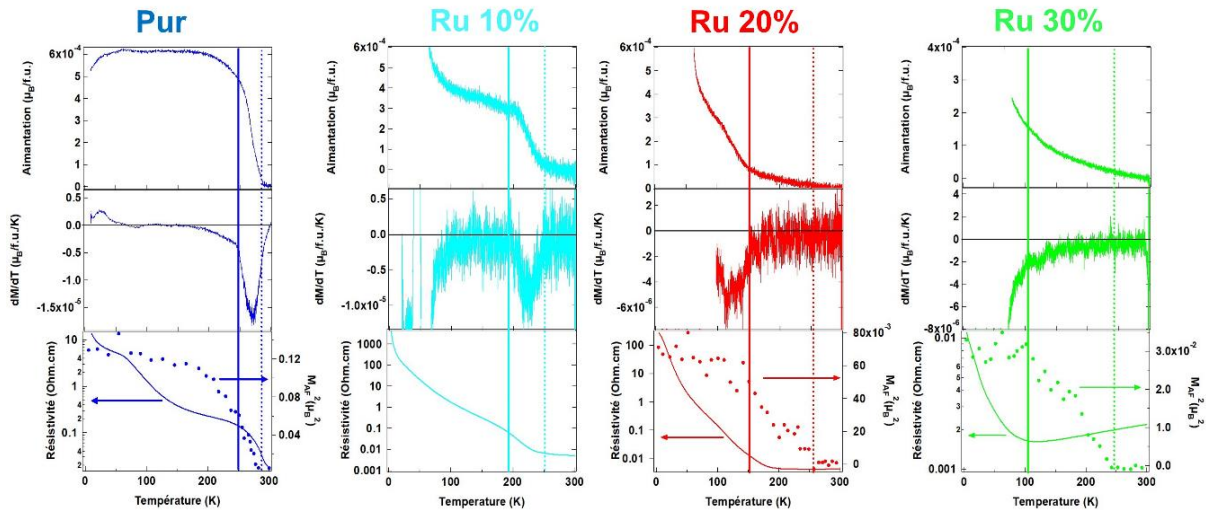


Figure 5.11 : 1^{ère} ligne : Mesures d'aimantation par VSM avec $H=1000$ Oe dans le plan ab , 2^{ème} ligne : sa dérivée par rapport à la température, 3^{ème} ligne : aimantation déterminée par neutron issue de ¹⁴⁰ et nos courbes de transport en fonction de la température dans Sr₃Ir₂O₇ pur et substitué Ru.

Le pic apparaît très bien formé dans le composé pur et s'élargit avec la substitution en Ru. Nous pouvons alors encore observer un pic bien défini pour 10% et 20%. Dans le 30%, il se situe sans doute vers 80K, mais nous n'avons pas pu le mesurer précisément, à cause d'une contamination par une transition de l'oxygène liquide dans cette gamme de température dans le PPMS utilisé.

Pour caractériser plus complètement cette phase antiferromagnétique, les neutrons sont la sonde la plus adaptée. Nous reportons des mesures de diffraction de neutrons de la littérature présentées dans l'article de Dhital et al. ¹⁵⁵ en Figure 5.11. Il apparaît ainsi que dans le composé pur, la T_N est observée à $T=280$ K, soit comme dans nos mesures d'aimantation. Avec la substitution en ruthénium, la transition magnétique vue par les neutrons ne peut pas être réduite à une température ponctuelle, elle s'étend sur une gamme de température de plus en plus large (30K dans le composé pur et sur 100K pour $x=30\%$). Nous pouvons observer que la température à laquelle plus aucun moment magnétique n'est mesuré est relativement proche de la T_N du composé pur ($T=250$ K) quel que soit le taux de substitution en Ru. Ceci suggérerait la présence de domaines non ou peu substitués en Ru apportant un signal magnétique puisqu'ayant une T_N inchangée, comme remarqué par Dhital et al. ¹⁵⁵. Nous pouvons observer une différence entre la température où le moment disparaît en neutron et celle où un accident survient dans les mesures d'aimantation pour $x>10\%$. Les auteurs de cet article parlent entre ces deux températures d'une phase qu'ils appellent AF-métal où cohabitent un état métallique et un moment magnétique non-nul. Afin de mieux caractériser l'évolution de la transition magnétique avec la substitution en Ru, nous définissons des bornes à la transition magnétique, la limite basse correspondant à la température à laquelle le moment mesuré en neutron arrive à saturation et la limite haute comme la température à laquelle le moment magnétique mesuré devient nul.

Nous observons un assez bon accord entre le pic dans la dérivée de l'aimantation mesurée en VSM et la température basse de la transition mesurée en neutron, compte tenu des différences possibles entre les échantillons de sources différentes. Il semble donc que la phase désordonnée magnétiquement ne donne pas de réponse significative en VSM.

5.2.3 Diagramme de phase

A partir de nos mesures d'aimantation réalisées par VSM et SQUID, nos mesures de transport ainsi qu'avec les mesures de diffraction de neutrons en fonction de la température de la littérature ^{140,155}, nous avons réalisé les diagrammes de phase en fonction de la température et de la substitution en Ru de Sr₂IrO₄ et Sr₃Ir₂O₇ que nous présentons en Figure 5.12.

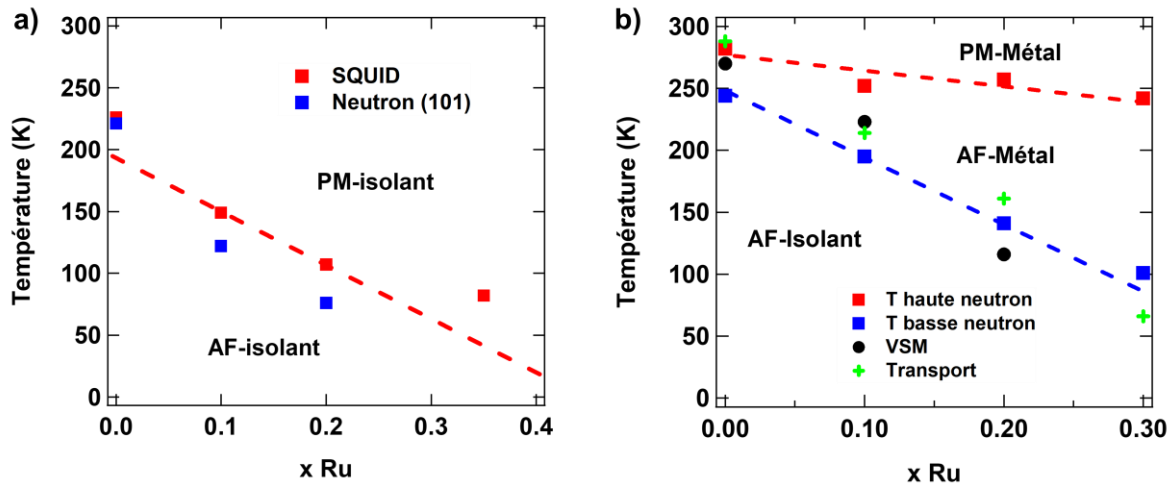


Figure 5.12 : a) Dans Sr_2IrO_4 substitué Ru, évolution de la température de Néel avec le taux de substitution en Ru par SQUID et neutron 140 , b) T_N issue des mesures d'aimantation, de transport et de diffraction de neutron de 155 .

Pour Sr_2IrO_4 , T_N est réduite lors de l'ajout de Ru que ce soit pour l'ordre magnétique dans le plan (a,b) (SQUID) que pour l'ordre selon \vec{c} (pic (101) des neutrons). T_N n'est pas associée à d'autres paramètres, comme une transition métal-isolant, aucun accident dans les courbes de transport n'ayant été observé.

Pour $\text{Sr}_3\text{Ir}_2\text{O}_7$, nous observons une corrélation entre la limite basse de transition mesurée en neutron, la température T_p déterminée en transport et la température de transition magnétique que nous avons identifiée en VSM. Nous avons marqué d'une ligne pointillée bleu la tendance indiquée par ces données. Celle-ci décroît linéairement avec la substitution, partant de $T=250\text{K}$ dans le composé pur pour atteindre $T=100\text{K}$ pour $x=30\%$. Cette température nous permet de déterminer un domaine situé en dessous de cette ligne où un état isolant et antiferromagnétique est présent.

Au dessus de cette ligne un ordre antiferromagnétique est maintenu, dont l'intensité diminue avec la température en neutron et où un comportement métallique est observé pour $x=20\%$ et $x=30\%$ comme mentionné dans l'article de 155 . Cette phase se caractérise par un élargissement de la transition mesurée en neutron, induisant la coexistence d'un comportement métallique en transport et d'un moment non nul mesurable en neutron. Nous avons également reporté sur ce graphe la limite haute de la transition observée en neutron. Celle-ci correspond à la disparition complète du moment magnétique et sature dans les composés substitués à $T=250\text{K}$, délimitant la phase AF métallique et une phase paramagnétique métallique. Ainsi, $\text{Sr}_3\text{Ir}_2\text{O}_7$ substitué Ru fait apparaître un diagramme de phase où les propriétés de transport et d'aimantation apparaissent reliées de façon étroite, contrairement à Sr_2IrO_4 . Le but du chapitre 6 sera de comprendre cette différence et plus particulièrement l'impact éventuel d'un ordre antiferromagnétique sur le caractère isolant.

5.3 Sr_2IrO_4 et $\text{Sr}_3\text{Ir}_2\text{O}_7$ substitués au ruthénium vus par ARPES

Nous avons pu mettre en évidence dans la partie précédente que la substitution en ruthénium ne provoque une transition métal-isolant que pour une concentration élevée en ruthénium (de l'ordre de 30%) dans Sr_2IrO_4 et $\text{Sr}_3\text{Ir}_2\text{O}_7$. Nous pouvons nous demander comment évolue la structure électronique et quelle est la nature de l'état métallique obtenu, par exemple sa surface de Fermi.

5.3.1 Dopage effectif de Sr_2IrO_4 par le ruthénium

La structure électronique de Sr_2IrO_4 a été présentée au chapitre 1 à la fois par des calculs DFT et DMFT et des mesures d'ARPES. Ce composé présente plusieurs bandes près du niveau de Fermi, nous les désignons par leur moment orbital total : la bande demi-remplie et gappée $J_{\text{eff}}=1/2$ ($m_j=\pm 1/2$)

et les deux bandes remplies $J_{\text{eff}}=3/2$, ($m_J=\pm 1/2$ ou $\pm 3/2$). La bande $J_{\text{eff}}=1/2$ présente son sommet au point X et la bande $J_{\text{eff}}=3/2-3/2$ au point Γ . Nous pouvons donc suivre l'évolution de ces bandes en regardant l'évolution des images d'ARPES selon la direction ΓX en fonction du dopage. Elles sont présentées en Figure 5.13, avec superposés des modèles de la dispersion des trois bandes principales dans le composé pur.

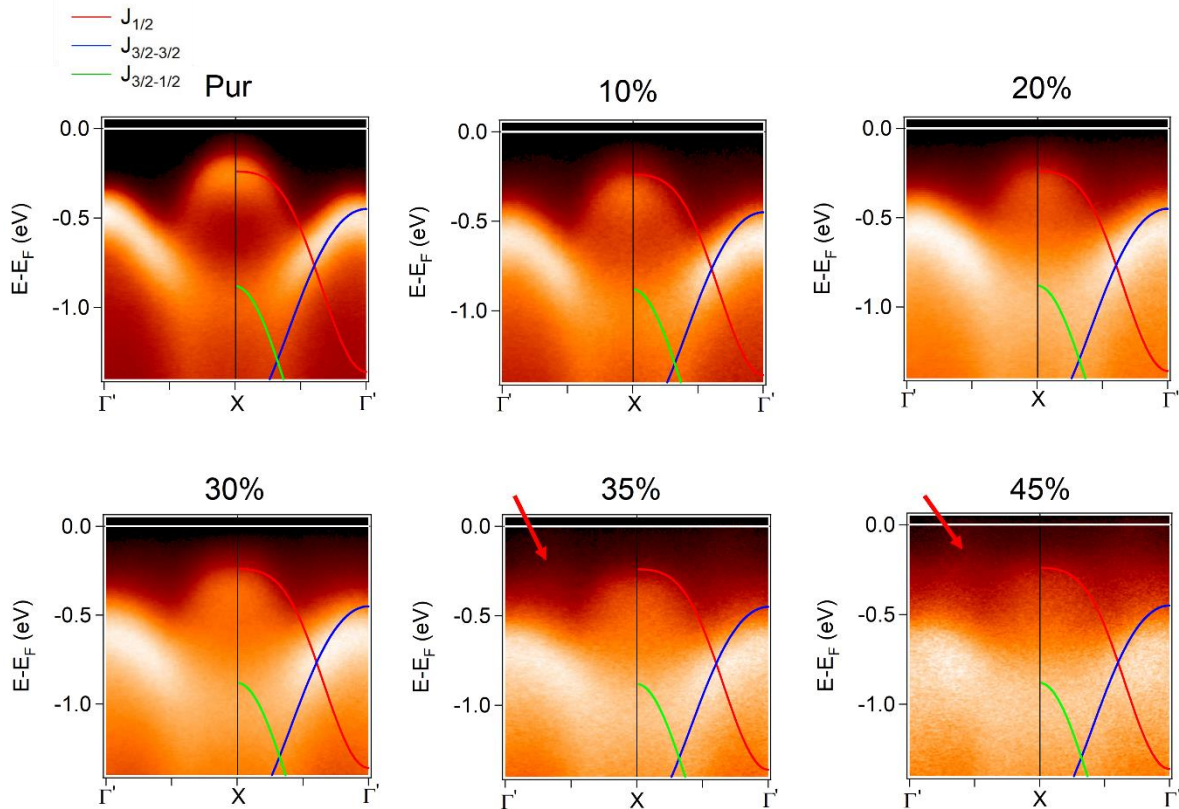


Figure 5.13 : Images d'ARPES de Sr₂IrO₄ selon l'orientation ΓX mesurées à $h\nu=100\text{eV}$ pour différents taux de substitution en ruthénium. Nous montrons un modèle des trois bandes principales : $J_{1/2}$, $J_{3/2-1/2}$ et $J_{3/2-3/2}$ du composé pur superposé aux images d'ARPES. Les flèches indiquent l'apparition de nouvelles bandes coupant le niveau de Fermi.

Nous pouvons observer que la structure de bandes reste globalement identique : les trois bandes principales sont toujours présentes mais semblent s'éloigner légèrement du niveau de Fermi avec la substitution. De plus, les bandes semblent s'élargir, ce que nous pourrions associer au désordre induit par la substitution. Nous pouvons également observer que les bandes principales perdent du poids spectral avec la substitution en ruthénium. Ceci est particulièrement visible sur la bande $J_{\text{eff}}=1/2$ au point X.

Pour étudier l'évolution de la structure électronique en fonction du taux de substitution en ruthénium, nous montrons en Figure 5.14 les spectres mesurés aux points X et Γ . Nous pouvons observer que les bandes $J_{\text{eff}}=1/2$ et $J_{\text{eff}}=3/2-3/2$ s'éloignent du niveau de Fermi de 100meV entre le composé pur et celui substitué à 10%. Ce décalage reste le même pour des taux de substitution supérieurs. Ce déplacement, pourrait être le témoin de la formation d'états dans le gap, redéfinissant la position du niveau de Fermi dans le gap. Ce comportement est très différent de celui rapporté dans le seul cas connu de dopage en trou de Sr₂IrO₄ (cas des substitutions avec rhodium), où il se produit un déplacement rigide des bandes vers le niveau de Fermi^{138,139}. Ce déplacement s'explique naturellement par l'occupation des premiers états de la bande de Hubbard inférieure de $J_{\text{eff}}=1/2$ par des trous. Il semble donc que le ruthénium ne provoque pas ce type de dopage en trous. Bien que le ruthénium possède un électron de moins que l'iridium, il ne semble pas y avoir de transfert d'électrons entre les deux atomes. Les bandes de l'iridium conservent la même structure, comme si elles gardaient

le même nombre d'électrons. Cette « séparation de phase électronique » avait déjà été mise en avant par plusieurs auteurs^{140,155} pour expliquer leurs observations dans Sr_2IrO_4 ou $\text{Sr}_3\text{Ir}_2\text{O}_7$, sans que son origine soit bien déterminée.

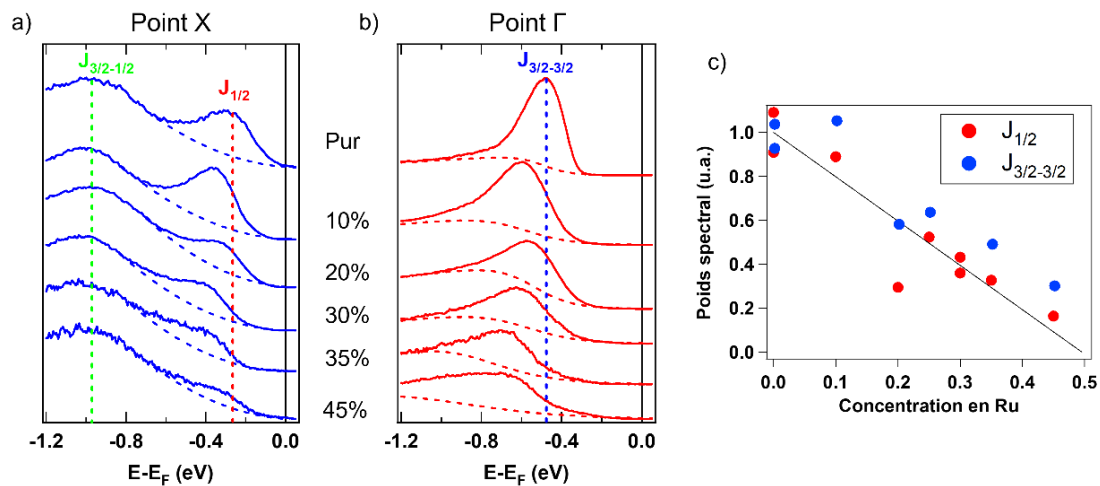


Figure 5.14 : a) et b) Spectres aux point X et Γ avec la substitution en ruthénium pour Sr_2IrO_4 montrant que les bandes $J_{\text{eff}}=1/2$ et $J_{\text{eff}}=3/2-3/2$ s'éloignent de E_F avec la substitution. c) Poids spectral normalisé par rapport au composé pur. Nous montrons plus d'échantillons que présentés en a) et b)

Nous observons toutefois nettement sur la Figure 5.14 une perte de poids spectral avec la substitution, particulièrement visible sur la bande $J_{\text{eff}}=1/2$ et $J_{\text{eff}}=3/2-3/2$. Nous avons quantifié l'évolution de ce poids spectral en mesurant l'aire située entre le spectre et une ligne de base polynomiale pour le spectre au point X et une ligne de base ayant la forme d'une marche de Fermi pour les spectres au point Γ . Nous présentons en Figure 5.14 c) l'évolution du poids spectral des bandes $J_{\text{eff}}=1/2$ et $J_{\text{eff}}=3/2-3/2$ ainsi déterminé et normalisé par rapport au composé pur. Nous allons montrer dans la partie suivante que ce poids est en fait transféré dans de nouvelles bandes proches de Fermi, qui commencent à apparaître vers 35% (elles sont indiquées par des flèches dans la Figure 5.13).

5.3.2 Etat métallique de $\text{Sr}_2(\text{Ir}_{0.55}\text{Ru}_{0.45})\text{O}_4$

La Figure 5.15 présente la surface de Fermi obtenue pour $x=0.45$. L'image des dispersions dans les directions ΓX et ΓM sont également présentées. Elles vont nous permettre de comprendre l'état métallique original obtenu pour des taux de substitution de 45% en Ru. Il existe une seule autre étude d'ARPES de Sr_2IrO_4 dopé en Ru ($x=0.4$)¹⁴¹ qui présente une surface de Fermi similaire, même si nous serons finalement en désaccord avec leur interprétation de la nature de la transition métal-isolant.

Nous montrons, avec des points noirs sur les images d'ARPES, les bandes correspondant aux bandes ressemblant à celles de Sr_2IrO_4 dont nous avons parlé dans le paragraphe précédent. Nous observons, en plus de cette structure, de nouvelles bandes marquées de points rouges, bleus et verts, qui, elles, coupent le niveau de Fermi (sauf la bande verte qui reste juste en dessous). Elles sont responsables de la surface de Fermi, où elles tracent une poche d'électrons autour de Γ (carré rouge) et des poches de trous autour de X (carrés bleus).

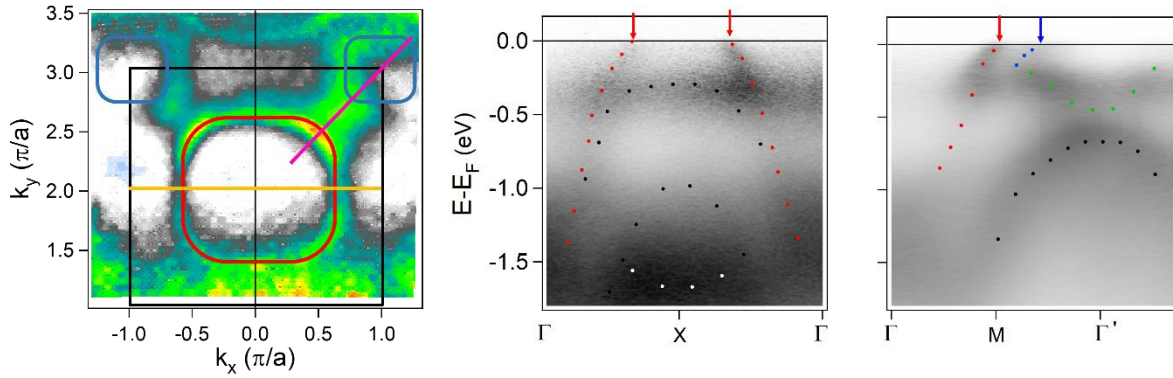


Figure 5.15 : Gauche : Surface de Fermi de Sr₂(Ir_{0.55}Ru_{0.45})O₄ où la poche d'électron est marquée en rouge et les bandes de trous sont marquées en bleu. Nous montrons par des traits orange et violet la localisation des coupes selon ΓX et ΓM respectivement montrées à droite. Droite : Images d'ARPES suivant ΓX et ΓM de Sr₂(Ir_{0.55}Ru_{0.45})O₄. Les bandes isolantes sont soulignées par des marqueurs noirs et blancs, les bandes métalliques par des marqueurs rouges, bleus et verts. L'intensité de l'image est multipliée par une marche de Fermi centrée à -0.2eV pour mettre en relief les bandes près du niveau de Fermi.

En appliquant le théorème de Luttinger^{168,169}, nous pouvons déterminer la densité de porteurs de charge dans chacune de ces bandes. En effet, celui-ci énonce que le volume inclus dans la surface de Fermi est directement proportionnel à la densité de porteurs de charge. Dans notre cas, la densité de porteurs correspond au rapport entre la surface de la poche considérée et la surface de la zone de Brillouin totale. Nous trouvons par ce moyen que la bande rouge contient 0.8 électrons et la bande bleue contient 0.18 trou. En ajoutant les électrons de la bande $J_{\text{eff}}=3/2-1/2$ et $J_{\text{eff}}=3/2-3/2$ (4 électrons) nous trouvons un total de 4.62 électrons, ce qui correspond assez bien à ce que nous attendrions dans le cas d'un dopage en trou d'un métal 5d par un métal 4d où le nombre d'électrons doit être 5-x. Nous n'avons donc pas une séparation de phase stricte entre des îlots isolants riches en iridium et d'autres métalliques riches en ruthénium, malgré la présence de deux jeux de bandes. Il y a bien une hybridation entre les deux types d'atomes pour former ces deux types de comportement.

Afin de mieux caractériser l'état métallique obtenu, nous comparons dans la Figure 5.16 a la dispersion des bandes « isolantes » avec les dispersions mesurées dans Sr₂IrO₄ pur. Nous pouvons observer que les bandes mesurées dans le composé substitué Ru à 45% sont bien très proches de celles mesurées dans le composé pur, après un léger déplacement.

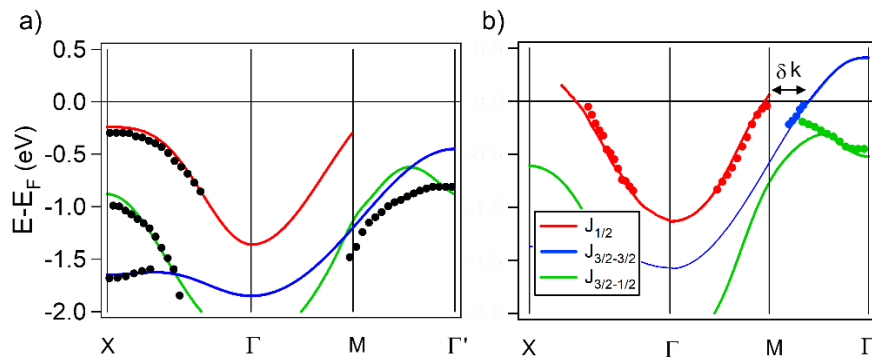


Figure 5.16 : Comparaison des dispersions obtenues pour les bandes « isolantes » (a) et « métalliques » (b) avec un modèle des bandes de Sr₂IrO₄ pur représentées en lignes colorées.

De même, nous comparons dans la Figure 5.16 b les bandes « métalliques » avec des modèles similaires mais déplacés au niveau de ces bandes. Notons que la forme de la bande verte, aussi observée dans Sr₂IrO₄, est caractéristique de l'hybridation entre les bandes d_{xy} et $d_{x^2-y^2}$ qui domine le

caractère orbital de $J_{3/2-1/2}$ à cet endroit. Elle ne participe pas au caractère métallique mais nous permet au passage de vérifier que nous sommes toujours dans une structure où les rotations des octaèdres sont présentes (groupe $I4_1/acd$, en accord avec nos mesures de rayons X), puisque ce sont elles qui permettent cette hybridation.

Les bandes bleues et rouges sont issues principalement des bandes d_{xz} et d_{yz} entre lesquelles le couplage spin-orbite ouvre un gap de taille λ_{SOC} . En comparant a) et b), il est clair que la bande bleue s'est déplacée beaucoup plus fortement vers le niveau de Fermi que la bande rouge. Tout se passe comme si le couplage spin-orbite effectif au niveau de Fermi était fortement réduit par rapport à Sr₂IrO₄. Si nous le caractérisons par la séparation en k entre les bandes $J_{1/2}$ et $J_{3/2-3/2}$, que nous appelons δk sur la Figure 5.16 b, nous trouvons $\delta k = 0.27\pi/a$ qui est très proche de la valeur mesurée dans Sr₂RhO₄, un oxyde de métal 4d^{222,223}. Ceci constitue une réduction remarquable de la valeur du couplage spin-orbite par rapport à Sr₂IrO₄. La surface de Fermi observée rappelle d'ailleurs fortement la structure des poches très carrées α et β de Sr₂RuO₄^{224,225} venant essentiellement de d_{xz} et d_{yz} avec un faible couplage spin-orbite. Néanmoins, déterminer une valeur du couplage spin-orbite est compliqué puisque sa valeur peut être renormalisée²²⁵ ou renforcée^{55,226} par l'effet des corrélations et peut en plus être modifiée par une fermeture du gap de Mott.

B. Zwartsenberg et al.¹⁴¹ ont utilisé une nouvelle façon de mesurer le couplage spin-orbite, en utilisant l'évolution du poids spectral de la bande $J_{eff}=1/2$ en X dans une polarisation donnée, qui permet de remonter aux fractions relatives de d_{xz} et d_{yz} , effectivement déterminées par la force du couplage spin-orbite. Comme ils basent ce raisonnement sur les bandes correspondant aux bandes « isolantes » des points noirs dans la Figure 5.16a, ils trouvent un couplage spin-orbite restant proche de celui de Sr₂IrO₄. Pour nous, il est clairement différent de celui mesuré au niveau de Fermi dans la Figure 5.16 b qui est le paramètre pertinent de la transition métal-isolant. Du coup leur conclusion sur le rôle du couplage spin-orbite dans cette transition est faussée.

Nous avons montré que la transition métal-isolant induite par le ruthénium est totalement différente de celle obtenue avec le rhodium ou le lanthane. Au lieu d'introduire des trous (Rh) ou des électrons (La) dans les bandes de l'iridium, qui déclenchent une fermeture brutale du gap quand le nombre de porteurs atteint environ 8%, elle forme un nouveau système métallique, coexistant avec le système isolant, et caractérisé par un couplage spin-orbite fortement réduit. Nous avons développé dans la référence¹ un modèle de cette évolution, qui repose sur une hybridation différente entre l'iridium et le ruthénium ou le rhodium. L'état métallique induit par le ruthénium est dominé par le caractère ruthénium et c'est la raison pour laquelle il faut un fort pourcentage de ruthénium pour le stabiliser et qu'il a un couplage spin-orbite effectif beaucoup plus faible.

5.3.3 Cas de Sr₃Ir₂O₇ substitué Ru

Nous avons également mesuré Sr₃Ir₂O₇ substitué Ru en ARPES afin de caractériser l'état métallique engendré par la substitution en ruthénium et le comparer à ce que nous avons observé dans Sr₂IrO₄. Nous montrons en Figure 5.17 les dispersions suivant ΓX et ΓM ainsi que la surface de Fermi mesurée sur un cristal dopé Ru à 70%.

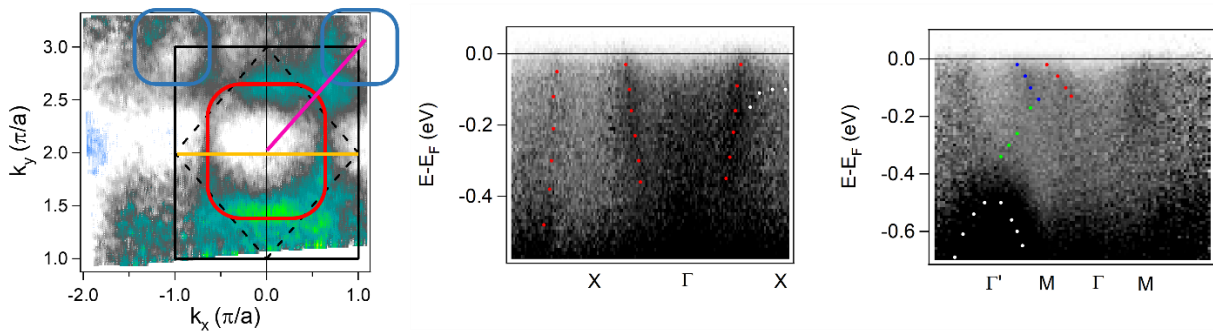


Figure 5.17 : Gauche : Surface de Fermi par ARPES à $h\nu=100\text{eV}$. La poche d'électrons est marquée en rouge, les poches de trous sont marquées en bleu. Nous montrons par des traits orange et violet la localisation des coupes selon ΓX et ΓM respectivement montrées au centre et à droite. Centre et droite : Images d'ARPES à $h\nu=100\text{eV}$ de $\text{Sr}_3(\text{Ir}_{0.3}\text{Ru}_{0.7})_2\text{O}_7$ suivant les directions ΓX et ΓM . Les bandes isolantes sont marquées de points blancs et les bandes métalliques de points colorés.

Sur les dispersions mesurées par ARPES, nous pouvons distinguer la présence de deux types de bandes de la même manière que dans Sr_2IrO_4 : des bandes que nous appelons « isolantes » situées au point X à $E-E_F=-0.12\text{eV}$ et au point Γ à $E-E_F=-0.5\text{eV}$ correspondant aux positions des bandes $J_{1/2}$ et $J_{3/2-3/2}$ dans $\text{Sr}_3\text{Ir}_2\text{O}_7$ pur⁶⁹ et des bandes proches du niveau de Fermi que nous qualifions de métalliques et qui sont marquées de points colorés sur la Figure 5.17. Ces bandes apparaissent en tous points similaires à celles que nous avons identifiées dans Sr_2IrO_4 substitué Ru à 45%.

Ces bandes croisent le niveau de Fermi et créent la surface de Fermi que nous montrons également en Figure 5.17. Celle-ci présente une large poche d'électrons centrée en Γ marquée en rouge et des poches de trous centrées sur Γ' et marquées en bleu. Nous pouvons par le théorème de Luttinger^{168,169} déterminer le nombre de porteurs de charges, nous trouvons alors que les poches de trous contiennent 0.17 trous et que la bande d'électrons contient 0.4 électrons. En ajoutant les quatre électrons de la bande $J_{\text{eff}}=3/2$ complètement remplie nous trouvons 4.23 électrons correspondant à une quantité d'électrons suivant la relation $5-x$ attendue dans le cas où le ruthénium introduit un dopage en trou.

Les dispersions que nous mesurons paraissent toutefois relativement floues avec des bandes métalliques difficiles à distinguer. Nous avons fait cette observation sur tous les cristaux mesurés dont la substitution en ruthénium dépasse 35%, malgré une surface clivée de très bonne qualité et de nombreux essais. Les dispersions mesurées près du niveau de Fermi contrastent par exemple avec les bandes de valence que nous montrons en Figure 5.18 qui, elles, sont très bien définies et dispersives, assurant la qualité et le caractère monocristallin de l'échantillon. Près du niveau de Fermi, un fond diffus est présent sur l'ensemble de la zone de Brillouin, ce qui fait que nous mesurons une nette marche sur les spectres pris en tout point de la zone de Brillouin comme montré en Figure 5.18 avec les spectres mesurés aux points X et Γ . Nous associons ceci au désordre causé par la substitution en ruthénium. Comme $\text{Sr}_3\text{Ir}_2\text{O}_7$ présente en plus un dédoublement de l'ensemble des bandes dû aux deux couches IrO_2 , un grand nombre de bandes sont présentes près du niveau de Fermi et nous pensons que cela doit suffire à brouiller les dispersions que nous mesurons.

Ces mesures d'ARPES sur $\text{Sr}_3\text{Ir}_2\text{O}_7$ nous permettent de suggérer fortement que la formation de l'état métallique se produit de façon similaire à celle observée dans Sr_2IrO_4 , mais elles restent néanmoins peu claires du fait de la qualité des dispersions. Nous n'avons donc pas réalisé de comparaison avec des modèles plus précis comme réalisé précédemment sur Sr_2IrO_4 .

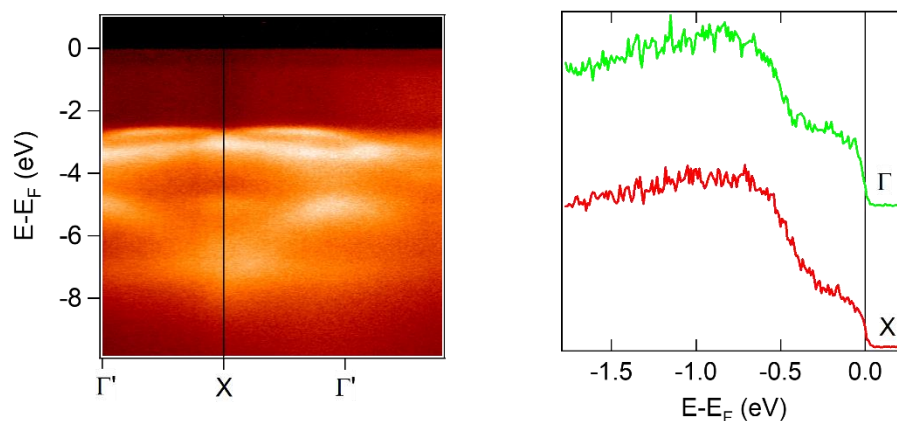


Figure 5.18 : Gauche : Bandes de valence de $\text{Sr}_3(\text{Ir}_{0.3}\text{Ru}_{0.7})_2\text{O}_7$ dans l'orientation ΓX . Droite : Spectres aux points X et Γ montrant l'apparition de poids spectral sur l'ensemble de la zone de Brillouin près de E_F .

5.4 Conclusion

Nous avons décrit dans ce chapitre une méthode de synthèse par auto-flux qui nous a permis d'élaborer des monocristaux de Sr_2IrO_4 et $\text{Sr}_3\text{Ir}_2\text{O}_7$ purs et substitués au ruthénium. Tous les cristaux étudiés ont été caractérisés chimiquement par analyses EDS et structuralement par diffraction de rayons X. Nous avons pu déterminer le groupe d'espace et la dépendance des paramètres de réseau avec la substitution en ruthénium.

Nous avons caractérisé l'évolution des propriétés physiques avec la substitution en ruthénium de Sr_2IrO_4 et $\text{Sr}_3\text{Ir}_2\text{O}_7$ par des mesures d'aimantation et de transport DC, ce qui nous a permis d'établir un diagramme de phase en fonction de la température et de la teneur en ruthénium. Il a été mis en évidence pour ces deux composés que la température de Néel T_N diminue avec la substitution en Ru et qu'une phase métallique apparaît au-delà de $x_{\text{Ru}}=0.3$. Les deux phases ont un comportement différent en transport. En effet, dans Sr_2IrO_4 la transition magnétique n'est pas décelable dans les mesures de transport alors que nous observons le contraire dans $\text{Sr}_3\text{Ir}_2\text{O}_7$. Nous pensons que Sr_2IrO_4 se situe plus fortement du côté isolant de la transition métal-isolant de Mott, alors que $\text{Sr}_3\text{Ir}_2\text{O}_7$ se situe juste à la frontière. Ces deux familles de composés donnent donc une possibilité assez unique d'étudier le rôle d'un ordre antiferromagnétique dans des isolants de Mott plus ou moins stables et c'est ce que nous étudierons en détails par photoémission dans le chapitre suivant. Pour cette étude, il sera important de se rappeler que la transition magnétique est relativement large, la plage de température sur laquelle les neutrons voient apparaître et disparaître le magnétisme dans $\text{Sr}_3\text{Ir}_2\text{O}_7$ allant jusqu'à 100K aux forts taux de Ru.

Nous avons pu caractériser l'état métallique obtenu avec la substitution en ruthénium dans Sr_2IrO_4 et, plus qualitativement, dans $\text{Sr}_3\text{Ir}_2\text{O}_7$. Cet état métallique est très différent de ceux obtenus par d'autres substitutions dans les iridates. Il présente une cohabitation de bandes isolantes similaires à celles de Sr_2IrO_4 pur et de bandes métalliques formant une surface de Fermi contenant un nombre de trous x et un couplage spin-orbite très réduit. Cet état métallique se distingue fortement de celui observé dans le cas de la substitution au rhodium où le comportement est homogène, équivalent à un déplacement de la bande de Hubbard inférieure de Sr_2IrO_4 jusqu'au niveau de Fermi. Celui du dopage Ru, ressemble beaucoup plus à celui des métaux de transition 4d comme Sr_2RuO_4 et Sr_2RhO_4 , notamment en termes de couplage spin-orbite. Pour nous, la différence de comportement est due à une différence des positions relatives en énergie des niveaux de l'Ir, du Ru et du Rh, qui change

totallement la façon de doper. Dans le cas du Ru, il n'y a pas réellement de dopage (l'Ir conserve ses 5 électrons et le Ru ses 4 électrons), jusqu'à ce que la concentration en Ru soit suffisante pour établir des petits domaines métalliques sur lesquels les électrons peuvent se délocaliser. Nous avons proposé un premier modèle de la façon dont ces états s'hybrident ¹, mais il serait très intéressant d'aller encore plus loin en y introduisant les corrélations de manière réaliste.

Chapitre 6. Évolution de la structure électronique à travers la transition antiferromagnétique

Au cours de ce chapitre, nous allons nous intéresser à l'évolution de la structure de bandes de Sr_2IrO_4 et $\text{Sr}_3\text{Ir}_2\text{O}_7$, purs et substitués en ruthénium et lanthane, en fonction de la température afin de déterminer les changements éventuels à la transition antiferromagnétique et mieux comprendre le rôle de cette transition dans l'état isolant.

6.1 Position du problème

Nous avons pu voir au chapitre 1 que Sr_2IrO_4 et $\text{Sr}_3\text{Ir}_2\text{O}_7$ sont des isolants qui peuvent être expliqués par un modèle Mott Spin-Orbite. Dans cette approche, le gap est ouvert par les corrélations électroniques et non par l'ordre antiferromagnétique, si bien que nous ne nous attendons pas à un effet majeur sur les mesures de transport à la température de Néel T_N . Pourtant, nous pouvons observer sur les mesures de transport que nous rappelons en Figure 6.1, une absence d'accident à T_N dans le cas de Sr_2IrO_4 ($T_N=240\text{K}$) mais une forte baisse de résistivité dans le cas de $\text{Sr}_3\text{Ir}_2\text{O}_7$ qui se produit à la température de transition antiferromagnétique à $T_N=280\text{K}$.

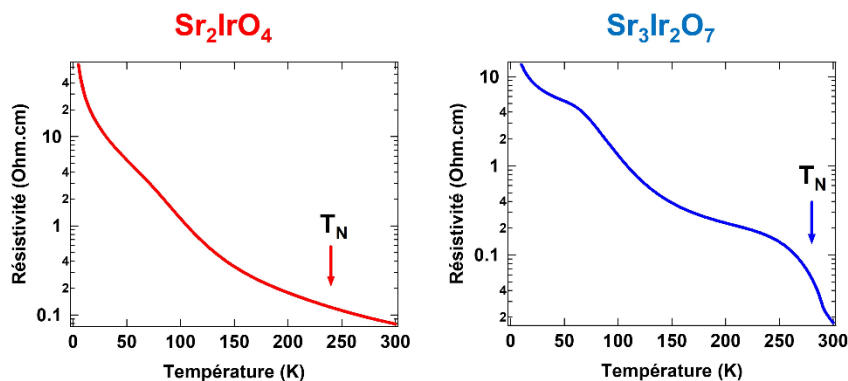


Figure 6.1 : Résistivité en fonction de la température dans Sr_2IrO_4 et $\text{Sr}_3\text{Ir}_2\text{O}_7$. Les flèches indiquent la position de T_N .

Cette observation suggère qu'il y a malgré tout un lien entre état magnétique et isolant que nous chercherons à préciser. Comme $\text{Sr}_3\text{Ir}_2\text{O}_7$ est moins corrélé que Sr_2IrO_4 , il est possible que nous nous approchions d'un comportement intermédiaire entre isolant de Mott et isolant de Slater, une limite qui a peu été étudiée. Un certain nombre d'évolutions en fonction de la température ont déjà été observées, en particulier un « remplissage » progressif du gap par conductivité optique¹²⁵, qui n'est pas attendu dans un isolant de Mott. Toutefois les rôles respectifs de la température et de l'ordre magnétique sont difficiles à départager, l'évolution étant progressive et les températures de transition relativement élevées.

En étudiant l'évolution de la structure électronique par ARPES, nous allons essayer de préciser la signification de l'accident dans la courbe de résistivité de $\text{Sr}_3\text{Ir}_2\text{O}_7$. En particulier, nous allons faire varier T_N en utilisant des substitutions Ir/Ru ou Sr/La pour déterminer les changements liés à la température et ceux liés à T_N .

Dans la Figure 6.2, nous schématisons un certain nombre d'évolutions possibles de la structure électronique à la transition qui donneraient des signatures différentes en ARPES. A basse température, un gap est formé dans la bande demi-remplie $J_{\text{eff}}=1/2$, qui vaut environ 0.5eV pour Sr_2IrO_4 et 0.2eV pour $\text{Sr}_3\text{Ir}_2\text{O}_7$ (voir chapitre 1). Nous appelons bandes de Hubbard supérieure (UHB) et inférieure (LHB) les deux pics de part et d'autre de E_F , en référence au modèle de Mott. Avec l'ARPES, nous n'avons accès qu'à la partie occupée du spectre (donc à la position de LHB) ce qui limite nos informations sur le gap. Les 2 bandes remplies $J_{\text{eff}}=3/2$ se trouvent à plus haute énergie de liaison et ne prennent pas directement part au caractère métallique ou isolant. Nous les appellerons par la suite $J_{\text{eff}}=3/2-1/2$ et $J_{\text{eff}}=3/2-3/2$, selon la valeur de m_J .

- Une première possibilité serait que le gap se ferme à T_N , comme il serait attendu pour un isolant de Slater. Ceci se traduirait par un déplacement de la bande $J_{\text{eff}}=1/2$ inférieure vers E_F , les bandes $J_{\text{eff}}=3/2$ conservant leur position.
- Une deuxième possibilité est que du poids spectral soit transféré dans le gap, donnant lieu à une densité d'états non nulle à E_F . Il s'agit d'un comportement typique pour un système corrélé, dont la fonction spectrale peut être décrite en termes de partie cohérente (de type quasiparticule) et incohérente (de type LHB). Il est en partie suggéré par l'évolution de la conductivité optique ¹²⁵. L'évolution de ce type de comportement avec la force des corrélations, c'est-à-dire entre Sr_2IrO_4 et $\text{Sr}_3\text{Ir}_2\text{O}_7$, serait particulièrement intéressante à observer.
- Une troisième possibilité serait un déplacement du niveau de Fermi dans le gap, à la suite de la formation ou au peuplement d'états dans le gap, par exemple liés à des défauts. L'importance de l'inhomogénéité locale dans les iridates étant soulignée par plusieurs études STM ^{124,227}. Dans ce cas, nous observerions un déplacement rigide des bandes $J_{\text{eff}}=1/2$ inférieure et $J_{\text{eff}}=3/2$ vers le niveau de Fermi.

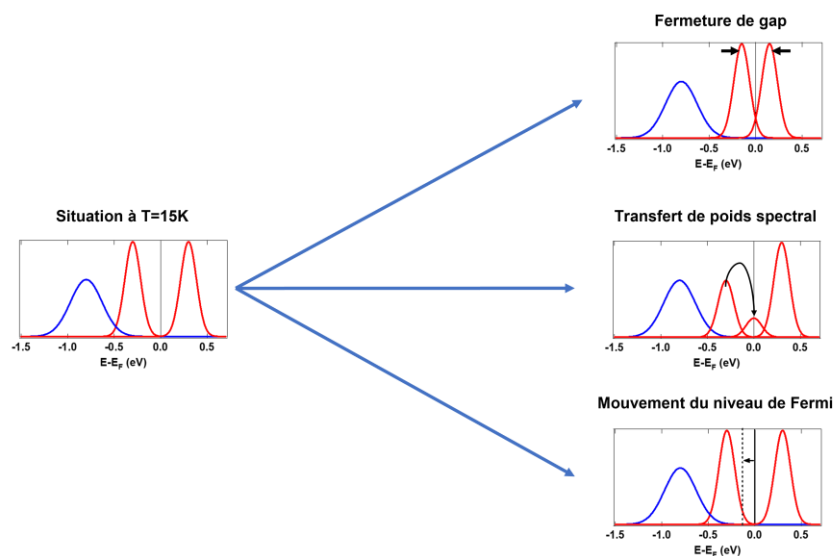


Figure 6.2 : Différents scénarios possibles de modifications de la structure électronique de Sr_2IrO_4 et $\text{Sr}_3\text{Ir}_2\text{O}_7$ à la transition antiferromagnétique : Fermeture de gap, transfert de poids ou déplacement du potentiel chimique dans le gap.

6.2 Etude des composés purs

Afin d'étudier l'évolution de la structure électronique de Sr_2IrO_4 et $\text{Sr}_3\text{Ir}_2\text{O}_7$ par ARPES, nous nous appuierons sur les dispersions selon ΓX où les bandes $J_{\text{eff}}=1/2$ et $J_{\text{eff}}=3/2$ sont bien identifiables.

6.2.1 Cas de Sr_2IrO_4

La Figure 6.3 montre la dispersion selon ΓX qui nous permet en prenant les EDC aux points X et Γ de suivre l'évolution des bandes $J_{\text{eff}}=1/2$ et $J_{\text{eff}}=3/2$ respectivement. Nous montrerons au cours de cette étude des EDC normalisées par l'aire totale de l'EDC.

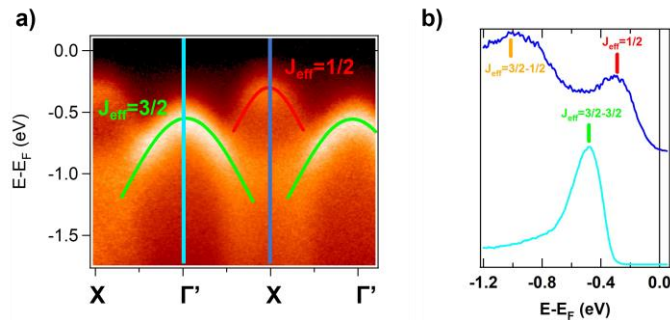


Figure 6.3 : a) Image d'ARPES selon $\Gamma\text{-X}$ de Sr_2IrO_4 acquise à $T=15\text{K}$ en polarisation horizontale. Les bandes $J_{\text{eff}}=1/2$ et $J_{\text{eff}}=3/2-3/2$ y sont repérées par des traits rouge et vert respectivement. Les lignes en bleu clair et foncé indiquent la localisation des spectres EDC montrées en b) où les marqueurs indiquent la localisation des différentes bandes.

Au point X

Nous savons que la bande $J_{\text{eff}}=1/2$ est la plus proche du niveau de Fermi au point X, donc l'évolution en ce point nous permet de visualiser l'évolution de la partie visible du gap en ARPES. Nous montrons en Figure 6.4 a les EDC acquises en température au point X dans Sr_2IrO_4 en partant de $T=60\text{K}$ et en augmentant la température par pas de 5K jusqu'à $T=300\text{K}$ en veillant à ce que l'échantillon soit correctement thermalisé. Nous montrons les spectres en bleu en-dessous de T_N et en rouge au-dessus. Systématiquement, nous avons réalisé un retour à basse température afin de voir si le comportement était réversible pour s'assurer que l'évolution était due à la température et non à une éventuelle dégradation de l'échantillon. Ce spectre de retour à basse température a été placé au-dessus du spectre à 300K en bleu clair.

Nous voyons que nous sommes toujours en présence d'un isolant au-dessus de T_N puisqu'il n'y a pas de poids significatif au niveau de Fermi. Cependant, nous notons une évolution de la forme du spectre qui semble plus large et/ou moins intense et semble se décaler légèrement. Afin de faciliter l'observation de cette évolution, nous avons représenté en Figure 6.4 d) les EDC représentées en a) superposées. Cet effet semble en grande partie réversible mais pas complètement.

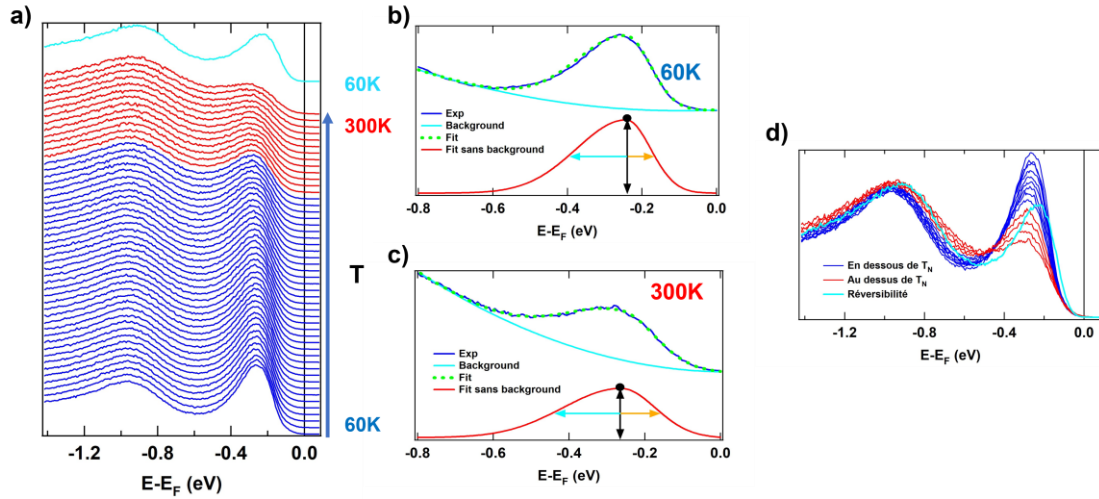


Figure 6.4 : a) DDC acquises en température au point X dans Sr_2IrO_4 . Les DDC affichées en bleu se situent en dessous de T_N , celles en rouges sont au-dessus. L'EDC en bleu ciel a été acquise après la dépendance en température, une fois l'échantillon revenu à $T=15K$, b) et c) DDC à $T=60K$ et $T=300K$ respectivement avec l'ajustement de la contribution de la bande $J_{eff}=1/2$ ainsi que la ligne de base, d) reprend les DDC présentés en a) mais en les superposant, permettant d'observer la perte de poids de la bande $J_{eff}=1/2$.

Pour caractériser les évolutions observées, nous voulons ajuster la partie $J_{eff}=1/2$ du spectre et en particulier extraire sa position, sa largeur et son aire. Pour y arriver, nous devons déterminer une ligne de base d'une manière systématique et reproductible et qui n'affecte pas les paramètres extraits. En observant la Figure 6.4 d), nous voyons que la ligne de base vient essentiellement de la contribution de la bande $J_{eff}=3/2-1/2$ située vers $E-E_F=-0.7eV$. Sa forme est relativement constante en température, même si elle semble s'élargir et avancer vers le niveau de Fermi. Nous avons essayé plusieurs formes de ligne de base et celle qui nous a paru la plus adaptée est une forme parabolique fixe ($a=constante$) (équation 1), mais en autorisant un décalage x_d variable en température. La valeur de a est $45eV^{-2}$.

$$I(E) = a \times (E - x_d)^2 \quad (1)$$

Les Figure 6.4 b) et c) montrent explicitement cette ligne de base pour les températures extrêmes $T=60K$ et $T=300K$.

Si nous soustrayons la ligne de base, nous obtenons une forme du pic comme dans la Figure 6.4 b) et c). Elle est très asymétrique. Quelle que soit l'origine de cette forme, nous avons observé qu'elle est bien ajustée par une gaussienne asymétrique qui offre l'avantage de réduire le nombre de paramètres. Nous appellerons L_1 la demi-largeur vers le niveau de Fermi représentée par une demi-flèche orange et L_2 la demi-largeur s'en éloignant représentée par une demi-flèche bleu ciel. La position de la gaussienne est marquée par un point, l'aire est obtenue par le produit de la hauteur et de la largeur.

La gaussienne asymétrique que nous avons utilisée correspond à l'équation (2) :

$$\text{Pour } E < X_0 : f(E) = A \exp\left(\frac{(E-X_0)^2}{\left(\sqrt{2} \frac{L_1}{1.177}\right)^2}\right)$$

$$\text{Pour } E > X_0 : f(E) = A \exp\left(\frac{(E-X_0)^2}{\left(\sqrt{2} \frac{L_2}{1.177}\right)^2}\right)$$

Avec A l'amplitude, X_0 l'énergie de liaison du sommet, L_1 et L_2 les demi-largeurs à mi-hauteur.

La Figure 6.5 présente l'évolution de ces paramètres en température. Il apparaît que la position de la bande ne change pas de manière significative en température et notamment à la transition magnétique, indiquant l'absence de fermeture de gap à T_N dans Sr_2IrO_4 . La variation de la position de la ligne de base (paramètre x_d) traduit surtout ici l'élargissement du pic $J_{\text{eff}}=3/2-3/2$. Cet ajustement nous renseigne également sur une augmentation de la largeur du pic ainsi qu'une diminution de l'aire de celle-ci qui a l'air de se produire plus fortement après T_N qu'avant.

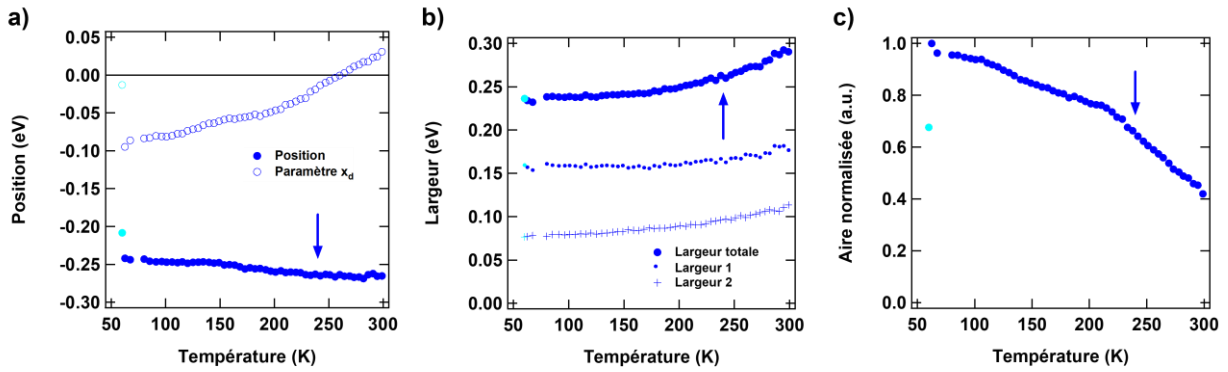


Figure 6.5 : Caractéristiques de la bande $J_{\text{eff}}=1/2$ au point X déterminées à l'aide de l'ajustement décrit en fonction de la température. A) Paramètre x_d , b) Position de la bande, c) largeur de la bande (Totale, largeur 1 et largeur 2) et d) aire attribuée à la bande normalisée par l'aire à $T=60$ K. Les flèches indiquent T_N et les points bleu ciel les caractéristiques de la bande lors du retour à $T=60$ K

Au point Γ

Nous nous sommes également intéressés à l'évolution de l'EDC au point Γ afin de suivre l'évolution de la bande $J_{\text{eff}}=3/2-3/2$ en température. Nous montrons les EDC acquises en température au point Γ en Figure 6.6 a) à partir des mêmes dispersions que celles utilisées pour suivre l'évolution des EDC au point X (figure 4).

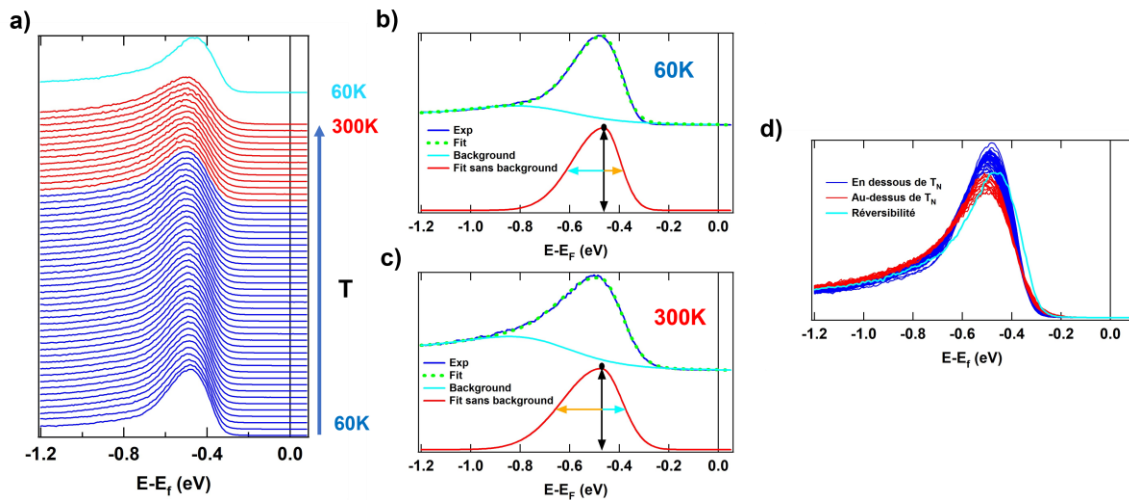


Figure 6.6 : a) Spectres au point Γ en température, les spectres avec le même code couleur que la Figure 6.5. b) Spectre à Γ à $T=60$ K superposé avec l'ajustement réalisé ainsi que l'ajustement avec la ligne de base soustraite. c) Spectre à Γ à $T=300$ K superposé avec l'ajustement réalisé ainsi que l'ajustement avec la ligne de base soustraite. d) Spectre à Γ en température superposés, reprenant le code couleur utilisé en a).

La position de la bande $J_{\text{eff}}=3/2-3/2$ ne semble pas évoluer de manière importante en température, mais elle semble s'élargir. Pour extraire son évolution en température, nous avons ajusté le pic correspondant à la bande $J_{\text{eff}}=3/2-3/2$ par une gaussienne asymétrique avec une ligne de base ayant la forme du produit d'une marche à une énergie de seuil E_S et d'un polynôme correspondant à l'équation (3).

$$I(E) = (A_1 + p_1 \times (x - E_S) + p_2 \times (x - E_S)^2) \times \frac{1}{1 + \exp(\frac{x - E_S}{C})} \quad (3)$$

Nous avons fixé $p_1=62.41\text{eV}^{-1}$, $p_2=48.54\text{eV}^{-2}$ et $L=0.5\text{eV}$ afin que la forme globale de la ligne de base soit conservée lors de l'ajustement. Les paramètres de la gaussienne asymétrique ont été laissés libres. Nous représentons en Figure 6.6 b) et c) des exemples des ajustements réalisés et les lignes de base utilisées à $T=60\text{K}$ et $T=300\text{K}$.

Nous montrons en Figure 6.7 les résultats des ajustements ainsi obtenus. La position du pic ne bouge pas de façon sensible en température, sa largeur augmente légèrement avec la température. Enfin, l'aire obtenue par le produit de la largeur par la hauteur de la gaussienne asymétrique, normalisée par rapport à l'aire à 60K, décroît à partir de $T=220\text{K}$, mais moins nettement que pour $J_{\text{eff}}=1/2$.

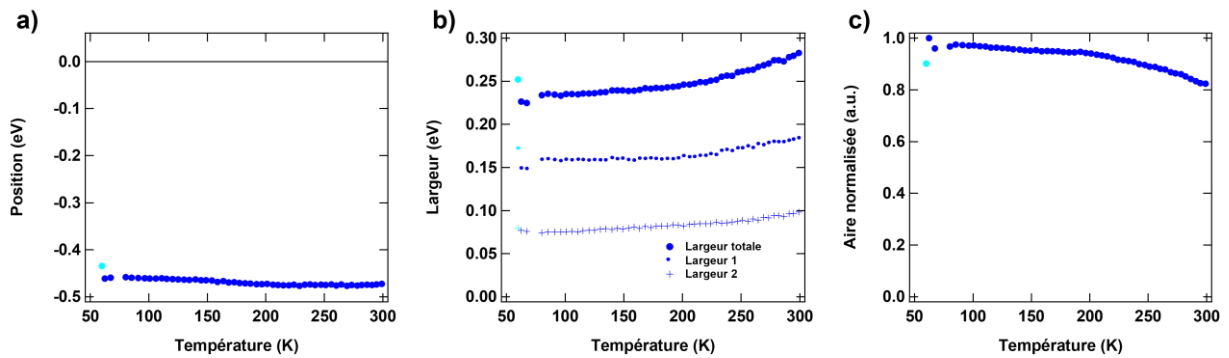


Figure 6.7 : Caractéristiques de la bande $J_{\text{eff}}=3/2-3/2$ au point Γ déterminées en fonction de la température. a) Position de la bande, b) largeur de la bande (Totale, largeur 1 et largeur 2) et c) aire de la gaussienne.

6.2.2 Cas de $\text{Sr}_3\text{Ir}_2\text{O}_7$

Nous étudions maintenant la dépendance en température de $\text{Sr}_3\text{Ir}_2\text{O}_7$ en suivant le même protocole que pour Sr_2IrO_4 . La structure de bande est analogue à celle de Sr_2IrO_4 (voir chapitre 1), mais chaque bande est dédoublée, reflétant les 2 plans IrO_2 de la structure, comme schématisé en Figure 6.8. La dégénérescence des 2 bandes $J_{\text{eff}}=1/2$ au point X est imposée par symétrie. Nous présentons en Figure 6.8 b) des EDC prises aux points X et Γ qui ont été, tout comme dans le cas de Sr_2IrO_4 , normalisées suivant l'aire. Ainsi, ces EDC permettent d'observer les différentes bandes qui nous intéressent. Nous avons constaté des variations assez nettes de la position des bandes dans $\text{Sr}_3\text{Ir}_2\text{O}_7$ selon les échantillons, sans doute liées à un dopage effectif par des défauts créés au cours de la synthèse. Le cristal présenté ici est de particulièrement bonne qualité (d'après les largeurs de pics) et les positions sont similaires à celles rapportées dans la littérature ²¹⁹.

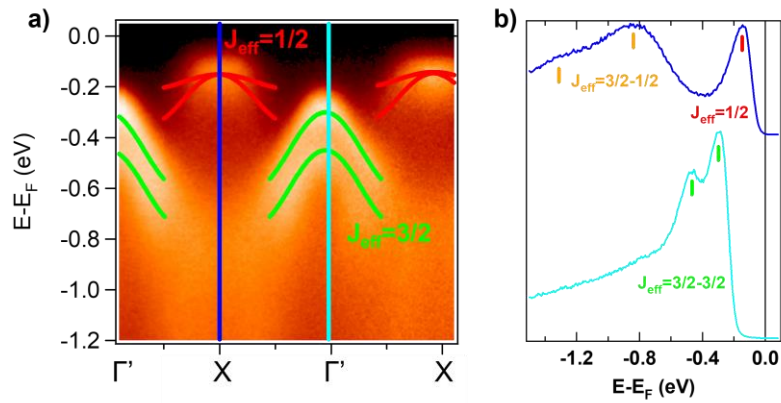


Figure 6.8 : a) Image d'ARPES selon l'orientation Γ -X de $\text{Sr}_3\text{Ir}_2\text{O}_7$ à $T=15\text{K}$. Les bandes $J_{\text{eff}}=1/2$ et $J_{\text{eff}}=3/2-3/2$ sont représentées en rouge et en vert respectivement. b) Spectres pris à X et à Γ correspondant aux EDC suivant les lignes bleu foncé et clair respectivement.

Au point X

De manière similaire à ce qui a été réalisé dans Sr_2IrO_4 , nous voulons suivre l'évolution des bandes $J_{\text{eff}}=1/2$ et $J_{\text{eff}}=3/2-3/2$ en température par ARPES. Nous présentons en Figure 6.9 les spectres acquis selon Γ X au point X en température.

Nous pouvons observer sur les EDC en température au point X qu'un gap est toujours présent de $T=15\text{K}$ à $T=320\text{K}$, même si celui-ci est plus petit que dans Sr_2IrO_4 . Par ailleurs, une forte perte d'intensité de la bande $J_{\text{eff}}=1/2$ est observable et n'est pas complètement réversible.

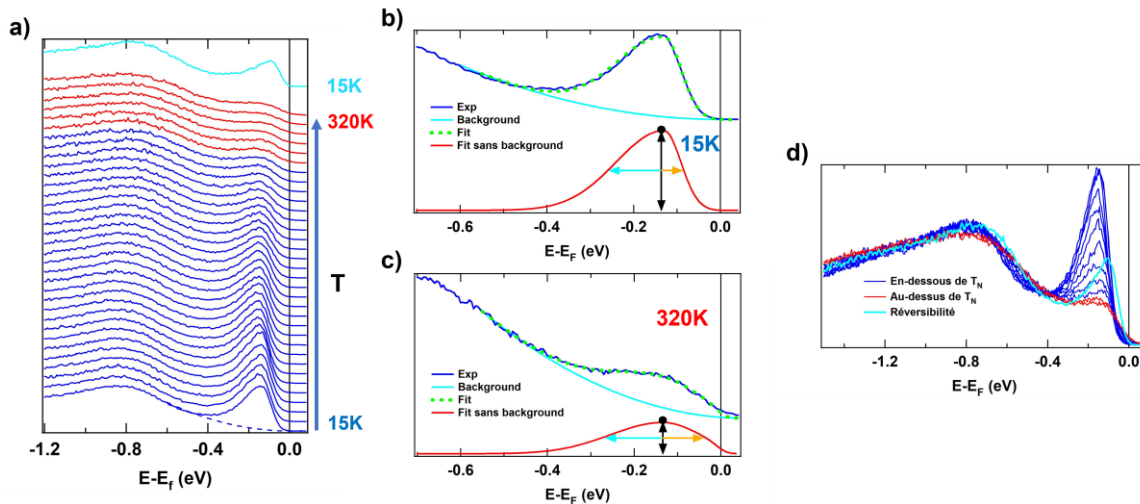


Figure 6.9 : a) Spectres au point X en température avec le même code couleur que la Figure 6.5. b) Spectre à X à $T=15\text{K}$ superposé avec l'ajustement réalisé ainsi que l'ajustement avec la ligne de base soustraite. c) Spectre à X à $T=320\text{K}$ superposé avec l'ajustement réalisé ainsi que l'ajustement avec la ligne de base soustraite. d) Spectres à X en température superposés, reprenant les couleurs utilisées en a).

Nous présentons en Figure 6.9 b) et c) les ajustements que nous avons utilisés pour décrire l'évolution de la bande $J_{\text{eff}}=1/2$ au point X, avec une gaussienne asymétrique et une ligne de base quadratique, comme pour Sr_2IrO_4 . Le paramètre a de l'équation (1) vaut $a=65\text{eV}^2$, l'évolution du paramètre x_d en température est de l'ordre de 50meV . Nous avons pu ainsi déterminer la position, la largeur et l'aire de la bande que nous présentons en Figure 6.10.

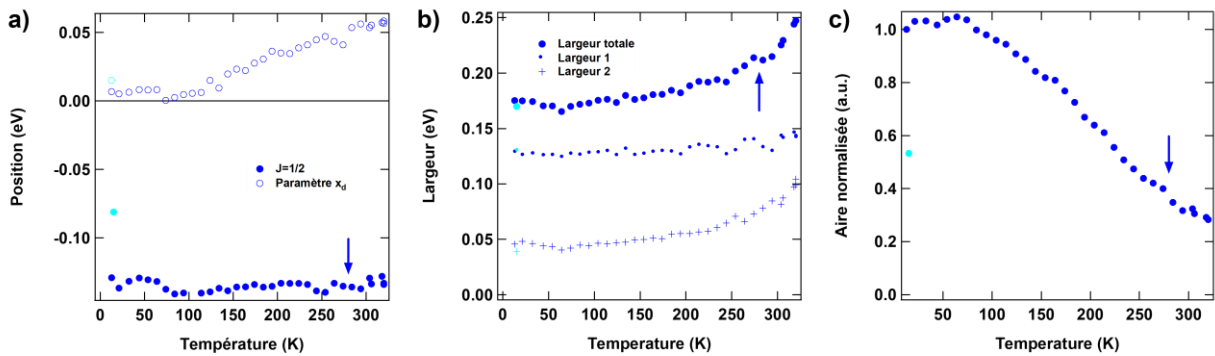


Figure 6.10 : Caractéristiques de la bande $J_{\text{eff}}=1/2$ à X déterminées à l'aide d'un ajustement par une gaussienne asymétrique en fonction de la température. a) Paramètre x_d , b) Position de la bande, c) largeur de la bande (totale, largeur 1 et largeur 2) et d) aire sous la bande. Les flèches indiquent T_N et le point bleu ciel les caractéristiques de la bande lors du retour à $T=15\text{K}$

Nous pouvons observer en Figure 6.10 a) que la position de la bande change peu au cours de la dépendance en température, restant centrée à $E=-0.13\text{eV}$. La température de Néel étant élevée pour $\text{Sr}_3\text{Ir}_2\text{O}_7$, il est difficile d'apprécier un changement de position qui se produirait aux alentours de celle-ci. La position présente une irréversibilité lors du retour à basse température, qui évolue lentement dans le temps. Comme le montre la Figure 6.9, il s'agit moins d'un réel déplacement que d'un retour partiel à l'équilibre (toute l'intensité n'est pas retrouvée). Ceci laisse penser que le pic est constitué de différentes contributions n'ayant pas le même temps de retour à l'équilibre.

Concernant l'aire qui est montrée en Figure 6.10 c), elle présente un plateau entre $T=15\text{K}$ et $T=100\text{K}$ puis décroît linéairement jusqu'à perdre 75% de sa valeur à $T=320\text{K}$, sans qu'il y ait d'accident particulièrement clair à T_N . Nous reviendrons au paragraphe 6.3.4 sur l'origine de cette perte d'intensité, en partie liée à des phénomènes irréversibles, mais elle n'est pas bien comprise à l'heure actuelle.

Au point Γ

La Figure 6.11 présente l'évolution des EDC au point Γ , en adoptant le même code couleur qu'utilisé précédemment. Sur ces EDC, les deux pics de la bicouche sont bien résolus et nous avons ajusté indépendamment ces deux contributions. Pour cela, nous avons utilisé la même forme de ligne de base que pour Sr_2IrO_4 (équation (3)) en prenant pour paramètres fixes $p_1=24.89\text{eV}^{-1}$, $p_2=5.43\text{eV}^{-2}$, $E_s=-0.5\text{eV}$ et $L=0.4\text{eV}$.

Afin de pouvoir suivre indépendamment l'évolution des deux pics de la bicouche, nous avons utilisé deux gaussiennes symétriques, ceci étant suffisant pour obtenir un bon ajustement, comme le montre les ajustements réalisés à $T=15\text{K}$ et $T=320\text{K}$ montrés en Figure 6.11 b) et c). Nous montrons en Figure 6.12 les caractéristiques des deux pics obtenus par les ajustements que nous venons d'introduire. Le pic le plus proche de E_f est nommé 1 et l'autre 2.

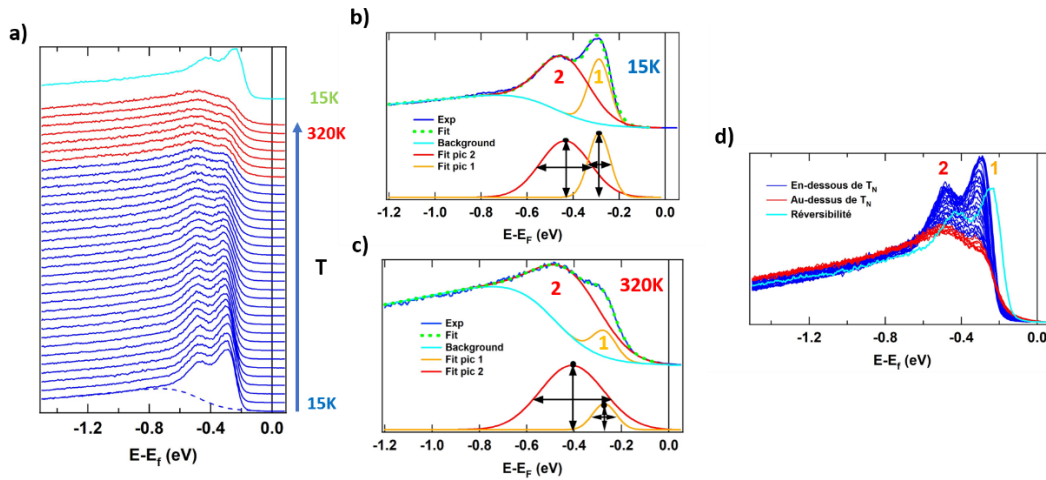


Figure 6.11 : a) Spectres au point Γ en température, les spectres en bleu indiquent qu'ils ont été acquis à une température inférieure à T_N , les spectres en rouge au-dessus de T_N , le spectre bleu ciel a été mesuré à $T=14K$ après avoir réalisé la dépendance en température. b) Spectre à X à $T=15K$ superposé avec l'ajustement réalisé ainsi que l'ajustement avec la ligne de base soustraite. c) Spectre à X à $T=320K$ superposé avec l'ajustement réalisé ainsi que le fit avec la ligne de base soustraite. d) Spectres à Γ en température superposés reprenant le code couleur utilisé en a).

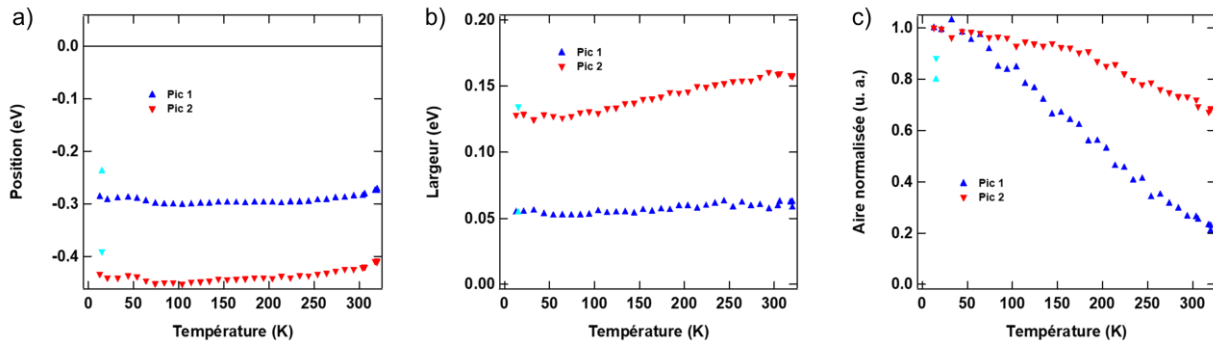


Figure 6.12 : Caractéristiques de la bande $J_{eff}=3/2-3/2$ à Γ déterminées à l'aide d'un ajustement ayant la forme de deux gaussiennes en fonction de la température. a) Position de la bande, b) largeur de la bande (pic 1 et 2) et c) aire sous la courbe. Les flèches indiquent T_N et les points bleu ciel les caractéristiques de la bande lors du retour à $T=14K$. Les indices des pics correspondent à ceux présentés en figure 11 d)

La position des deux pics varie peu en température et leur écartement reste relativement constant. La largeur du pic le plus loin de E_F est plus grande et augmente linéairement avec la température à partir de $T=100K$, même si ce comportement peut dépendre de la forme choisie pour notre ajustement. L'évolution de l'aire de chacun des deux pics fait apparaître une forte réduction en augmentant la température, plus marquée pour le pic 1. Il n'est pas possible d'observer une évolution particulière liée à la transition magnétique qui se produirait à T_N .

6.2.3 Conclusion des observations

Nous avons analysé l'évolution en température dans Sr_2IrO_4 et $Sr_3Ir_2O_7$ des caractéristiques spectrales de $J_{eff}=1/2$ et $J_{eff}=3/2-3/2$, par les EDC au points X et Γ , leurs maximums respectifs. Les positions des pics étudiés ne présentent pas d'évolution marquée, leur largeur augmente à partir de $T=200K$. L'aire de chaque pic apparaît comme le paramètre ayant la plus grande évolution en température. Elle diminue dans Sr_2IrO_4 au-dessus de T_N de façon linéaire pour $J_{eff}=1/2$ et, dans une moindre mesure $J_{eff}=3/2-3/2$. Dans $Sr_3Ir_2O_7$, l'aire associée à la bande $J_{eff}=1/2$ diminue drastiquement au-dessus de $T=100K$ et perd 75% de son amplitude à $T=320K$. Cette décroissance de l'aire est présente

pour tous les échantillons que nous avons étudiés, mais elle est d'autant plus marquée que l'échantillon de départ était de grande qualité (avec des pics fins, ce qui est le cas de l'échantillon présenté de $\text{Sr}_3\text{Ir}_2\text{O}_7$).

Néanmoins, la proximité de T_N avec la température ambiante, surtout dans $\text{Sr}_3\text{Ir}_2\text{O}_7$, rend difficile la discussion des évolutions à la transition magnétique. Nous avons donc eu l'idée de procéder à des substitutions afin d'abaisser la température de Néel et de pouvoir déterminer plus systématiquement quelles évolutions sont liées au magnétisme dans ces composés.

6.3 Etude de la substitution en ruthénium

Nous avons vu au chapitre 5 que l'ordre magnétique est perturbé par l'introduction du ruthénium, ce qui se traduit par la diminution de T_N . La transition magnétique est presque entièrement supprimée quand a lieu la transition métal-isolant, vers 35%. L'évolution de T_N et l'apparition de la phase métallique se produit pour des taux de substitution similaires dans les deux systèmes, malgré la différence de gap.

Dans cette partie, nous nous intéresserons à l'évolution des pics $J_{\text{eff}}=1/2$ et $J_{\text{eff}}=3/2-3/2$ dans la phase isolante ($x < 30\%$). Nous avons vu dans le chapitre 5 que ces pics correspondent essentiellement à des iridiums qui ne voient pas de dopage. Dans cette partie du diagramme de phase, nous considérons donc que T_N diminue principalement à cause du désordre introduit par le Ru qui dilue l'ordre magnétique. Nous avons donc avec cette substitution la possibilité d'étudier l'impact de l'ordre magnétique à longue distance sur le spectre ARPES, en particulier comment il modifie sa position, sa largeur et son poids spectral.

Nous allons d'abord montrer que la bande $J_{\text{eff}}=1/2$ a une évolution très différente dans Sr_2IrO_4 et $\text{Sr}_3\text{Ir}_2\text{O}_7$, puis essayer de mieux comprendre l'origine du déplacement en étudiant aussi la bande $J_{\text{eff}}=3/2-3/2$. Dans chaque cas, nous présenterons les résultats pour trois échantillons avec des taux de substitution : 10%, 20% et 30%. Dans la plupart des cas, nous avons répété ces mesures sur plusieurs échantillons et sélectionné les données de meilleure qualité, pour lesquelles la surface était homogène et les résultats réversibles après un cycle de température.

6.3.1 Evolution de la bande $J_{\text{eff}}=1/2$

Nous montrons dans la première ligne de la Figure 6.13 les spectres obtenus dans Sr_2IrO_4 en fonction de la température pour le pic $J_{\text{eff}}=1/2$ au point X avec les dopages 10%, 20% et 30% de ruthénium et dans la Figure 6.14 les mêmes spectres pour $\text{Sr}_3\text{Ir}_2\text{O}_7$. Nous constatons que pour Sr_2IrO_4 l'évolution est assez semblable à celle du composé pur : la position de la bande ne varie pas fortement au cours de la dépendance en température, quel que soit le taux de Ru, montrant que le gap ne ferme pas abruptement à T_N . Par contre dans $\text{Sr}_3\text{Ir}_2\text{O}_7$ nous observons un déplacement net vers le niveau de Fermi qui semble démarrer à T_N (séparation rouge/bleu). Dans les deux cas, les pics semblent s'élargir et/ou perdre du poids quand la température augmente.

Nous avons procédé à l'ajustement des spectres pour quantifier ces variations, en utilisant les mêmes ajustements que précédemment pour les composés purs. La forme de ces ajustements est détaillée en deuxième ligne pour deux températures extrêmes, 15K et 300K. Comme pour le composé pur, le pic perd du poids à haute température mais l'effet est d'autant plus marquant ici que nous partons à basse température d'un pic dont l'intensité a été réduite par la substitution au ruthénium

(un poids x de ce pic a été transféré dans des bandes près du niveau de Fermi, voir chapitre 5). En conséquence, le pic devient difficile à distinguer de la ligne de base à haute température et le choix de cette ligne de base peut affecter fortement les caractéristiques extraites. Nous imposons la forme de la ligne de base utilisée pour les composés purs en suivant l'équation (1), en laissant seulement la possibilité d'un déplacement en température avec la variable x_d . Cette forme s'adapte bien à tous les spectres considérés. Néanmoins, nous avons constaté que la largeur pouvait dépendre assez fortement de la fenêtre d'énergie utilisée pour l'ajustement. Pour éviter ce problème, et sachant que dans les composés purs les variations de largeur ne sont pas très prépondérantes, nous avons fixé les largeurs à haute température à celles obtenues à la plus haute température ajustable pour les substitutions 20% et 30%.

Les résultats des ajustements pour chaque échantillon sont montrés dans la partie inférieure de la figure. Les positions sont décalées par rapport aux composés purs de 100meV à 150meV dans les composés substitués au Ru, comme nous l'avons déjà vu au chapitre 5. Le paramètre x_d décrivant la position de la ligne de base est assez corrélé à la position du pic $J_{\text{eff}}=1/2$. Comme la ligne de base est essentiellement constituée par le pic centré vers -0.8eV, qui correspond à la bande $J_{\text{eff}}=3/2-1/2$, ceci suggère que les deux bandes se déplacent ensemble, ce que nous étudierons plus en détails dans le paragraphe suivant. Dans le cas de $\text{Sr}_3\text{Ir}_2\text{O}_7$, il y a une variation assez brutale de la position au-dessus de T_N (qui est indiquée par une flèche). La position semble saturer à 100meV du niveau de Fermi pour tous les échantillons étudiés. En fait, les spectres à 300K montrent qu'il y a du poids qui apparaît au niveau de Fermi et cette position, qui est celle du maximum, ne traduit qu'imparfaitement l'apparition de la métallicité.

La largeur du pic augmente globalement avec le taux de substitution, sans doute à cause du désordre introduit, mais l'effet reste relativement limité, inférieur à 30%. Lorsqu'elle reste déterminable à haute température (c'est à dire pour les positions indiquées par des symboles), elle augmente légèrement avec la température. Dans $\text{Sr}_3\text{Ir}_2\text{O}_7$, l'augmentation est assez nettement concentrée sur le paramètre L_2 , c'est à dire la demi-largeur allant vers le niveau de Fermi, alors que c'est l'inverse dans Sr_2IrO_4 . Ceci traduit un changement de forme spectrale dans ce composé, sur lequel nous reviendrons dans la dernière partie de ce chapitre.

Dans les deux familles, il y a une perte de poids très importante de la bande $J_{\text{eff}}=1/2$, dont l'aire à haute température représente environ 20% de celle obtenue à basse température. Comme les spectres ont été normalisés sur l'aire totale, cette décroissance représente une perte de poids spécifique de $J_{\text{eff}}=1/2$ par rapport aux autres bandes, notamment $J_{\text{eff}}=3/2-1/2$ située à -0.8eV. Cette perte de poids n'est que partiellement réversible. Dans la plupart des échantillons, le spectre retrouve la forme d'origine mais avec une intensité moindre, allant jusqu'à 50% de l'aire initiale. Dans certains échantillons (10 et 20% Sr_2IrO_4 , 20% $\text{Sr}_3\text{Ir}_2\text{O}_7$), le retour à l'équilibre est presque réversible, mais ce sont en général les échantillons où le pic était au départ moins bien défini, comme s'il avait déjà subi la dégradation entraînée par le cycle de température dans les autres échantillons. A côté de cette partie irréversible de cette dégradation, nous observons une chute de poids spécifique aux environs de T_N . Dans Sr_2IrO_4 , c'est même le seul effet notable à T_N .

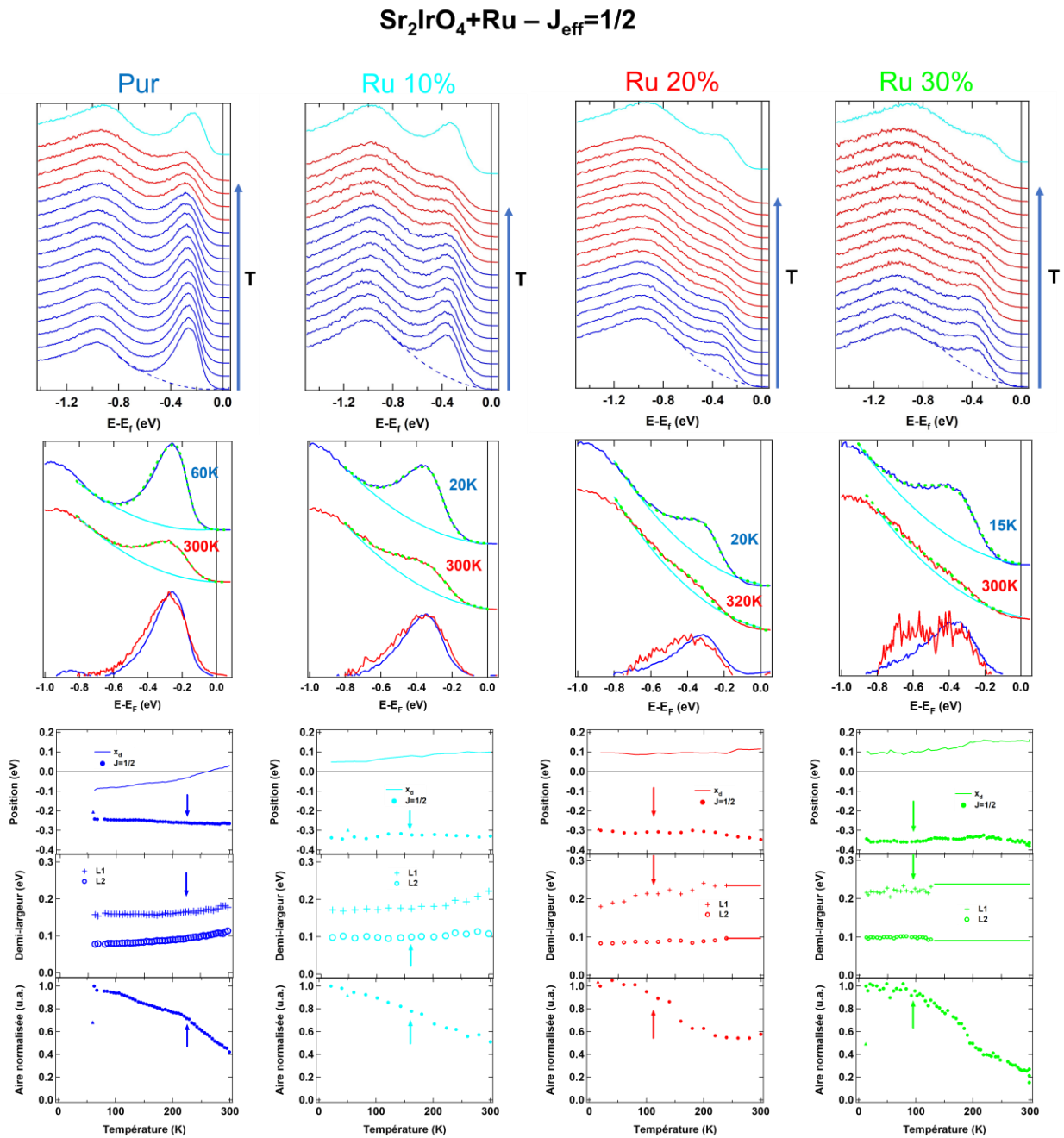


Figure 6.13 : Première ligne : spectres au point X acquis durant la dépendance en température sur Sr₂IrO₄ pur et substitués à 10%, 20% et 30% en ruthénium. Les spectres en bleu indiquent qu’elles ont été acquises en-dessous de T_N , ceux en rouge au-dessus de T_N , celui en bleu ciel indiquent qu’elles ont été acquises pour voir la réversibilité en température des comportements observés. Deuxième ligne : Spectres à la plus basse et la plus haute température mesurée et spectres superposés avec la ligne de base soustraite. Troisième ligne : Position (le paramètre x_d positionnant la ligne de base est indiqué par un trait fin), largeur L_1 et L_2 de la gaussienne asymétrique (le trait continu indique les régions où la largeur a été fixée) et aire de la bande $J_{eff}=1/2$ extraits à partir des ajustements précédemment réalisés. La flèche indique T_N .

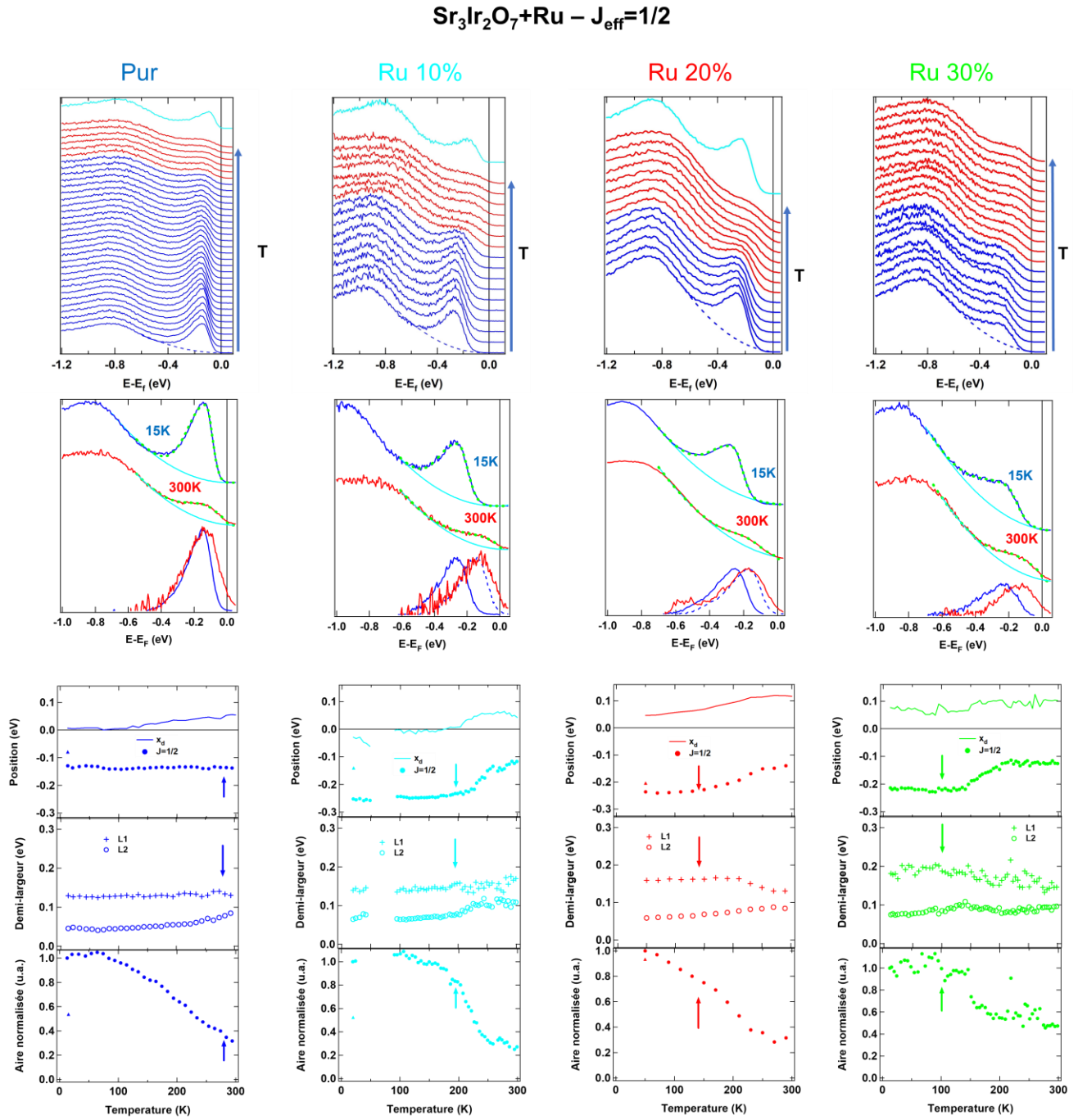


Figure 6.14 : Première ligne : spectres au point X acquis durant la dépendance en température sur $\text{Sr}_3\text{Ir}_2\text{O}_7$ pur et substitués à 10%, 20% et 30% en ruthénium. Les spectres en bleu indiquent qu'elles ont été acquises en-dessous de T_N , ceux en rouge au-dessus de T_N , celui en bleu ciel indiquent qu'elles ont été acquises pour voir la réversibilité en température des comportements observés. Deuxième ligne : Spectres à la plus basse et la plus haute température mesurée et spectres superposés avec la ligne de base soustraite. Troisième ligne : Position (le paramètre x_d positionnant la ligne de base est indiqué par un trait fin), largeur L_1 et L_2 de la gaussienne asymétrique et aire de la bande $J_{\text{eff}}=1/2$ extraits à partir des ajustements précédemment réalisés. La flèche indique T_N .

6.3.2 Evolution de la bande $J_{\text{eff}}=3/2-3/2$

Nous nous intéressons maintenant à l'évolution de la forme spectrale de $J_{\text{eff}}=3/2-3/2$, en nous concentrant sur les spectres obtenus en température au point Γ . Les résultats sont présentés en Figure 6.15 dans Sr_2IrO_4 et 6.16 dans $\text{Sr}_3\text{Ir}_2\text{O}_7$. La bande $J_{\text{eff}}=3/2-3/2$ dans Sr_2IrO_4 s'élargit assez fortement avec la substitution en ruthénium. C'est sans doute la raison pour laquelle nous ne distinguons plus clairement le double pic dans $\text{Sr}_3\text{Ir}_2\text{O}_7$.

Nous montrons sur la deuxième ligne de ces figures les ajustements réalisés à $T=15\text{K}$ et à $T=300\text{K}$. La ligne de base est décrite par l'équation (2) en forme de marche de Fermi et une gaussienne asymétrique est utilisée pour Sr_2IrO_4 comme pour $\text{Sr}_3\text{Ir}_2\text{O}_7$. La ligne de base a une forme fixe, sauf pour Sr_2IrO_4 avec $x=30\%$ où nous avons dû laisser libre la composante linéaire (coefficient p_1 dans l'équation (2)) d'évoluer afin de prendre en compte un changement de forme en fonction de la température. Il faut souligner que d'autres bandes sont situées à plus haute énergie de liaison (vers -1eV) et peuvent aussi évoluer avec la substitution en Ru. Elles sont sans doute responsables de ce changement de ligne de base, dans laquelle elles sont englobées. Dans $\text{Sr}_3\text{Ir}_2\text{O}_7$, le paramètre p_1 a été laissé libre afin de s'adapter aux évolutions des autres bandes situées à des énergies de liaison plus importantes. Nous n'avons pas pu réaliser ces ajustements sur l'échantillon de $\text{Sr}_3\text{Ir}_2\text{O}_7$ substitué Ru à 10% dont la ligne de base a fortement changé avec la température.

Le pic attribué à la bande $J_{\text{eff}}=3/2-3/2$ dans Sr_2IrO_4 ne subit pas de changement de forme brutal en température, juste un élargissement progressif de 50meV environ. Sa position n'évolue pas de façon significative pour 10 et 20% Ru. Pour 30% Ru, nous notons une évolution de la position un peu plus forte entre 100 et 200K, de l'ordre de 50meV , qui est associé à un élargissement. Celui-ci n'est pas vraiment réversible, ce qui laisse un doute sur sa réalité. Les autres données sont bien réversibles, même si le pic ne retrouve pas complètement l'amplitude qu'il avait avant la dépendance en température. Néanmoins, cette bande ne perd quasiment pas de poids, ce qui contraste fortement avec la quasi-disparition observée pour le pic de la bande $J_{\text{eff}}=1/2$.

Pour $\text{Sr}_3\text{Ir}_2\text{O}_7$, nous observons aux alentours de T_N une variation en position, associée à un élargissement. Cet élargissement est symétrique (il est similaire pour L_1 et L_2) et n'a pas d'équivalent dans le cas de $J_{\text{eff}}=1/2$. Comme cette raie est composée de deux pics, il pourrait être dû à une variation de cette structure interne. La perte de poids est, comme pour Sr_2IrO_4 , beaucoup plus faible que pour $J_{\text{eff}}=1/2$, bien qu'elle soit un peu plus significative (de l'ordre de 20%). Compte tenu des incertitudes, notamment dans la description de la ligne de base, l'évolution du poids de $J_{\text{eff}}=3/2-3/2$ est essentiellement très réduit par rapport à celle observée pour $J_{\text{eff}}=1/2$.

Pour résumer, $J_{\text{eff}}=3/2-3/2$ semble peu affectée par la transition, mis à part le déplacement constaté dans $\text{Sr}_3\text{Ir}_2\text{O}_7$. Comme cette bande est remplie, il paraît logique qu'elle soit beaucoup moins sensible à l'ordre magnétique que $J_{\text{eff}}=1/2$. Elle peut en revanche servir de référence pour l'évolution de $J_{\text{eff}}=1/2$, le déplacement dans $\text{Sr}_3\text{Ir}_2\text{O}_7$ pouvant par exemple être dû à celui du niveau de Fermi à l'intérieur du gap.

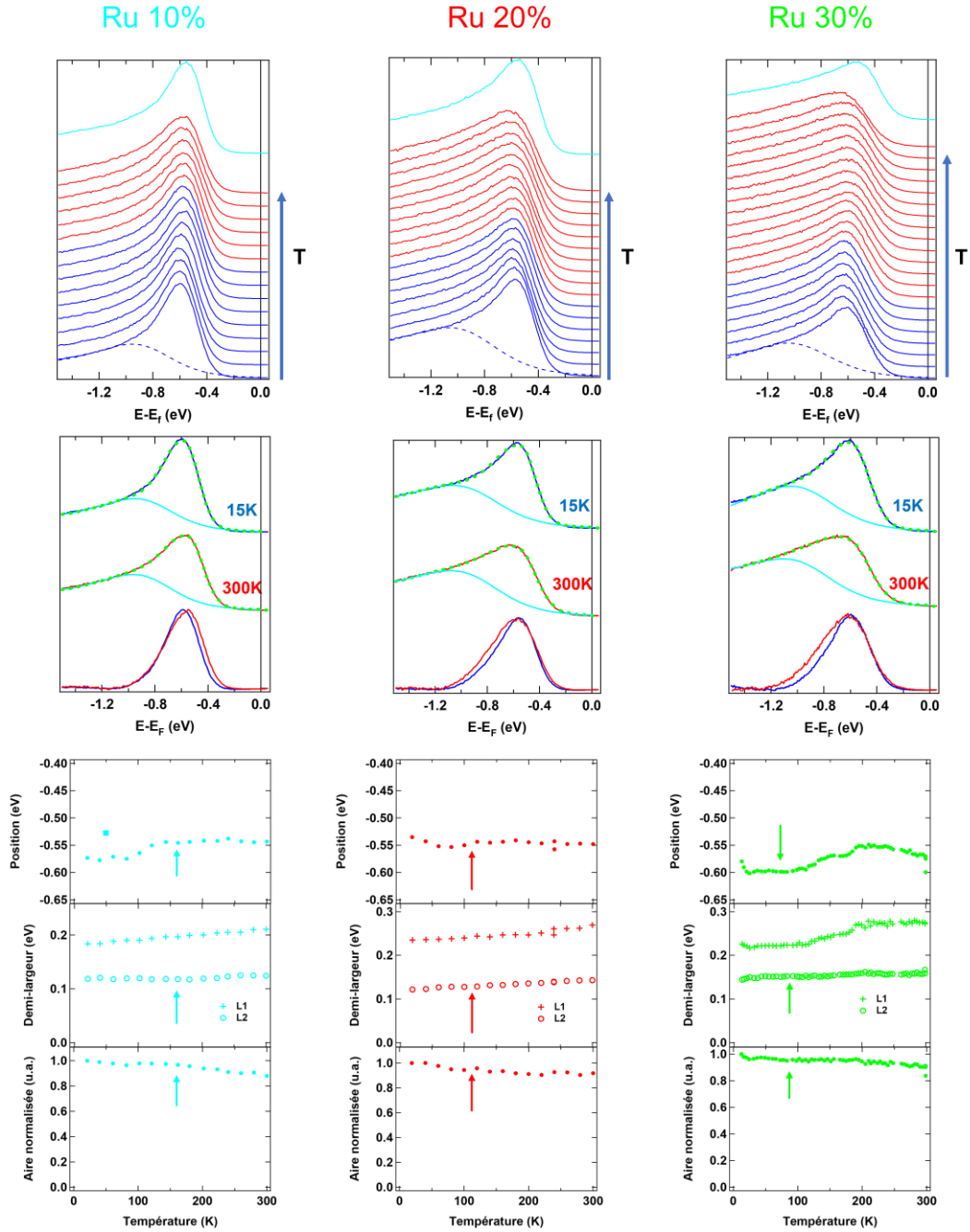
$\text{Sr}_2\text{IrO}_4 + \text{Ru} - J_{\text{eff}} = 3/2 - 3/2$


Figure 6.15 : Première ligne : spectres au point Γ acquis durant la dépendance en température sur Sr_2IrO_4 substitués à 10%, 20% et 30% en ruthénium. Les spectres en bleu indiquent qu'elles ont été acquises en-dessous de T_N , ceux en rouge au-dessus de T_N , celui en bleu ciel indiquent qu'elles ont été acquises pour voir la réversibilité en température des comportements observés. Deuxième ligne : Spectres à la plus basse et la plus haute température mesurée et spectres superposés avec la ligne de base soustraite. Troisième ligne : Position, largeur L_1 et L_2 de la gaussienne asymétrique et aire de la bande $J_{\text{eff}} = 3/2 - 3/2$ extraits à partir des ajustements précédemment réalisés. La flèche indique T_N .

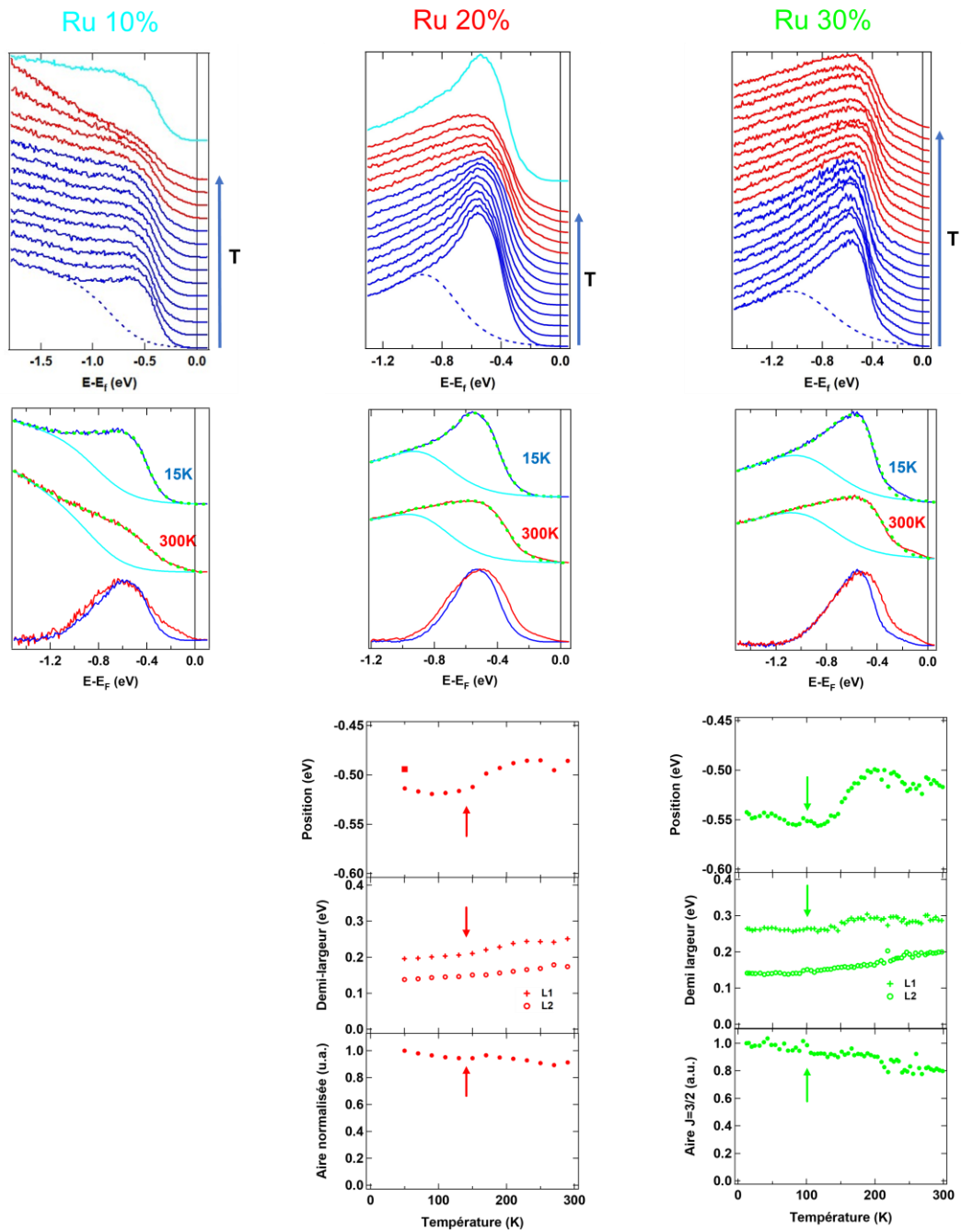
$\text{Sr}_3\text{Ir}_2\text{O}_7 + \text{Ru} - J_{\text{eff}} = 3/2 - 3/2$


Figure 6.16 : Première ligne : spectres au point Γ acquis durant la dépendance en température sur $\text{Sr}_3\text{Ir}_2\text{O}_7$ substitués à 10%, 20% et 30% en ruthénium. Les spectres en bleu indiquent qu'elles ont été acquises en-dessous de T_N , ceux en rouge au-dessus de T_N , celui en bleu ciel indiquent qu'elles ont été acquises pour voir la réversibilité en température des comportements observés. Deuxième ligne : Spectres à la plus basse et la plus haute température mesurée et spectres superposés avec la ligne de base soustraite. Troisième ligne : Position, largeur L_1 et L_2 de la gaussienne asymétrique et aire de la bande $J_{\text{eff}}=3/2-3/2$ extraits à partir des ajustements précédemment réalisés. La flèche indique T_N .

6.3.3 Evolution de la forme spectrale à T_N dans $Sr_3Ir_2O_7$

Le résultat le plus marquant jusque-là est le déplacement de $J_{\text{eff}}=1/2$ à T_N qui n'existe que dans $Sr_3Ir_2O_7$. Pour illustrer ce phénomène, nous comparons en Figure 6.17 a) et b) les positions de la bande $J_{\text{eff}}=1/2$ issues des ajustements en fonction de la température pour les deux familles et leurs substitutions Ru. Le changement de position dans $Sr_3Ir_2O_7$ se produit clairement à partir de T_N et jusqu'à une position en énergie qui est identique à celle du pur. Cette convergence vers une valeur similaire est inattendue et un des buts de ce chapitre est de comprendre sa signification.

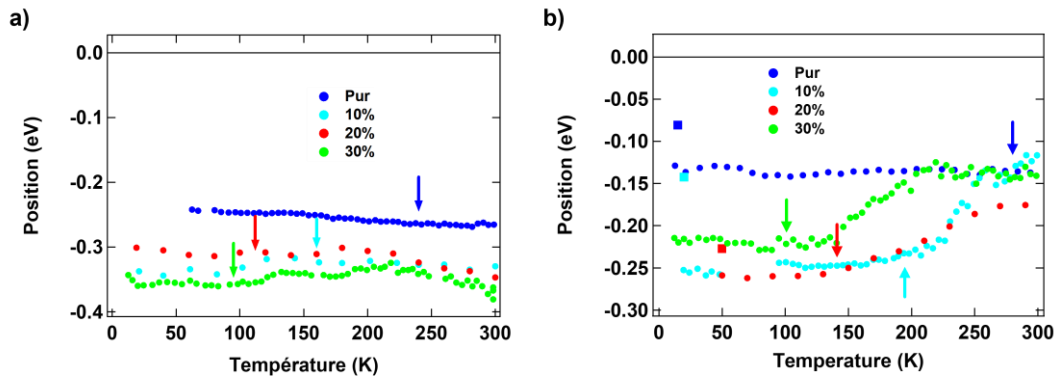


Figure 6.17 : Position de la bande $J_{\text{eff}}=1/2$ en fonction de la température dans a) Sr_2IrO_4 substitué Ru et b) $Sr_3Ir_2O_7$ substitué Ru.

La Figure 6.18 détaille l'évolution des paramètres que nous avons déterminés précédemment pour chaque échantillon. Elle fait apparaître que le déplacement n'est pas la seule modification apparaissant à T_N , mais qu'il y a aussi un changement de la forme de la raie. Les demi-largeurs de part et d'autre du sommet de la raie $J_{\text{eff}}=1/2$, que nous appelons L_1 et L_2 correspondent respectivement aux demi-largeurs s'éloignant et se rapprochant de E_F , sont montrées en première ligne de la Figure 6.18. Elles sont superposées à basse température en appliquant un facteur multiplicatif sur L_2 . Il apparaît alors qu'une différence dans l'évolution de L_1 et de L_2 se produit au-dessus de T_N où ces largeurs divergent. L_2 augmente tandis que L_1 diminue. Ceci traduit le fait que le spectre se déforme au cours de la transition antiferromagnétique, en s'élargissant vers le niveau de Fermi. Dans Sr_2IrO_4 , la même superposition des largeurs ne fait pas apparaître le même phénomène (voir Figure 6.19). Au contraire, c'est plutôt la largeur L_1 , donc vers des hautes énergies de liaison qui augmente dans le 30%.

De plus, la comparaison avec les mesures de neutrons (2ème ligne, voir aussi la discussion du chapitre 5) montre que ces transformations (déplacement et élargissement) se produisent assez exactement sur la plage de température où les pics de Bragg magnétiques sont observés avec une intensité variable. Il y a donc un lien très clair entre le déplacement, l'asymétrie du spectre et la transition antiferromagnétique, en tenant compte de la largeur de la transition.

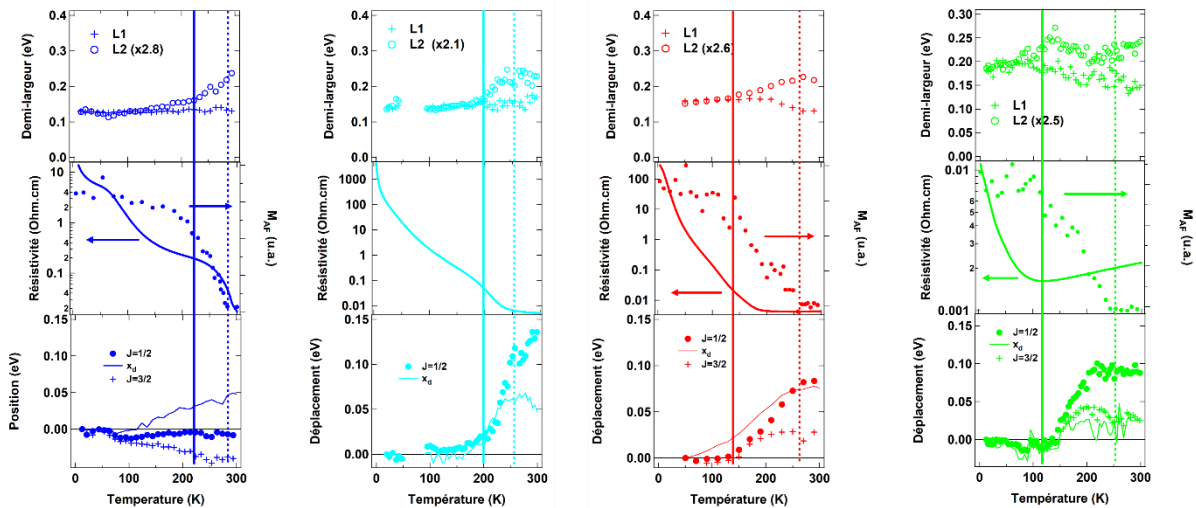


Figure 6.18 : Pour $Sr_3Ir_2O_7$ substitué Ru. Première ligne : demi-largeurs extraites des ajustements, normalisées à la valeur de L_1 à basse température. Deuxième ligne : transport (traits pleins), diffraction de neutron des références¹⁵⁵ et¹²³ (points, échelle de droite). Troisième ligne : déplacement en énergie par rapport à la valeur à basse température du pic $J_{eff}=1/2$ (symboles pleins), du paramètre x_d utilisé dans l'ajustement de la ligne de base de $J_{eff}=1/2$ (trait fin) et de $J_{eff}=3/2$ (croix). Les traits verticaux délimitent la plage de température où l'intensité des réflexions observées en neutrons varie. Le trait plein définit T_N .

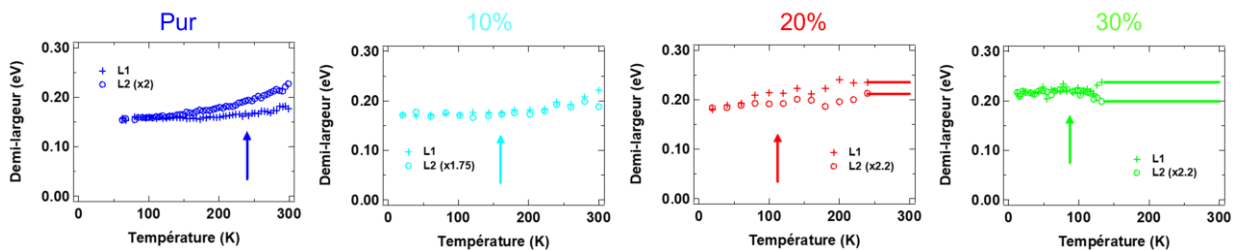


Figure 6.19 : Largeur de la bande $J_{eff}=1/2$ dans Sr_2IrO_4 en fonction de la température pour l'échantillon pur, $x=10\%$, $x=20\%$ et $x=30\%$.

Afin de mieux comprendre la signification du déplacement de $J_{eff}=1/2$, nous le comparons à celui de $J_{eff}=3/2-1/2$ dans la dernière ligne de la Figure 6.18. Si le déplacement n'affecte que $J_{eff}=1/2$, il s'agira plutôt d'une évolution de la structure électronique, par exemple une fermeture du gap magnétique. Si leur déplacement est similaire, il s'agira plutôt d'un déplacement du niveau de Fermi à l'intérieur du gap (voir Figure 6.2). Nous montrons en Figure 6.18 la valeur absolue du déplacement par rapport aux basses températures pour $J_{eff}=1/2$, $J_{eff}=3/2-3/2$ et le paramètre x_d , décrivant l'évolution de la ligne de base de $J_{eff}=1/2$. Nous trouvons que dans les différents échantillons étudiés la position de la bande $J_{eff}=3/2-3/2$ et le paramètre x_d suivent des évolutions similaires (excepté une anomalie pour $x=20\%$). C'est ce que nous attendons puisque la ligne de base au point X est essentiellement due au pied d'un pic de la bande $J_{eff}=3/2-1/2$. L'évolution de $J_{eff}=3/2-3/2$ et x_d se produit dans la même gamme de température que celle de la bande $J_{eff}=1/2$ mais elle est moindre en valeur absolue, c'est à peu près la moitié de celui observé sur la bande $J_{eff}=1/2$, de l'ordre de 50meV.

Nous en concluons qu'il y a d'une part un déplacement du niveau de Fermi commun à toutes les bandes, de l'ordre de 50meV, et d'autre part un déplacement supplémentaire spécifique de $J_{eff}=1/2$ du même ordre de grandeur.

- La façon la plus simple d'expliquer un changement de position du niveau de Fermi dans le gap serait l'apparition d'états dans ce gap, même de très faible intensité qui fixerait une nouvelle position pour E_F . Ils pourraient être associés soit à des défauts, soit à un transfert de poids

spectral vers de nouveaux états, correspondant à des excitations spécifiques ou à une bande de type quasiparticule par exemple.

- Si de tels états sont créés près du niveau de Fermi, sans être clairement séparés du pic principal de $J_{\text{eff}}=1/2$, ils vont former une extension de ce pic vers E_F . Ceci nous semble une explication plausible de l'élargissement vers E_F détecté au-dessus de T_N .
- Cette modification progressive de la nature du pic pourrait aussi déplacer son centre de gravité et expliquer le déplacement spécifique de $J_{\text{eff}}=1/2$.

Nos observations peuvent donc s'expliquer par un transfert de poids spectral dans le gap lié à la transition magnétique, caractéristique de $\text{Sr}_3\text{Ir}_2\text{O}_7$ et absent dans Sr_2IrO_4 . Nous reviendrons en conclusion sur cette hypothèse en la discutant notamment avec les résultats complémentaires obtenus par le dopage La.

6.3.4 Perte de poids spectral

La perte de poids spectral apparaît comme une caractéristique spécifique de la bande $J_{\text{eff}}=1/2$. Elle est le signe des corrélations dans cette bande demi-remplie, même si elles peuvent être difficiles à distinguer des dégradations irréversibles se produisant au cours de l'expérience. Comme nous l'avons noté précédemment, cette perte de poids irréversible est particulièrement sensible dans les meilleurs échantillons, comme $\text{Sr}_3\text{Ir}_2\text{O}_7$ pur, qui présentent un pic fin et intense à basse température.

Nous présentons en Figure 6.20 l'évolution du poids spectral de la bande $J_{\text{eff}}=1/2$ dans Sr_2IrO_4 substitué Ru issue des ajustements présentés en Figure 6.13. Nous avons normalisé l'aire par la valeur obtenue à la plus basse température mesurée. Nous pouvons observer une décroissance pour tous les taux de substitutions qui a l'air identique jusqu'à une température où la décroissance s'accélère, qui semble correspondre à T_N . La variation commune à tous les échantillons peut être décrite par une variation linéaire, comme celle de la droite noire (de pente $p=0.001\text{K}^{-1}$) représentée en Figure 6.20 a). Dans au moins deux échantillons (pur et 30%), cette variation semble irréversible (les grands carrés indiquent l'aire mesurée après un cycle en température). Nous supposons donc qu'il s'agit d'une évolution extrinsèque, probablement due à la dégradation de la surface de l'échantillon.

Pour mettre en évidence la variation liée à la transition, nous soustrayons dans Sr_2IrO_4 cette dépendance linéaire et nous obtenons les variations de la Figure 6.20 b). Pour chaque substitution, entre $T=15\text{K}$ et T_N , l'aire ne montre aucune variation brusque. A T_N , l'aire adopte une brusque variation qui se poursuit au-delà sans atteindre de plateau dans le cas du pur et en se stabilisant à différentes valeurs pour $x=10\%$ et $x=20\%$. Il est à noter que l'aire devient très faible à haute température et haut dopage, si bien qu'il faut la considérer avec des barres d'erreur importantes. Comme nous avons fixé la largeur pour réaliser les ajustements au-dessus de $T=220\text{K}$ et de $T=130\text{K}$ pour $x=20\%$ et $x=30\%$ respectivement, le comportement au-dessus de ces températures pourrait être biaisé par ce choix. Néanmoins, la variation à T_N semble fiable et est un des seuls signes de la transition dans Sr_2IrO_4 . Dans un système corrélé, il est tentant d'associer une perte de poids à un transfert de poids spectral, même si, dans ce cas, comme nous le verrons plus loin, nous ne pouvons pas déterminer clairement où va le poids transféré.

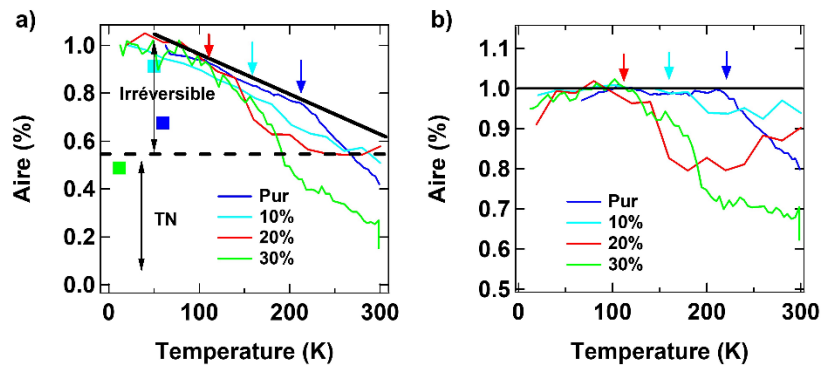


Figure 6.20 : Aire normalisée en fonction de la température dans Sr_2IrO_4 substitué Ru en a), une composante linéaire correspondant à la ligne noire a été retirée en b)

La même analyse pour $Sr_3Ir_2O_7$ est présentée en Figure 6.21. Nous adoptons un protocole similaire en soustrayant une droite de pente $p=0.003K^{-1}$ pour tous les dopages. La soustraction obtenue est présentée en Figure 6.21 b). Le résultat est moins clair que pour Sr_2IrO_4 mais semble compatible avec une variation s'accroissant à T_N . En revanche, il semble que cette diminution sature à plus haute température, atteignant une sorte de plateau, quand le déplacement se stabilise lui aussi. Ceci renforce l'idée que la perte de poids est liée à un transfert de poids spectral dans le gap se produisant dans la zone de température où le magnétisme disparaît.

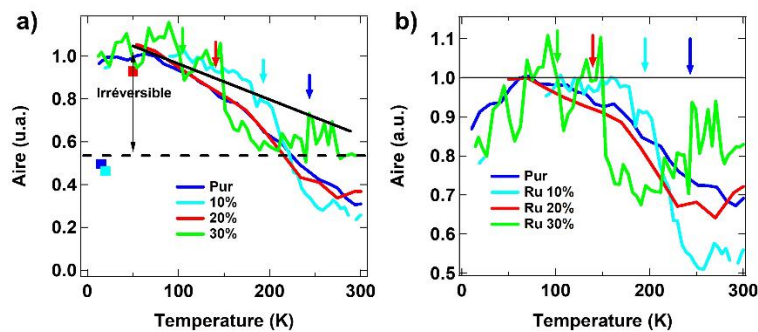


Figure 6.21 : Aire normalisée en fonction de la température dans $Sr_3Ir_2O_7$ substitué Ru en a), une composante linéaire correspondant à la ligne noire a été retirée en b)

Dans le cas de $Sr_3Ir_2O_7$, une partie de ce poids est directement observé en avant du spectre au point X par l'élargissement de la bande $J_{eff}=1/2$ vers E_F comme nous avons pu le voir en 6.3.3, mais il est possible que du poids soit transféré aussi dans d'autres régions de l'espace réciproque, apparaissant donc comme perdu.

Pour Sr_2IrO_4 , la Figure 6.22 montre plus généralement les dispersions le long de ΓX à $T=15K$ et $T=300K$ dans le cas de l'échantillon $x=30\%$. Même en intégrant sur toute la direction ΓX , nous n'arrivons pas à mettre en évidence un fort poids dans le gap. Il s'agit d'une différence intéressante entre Sr_2IrO_4 et $Sr_3Ir_2O_7$, qu'il serait tentant de relier à la force des corrélations. Si le transfert de poids était intrinsèquement moins fort dans Sr_2IrO_4 , l'aire devrait conserver un poids plus important que dans $Sr_3Ir_2O_7$, ce qui n'est pas le cas. Il se peut que ce poids soit seulement plus distribué, sur toute la largeur du gap. Cette différence reste toutefois difficile à interpréter vues les incertitudes sur les valeurs absolues des aires.

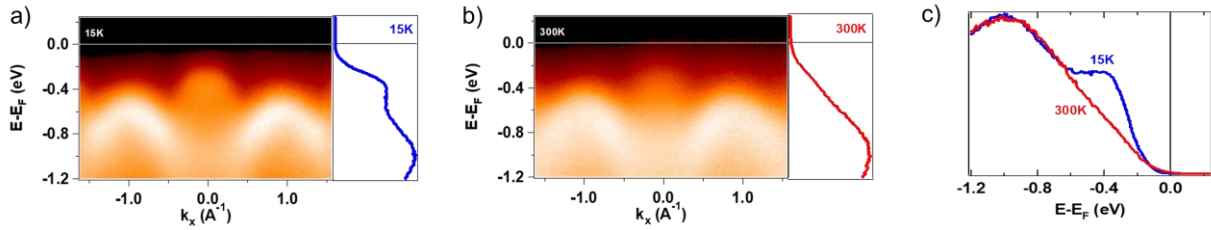


Figure 6.22 : Images d'ARPES suivant la direction Γ -X dans Sr_2IrO_4 pour $x=30\%$ à a) $T=15K$ et b) $T=300K$, c) Spectres à X à $T=15K$ et $T=300K$

6.4 Etude de la substitution au Lanthane

Nous allons utiliser la substitution au lanthane pour compléter nos observations sur les signatures de l'ordre magnétique sur les spectres ARPES. D'une part, ceci nous permettra de tester l'universalité du comportement observé avec le ruthénium. D'autre part, la substitution La induisant un dopage électron, elle nous permettra d'avoir une vision complète du gap et de discuter son évolution au travers de la transition antiferromagnétique.

La substitution du strontium par le lanthane dope le système en électrons et provoque une transition métal-isolant pour un taux de 4% environ, bien documentée dans $(Sr_{1-x}La_x)_2IrO_4$ ¹³⁷ et $(Sr_{1-x}La_x)_3Ir_2O_7$ ⁶⁸.

La Figure 6.23 présente l'évolution du transport et de l'aimantation. Nous retrouvons un comportement très similaire à l'évolution constatée avec le Ru : la température de la transition magnétique diminue puis disparaît en entrant dans la phase métallique. Nous retrouvons également une différence caractéristique dans l'évolution du transport à la transition magnétique entre les deux familles : dans Sr_2IrO_4 la résistivité est peu affectée à T_N , contrairement à $Sr_3Ir_2O_7$. Nous pouvons noter que cette fois ci la pente de la résistivité est plus métallique en dessous de T_N qu'au-dessus, même s'il existe une remontée de résistivité à basse température.

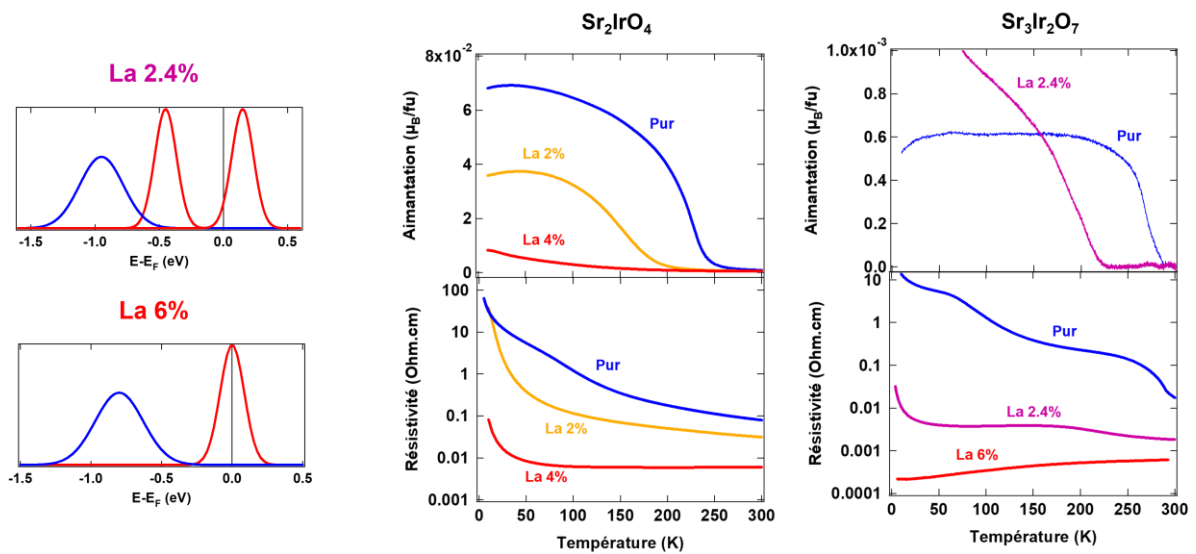


Figure 6.23 : Gauche : Illustration de la densité d'état de $Sr_3Ir_2O_7$ substitué La 2.4% et 6%, déduites des mesures d'ARPES et STM^{69,218}. Droite : résistivité et aimantation en fonction de la température pour Sr_2IrO_4 et $Sr_3Ir_2O_7$ pur et substitués La.

La Figure 6.23 présente l'évolution suggérée par les précédentes expériences d'ARPES^{68,69,127,137} et STM²¹⁸. Pour des faibles dopages, des électrons occupent le pied de la bande supérieure de $J_{\text{eff}}=1/2$, y déplaçant le niveau de Fermi. Pour des dopages plus importants, le gap se ferme et un état métallique est obtenu.

6.4.1 Fermeture du gap avec le dopage

Nous présentons dans la Figure 6.24 l'évolution de la structure électronique de $\text{Sr}_3\text{Ir}_2\text{O}_7$ de part et d'autre de la transition isolant métal, c'est-à-dire avec un dopage La de 2.4% et 6% respectivement. La situation est similaire dans Sr_2IrO_4 ¹³⁷.

Nous voyons que les surfaces de Fermi sont très similaires dans les deux cas, avec de petites poches d'électrons au points M. En effet, la partie inférieure de la bande $J_{\text{eff}}=1/2$ se trouve en M (voir Chapitre 1) et les électrons apportés par le lanthane viennent remplir les premiers états inoccupés. Sur les dispersions selon l'orientation ΓM , il se forme un pic de quasiparticule (QP) près de Fermi dans les deux cas, même s'il est plus net pour $x=6\%$. Ce pic explique sans doute le caractère très légèrement conducteur observé en dessous de T_N pour le dopage de 2.4%.

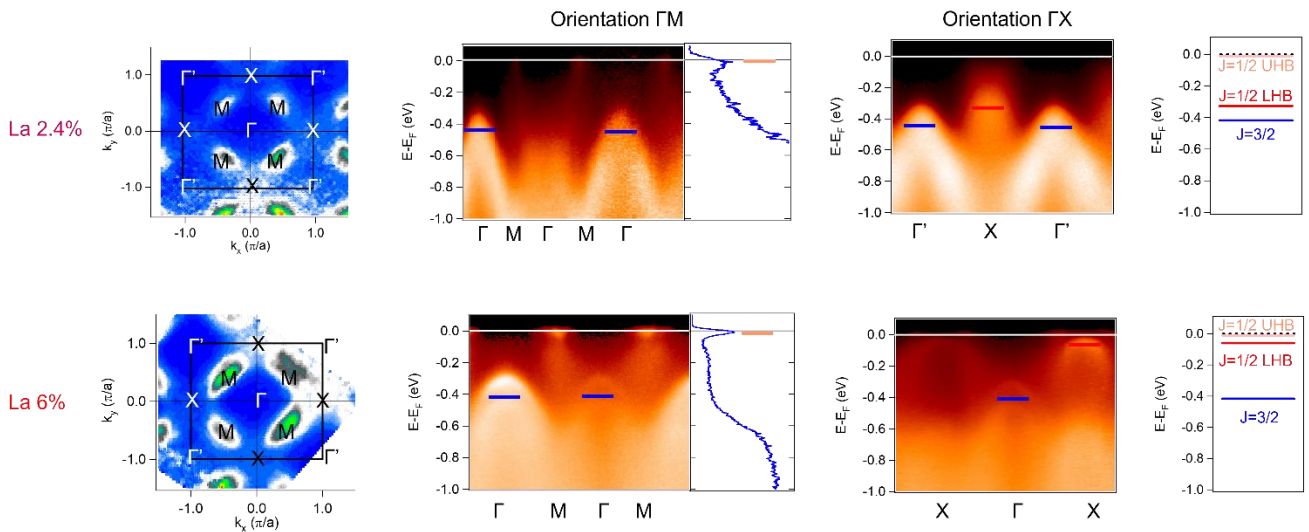


Figure 6.24 : Surface de Fermi et dispersions selon $\Gamma\text{-M}$ dans $\text{Sr}_3\text{Ir}_2\text{O}_7$ substitué La avec $x=2.4\%$ à $T=15\text{K}$ et $T=300\text{K}$ et $x=6\%$ à $T=15\text{K}$.

Malgré cette similarité des surfaces de Fermi, la structure électronique est très différente. En effet, pour $x=2.4\%$, le sommet de la bande $J_{\text{eff}}=1/2$ inférieure (trait rouge) se trouve au point X à une énergie de liaison $E-E_F=-300\text{meV}$ tandis qu'il se trouve à liaison $E-E_F=-60\text{meV}$ pour $x=6\%$. Le sommet de la bande $J_{\text{eff}}=3/2$ (trait bleu) se trouve lui à $E-E_F=-320\text{meV}$ pour 6%, proche de la position du pur, mais à $E-E_F=-500\text{meV}$ pour 2.4%. Tout se passe donc comme si avec $x=2.4\%$ La, nous nous trouvions dans la situation - jamais observée à notre connaissance - où le niveau de Fermi se trouve dans la bande de Hubbard supérieure, mais où le gap reste largement ouvert. Par contre, pour $x=6\%$, le gap est largement fermé, comme le montre le déplacement de la bande inférieure de $J_{\text{eff}}=1/2$. C'est une situation intéressante pour étudier la formation d'états à l'intérieur du gap et son évolution au travers de la transition antiferromagnétique.

6.4.2 Evolution du gap en température

Afin d'étudier les évolutions à la transition, nous présentons en Figure 6.25 l'évolution des spectres de la bande $J_{\text{eff}}=1/2$ au point X dans Sr_2IrO_4 substitué La avec $x=2\%$ et $\text{Sr}_3\text{Ir}_2\text{O}_7$ avec $x=2.4\%$ et 6% . Nous avons ajusté les spectres comme dans notre analyse précédente pour le Ru et nous présentons des exemples d'ajustements à basse et haute température. Dans le cas du 6% La, le spectre de la bande $J_{\text{eff}}=1/2$ ne peut pas être décrit par une gaussienne asymétrique. Il a visiblement deux contributions : un pic fin qui s'élargit en température et un pic plus large. Nous ne montrons donc que la position du maximum.

Nous reportons dans le bas de la Figure 6.25 les paramètres de nos ajustements, ainsi que les données sur la transition magnétique adaptées des mesures neutrons. Dans $\text{Sr}_3\text{Ir}_2\text{O}_7$ avec 2.4% La, nous observons un déplacement de la bande $J_{\text{eff}}=1/2$ vers E_F qui a lieu à T_N , qui ressemble à ce qui a été observé dans le cas du Ru. Nous comparons directement ce déplacement à celui du paramètre x_d et du déplacement de $J_{\text{eff}}=3/2$ au point Γ (pour lequel nous ne montrons pas explicitement les spectres, l'évolution étant très semblable aux cas précédents). L'évolution de la forme du spectre est par contre un peu différente, nous n'observons pas de transfert du poids vers le niveau de Fermi, le front a au contraire tendance à être plus abrupte. Il faut noter que la forme du spectre à basse température est également un peu différente de celle des Ru, plus élargie vers le niveau de Fermi. Nous pensons que ceci est dû à une distribution du dopage en La effectif dans l'échantillon et son évolution est par conséquent moins significative.

Dans Sr_2IrO_4 , nous observons un petit déplacement de la bande $J_{\text{eff}}=1/2$ à $T=125\text{K}$, de l'ordre de 100meV . Même si ce déplacement reste petit par rapport à la taille du gap, il n'avait pas été observé dans le cas du Ru. Par contre, il n'apparaît pas relié aux bornes de la transition magnétique comme c'est le cas pour $\text{Sr}_3\text{Ir}_2\text{O}_7$. Son comportement en fonction de différents cycles de température (non montrés), notamment son irréversibilité, nous incite à penser qu'il s'agit de défauts créés à l'intérieur du gap mais ce point reste à préciser. La forme du spectre tend ici aussi à être plus abrupte vers E_F (diminution de L_2) et à s'élargir vers les plus hautes énergies de liaison. Si des inhomogénéités de dopage peuvent là aussi jouer un rôle, il n'y a en tous cas pas de signe de transfert de poids à l'intérieur du gap.

Pour le spectre du La 6% où il n'y a pas de transition magnétique à basse température, l'évolution en température est très différente du cas $x=2.4\%$. En effet, le pic est beaucoup plus proche du niveau de Fermi en raison de la fermeture du gap mais son sommet semble s'éloigner du niveau de Fermi au lieu de s'en rapprocher quand la température augmente. Nous constatons que le spectre à 300K pour $x=6\%$ est finalement assez proche du spectre obtenu pour $x=2.4\%$, mais que ceci est surtout dû à l'élargissement du pic de QP, qui n'est plus vraiment discernable à 300K . Malheureusement, nous n'avons pas réussi à mesurer une surface de Fermi complète à 300K pour $x=6\%$ qui nous permettrait de bien positionner les autres bandes par rapport au niveau de Fermi. Nous allons voir dans la comparaison finale de tous ces spectres au paragraphe suivant qu'en l'absence de pic bien défini de QP, la distinction entre « gap ouvert » et « gap fermé » devient moins pertinente.

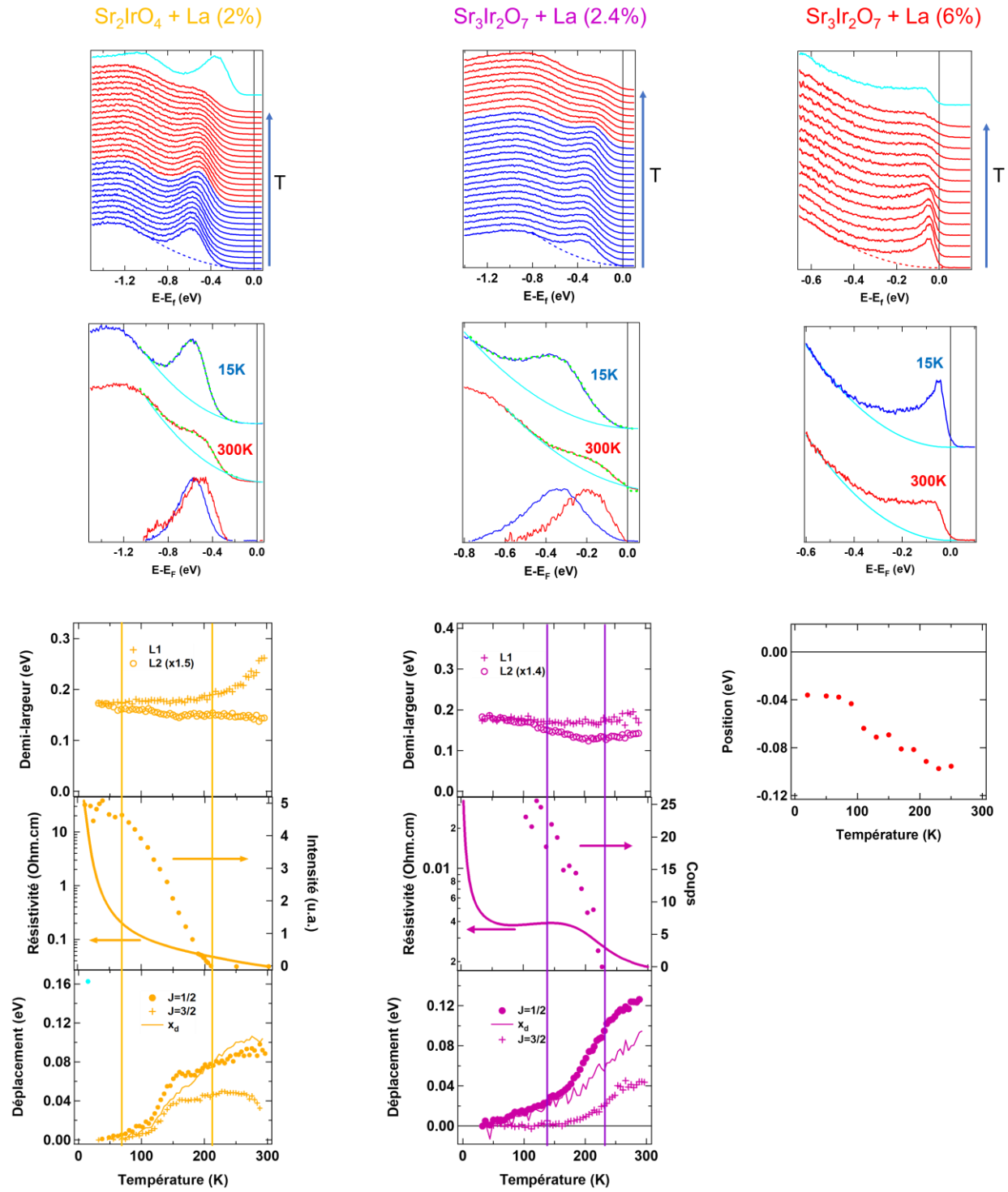


Figure 6.25 : Spectres au point X et évolution des paramètres issus des ajustements de la bande $J_{\text{eff}}=1/2$ en fonction de la température dans $\text{Sr}_3\text{Ir}_2\text{O}_7$ et Sr_2IrO_4 substitués La ($x=2.4\%$ et $x=2\%$ respectivement).

6.5 Discussion de l'évolution des formes spectrales à la transition magnétique

Nous avons pu observer au cours de nos mesures de fortes évolutions dans la forme spectrale de la bande $J_{\text{eff}}=1/2$ inférieure au point X lors de la transition antiferromagnétique dans la famille de $\text{Sr}_3\text{Ir}_2\text{O}_7$, contrastant avec une quasi-absence de changements dans la famille de Sr_2IrO_4 . Nous allons dans cette partie comparer ces changements de forme et les discuter en fonction de modèles incluant des corrélations plus ou moins fortes.

Nous rappelons en Figure 6.26 les spectres mesurés au point X dans Sr_2IrO_4 et $\text{Sr}_3\text{Ir}_2\text{O}_7$ pour différents taux de substitution en ruthénium ou lanthane à basse et haute température. Ces spectres sont obtenus après soustraction d'une ligne de base qui a été discutée dans les paragraphes précédents. Un des résultats les plus marquants est un déplacement important du spectre dans $\text{Sr}_3\text{Ir}_2\text{O}_7$ qui n'existe quasiment pas dans Sr_2IrO_4 . De plus, si nous déplaçons le spectre obtenu à basse température à la position du spectre à haute température (trait bleu pointillé), nous observons que sa forme a évolué : les parties entre le sommet du pic et les hautes énergies de liaison sont superposables, tandis que les parties vers le niveau de Fermi se sont élargies. Ceci se traduit dans nos ajustements par une augmentation spécifique de la largeur L_2 à la transition alors que L_1 reste constant (voir la Figure 6.18). L'apparition du caractère plus métallique au-dessus de T_N dans $\text{Sr}_3\text{Ir}_2\text{O}_7$, bien cohérent avec la densité non nulle observée dans ces spectres au niveau de Fermi à 300K, est donc due à la combinaison de deux facteurs, un déplacement et un élargissement vers Fermi.

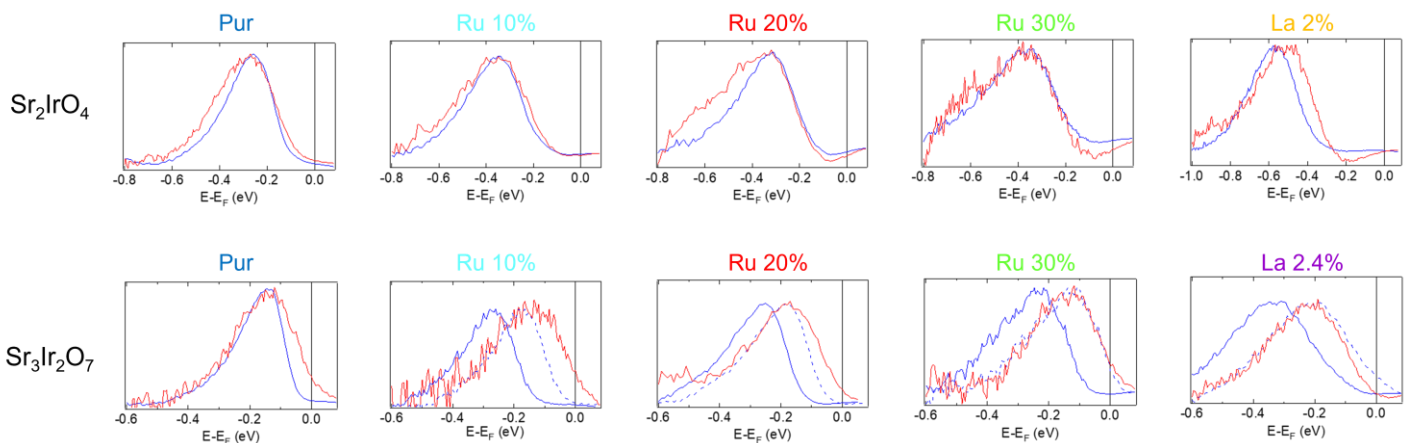


Figure 6.26 : Spectres dont la ligne de base a été soustraite dans Sr_2IrO_4 et $\text{Sr}_3\text{Ir}_2\text{O}_7$ substitués Ru et La à $T=15\text{K}$ (bleu) et $T=300\text{K}$ (rouge). Dans $\text{Sr}_3\text{Ir}_2\text{O}_7$, nous montrons en trait pointillé le spectre à $T=15\text{K}$ afin de comparer les formes à $T=15\text{K}$ et $T=300\text{K}$.

Dans la Figure 6.27, nous montrons l'évolution des positions de la bande $J_{\text{eff}}=1/2$ inférieure dans Sr_2IrO_4 et $\text{Sr}_3\text{Ir}_2\text{O}_7$ substitués en Ru et en La. Nous pouvons observer que dans Sr_2IrO_4 , la position de la bande n'évolue presque pas en température (sauf dans le cas du La 2%, mais le pic reste loin du niveau de Fermi et ce déplacement est plus vraisemblablement lié à l'apparition de défauts). Pour $\text{Sr}_3\text{Ir}_2\text{O}_7$, un déplacement se produit très nettement à T_N et toutes les positions semblent converger vers l'énergie de liaison $E-E_F=-130\text{meV}$. Nous l'avons déjà constaté dans la partie 6.3.3 pour les substitutions au ruthénium, mais les données du lanthane confirment cette tendance. Dans le cas du La 2.4%, même si la valeur de -130meV n'est pas atteinte, elle s'en rapproche et, de manière encore plus surprenante, c'est aussi le cas pour le composé métallique La 6%.

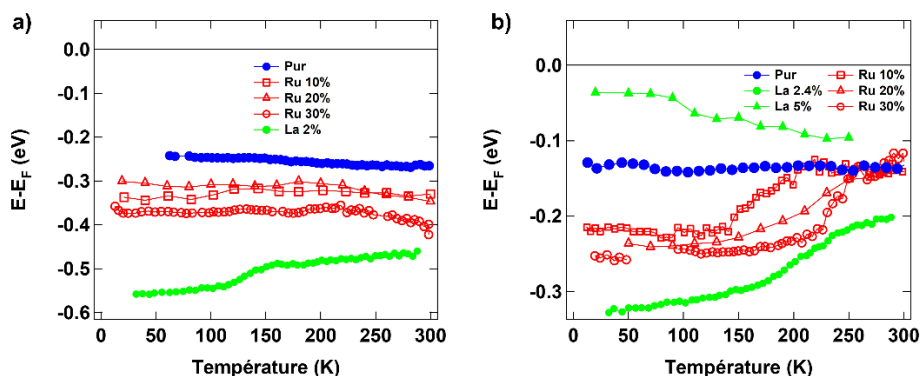


Figure 6.27 : Evolution de la position de la bande $J_{\text{eff}}=1/2$ dans Sr_2IrO_4 et $\text{Sr}_3\text{Ir}_2\text{O}_7$ purs et substitués Ru et La. Dans Sr_2IrO_4 , aucun changement particulier n'est observable en température sauf pour l'échantillon substitué La 2% dont le mouvement est associé aux défauts. Dans $\text{Sr}_3\text{Ir}_2\text{O}_7$, un mouvement vers la position du pur est clairement visible pour tous les échantillons.

6.5.1 Cas de $\text{Sr}_3\text{Ir}_2\text{O}_7$

Nous allons d'abord essayer de décrire les changements observés de manière phénoménologique. Dans le cas du composé $\text{Sr}_3\text{Ir}_2\text{O}_7$ pur, l'état basse température est habituellement décrit comme celui d'un isolant Mott spin-orbite. La signification du pic observé en ARPES est alors claire, il correspond à la bande de Hubbard inférieure de $J_{\text{eff}}=1/2$, le niveau de Fermi étant situé au centre du gap de Mott Δ , comme schématisé en Figure 6.28.

La manière la plus simple de décrire l'évolution à haute température est suggérée par la différence des deux spectres : comme l'apparition d'un pic proche du niveau de Fermi. Nous pouvons supposer que du poids est transféré de la partie incohérente (LHB) qui reste à la même position vers cette excitation. Il s'agirait d'une évolution assez typique pour un système corrélé, bien que dans ce cas, les deux contributions n'étant pas résolues l'une par rapport à l'autre, leur identification soit moins facile. Dans une approche de type champ moyen dynamique, ce pic pourrait être une excitation de type quasiparticule, mais cette décomposition resterait valide pour différents types d'excitations.

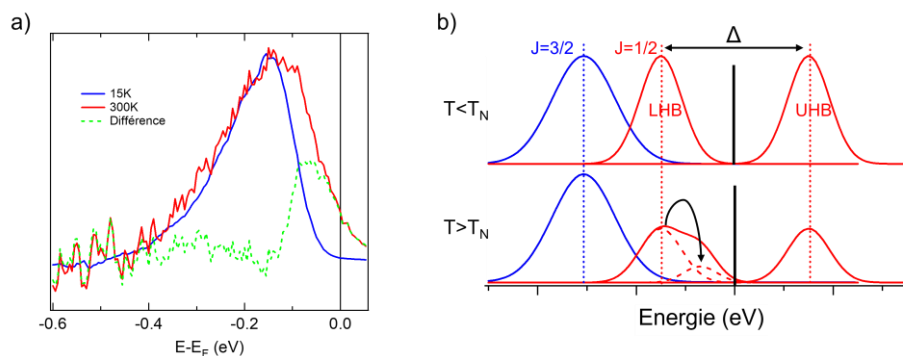


Figure 6.28 : a) Spectres avec la ligne de base soustraite de $\text{Sr}_3\text{Ir}_2\text{O}_7$ pur à $T=15\text{K}$ et $T=300\text{K}$ ainsi que la différence de ces deux spectres traduisant le changement de symétrie de la bande en température. b) Illustration des modifications de formes des bandes à T_N

Dans le cas du composé dopé (Figure 6.29 pour Ru 10%), la position du niveau de Fermi est au départ très différente de celle du composé pur. Pour les substitutions au La, elle est clairement au bas du pic UHB, pour les substitutions au Ru, elle se rapproche de LHB. Notons que ce comportement est identique dans Sr_2IrO_4 et $\text{Sr}_3\text{Ir}_2\text{O}_7$ et dépend seulement du dopage effectif du système.

Comme nous l'avons vu, tous les spectres convergent cependant au-dessus de T_N vers la position de $Sr_3Ir_2O_7$, c'est-à-dire le milieu du gap de Mott. Au-delà de ce déplacement, la déformation du spectre est assez similaire, elle peut aussi s'expliquer par l'apparition d'un pic proche du niveau de Fermi (Figure 6.29). L'évolution spectrale, qui se produit spécifiquement à T_N dans les deux cas, est liée à un transfert de poids dans le gap. La différence est que dans le cas du composé pur, ceci n'entraîne pas de variation du niveau de Fermi qui était déjà au milieu du gap, tandis que dans le cas du composé dopé, ceci redéfinit la position du niveau de Fermi. Nous avons vu que le déplacement de $J_{\text{eff}}=1/2$ dans les composés dopés était accompagné d'un déplacement de $J_{\text{eff}}=3/2$, même s'il restait plus faible, ce qui est cohérent avec l'idée d'un déplacement du niveau de Fermi. La conséquence de ce raisonnement est que le transfert de poids spectral se fait précisément au milieu du gap de Mott.

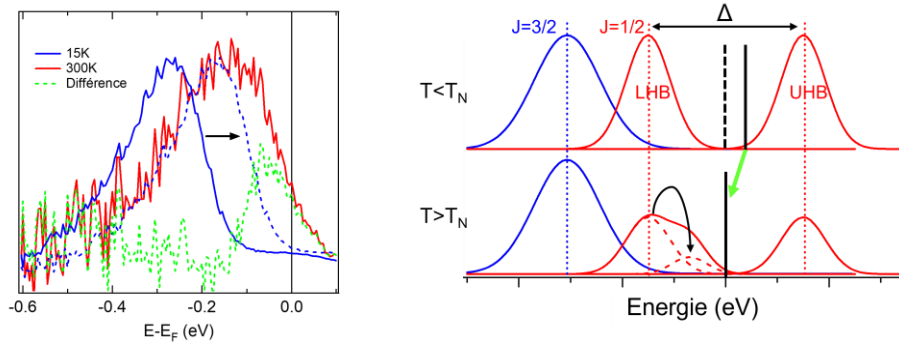


Figure 6.29 : a) Spectres avec la ligne de base soustraite de $Sr_3Ir_2O_7$ substitué Ru 10% à $T=15K$ (à la position mesurée et décalée vers E_F) et à $T=300K$. La différence entre le spectre à $T=300K$ et le spectre à $T=15K$ décalé est montrée par le trait vert pointillé. b) Illustration des modifications à T_N . En plus du transfert de poids, il se produit un mouvement du niveau de Fermi (flèche verte).

Comme le suggère la Figure 6.26, ce raisonnement peut se faire à l'identique pour toutes les substitutions qui ont une évolution très similaire. Pour mieux comparer la situation à haute température, nous montrons dans la Figure 6.30 qu'ils peuvent tous être superposés. De plus, leur position est nettement décalée par rapport à une marche de Fermi à 300K, aussi bien en position qu'en largeur. Il ne s'agit donc pas d'un simple état métallique. En toute rigueur, il faudrait faire ce raisonnement sur l'ensemble de l'espace réciproque, le point X considéré ici n'étant pas forcément sur la surface de Fermi, mais nous avons constaté que cette forme est typique des points proches de la surface de Fermi. Ceci n'est pas très étonnant puisque d'après notre raisonnement précédent, ce spectre comprend une forte contribution d'un pic incohérent de type LHB. De manière intéressante, même le spectre du La 6% est quasiment superposable, impliquant que la contribution métallique est très élargie et difficile à résoudre dans ce spectre.

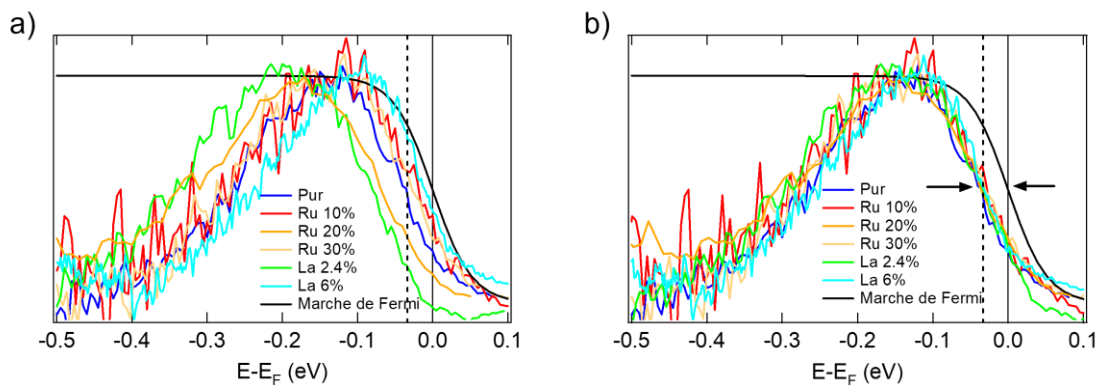


Figure 6.30 : a) Spectres à $T=300K$ à X dans $Sr_3Ir_2O_7$ pur et substitué Ru et La dans lesquels la ligne de base a été retirée, le pseudogap ΔE est indiqué en ligne pointillés, en rouge est placée une distribution de Fermi-Dirac à $T=300K$.

6.5.2 Comparaison de Sr_2IrO_4 et $\text{Sr}_3\text{Ir}_2\text{O}_7$

D'après notre interprétation précédente de l'évolution de $\text{Sr}_3\text{Ir}_2\text{O}_7$, il suffit qu'il n'y ait pas de transfert de poids spectral dans Sr_2IrO_4 pour expliquer à la fois l'absence de déformation spectrale et de déplacement à la transition. Intuitivement, ce comportement peut paraître en accord avec des corrélations plus fortes, où le poids de la partie cohérente sera plus faible, voire nulle.

Nous comparons en Figure 6.31 les formes spectrales de trois cas : Sr_2IrO_4 , $\text{Sr}_3\text{Ir}_2\text{O}_7$ et $\text{Sr}_3\text{Ir}_2\text{O}_7$ métallique, c'est-à-dire dopé par La 6%. Nous voyons qu'il y a déjà une différence de forme intéressante entre Sr_2IrO_4 et $\text{Sr}_3\text{Ir}_2\text{O}_7$ à basse température : le spectre de Sr_2IrO_4 est plus large et plus symétrique. La forme des spectres en ARPES des isolants de Mott est en elle-même un sujet d'étude qui pose encore de nombreuses questions^{228,229}. Nous pouvons suggérer que dans $\text{Sr}_3\text{Ir}_2\text{O}_7$, il existe une structure de la bande de Hubbard avec un renforcement du bords supérieur, comme suggéré par exemple proche de la transition Mott/Slater²³⁰. Dans le composé métallique, l'essentiel du poids se trouverait dans une contribution de type QP. A plus haute température, le pic de QP va s'élargir et l'exemple du composé métallique montre que cet élargissement est très important : sa contribution devient difficile à distinguer de celle de la partie incohérente. A la transition magnétique, seule la partie cohérente semble être affectée, elle augmente en poids ou se déplace. Le faible poids de cette partie cohérente dans Sr_2IrO_4 explique l'absence de changement. Nous allons en conclusion confronter ces évolutions aux attentes de la théorie de champ moyen dynamique.

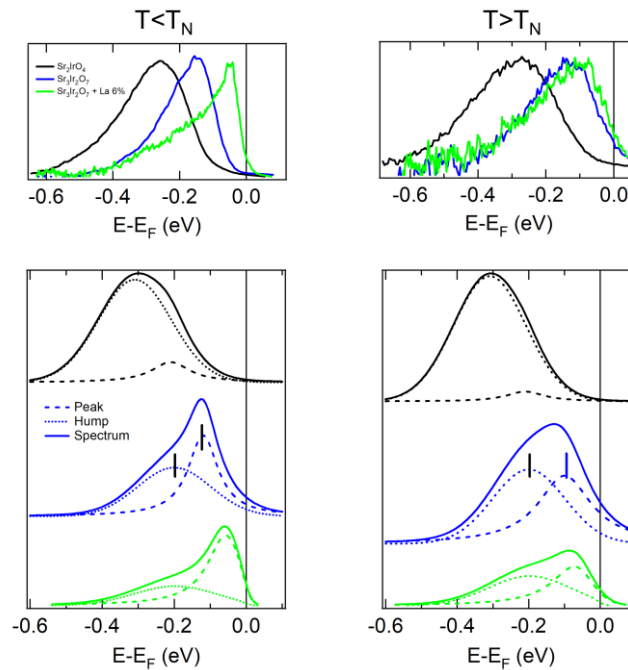


Figure 6.31 : Evolution des formes spectrales de Sr_2IrO_4 , $\text{Sr}_3\text{Ir}_2\text{O}_7$ et $\text{Sr}_3\text{Ir}_2\text{O}_7$ substitué La (6%) au-dessus et en-dessous de T_N . Nous proposons une décomposition de ces pics en un pic gaussien et un pic lorentzien que nous montrons en-dessous des spectres superposés.

6.6 Conclusion

Nous avons mis en évidence un comportement universel dans $\text{Sr}_3\text{Ir}_2\text{O}_7$ à l'approche de la transition magnétique, qu'il soit pur, dopé en Ru ou en La. Le spectre s'élargit vers le niveau de Fermi et se déplace pour atteindre la position correspondant à celle du composé pur. Le niveau de Fermi est alors situé au milieu du gap « de Mott », tel qu'il est défini à basse température. L'élargissement du

spectre conduit à une densité finie au niveau de Fermi, en accord avec le caractère plus métallique. Il n'y a pas d'évolution semblable dans Sr_2IrO_4 .

Il est intéressant de comparer ce résultat aux calculs DMFT présentés en introduction et rappelés en Figure 6.32. Il y a deux différences essentielles attendues en fonction de la force des corrélations : le poids plus ou moins grand de la partie cohérente, mais aussi sa position à l'intérieur du gap de Mott Δ . Pour des fortes corrélations, le pic de QP se trouve au sommet de la bande de Hubbard (supérieure ou inférieure selon le type de dopage, un dopage trou est représenté ici). Pour la DMFT, le composé devient métallique dès qu'il est dopé (dans la réalité, nous savons que le désordre localisera les porteurs pour les petits dopages). Pour des corrélations plus faibles, le composé n'est métallique que dans la phase paramagnétique. L'ordre antiferromagnétique ouvre un gap δ pour la composante de type QP. Comme le montre les formes spectrales, ce gap δ s'ouvre au milieu du gap de Mott Δ .

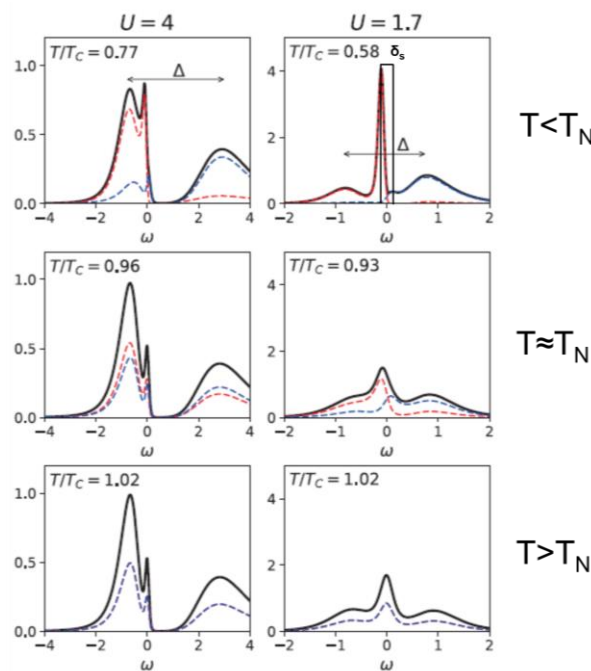


Figure 6.32 : Calculs DMFT réalisés par M. Civelli, M. Rozenberg et A. Camjayi montrant l'évolution de la densité d'états en fonction de la température dans l'état antiferromagnétique et dans l'état paramagnétique (les deux directions de spins sont représentées en rouge et bleu) pour deux valeurs différentes du rapport U/W et un dopage trou de 2%. Il est possible d'observer que le gap de Mott Δ n'est pas modifié à T_N alors que le gap magnétique δ_s , défini seulement dans le cas peu corrélé, se ferme.

Dans nos spectres ARPES, nous ne pouvons pas résoudre deux contributions distinctes qui correspondraient à la bande de Hubbard et à la bande de QP, mais si nous supposons comme en Figure 6.31 que cette structure est sous-jacente, l'évolution à la transition s'explique très bien par cette théorie.

- Dans Sr_2IrO_4 , la contribution QP est très faible et la transition n'a quasiment pas d'effet sur la forme spectrale. Le niveau de Fermi est fixé par des états localisés dans le gap, indépendamment de T_N .
- Dans $\text{Sr}_3\text{Ir}_2\text{O}_7$, la contribution QP est beaucoup plus forte et elle est sensible à la fermeture du gap δ . D'une part, ce pic se déplace de δ , ce qui entraîne une modification de la forme spectrale. Cette modification est tout à fait similaire à celle que nous observons et avons attribué jusqu'ici à un transfert de poids spectral. D'autre part, la fermeture du gap impose que le niveau de Fermi se trouve au milieu du gap Δ au-dessus de T_N (au-dessous de T_N , il peut être fixé, comme pour Sr_2IrO_4 , par le désordre

n'importe où à l'intérieur du gap δ). Comme dans notre cas, le pic de QP est assez large, surtout à haute température, la modification du spectre n'est pas très apparente, mais le déplacement du niveau de Fermi est bien visible. C'est une signature indirecte de l'existence de ce petit gap δ .

A notre connaissance, ces prédictions n'avaient jamais été testées sur des cas expérimentaux et l'exemple de Sr_2IrO_4 et $\text{Sr}_3\text{Ir}_2\text{O}_7$ est une illustration intéressante de cette différence. Il nous semble qu'il existe peu de familles structurellement aussi proches où la force des corrélations puisse être ainsi variée. Cette étude montre aussi comment la localisation par le désordre peut masquer ces comportements et doit être prise en compte.

Notre interprétation du déplacement à la transition magnétique est très différente de celle de Song et al ¹²⁶ qui étaient les premiers à avoir observé des déplacements dans le cas d'un dopage Ru (voir Figure 1.31). Pour eux, la position du pic était fixée par un gap proportionnel à l'aimantation, qui diminuait avec les fluctuations de l'aimantation à l'approche de la transition, provoquant une transition continue de type Lifshitz. Notre interprétation a l'avantage de proposer un lien entre les comportements de Sr_2IrO_4 et $\text{Sr}_3\text{Ir}_2\text{O}_7$, en changeant seulement la force du poids de la composante cohérente.

Notre interprétation implique en fait une sorte de continuité entre les parties cohérentes et incohérentes pour ces composés. Ceci permet de résoudre un certain nombre de problèmes soulevés précédemment sur l'évolution des bandes de Hubbard en pics de quasiparticules au cours de la transition isolant-métal. Pour ces composés, il ne s'agit pas de deux bandes bien distinctes, mais plutôt d'une évolution continue de la forme du spectre. L'exemple de $\text{Sr}_3\text{Ir}_2\text{O}_7$ dopé avec 6% de La confirme bien cette continuité : la forme spectrale ressemble à un pic de QP à basse température quand celui-ci est fin, mais à la bande de Hubbard résiduelle à haute température quand celui-ci s'est élargi, sans qu'il n'y ait eu de transition entre ces deux états. C'est la raison pour laquelle, il est difficile de caractériser la transition isolant-métal à haute température, au-dessus de T_N , ce que seule notre étude approfondie de l'évolution des formes spectrales nous a permis de faire. L'évolution que nous proposons est en bon accord avec celle des résistivités (Figure 5.6 par exemple) qui suggère que l'état métallique obtenu à haute température, au-dessus de T_N , est en parfaite continuité avec celui obtenu par le dopage, à basse température.

Conclusions et perspectives

Cette thèse a été consacrée à l'étude d'une nouvelle famille de matériaux quantiques : les iridates. Ces composés ont la particularité de présenter un fort couplage spin-orbite induisant un état fondamental $J_{\text{eff}}=1/2$ à demi-rempli. Même si chaque membre de cette famille a en commun cet état fondamental exotique, chacun a des propriétés bien différentes : Sr_2IrO_4 est l'archétype de l'isolant de Mott-spin-orbite, $\text{Sr}_3\text{Ir}_2\text{O}_7$ est moins corrélé et plus proche de la transition métal-isolant et se rapproche d'un isolant de Slater alors que SrIrO_3 est un semi-métal de Dirac. Cette thèse a la particularité de partir de la synthèse des monocristaux (Sr_2IrO_4 et $\text{Sr}_3\text{Ir}_2\text{O}_7$) et des couches minces cristallines (SrIrO_3 , Sr_2IrO_4 et $\text{Sr}_3\text{Ir}_2\text{O}_7$) par ablation laser pulsé, de réaliser leurs caractérisations structurales et chimiques pour aller jusqu'à l'étude de leurs propriétés électroniques, notamment par photoémission résolue en angle. Dans le cas des films de SrIrO_3 , le but est d'analyser la structure de bandes et en particulier ses propriétés topologiques en fonction du substrat utilisé. Pour les monocristaux de Sr_2IrO_4 et $\text{Sr}_3\text{Ir}_2\text{O}_7$, le but est d'étudier l'évolution de la structure électronique avec les substitutions Ir/Ru à travers la transition magnétique et mieux comprendre le rôle des corrélations électroniques et de l'ordre magnétique dans le caractère isolant.

Pour obtenir le semi-métal de Dirac SrIrO_3 , la présence de deux symétries non symmorphiques simultanées est nécessaire ⁷². Nous avons cherché à étudier comment une contrainte épitaxiale pouvait briser certaines de ces symétries et modifier les propriétés électroniques. En déposant des couches minces de SrIrO_3 sur différents substrats, nous avons montré par une étude de diffraction de surface des rayons X, que nous pouvions stabiliser deux directions de croissance : selon [110] sur $\text{SrTiO}_3(001)$ et $\text{DyScO}_3(110)$ et selon [001] sur $\text{DyScO}_3(001)$. Ce résultat avait été prédit par des calculs ab-initio ⁸¹ mais jamais démontré expérimentalement. Assez naturellement, cela conduit à différentes brisures de symétrie : aucune pour le substrat $\text{DyScO}_3(001)$, les deux symétries de glissement pour $\text{DyScO}_3(110)$ et $\text{SrTiO}_3(001)$. Une corrélation entre la résistivité mesurée pour ces films et les angles obtenus pour les liaisons Ir-O-Ir est proposée. Une étude complémentaire par ARPES a mis en évidence un certain nombre de différences dans la structure électronique de ces films. Nous avons notamment identifié un nombre de porteurs différent dans chaque cas et la présence de deux nouvelles bandes dans les films orientés selon [110] (une deuxième bande au point X et une bande repliée proche du niveau de Fermi au point Γ). Cette étude est la première étude ARPES, à notre connaissance, qui compare les relations de dispersion dans la zone de Brillouin à 3 dimensions des films minces de SrIrO_3 élaborés sur différents substrats et la première à bien replacer ces structures dans la Zone de Brillouin à 3 dimensions, en tenant compte de l'orientation des films et en détaillant leur dispersion tridimensionnelle. Toutefois, nous ne savons pas à l'heure actuelle associer clairement les différences observées aux brisures de symétrie identifiées dans les films.

Il serait pertinent de faire des calculs de structure de bandes dans les différentes structures optimisées pour essayer de mieux comprendre les comportements observés. Cela dit, nous avons déjà pu constater des déviations significatives entre les structures de bandes mesurées et les premiers calculs de bandes réalisés, notamment autour du point U où doit exister une ligne de points de Dirac, qui laissent penser que ce ne sera pas suffisant. Une de ces différences concerne une renormalisation des dispersions d'un facteur 2, typique de corrélations modérées. Nous pensons que le calcul ne prend pas non plus correctement en compte la force effective du couplage spin-orbite, comme cela a déjà été constaté dans Sr_2RhO_4 ⁵⁵ et Sr_2IrO_4 ²²⁶. Ce pourrait être la raison majeure pour laquelle les structures autour du point U, particulièrement sensibles aux levées de dégénérescence induites par le couplage spin-orbite, sont mal décrites.

D'un autre côté, nous avons constaté une assez grande variabilité de la résistivité des films de SrIrO_3 selon les conditions de préparation, à la fois dans notre expérience et dans la littérature. L'origine de ces variations pourrait venir de petites différences structurales, d'un dopage effectif par des défauts lors de la synthèse ou d'une modulation fine des positions relatives des bandes de trous et d'électrons, selon les déformations de la structure électronique imposée par la contrainte épitaxiale. Nous observons effectivement des nombres de porteurs assez différents dans les trois films analysés en ARPES, sans que cela se traduise directement par un comportement plus ou moins métallique. SrIrO_3 est en principe un semi-métal compensé, où il devrait y avoir autant de trous que d'électrons, mais aucune expérience ne montre exactement cet équilibre. Les mesures d'effet Hall sont plus sensibles aux électrons, plus mobiles tandis que les mesures d'ARPES sont plus sensibles aux poches de trous au point X. Dans ce contexte, il est difficile pour le moment de déterminer si les brisures de symétrie ont des conséquences importantes sur l'existence de points de Dirac et comment cela pourrait modifier les propriétés électroniques.

Concernant les perspectives de SrIrO_3 , nous pouvons également citer les applications dans le domaine de la spinorbitronique ou de la skyrmionique comme évoqué au chapitre 1. Nous n'avons pas développé cet aspect dans ce manuscrit de thèse, mais nous avons réalisé au cours de ce travail des hétérostructures épitaxiales à base d'iridate (SrIrO_3 mais aussi Sr_2IrO_4) et de manganite ($\text{La}_{2/3}\text{Sr}_{1/3}\text{MnO}_3$, LSMO), oxyde ferromagnétique et demi-métallique. L'association d'une couche ferromagnétique et d'une couche ayant un fort couplage spin-orbite doit permettre de créer des textures de spin non colinéaires à l'interface comme les skyrmions. La présence de ces skyrmions peut être mise en évidence indirectement dans des mesures d'effet Hall par l'existence d'un effet Hall topologique qui s'ajoute à l'effet Hall anormal de la couche ferromagnétique. Plusieurs échantillons SrIrO_3 /LSMO ont été élaborés en fonction de l'épaisseur de chaque oxyde et des mesures d'effet Hall ont été réalisées après lithographie. Des études complémentaires sont en cours. Une autre application potentielle dans le domaine de la spintronique est l'utilisation de SrIrO_3 pour la conversion spin-charge. SrIrO_3 avec son fort couplage spin-orbite, pourrait se substituer au platine ou au tantale, métaux usuellement utilisés pour la génération et la détection de purs courants de spin. Des études préliminaires ont ainsi été entreprises au cours de cette thèse sur les hétérostructures LSMO/Iridate en utilisant la résonance ferromagnétique et l'effet de pompage de spin pour injecter un courant de spin via l'électrode ferromagnétique dans la couche mince de SrIrO_3 . Ces mesures sont complexes et nécessitent des approfondissements qui ont dépassé le cadre de ce travail.

L'intérêt des phases Sr_2IrO_4 et $\text{Sr}_3\text{Ir}_2\text{O}_7$ est de fournir une nouvelle famille d'isolants de Mott, permettant d'approfondir notre connaissance sur des systèmes fortement corrélés possédant une transition métal-isolant. Jusqu'à une date assez récente, les matériaux phares pour explorer cette physique étaient les oxydes de transition de métaux 3d (cuprates, manganites, cobaltates,

vanadates...), puisque la répulsion Coulombienne y est la plus forte. Les métaux de transition 4d, particulièrement les ruthénates, ont fourni quelques exemples intéressants de composés un peu moins corrélés, mais avec une grande richesse de propriétés pouvant aller de la supraconductivité au magnétisme. Les métaux de transition 5d étaient a priori considérés comme moins intéressants car peu corrélés. Quand il a été établi que l'état isolant de Sr_2IrO_4 était bien dû aux corrélations électroniques, la perspective de doper cet état pour accéder peut-être à de nouveaux états électroniques exotiques a suscité de nombreuses recherches. Malheureusement, il s'est avéré assez difficile de doper cet état jusqu'à un état clairement métallique : les substitutions sur le site Sr n'ont été possibles que pour le La et limitées à 5%, juste à la frontière de l'état métallique. Les substitutions sur le site Ir ont été beaucoup plus faciles et ont conduit à des situations inattendues : le rhodium, isovalent avec Ir, localise un électron et dope finalement en trous les iridiiums voisins ; le ruthénium, ajoutant un trou par rapport à Ir, a un effet très différent d'un simple dopage en trou.

Dans cette thèse, nous nous sommes intéressés au cas de la substitution de l'iridium par le ruthénium dans des monocristaux de Sr_2IrO_4 et $Sr_3Ir_2O_7$. Nous avons montré que cette substitution ne conduit pas à une situation homogène, mais à une séparation de phase électronique entre des bandes ne coupant pas le niveau de Fermi, semblables à celles de Sr_2IrO_4 et des bandes métalliques au niveau de Fermi. Ces dernières forment une surface de Fermi caractérisée par un couplage spin-orbite beaucoup plus faible que dans Sr_2IrO_4 . Dans une publication réalisée au cours de ce travail ², nous avons modélisé ce comportement en supposant un potentiel d'impureté pour le ruthénium interdisant la délocalisation directe entre les deux atomes. Nous fabriquons ainsi, un peu comme dans le cas du rhodium, un composé avec deux types d'atomes distincts, ayant un nombre d'électrons, un couplage spin-orbite et des corrélations différents. Ces états vont s'hybrider, mais tous ces degrés de liberté interagissent fortement au cours de ce processus. Cette situation originale intéresse des théoriciens avec lesquels nous avons eu l'occasion de discuter et des modélisations de la structure électronique tenant à la fois compte des corrélations et du désordre sont en cours.

Un autre aspect de la physique des corrélations nous a intéressé, celui du rôle de la transition magnétique dans l'état isolant de Sr_2IrO_4 et $Sr_3Ir_2O_7$. Deux cas limites sont bien compris. Pour des corrélations fortes, l'état isolant de Mott où le gap est ouvert par la répulsion Coulombienne. Pour des corrélations faibles, l'état onde de densité de spin où le gap de type Slater est ouvert par les interactions magnétiques. Bien que les isolants de Mott soient très souvent associés à des états antiferromagnétiques, peu d'études ont essayé de comprendre ce qu'il se passe à la transition magnétique et il existe un certain nombre de controverses sur le rôle d'un état magnétique ordonné dans la formation de l'isolant de Mott. Bien souvent, il n'est pas possible d'étudier la transition magnétique qui se situe à trop haute température. Les iridates présentent justement un cas favorable pour cette étude puisque la transition magnétique se produit à une température accessible et modulable par le dopage. De plus, la force des corrélations est différente dans les deux composés Sr_2IrO_4 et $Sr_3Ir_2O_7$ permettant d'étudier deux situations entre isolant de Mott et isolant de Slater. Nous avons systématiquement étudié l'évolution des spectres d'ARPES au travers de la transition magnétique dans les deux oxydes Sr_2IrO_4 et $Sr_3Ir_2O_7$ en fonction du dopage en ruthénium et en lanthane. Alors qu'il y a peu de changements dans Sr_2IrO_4 , nous avons pu mettre en évidence une évolution de la forme des spectres dans $Sr_3Ir_2O_7$ à la transition magnétique ainsi qu'un déplacement des bandes vers le niveau de Fermi, celles-ci convergeant vers la position des bandes observées dans le composé pur. Nous associons ce résultat au fait que Sr_2IrO_4 est plutôt un isolant de type Mott, alors que $Sr_3Ir_2O_7$ se rapproche d'un isolant de type Slater. Nous associons la modification de la forme des spectres observés dans $Sr_3Ir_2O_7$ à la fermeture d'un gap magnétique dans les excitations cohérentes, coexistant avec un gap de Mott dans les excitations incohérentes. Cette évolution est celle prédite très récemment par nos collaborateurs dans le cadre de la théorie du champ moyen dynamique, mais elle

n'avait jamais pu être testée expérimentalement. Cette comparaison paraît donc prometteuse, même si dans notre cas, il n'y a pas de séparation nette entre les parties cohérentes et incohérentes, ce qui rend l'interprétation moins directe. Il serait intéressant de faire le même type d'analyse à la transition magnétique, à la fois pour des composés plus et moins corrélés pour parvenir peu à peu à dégager les évolutions fondamentales.

L'étude des iridates permet donc d'enrichir notre connaissance des comportements observables à la frontière d'une transition métal-isolant, en donnant de plus la possibilité de les moduler fortement par de petites modifications structurales (rotation des octaèdres d'oxygène par exemple), par le dopage ou par la force des corrélations.

ANNEXE 1

Nous donnons dans cette annexe un certain nombre d'informations complémentaires sur les calculs de bandes effectués pour SrIrO_3 dans sa structure non distordue, orthorhombique. La structure électronique de SrIrO_3 dans la maille orthorhombique a été calculée par plusieurs groupes, comme exposé dans le chapitre 1. Nous avons effectué des calculs complémentaires avec le logiciel WIEN2k, avec et sans spin-orbite, pour les adapter à la géométrie de notre expérience et calculer les dispersions dans les directions réellement mesurées.

La Figure S1.1 présente les résultats du calcul dans les directions de haute symétrie « ΓX » et « ΓM » pour l'orientation [001] et 3 valeurs de k_z .

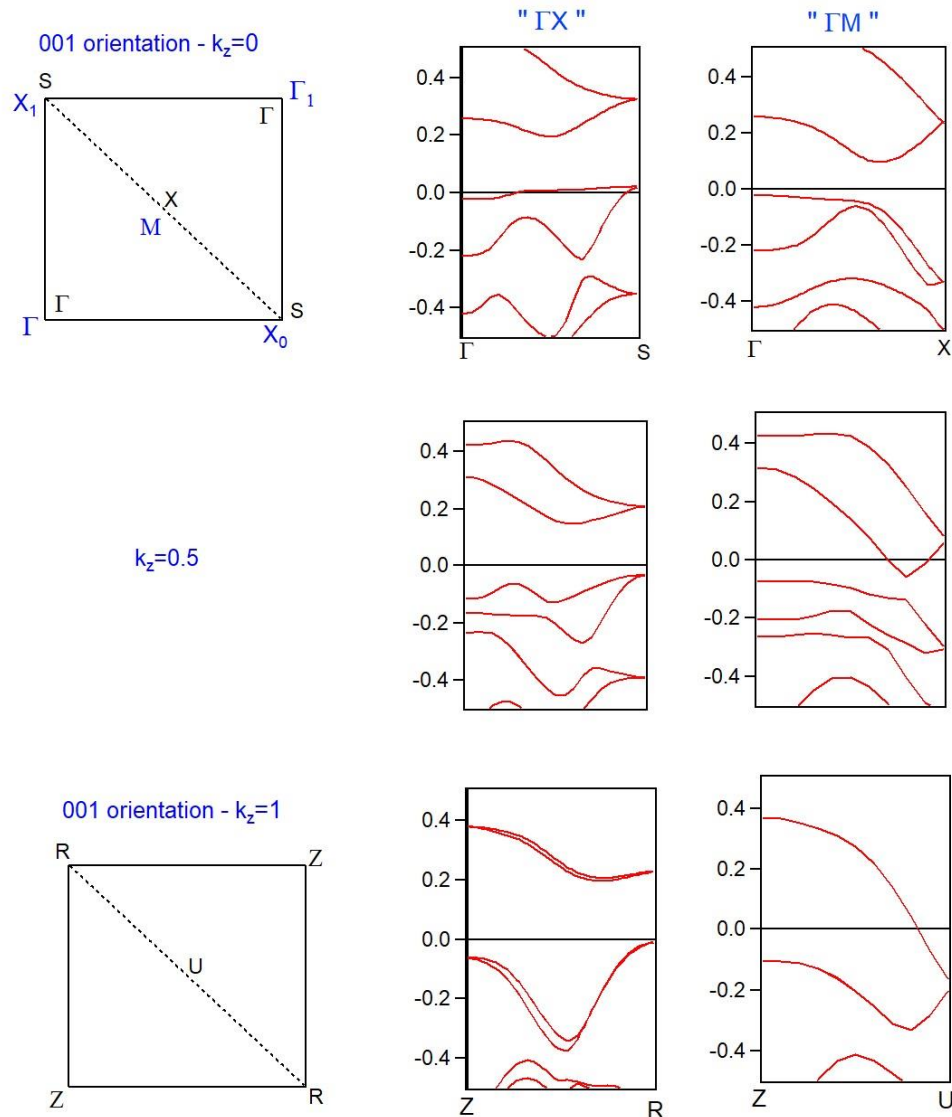


Figure S1.1 : Calculs de bandes pour SrIrO_3 selon l'orientation 001 incluant le spin-orbite. Dans ce cas, k_{perp} est simplement k_z , donné en unité de $\Gamma Z = \pi/2a$. Le nom des points indiqués en noir sont ceux de la ZB 3D. Ceux en bleu font référence à la ZB à 1l, comme utilisé dans le texte du chapitre 4.

Nous avons également effectué des calculs selon les chemins effectivement décrits dans nos expériences ARPES pour les films orientés selon [110]. Cette façon de couper l'espace réciproque est moins intuitive et ne passe pas nécessairement par des points de haute symétrie, mais nous avons vu

que cette orientation est en fait la plus fréquente pour les films de SrIrO₃. Dans ce cas, les quatre directions que nous avons appelées « ΓX » dans la ZB à 1l_r sont différentes. Pour $k_{\text{perp}}=0 \pi/2a$, ce que nous avons appelé $\Gamma_2 X_2$ au chapitre 4 peut être soit ΓS , soit $\Gamma Z \Gamma$ et ce que nous avons appelé $\Gamma_1 X_1$ soit $S \Gamma$, soit $S R S$. La Figure S1.2 montre les calculs dans ces quatre directions et dans la direction « $\Gamma \Gamma_1$ » dont le milieu est un point « M ». Pour $k_{\text{perp}}=1 \pi/2a$, les 4 directions soient aussi inéquivalentes, mais elles se ressemblent dans ce cas fortement. Nous voyons que même si des différences non négligeables apparaissent, un point « X » reste caractérisé en général par une (ou deux) bande de trous et un point « M » par une poche d'électron.

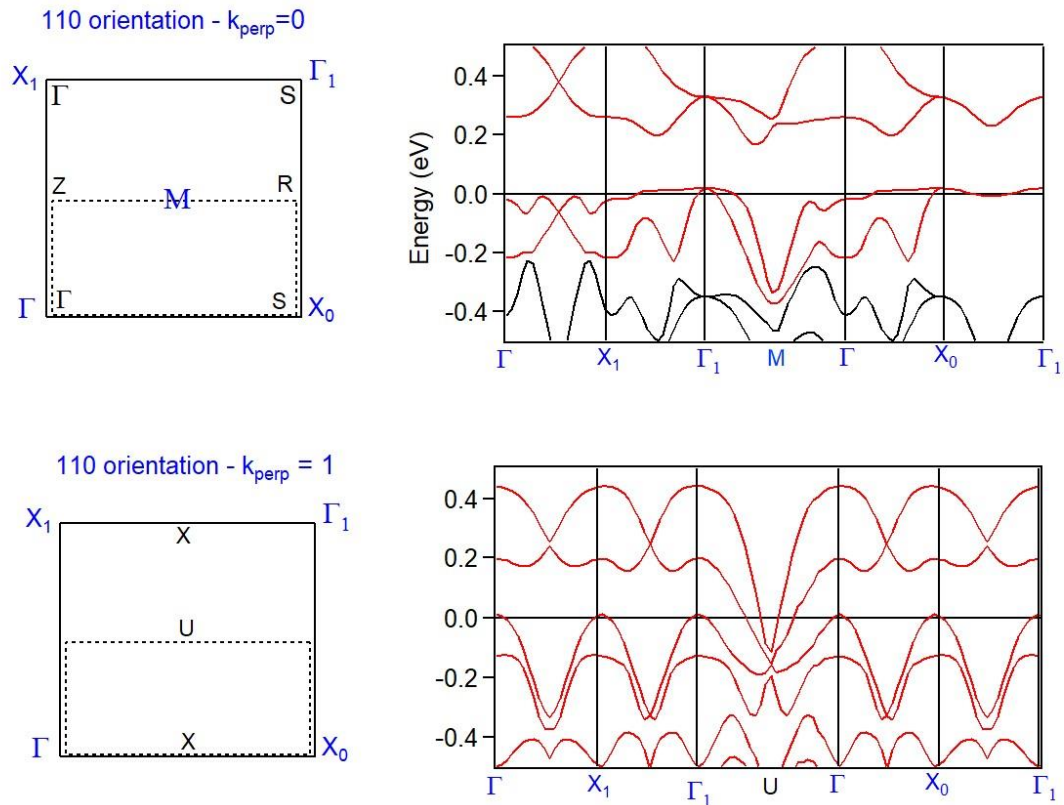


Figure S1.2 : Calculs de bandes pour SrIrO₃ selon l'orientation [110] incluant le spin-orbite, pour 2 valeurs de k_{perp} , donné en unité de $\Gamma Z = \pi/2a$. Le nom des points indiqué en noir sont ceux de la ZB 3D. Ceux en bleu font référence à la ZB à 1l_r, comme utilisé dans le texte du chapitre 4. Comme cette zone est définie à 2D, nous gardons les appellations « Γ », « X » et « M » à $k_{\text{perp}}=1 \pi/2a$. Dans ce cas, seul le point « M » correspond à un point de haute symétrie de la ZB 3D, le point U .

Une complication supplémentaire dans l'analyse de l'orientation [110] est que la couche de SrIrO₃ peut former plusieurs domaines sur le substrat STO(001), qui est cubique. En effet, l'axe c de SrIrO₃ peut se positionner soit selon l'axe a de STO, soit suivant l'axe b avec une équiprobabilité, comme indiqué en Figure S1.3. Nous avons pu confirmer ceci par nos mesures de diffraction de surfaces qui ont montré que l'axe c de nos films adoptait les deux directions. Donc, dans nos mesures d'ARPES nous allons retrouver ce mélange entraînant la superposition de deux zones de Brillouin à 90° l'une de l'autre. Nous montrons en Figure S1.3 la localisation des points de haute symétrie que nous devons obtenir dans ce cas.

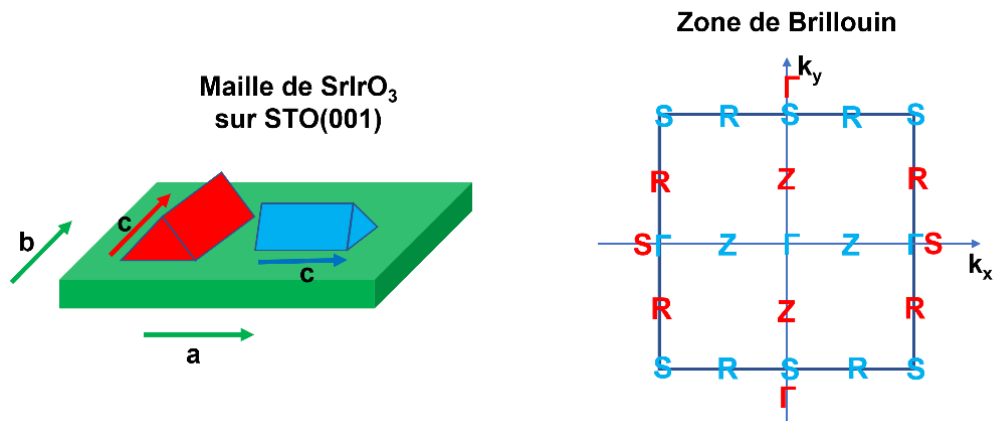


Figure S1.3: Gauche : Schéma des deux orientations possibles de SrIrO₃ ayant eu sur croissance suivant [110] sur un substrat de STO(001). Droite : Zone de Brillouin correspondante pour $k_{\text{perp}}=0 \pi/2a$. La couleur des points de haute symétrie correspond à l'une des deux orientations. En cas de superposition, les points sont marqués en décalés.

Notre étude ARPES de SrIrO₃ montre aussi clairement que les bandes repliées ont le plus souvent des intensités assez faibles, c'est ce qui explique la différence entre Γ_1 et Γ_2 , une différence bien connue dans le cas de Sr₂IrO₄¹³⁹. Il est possible de calculer ces intensités en projetant le calcul dans la ZB à 1l_r (technique « unfolding » mise au point pour Wien2k par Oleg Rubel²¹⁰). Nous obtenons ainsi une représentation de la structure électronique plus facile à comparer à l'expérience.

Nous montrons un exemple de ces calculs « dépliés » en Figure S1.4, sans spin-orbite pour plus de clarté, dans les directions « Γ M » et « Γ Z Γ ». Nous voyons que, bien que la dispersion de ces bandes soit symétrique par rapport aux nouveaux bords de zone, le poids est très différent de part et d'autre. Il suit majoritairement la dispersion de la bande originale et le poids des bandes repliées reste faible. Par exemple, bien que le calcul indique une poche d'électron au point M, seule la partie de M vers G1 est intense. Nous avons observé ce phénomène en ARPES.

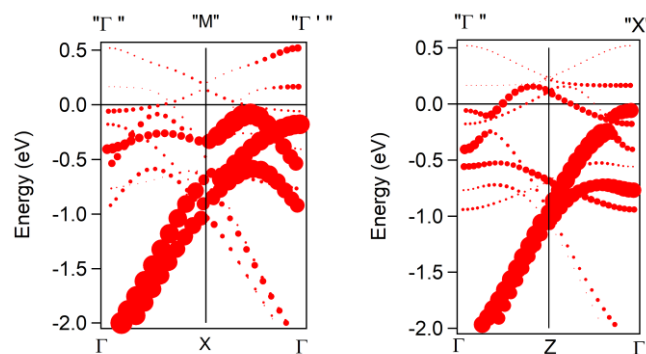


Figure S1.4 : Structures de bandes calculées dans les principales directions du repliement avec en abscisse les points de la ZB 3D (en bas) et les points de la ZB 1l_r (en haut). La taille des points indique le poids des différentes bandes (calcul « unfolding » pour SrIrO₃ sans spin-orbite réalisé par Véronique Brouet à $k_z=0 \pi/2a$).

ANNEXE 2

Détails des mesures de diffraction des rayons X sur monocristaux

Les données ont été recueillies par P. Thuéry au NIMBE du CEA Saclay, à température ambiante, sur un diffractomètre Bruker D8 Quest fonctionnant avec le logiciel APEX3²³¹ équipé d'une source Microfocus Incoatec ($I\mu\text{S}$ 3.0 Mo, $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$) et d'un détecteur de surface PHOTON III utilisé dans son mode "sensible" (comptage de photons). Les cristaux ont été montés sur des capillaires Mitegen avec une couche protectrice d'huile Paratone-N (Hampton Research). Les données (balayages $-\omega$ et $-\phi$ avec des pas de 0.4°) ont été traitées avec SAINT²³² et une correction numérique d'absorption basée sur la géométrie du cristal a été effectuée avec le programme SADABS^{233,234}. Toutes les structures ont été affinées par moindres carrés à matrice complète sur F2 avec SHELXL²³⁵ en utilisant l'interface ShelXle sur des données allant jusqu'à une résolution de $0,6 \text{ \AA}$ ($\theta=36^\circ$). Les atomes de Ir et Ru ont été contraints d'avoir les mêmes coordonnées fractionnaires et paramètres de déplacement (lignes de commande EXYZ et EADP). Tous les atomes ont été affinés avec des paramètres de déplacement anisotropes.

Tableau S2.1 : Données cristallines et détails de l'affinement de la structure de $\text{Sr}_2\text{Ir}_{1-x}\text{Ru}_x\text{O}_4$

	Sr_2IrO_4	$\text{Sr}_2\text{Ir}_{0.79}\text{Ru}_{0.21}\text{O}_4$	$\text{Sr}_2\text{Ir}_{0.61}\text{Ru}_{0.39}\text{O}_4$	$\text{Sr}_2\text{Ir}_{0.54}\text{Ru}_{0.46}\text{O}_4$	Sr_2RuO_4
cryst syst	<i>tetragonal</i>	<i>tetragonal</i>	<i>tetragonal</i>	<i>tetragonal</i>	<i>tetragonal</i>
space group	<i>I4₁/acd</i>	<i>I4₁/acd</i>	<i>I4₁/acd</i>	<i>I4₁/acd</i>	<i>I4/mmm</i>
<i>a</i> (Å)	5.4944(5)	5.4901(4)	5.4880(2)	5.4937(2)	3.87220(10)
<i>c</i> (Å)	25.801(3)	25.7699(17)	25.7305(11)	25.7181(8)	12.7459(4)
<i>V</i> (Å ³)	778.89(16)	776.74(12)	774.95(7)	776.19(6)	191.111(12)
<i>Z</i>	8	8	8	8	2
reflns collcd	9449	17894	17385	18291	7332
indep reflns	475	465	468	469	170
obsd reflns [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	211	264	334	361	170
<i>R</i> ₁	0.018	0.026	0.033	0.017	0.008
<i>wR</i> ₂	0.036	0.058	0.074	0.040	0.019
<i>S</i>	0.976	1.152	1.428	1.184	1.241
$\Delta\rho_{\text{min}}$ (e Å ⁻³)	-1.88	-2.11	-1.94	-1.07	-0.37
$\Delta\rho_{\text{max}}$ (e Å ⁻³)	0.99	2.97	2.39	1.15	0.41

Sr₃Ir₂O₇

Tableau S2.2 : Taux de substitution nominal comparé au taux mesuré par EDS et diffraction de rayons X

Echantillon	1	2	3	4	5	6	7	8	9
x (nominal)	0	0.10	0.20	0.33	0.40	0.45	0.50	0.70	0.80
x (EDS)	0	0.09(1)	0.20(1)	0.29	0.36	0.40	0.46	0.66	--
x (XRD)	0	0.131(10)	0.232(5)	0.293(7)	0.404(5)	0.439(4)	0.496(5)	0.648(3)	0.779(2)

Tableau S2.3 : Données cristallines et détails de l'affinement de la structure

	1	2	3	4	5	6	7	8	9
x	0	0.131(10)	0.232(5)	0.293(7)	0.404(5)	0.439(4)	0.496(5)	0.648(3)	0.779(2)
Formule chimique	Sr ₃ Ir ₂ O ₇	Sr ₃ Ir _{1.74} Ru _{0.26} O ₇	Sr ₃ Ir _{1.53} Ru _{0.47} O ₇	Sr ₃ Ir _{1.42} Ru _{0.58} O ₇	Sr ₃ Ir _{1.19} Ru _{0.81} O ₇	Sr ₃ Ir _{1.12} Ru _{0.88} O ₇	Sr ₃ Ir _{1.01} Ru _{0.99} O ₇	Sr ₃ Ir _{0.70} Ru _{1.30} O ₇	Sr ₃ Ir _{0.44} Ru _{1.56} O ₇
a (Å)	3.9041(2)	3.9015(2)	3.9007(3)	3.8998(1)	3.8979(1)	3.8973(1)	3.8965(1)	3.8927(1)	3.89200(10)
c (Å)	20.9158(1)	20.9000(9)	20.8790(17)	20.8742(8)	20.8588(7)	20.8555(7)	20.8415(7)	20.8218(8)	20.7908(8)
V (Å ³)	318.80(4)	318.13(4)	317.68(6)	317.46(2)	316.921(19)	316.773(19)	316.430(19)	315.52(2)	314.93(2)
R ₁	0.012	0.024	0.011	0.019	0.012	0.010	0.018	0.011	0.013
wR ₂	0.026	0.047	0.026	0.037	0.028	0.022	0.044	0.026	0.030

Bibliographie

1. Brouet, V. *et al.* Origin of the different electronic structure of Rh- and Ru-doped Sr_2IrO_4 . *Phys. Rev. B* **104**, L121104 (2021).
2. Foulquier, P. *et al.* Evolution of the spectral lineshape at the magnetic transition in Sr_2IrO_4 and $\text{Sr}_3\text{Ir}_2\text{O}_7$. *En Cours Publ.* (2022).
3. The rise of quantum materials. *Nat. Phys.* **12**, 105–105 (2016).
4. Keimer, B. & Moore, J. E. The physics of quantum materials. *Nat. Phys.* **13**, 1045–1055 (2017).
5. Tokura, Y. & Tomioka, Y. Colossal magnetoresistive manganites. *J. Magn. Magn. Mater.* **200**, 1–23 (1999).
6. Brenig, W. Aspects of electron correlations in the cuprate superconductors. *Phys. Rep.* **251**, 153–266 (1995).
7. Lee, P. A. From high temperature superconductivity to quantum spin liquid: progress in strong correlation physics. *Rep. Prog. Phys.* **71**, 012501 (2008).
8. Kittel, C. *Introduction to solid state physics.* (Wiley, 2018).
9. Slater, J. C. Magnetic Effects and the Hartree-Fock Equation. *Phys. Rev.* **82**, 538–541 (1951).
10. Hiroi, Z., Yamaura, J., Hirose, T., Nagashima, I. & Okamoto, Y. Lifshitz metal–insulator transition induced by the all-in/all-out magnetic order in the pyrochlore oxide $\text{Cd}_2\text{Os}_2\text{O}_7$. *APL Mater.* **3**, 041501 (2015).
11. Mandrus, D. *et al.* Continuous metal-insulator transition in the pyrochlore $\text{Cd}_2\text{Os}_2\text{O}_7$. *Phys. Rev. B* **63**, 195104 (2001).
12. Uchida, S. *et al.* Electric and Magnetic Properties of La_2CuO_4 . *Jpn. J. Appl. Phys.* **26**, L445–L446 (1987).
13. Homm, P., Menghini, M., Seo, J. W., Peters, S. & Locquet, J.-P. Room temperature Mott metal–insulator transition in V_2O_3 compounds induced via strain-engineering. *APL Mater.* **9**, 021116 (2021).

14. Zhang, X. Y., Rozenberg, M. J. & Kotliar, G. Mott transition in the $d=\infty$ Hubbard model at zero temperature. *Phys. Rev. Lett.* **70**, 1666–1669 (1993).
15. Martins, C., Aichhorn, M. & Biermann, S. Coulomb correlations in 4d and 5d oxides from first principles—or how spin–orbit materials choose their effective orbital degeneracies. *J. Phys. Condens. Matter* **29**, 263001 (2017).
16. Rozenberg, G. Kh. *et al.* Magnetic-Electronic, Conductivity, and Structural Pressure Studies of Sr_2FeO_4 and $\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{O}_7$. *Rev. HIGH Press. Sci. Technol.* **7**, 653–655 (1998).
17. Barber, M. E., Gibbs, A. S., Maeno, Y., Mackenzie, A. P. & Hicks, C. W. Resistivity in the Vicinity of a van Hove Singularity: Sr_2RuO_4 under Uniaxial Pressure. *Phys. Rev. Lett.* **120**, 076602 (2018).
18. Hao, L. *et al.* Anomalous magnetoresistance due to longitudinal spin fluctuations in a $J_{\text{eff}} = 1/2$ Mott semiconductor. *Nat. Commun.* **10**, 5301 (2019).
19. Kim, B. J. *et al.* Novel $J_{\text{eff}} = 1/2$ Mott State Induced by Relativistic Spin–Orbit Coupling in Sr_2IrO_4 . *Phys. Rev. Lett.* **101**, 076402 (2008).
20. Gunnarsson, O., Koch, E. & Martin, R. M. Mott transition in degenerate Hubbard models: Application to doped fullerenes. *Phys. Rev. B* **54**, R11026–R11029 (1996).
21. Martins, C. *et al.* Nonlocal Coulomb correlations in pure and electron-doped Sr_2IrO_4 : Spectral functions, Fermi surface, and pseudo-gap-like spectral weight distributions from oriented cluster dynamical mean-field theory. *Phys. Rev. Mater.* **2**, 032001 (2018).
22. Hasan, M. Z. & Kane, C. L. *Colloquium*: Topological insulators. *Rev. Mod. Phys.* **82**, 3045–3067 (2010).
23. Novoselov, K. S. *et al.* Two-dimensional gas of massless Dirac fermions in graphene. *Nature* **438**, 197–200 (2005).
24. Castro Neto, A. H., Guinea, F., Peres, N. M. R., Novoselov, K. S. & Geim, A. K. The electronic properties of graphene. *Rev. Mod. Phys.* **81**, 109–162 (2009).
25. Liu, Z. K. *et al.* A stable three-dimensional topological Dirac semimetal Cd_3As_2 . *Nat. Mater.* **13**, 677–681 (2014).

26. Okamura, Y. *et al.* Giant magneto-optical responses in magnetic Weyl semimetal $\text{Co}_3\text{Sn}_2\text{S}_2$. *Nat. Commun.* **11**, 4619 (2020).
27. Young, S. M. & Kane, C. L. Dirac Semimetals in Two Dimensions. *Phys. Rev. Lett.* **115**, 126803 (2015).
28. Park, M. J., Kim, H. S. & Lee, S. Emergent localization in dodecagonal bilayer quasicrystals. *Phys. Rev. B* **99**, 245401 (2019).
29. Soumyanarayanan, A., Reyren, N., Fert, A. & Panagopoulos, C. Emergent phenomena induced by spin–orbit coupling at surfaces and interfaces. *Nature* **539**, 509–517 (2016).
30. Ruddlesden, S. N. & Popper, P. New compounds of the K_2NiF_4 type. *Acta Crystallogr.* **10**, 538–539 (1957).
31. Ruddlesden, S. N. & Popper, P. The compound $\text{Sr}_3\text{Ti}_2\text{O}_7$ and its structure. *Acta Crystallogr.* **11**, 54–55 (1958).
32. Momma, K. & Izumi, F. VESTA 3 for three-dimensional visualization of crystal, volumetric and morphology data. *J. Appl. Crystallogr.* **44**, 1272–1276 (2011).
33. Crawford, M. K. *et al.* Structural and magnetic studies of Sr_2IrO_4 . *Phys. Rev. B* **49**, 9198–9201 (1994).
34. Ye, F. *et al.* Magnetic and crystal structures of Sr_2IrO_4 : A neutron diffraction study. *Phys. Rev. B* **87**, 140406 (2013).
35. Huang, Q. *et al.* Neutron Powder Diffraction Study of the Crystal Structures of Sr_2RuO_4 and Sr_2IrO_4 at Room Temperature and at 10 K. *J. Solid State Chem.* **112**, 355–361 (1994).
36. Cao, G. *et al.* Anomalous magnetic and transport behavior in the magnetic insulator $\text{Sr}_3\text{Ir}_2\text{O}_7$. *Phys. Rev. B* **66**, 214412 (2002).
37. Subramanian, M. A., Crawford, M. K. & Harlow, R. L. Single crystal structure determination of double layered strontium iridium oxide [$\text{Sr}_3\text{Ir}_2\text{O}_7$]. *Mater. Res. Bull.* **29**, 645–650 (1994).
38. Matsuhata, H. *et al.* Crystal structure of $\text{Sr}_3\text{Ir}_2\text{O}_7$ investigated by transmission electron microscopy. *J. Solid State Chem.* **177**, 3776–3783 (2004).

39. Hogan, T. *et al.* Structural investigation of the bilayer iridate $\text{Sr}_3\text{Ir}_2\text{O}_7$. *Phys. Rev. B* **93**, 134110 (2016).
40. Biswas, A., Kim, K.-S. & Jeong, Y. H. Metal insulator transitions in perovskite SrIrO_3 thin films. *J. Appl. Phys.* **116**, 213704 (2014).
41. Li, Z. Z., Schneegans, O. & Fruchter, L. Synthesis of Perovskite SrIrO_3 Thin Films by Sputtering Technique. (2016) doi:10.48550/ARXIV.1610.03722.
42. Blanchard, P. E. R. *et al.* Anomalous thermal expansion in orthorhombic perovskite SrIrO_3 : Interplay between spin-orbit coupling and the crystal lattice. *Phys. Rev. B* **89**, 214106 (2014).
43. Zhao, J. G. *et al.* High-pressure synthesis of orthorhombic SrIrO_3 perovskite and its positive magnetoresistance. *J. Appl. Phys.* **103**, 103706 (2008).
44. Longo, J. M., Kafalas, J. A. & Arnott, R. J. Structure and properties of the high and low pressure forms of SrIrO_3 . *J. Solid State Chem.* **3**, 174–179 (1971).
45. Verma, A. R. & Krishna, P. *Polymorphism and Polytypism in Crystals.* (1966).
46. Nagai, I., Shirakawa, N., Umeyama, N. & Ikeda, S.-I. Quasi-Two-Dimensional Fermi-Liquid State in $\text{Sr}_2\text{RhO}_{4-\delta}$. *J. Phys. Soc. Jpn.* **79**, 114719 (2010).
47. Randall, J. J., Katz, L. & Ward, R. The Preparation of a Strontium-Iridium Oxide $\text{Sr}_2\text{IrO}_4^{1,2}$. *J. Am. Chem. Soc.* **79**, 266–267 (1957).
48. Cava, R. J. *et al.* Localized-to-itinerant electron transition in $\text{Sr}_2\text{Ir}_{1-x}\text{Ru}_x\text{O}_4$. *Phys. Rev. B* **49**, 11890–11894 (1994).
49. Okabe, H. *et al.* Ba_2IrO_4 : A spin-orbit Mott insulating quasi-two-dimensional antiferromagnet. *Phys. Rev. B* **83**, 155118 (2011).
50. Yang, Y. *et al.* Superconductivity in doped Sr_2IrO_4 : A functional renormalization group study. *Phys. Rev. B* **89**, 094518 (2014).
51. Watanabe, H., Shirakawa, T. & Yunoki, S. Monte Carlo Study of an Unconventional Superconducting Phase in Iridium Oxide $J_{\text{eff}} = 1/2$ Mott Insulators Induced by Carrier Doping. *Phys. Rev. Lett.* **110**, 027002 (2013).

52. Louat, A. *et al.* ARPES study of orbital character, symmetry breaking, and pseudogaps in doped and pure Sr_2IrO_4 . *Phys. Rev. B* **100**, 205135 (2019).
53. Martins, C., Aichhorn, M., Vaugier, L. & Biermann, S. Reduced Effective Spin-Orbital Degeneracy and Spin-Orbital Ordering in Paramagnetic Transition-Metal Oxides: Sr_2IrO_4 versus Sr_2RhO_4 . *Phys. Rev. Lett.* **107**, 266404 (2011).
54. Arita, R., Kuneš, J., Kozhevnikov, A. V., Eguluz, A. G. & Imada, M. *Ab initio* Studies on the Interplay between Spin-Orbit Interaction and Coulomb Correlation in Sr_2IrO_4 and Ba_2IrO_4 . *Phys. Rev. Lett.* **108**, 086403 (2012).
55. Liu, G.-Q., Antonov, V. N., Jepsen, O. & Andersen, O. K. Coulomb-Enhanced Spin-Orbit Splitting: The Missing Piece in the Sr_2RhO_4 Puzzle. *Phys. Rev. Lett.* **101**, 026408 (2008).
56. Kim, J. W. *et al.* Dimensionality Driven Spin-Flop Transition in Layered Iridates. *Phys. Rev. Lett.* **109**, 037204 (2012).
57. Lu, C. & Liu, J. The $J_{\text{eff}} = 1/2$ Antiferromagnet Sr_2IrO_4 : A Golden Avenue toward New Physics and Functions. *Adv. Mater.* 1904508 (2019)
58. Kim, J. *et al.* Magnetic Excitation Spectra of Sr_2IrO_4 Probed by Resonant Inelastic X-Ray Scattering: Establishing Links to Cuprate Superconductors. *Phys. Rev. Lett.* **108**, 177003 (2012).
59. Fujiyama, S. *et al.* Two-Dimensional Heisenberg Behavior of $J_{\text{eff}} = 1/2$ Isospins in the Paramagnetic State of the Spin-Orbital Mott Insulator Sr_2IrO_4 . *Phys. Rev. Lett.* **108**, 247212 (2012).
60. Thio, T. & Aharony, A. Weak Ferromagnetism and Tricriticality in Pure La_2CuO_4 . *Phys. Rev. Lett.* **73**, 894–897 (1994).
61. Thio, T. *et al.* Antisymmetric exchange and its influence on the magnetic structure and conductivity of La_2CuO_4 . *Phys. Rev. B* **38**, 905–908 (1988).
62. Jeong, J., Sidis, Y., Louat, A., Brouet, V. & Bourges, P. Time-reversal symmetry breaking hidden order in $\text{Sr}_2(\text{Ir,Rh})\text{O}_4$. *Nat. Commun.* **8**, 15119 (2017).
63. Chen, X. *et al.* Unidirectional spin density wave state in metallic $(\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x)_2\text{IrO}_4$. *Nat. Commun.* **9**, 103 (2018).

64. Chu, H. *et al.* A charge density wave-like instability in a doped spin–orbit-assisted weak Mott insulator. *Nat. Mater.* **16**, 200–203 (2017).
65. Moon, S. J. *et al.* Dimensionality-Controlled Insulator-Metal Transition and Correlated Metallic State in 5 d Transition Metal Oxides $\text{Sr}_{n+1}\text{Ir}_n\text{O}_{3n+1}$ ($n=1, 2, \text{ and } \infty$). *Phys. Rev. Lett.* **101**, 226402 (2008).
66. Yang, J. *et al.* Epitaxial stabilization of $\text{Sr}_3\text{Ir}_2\text{O}_7$ thin films. *Appl. Phys. Lett.* **114**, 182401 (2019).
67. Boseggia, S. *et al.* Antiferromagnetic order and domains in $\text{Sr}_3\text{Ir}_2\text{O}_7$ probed by x-ray resonant scattering. *Phys. Rev. B* **85**, 184432 (2012).
68. de la Torre, A. *et al.* Coherent Quasiparticles with a Small Fermi Surface in Lightly Doped $\text{Sr}_3\text{Ir}_2\text{O}_7$. *Phys. Rev. Lett.* **113**, 256402 (2014).
69. Brouet, V. *et al.* Coherent and incoherent bands in La and Rh doped $\text{Sr}_3\text{Ir}_2\text{O}_7$. *Phys Rev B* **98**, 235101 (2018).
70. Kim, J. *et al.* Large Spin-Wave Energy Gap in the Bilayer Iridate $\text{Sr}_3\text{Ir}_2\text{O}_7$: Evidence for Enhanced Dipolar Interactions Near the Mott Metal-Insulator Transition. *Phys. Rev. Lett.* **109**, 157402 (2012).
71. Blanchard, P. E. R. *et al.* Anomalous thermal expansion in orthorhombic perovskite SrIrO_3 : Interplay between spin-orbit coupling and the crystal lattice. *Phys. Rev. B* **89**, 214106 (2014).
72. Liu, J. *et al.* Strain-induced nonsymmorphic symmetry breaking and removal of Dirac semimetallic nodal line in an orthoperovskite iridate. *Phys. Rev. B* **93**, 085118 (2016).
73. Carter, J.-M., Shankar, V. V., Zeb, M. A. & Kee, H.-Y. Semimetal and Topological Insulator in Perovskite Iridates. *Phys. Rev. B* **85**, 115105 (2012).
74. Zeb, M. A. & Kee, H.-Y. Interplay between spin-orbit coupling and Hubbard interaction in SrIrO_3 and related Pbnm perovskite oxides. *Phys. Rev. B* **86**, 085149 (2012).
75. Chen, Y., Kim, H.-S. & Kee, H.-Y. Topological crystalline semimetals in nonsymmorphic lattices. *Phys. Rev. B* **93**, 155140 (2016).

76. Gutiérrez-Llorente, A., Iglesias, L., Rodríguez-González, B. & Rivadulla, F. Epitaxial stabilization of pulsed laser deposited $\text{Sr}_{n+1}\text{Ir}_n\text{O}_{3n+1}$ thin films: Entangled effect of growth dynamics and strain. *APL Mater.* **6**, 091101 (2018).
77. Chung, J.-S., Jang, S. Y., Moon, S. J. & Jeon, B. C. PLD Growth Behavior of Epitaxially Stabilized 5d Perovskite SrIrO_3 Thin Films. *J. Korean Phys. Soc.* **56**, 1814–1817 (2010).
78. Groenendijk, D. J. *et al.* Epitaxial growth and thermodynamic stability of $\text{SrIrO}_3/\text{SrTiO}_3$ heterostructures. *Appl. Phys. Lett.* **109**, 041906 (2016).
79. Zhang, K.-L. *et al.* Growth of high-quality perovskite (110)- SrIrO_3 thin films using reactive molecular beam epitaxy. *Chin. Phys. B* **27**, 088103 (2018).
80. Tang, R. *et al.* Oxygen evolution reaction electrocatalysis on SrIrO_3 grown using molecular beam epitaxy. *J. Mater. Chem. A* **4**, 6831–6836 (2016).
81. Fruchter, L., Brouet, V., Brisset, F., Moutaabbid, H. & Klein, Y. Growth facets of SrIrO_3 thin films and single crystals. *CrystEngComm* **21**, 3822–3828 (2019).
82. Fruchter, L., Schneegans, O. & Li, Z. Z. Anisotropy and interaction effects of strongly strained SrIrO_3 thin films. *J. Appl. Phys.* **120**, 075307 (2016).
83. Lee, P. A. & Ramakrishnan, T. V. Disordered electronic systems. *Rev. Mod. Phys.* **57**, 287–337 (1985).
84. Zhang, L. *et al.* Tunable semimetallic state in compressive-strained SrIrO_3 films revealed by transport behavior. *Phys. Rev. B* **91**, 035110 (2015).
85. Liu, J. *et al.* Tuning the electronic properties of $J_{\text{eff}} = 1/2$ correlated semimetal in epitaxial perovskite SrIrO_3 . (2013) doi:10.48550/ARXIV.1305.1732.
86. Zhang, L., Jiang, X., Xu, X. & Hong, X. Abrupt enhancement of spin–orbit scattering time in ultrathin semimetallic SrIrO_3 close to the metal–insulator transition. *APL Mater.* **8**, 051108 (2020).
87. Manca, N. *et al.* Balanced electron-hole transport in spin-orbit semimetal SrIrO_3 heterostructures. *Phys. Rev. B* **97**, 081105 (2018).

88. Matsuno, J. *et al.* Engineering a Spin-Orbital Magnetic Insulator by Tailoring Superlattices. *Phys. Rev. Lett.* **114**, 247209 (2015).
89. Liu, Z. T. *et al.* Direct observation of the Dirac nodes lifting in semimetallic perovskite SrIrO₃ thin films. *Sci. Rep.* **6**, 30309 (2016).
90. Nie, Y. F. *et al.* Interplay of Spin-Orbit Interactions, Dimensionality, and Octahedral Rotations in Semimetallic SrIrO₃. *Phys. Rev. Lett.* **114**, 016401 (2015).
91. Žutić, I., Fabian, J. & Das Sarma, S. Spintronics: Fundamentals and applications. *Rev. Mod. Phys.* **76**, 323–410 (2004).
92. Baibich, M. N. *et al.* Giant Magnetoresistance of (001)Fe/(001)Cr Magnetic Superlattices. *Phys. Rev. Lett.* **61**, 2472–2475 (1988).
93. Grünberg, P., Schreiber, R., Pang, Y., Brodsky, M. B. & Sowers, H. Layered Magnetic Structures: Evidence for Antiferromagnetic Coupling of Fe Layers across Cr Interlayers. *Phys. Rev. Lett.* **57**, 2442–2445 (1986).
94. Saurenbach, F., Walz, U., Hinchey, L., Grünberg, P. & Zinn, W. Static and dynamic magnetic properties of Fe-Cr-layered structures with antiferromagnetic interlayer exchange. *J. Appl. Phys.* **63**, 3473–3475 (1988).
95. Berger, L. Emission of spin waves by a magnetic multilayer traversed by a current. *Phys. Rev. B* **54**, 9353–9358 (1996).
96. Berger, L. Effect of interfaces on Gilbert damping and ferromagnetic resonance linewidth in magnetic multilayers. *J. Appl. Phys.* **90**, 4632–4638 (2001).
97. Slonczewski, J. C. Current-driven excitation of magnetic multilayers. *J. Magn. Magn. Mater.* **159**, L1–L7 (1996).
98. Slonczewski, J. C. Excitation of spin waves by an electric current. *J. Magn. Magn. Mater.* **195**, L261–L268 (1999).
99. Dediu, V. A., Hueso, L. E., Bergenti, I. & Taliani, C. Spin routes in organic semiconductors. *Nat. Mater.* **8**, 707–716 (2009).

100. Bogdanov, A. & Hubert, A. Thermodynamically stable magnetic vortex states in magnetic crystals. *J. Magn. Magn. Mater.* **138**, 255–269 (1994).
101. Kanazawa, N., Seki, S. & Tokura, Y. Noncentrosymmetric Magnets Hosting Magnetic Skyrmions. *Adv. Mater.* **29**, 1603227 (2017).
102. Skyrme, T. H. R. A non-linear field theory. *Proc. R. Soc. Lond. Ser. Math. Phys. Sci.* **260**, 127–138 (1961).
103. Skyrme, T. H. R. A unified field theory of mesons and baryons. *Nucl. Phys.* **31**, 556–569 (1962).
104. Dzyaloshinsky, I. A thermodynamic theory of “weak” ferromagnetism of antiferromagnetics. *J. Phys. Chem. Solids* **4**, 241–255 (1958).
105. Moriya, T. Anisotropic Superexchange Interaction and Weak Ferromagnetism. *Phys. Rev.* **120**, 91–98 (1960).
106. Mohanta, N., Dagotto, E. & Okamoto, S. Topological Hall effect and emergent skyrmion crystal at manganite-iridate oxide interfaces. *Phys. Rev. B* **100**, 064429 (2019).
107. Neubauer, A. *et al.* Topological Hall Effect in the A Phase of MnSi. *Phys. Rev. Lett.* **102**, 186602 (2009).
108. Spencer, C. S. *et al.* Helical magnetic structure and the anomalous and topological Hall effects in epitaxial B20 Fe_{1-y}Co_yGe films. *Phys. Rev. B* **97**, 214406 (2018).
109. Nagaosa, N. & Tokura, Y. Topological properties and dynamics of magnetic skyrmions. *Nat. Nanotechnol.* **8**, 899–911 (2013).
110. Bruno, P., Dugaev, V. K. & Taillefumier, M. Topological Hall Effect and Berry Phase in Magnetic Nanostructures. *Phys. Rev. Lett.* **93**, 096806 (2004).
111. Li, Y. *et al.* Emergent Topological Hall Effect in La_{0.7}Sr_{0.3}MnO₃/SrIrO₃ Heterostructures. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **11**, 21268–21274 (2019).
112. Fijalkowski, K. M. *et al.* Coexistence of Surface and Bulk Ferromagnetism Mimics Skyrmion Hall Effect in a Topological Insulator. *Phys. Rev. X* **10**, 011012 (2020).

113. Dyakonov, M. I. & Perel, V. I. Possibility of orientating electron spins with current. *Sov Phys JETP Lett* **13**, (1971).
114. Dyakonov, M. I. & Perel, V. I. Current-induced spin orientation of electrons in semiconductors. *Phys. Lett. A* **35**, 459–460 (1971).
115. Saitoh, E., Ueda, M., Miyajima, H. & Tataru, G. Conversion of spin current into charge current at room temperature: Inverse spin-Hall effect. *Appl. Phys. Lett.* **88**, 182509 (2006).
116. Kimura, T., Otani, Y., Sato, T., Takahashi, S. & Maekawa, S. Room-Temperature Reversible Spin Hall Effect. *Phys. Rev. Lett.* **98**, 156601 (2007).
117. Edelstein, V. M. Spin polarization of conduction electrons induced by electric current in two-dimensional asymmetric electron systems. *Solid State Commun.* **73**, 233–235 (1990).
118. Mellnik, A. R. *et al.* Spin-transfer torque generated by a topological insulator. *Nature* **511**, 449–451 (2014).
119. Dai, J., Calleja, E., Cao, G. & McElroy, K. Local density of states study of a spin-orbit-coupling induced Mott insulator Sr_2IrO_4 . *Phys. Rev. B* **90**, 041102 (2014).
120. Yan, Y. J. *et al.* Electron-Doped Sr_2IrO_4 : An Analogue of Hole-Doped Cuprate Superconductors Demonstrated by Scanning Tunneling Microscopy. *Phys. Rev. X* **5**, 041018 (2015).
121. Sun, Z. *et al.* Evidence for a percolative Mott insulator-metal transition in doped Sr_2IrO_4 . *Phys. Rev. Res.* **3**, 023075 (2021).
122. Zhao, H. *et al.* Imaging antiferromagnetic domain fluctuations and the effect of atomic scale disorder in a doped spin-orbit Mott insulator. *Sci. Adv.* **7**, eabi6468 (2021).
123. Hogan, T. *et al.* First-Order Melting of a Weak Spin-Orbit Mott Insulator into a Correlated Metal. *Phys Rev Lett* **114**, 257203 (2015).
124. Okada, Y. *et al.* Imaging the evolution of metallic states in a correlated iridate. *Nat. Mater.* **12**, 707–713 (2013).
125. Moon, S. J. *et al.* Temperature dependence of the electronic structure of the $J_{\text{eff}} = 1/2$ Mott insulator Sr_2IrO_4 studied by optical spectroscopy. *Phys Rev B* **80**, 195110 (2009).

126. Song, S. *et al.* Magnetically driven band shift and metal-insulator transition in spin-orbit-coupled $\text{Sr}_3(\text{Ir}_{1-x}\text{Ru}_x)_2\text{O}_7$. *Phys. Rev. B* **98**, 035110 (2018).
127. Brouet, V. *et al.* Transfer of spectral weight across the gap of Sr_2IrO_4 induced by La doping. *Phys. Rev. B* **92**, 081117 (2015).
128. Mokdad, J. *et al.* Structural, magnetic, and insulator-to-metal transitions under pressure in the GaV_4S_8 Mott insulator: A rich phase diagram up to 14.7 GPa. *Phys. Rev. B* **100**, 245101 (2019).
129. Haines, C. R. S. *et al.* Pressure-Induced Electronic and Structural Phase Evolution in the van der Waals Compound FePS_3 . *Phys. Rev. Lett.* **121**, 266801 (2018).
130. Zocco, D. A. *et al.* Persistent non-metallic behavior in Sr_2IrO_4 and $\text{Sr}_3\text{Ir}_2\text{O}_7$ at high pressures. *J. Phys. Condens. Matter* **26**, 255603 (2014).
131. Ding, Y. *et al.* Pressure-Induced Confined Metal from the Mott Insulator $\text{Sr}_3\text{Ir}_2\text{O}_7$. *Phys. Rev. Lett.* **116**, 216402 (2016).
132. Chen, C. *et al.* Persistent insulating state at megabar pressures in strongly spin-orbit coupled Sr_2IrO_4 . *Phys. Rev. B* **101**, 144102 (2020).
133. Haskel, D. *et al.* Pressure Tuning of the Spin-Orbit Coupled Ground State in Sr_2IrO_4 . *Phys. Rev. Lett.* **109**, 027204 (2012).
134. Imada, M., Fujimori, A. & Tokura, Y. Metal-insulator transitions. *Rev. Mod. Phys.* **70**, 1039–1263 (1998).
135. Ge, M. *et al.* Lattice-driven magnetoresistivity and metal-insulator transition in single-layered iridates. *Phys. Rev. B* **84**, 100402 (2011).
136. Battisti, I. *et al.* Universality of pseudogap and emergent order in lightly doped Mott insulators. *Nat. Phys.* **13**, 21–25 (2017).
137. de la Torre, A. *et al.* Collapse of the Mott Gap and Emergence of a Nodal Liquid in Lightly Doped Sr_2IrO_4 . *Phys Rev Lett* **115**, 176402 (2015).
138. Cao, Y. *et al.* Hallmarks of the Mott-metal crossover in the hole-doped pseudospin-1/2 Mott insulator Sr_2IrO_4 . *Nat. Commun.* **7**, 11367 (2016).

139. Louat, A. *et al.* Formation of an incoherent metallic state in Rh-doped Sr₂IrO₄. *Phys Rev B* **97**, 161109 (2018).
140. Calder, S. *et al.* Evolution of competing magnetic order in the $J_{\text{eff}} = 1/2$ insulating state of Sr₂Ir_{1-x}Ru_xO₄. *Phys. Rev. B* **92**, 165128 (2015).
141. Zwartsenberg, B. *et al.* Spin-orbit-controlled metal–insulator transition in Sr₂IrO₄. *Nat. Phys.* **16**, 290–294 (2020).
142. Cosio-Castaneda, C., Tavizon, G., Baeza, A., de la Mora, P. & Escudero, R. Structure and magnetic properties of the weak ferromagnet Sr_{2-x}La_xIrO₄. *J. Phys. Condens. Matter* **19**, 446210 (2007).
143. Klein, Y. & Terasaki, I. Insight on the electronic state of Sr₂IrO₄ revealed by cationic substitutions. *J. Phys. Condens. Matter* **20**, 295201 (2008).
144. Chen, X. *et al.* Influence of electron doping on the ground state of (Sr_{1-x}La_x)₂IrO₄. *Phys. Rev. B* **92**, 075125 (2015).
145. Zhao, H. *et al.* Atomic-scale fragmentation and collapse of antiferromagnetic order in a doped Mott insulator. *Nat. Phys.* **15**, 1267–1272 (2019).
146. Wang, Z. *et al.* Doping induced Mott collapse and possible density wave instabilities in (Sr_{1-x}La_x)₃Ir₂O₇. *Npj Quantum Mater.* **4**, 1–7 (2019).
147. de la Torre, A. *et al.* Collapse of the Mott Gap and Emergence of a Nodal Liquid in Lightly Doped Sr₂IrO₄. *Phys. Rev. Lett.* **115**, 176402 (2015).
148. Wang, F. & Senthil, T. Twisted Hubbard Model for Sr₂IrO₄: Magnetism and Possible High Temperature Superconductivity. *Phys. Rev. Lett.* **106**, 136402 (2011).
149. Alloul, H., Ohno, T. & Mendels, P. ⁸⁹Y NMR evidence for a fermi-liquid behavior in YBa₂Cu₃O_{6+x}. *Phys. Rev. Lett.* **63**, 1700–1703 (1989).
150. Kim, Y. K., Sung, N. H., Denlinger, J. D. & Kim, B. J. Observation of a d-wave gap in electron-doped Sr₂IrO₄. *Nat. Phys.* **12**, 37–41 (2016).
151. Kim, Y. K. *et al.* Fermi arcs in a doped pseudospin-1/2 Heisenberg antiferromagnet. *Science* **345**, 187–190 (2014).

-
152. Qi, T. F. *et al.* Spin-orbit tuned metal-insulator transitions in single-crystal $\text{Sr}_2\text{Ir}_{1-x}\text{Rh}_x\text{O}_4$ ($0 \leq x \leq 1$). *Phys. Rev. B* **86**, 125105 (2012).
153. Chikara, S. *et al.* Charge partitioning and anomalous hole doping in Rh-doped Sr_2IrO_4 . *Phys. Rev. B* **95**, 060407 (2017).
154. Clancy, J. P. *et al.* Dilute magnetism and spin-orbital percolation effects in $\text{Sr}_2\text{Ir}_{1-x}\text{Rh}_x\text{O}_4$. *Phys. Rev. B* **89**, 054409 (2014).
155. Dhital, C. *et al.* Carrier localization and electronic phase separation in a doped spin-orbit-driven Mott phase in $\text{Sr}_3(\text{Ir}_{1-x}\text{Ru}_x)_2\text{O}_7$. *Nat. Commun.* **5**, 3377 (2014).
156. Yuan, S. J. *et al.* From $J_{\text{eff}} = 1/2$ insulator to p-wave superconductor in single-crystal $\text{Sr}_2\text{Ir}_{1-x}\text{Ru}_x\text{O}_4$ ($0 \leq x \leq 1$). *Phys. Rev. B* **92**, 245103 (2015).
157. Wang, Z. *et al.* Disorder induced power-law gaps in an insulator–metal Mott transition. *Proc. Natl. Acad. Sci.* **115**, 11198–11202 (2018).
158. Kelly, R. & Rothenberg, J. E. Laser sputtering. *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. Mater. At.* **7–8**, 755–763 (1985).
159. Kim, H. S. & Kwok, H. S. Correlation between target-substrate distance and oxygen pressure in pulsed laser deposition of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$. *Appl. Phys. Lett.* **61**, 2234–2236 (1992).
160. Bauer, E. Phänomenologische Theorie der Kristallabscheidung an Oberflächen. I. *Z. Für Krist. - Cryst. Mater.* **110**, (1958).
161. Kaiser, N. Review of the fundamentals of thin-film growth. *Appl. Opt.* **41**, 3053 (2002).
162. Neave, J. H., Joyce, B. A., Dobson, P. J. & Norton, N. Dynamics of film growth of GaAs by MBE from Rheed observations. *Appl. Phys. Solids Surf.* **31**, 1–8 (1983).
163. Scherrer, P. Bestimmung der Größe und der inneren Struktur von Kolloidteilchen mittels Röntgenstrahlen. *Nachrichten Von Ges. Wiss. Zu Gött. Math.-Phys. Kl.* **1918**, 98–100 (1918).
164. Schlepütz, C. M., Mariager, S. O., Pauli, S. A., Feidenhans'l, R. & Willmott, P. R. Angle calculations for a (2+3)-type diffractometer: focus on area detectors. *J. Appl. Crystallogr.* **44**, 73–83 (2011).

165. Parratt, L. G. Surface Studies of Solids by Total Reflection of X-Rays. *Phys. Rev.* **95**, 359–369 (1954).
166. Seah, M. P. & Dench, W. A. Quantitative electron spectroscopy of surfaces: A standard data base for electron inelastic mean free paths in solids. *Surf. Interface Anal.* **1**, 2–11 (1979).
167. Damascelli, A., Hussain, Z. & Shen, Z.-X. Angle-resolved photoemission studies of the cuprate superconductors. *Rev. Mod. Phys.* **75**, 473–541 (2003).
168. Luttinger, J. M. & Ward, J. C. Ground-State Energy of a Many-Fermion System. II. *Phys. Rev.* **118**, 1417–1427 (1960).
169. Luttinger, J. M. Fermi Surface and Some Simple Equilibrium Properties of a System of Interacting Fermions. *Phys. Rev.* **119**, 1153–1163 (1960).
170. Battisti, I. *et al.* Direct comparison of ARPES, STM, and quantum oscillation data for band structure determination in Sr_2RhO_4 . *Npj Quantum Mater.* **5**, 91 (2020).
171. Zhou, J. S. *et al.* Unraveling intrinsic correlation effects with angle-resolved photoemission spectroscopy. *Proc. Natl. Acad. Sci.* **117**, 28596–28602 (2020).
172. Longo, J. M., Kafalas, J. A. & Arnott, R. J. Structure and properties of the high and low pressure forms of SrIrO_3 . *J. Solid State Chem.* **3**, 174–179 (1971).
173. Crawford, M. K. *et al.* Structural and magnetic studies of Sr_2IrO_4 . *Phys. Rev. B* **49**, 9198–9201 (1994).
174. Chen, X. *et al.* Influence of electron doping on the ground state of $(\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x)_2\text{IrO}_4$. *Phys. Rev. B* **92**, 075125 (2015).
175. Shimura, T., Inaguma, Y., Nakamura, T., Itoh, M. & Morii, Y. Structure and magnetic properties of $\text{Sr}_{2-x}\text{A}_x\text{IrO}_4$ (A=Ca and Ba). *Phys Rev B* **52**, 9143–9146 (1995).
176. Fujiyama, S. *et al.* Weak antiferromagnetism of $J_{\text{eff}} = 1/2$ band in bilayer iridate $\text{Sr}_3\text{Ir}_2\text{O}_7$. *Phys. Rev. B* **86**, 174414 (2012).
177. Liu, Z. T. *et al.* Direct observation of the Dirac nodes lifting in semimetallic perovskite SrIrO_3 thin films. *Sci. Rep.* **6**, 30309 (2016).

178. Nie, Y. F. *et al.* Interplay of Spin-Orbit Interactions, Dimensionality, and Octahedral Rotations in Semimetallic SrIrO₃. *Phys. Rev. Lett.* **114**, 016401 (2015).
179. Schmidbauer, M., Kwasniewski, A. & Schwarzkopf, J. High-precision absolute lattice parameter determination of SrTiO₃, DyScO₃ and NdGaO₃ single crystals. *Acta Crystallogr. Sect. B* **68**, 8–14 (2012).
180. Tsuda, K. & Tanaka, M. Refinement of crystal structure parameters using convergent-beam electron diffraction: the low-temperature phase of SrTiO₃. *Acta Crystallogr. Sect. A* **51**, 7–19 (1995).
181. Koster, G., Kropman, B. L., Rijnders, G. J. H. M., Blank, D. H. A. & Rogalla, H. Quasi-ideal strontium titanate crystal surfaces through formation of strontium hydroxide. *Appl. Phys. Lett.* **73**, 2920–2922 (1998).
182. Connell, J. G., Isaac, B. J., Ekanayake, G. B., Strachan, D. R. & Seo, S. S. A. Preparation of atomically flat SrTiO₃ surfaces using a deionized-water leaching and thermal annealing procedure. *Appl. Phys. Lett.* **101**, 251607 (2012).
183. Kleibeuker, J. E. *et al.* Structure of singly terminated polar DyScO₃ (110) surfaces. *Phys. Rev. B* **85**, 165413 (2012).
184. Schubert, J. *et al.* Structural and optical properties of epitaxial BaTiO₃ thin films grown on GdScO₃(110). *Appl. Phys. Lett.* **82**, 3460–3462 (2003).
185. Liu, X. *et al.* Synthesis and electronic properties of Ruddlesden-Popper strontium iridate epitaxial thin films stabilized by control of growth kinetics. *Phys. Rev. Mater.* **1**, 075004 (2017).
186. Geprägs, S. *et al.* Precise control of $J_{\text{eff}} = 1/2$ magnetic properties in Sr₂IrO₄ epitaxial thin films by variation of strain and thin film thickness. *Phys. Rev. B* **102**, 214402 (2020).
187. Li, M.-Y. *et al.* Tuning the Electronic Structure of Sr₂IrO₄ Thin Films by Bulk Electronic Doping Using Molecular Beam Epitaxy. *Chin. Phys. Lett.* **32**, 057402 (2015).
188. Wang, H. *et al.* Giant anisotropic magnetoresistance and nonvolatile memory in canted antiferromagnet Sr₂IrO₄. *Nat. Commun.* **10**, 2280 (2019).

189. Lu, C. *et al.* Crossover of conduction mechanism in Sr₂IrO₄ epitaxial thin films. *Appl. Phys. Lett.* **105**, 082407 (2014).
190. Gruenewald, J. H. *et al.* Compressive strain-induced metal–insulator transition in orthorhombic SrIrO₃ thin films. *J. Mater. Res.* **29**, 2491–2496 (2014).
191. Bhat, Shwetha G. *et al.* Orthorhombic vs. hexagonal epitaxial SrIrO₃ thin films: Structural stability and related electrical transport properties. *EPL* **122**, 28003 (2018).
192. Nishio, K., Hwang, H. Y. & Hikita, Y. Thermodynamic guiding principles in selective synthesis of strontium iridate Ruddlesden-Popper epitaxial films. *APL Mater.* **4**, 036102 (2016).
193. Zhang, L., Pang, B., Chen, Y. B. & Chen, Y. Review of Spin–Orbit Coupled Semimetal SrIrO₃ in Thin Film Form. *Crit. Rev. Solid State Mater. Sci.* **43**, 367–391 (2017).
194. Zaitsev, A. G. *et al.* Anomalous pressure dependence of the electronic transport and anisotropy in SrIrO₃ films. *J. Phys. Condens. Matter* **32**, 345601 (2020).
195. Groenendijk, D. J. *et al.* Epitaxial growth and thermodynamic stability of SrIrO₃/SrTiO₃ heterostructures. *Appl. Phys. Lett.* **109**, 041906 (2016).
196. Liu, Y., Masumoto, H. & Goto, T. Structural, Electrical and Optical Characterization of SrIrO₃ Thin Films Prepared by Laser-Ablation. *Mater. Trans.* **46**, 100–104 (2005).
197. Guo, W. *et al.* Engineering of octahedral rotations and electronic structure in ultrathin SrIrO₃ films. *Phys. Rev. B* **101**, 085101 (2020).
198. Zheng, X. *et al.* Layer-by-layer epitaxial growth of monoclinic SrIrO₃ thin films on (111)-oriented SrTiO₃ through interface engineering. *Thin Solid Films* **709**, 138119 (2020).
199. Salvadori, M. C., Vaz, A. R., Farias, R. J. C. & Cattani, M. ELECTRICAL RESISTIVITY OF NANOSTRUCTURED PLATINUM AND GOLD THIN FILMS. *Surf. Rev. Lett.* **11**, 223–227 (2004).
200. Groenendijk, D. J. *et al.* Spin-Orbit Semimetal SrIrO₃ in the Two-Dimensional Limit. *Phys. Rev. Lett.* **119**, 256403 (2017).
201. Meyers, D. *et al.* Magnetism in iridate heterostructures leveraged by structural distortions. *Sci. Rep.* **9**, 4263 (2019).

-
202. Carter, J.-M., Shankar, V. V., Zeb, M. A. & Kee, H.-Y. Semimetal and Topological Insulator in Perovskite Iridates. *Phys. Rev. B* **85**, 115105 (2012).
203. Kleindienst, K. R., Wolff, K., Schubert, J., Schneider, R. & Fuchs, D. Structural properties and anisotropic electronic transport in SrIrO₃ films. *Phys. Rev. B* **98**, 115113 (2018).
204. Giannozzi, P. *et al.* QUANTUM ESPRESSO: a modular and open-source software project for quantum simulations of materials. *J. Phys. Condens. Matter* **21**, 395502 (2009).
205. Zhao, J. G. *et al.* High-pressure synthesis of orthorhombic SrIrO₃ perovskite and its positive magnetoresistance. *J. Appl. Phys.* **103**, 103706 (2008).
206. Korneta, O. B. *et al.* Electron-doped Sr₂IrO_{4-δ} (0 ≤ δ ≤ 0.04) : Evolution of a disordered J_{eff} = 1/2 Mott insulator into an exotic metallic state. *Phys. Rev. B* **82**, 115117 (2010).
207. Liu, J. *et al.* Tuning the electronic properties of J_{eff} = 1/2 correlated semimetal in epitaxial perovskite SrIrO₃. (2013) doi:10.48550/ARXIV.1305.1732.
208. Fujioka, J., Okawa, T., Yamamoto, A. & Tokura, Y. Correlated Dirac semimetallic state with unusual positive magnetoresistance in strain-free perovskite SrIrO₃. *Phys. Rev. B* **95**, 121102 (2017).
209. Schütz, P. *et al.* Dimensionality-Driven Metal-Insulator Transition in Spin-Orbit-Coupled SrIrO₃. *Phys Rev Lett* **119**, 256404 (2017).
210. Rubel, O., Bokhanchuk, A., Ahmed, S. J. & Assmann, E. Unfolding the band structure of disordered solids: From bound states to high-mobility Kane fermions. *Phys. Rev. B* **90**, 115202 (2014).
211. Louat, A. *et al.* ARPES study of orbital character, symmetry breaking, and pseudogaps in doped and pure Sr₂IrO₄. *Phys. Rev. B* **100**, 205135 (2019).
212. Lee, S. *et al.* Evolution of the electronic structure of Ru-doped single-crystal iridates Sr₂Ir_{1-x}Ru_xO₄. *Phys. Rev. B* **104**, 165106 (2021).
213. Kim, B. J. *et al.* Phase-Sensitive Observation of a Spin-Orbital Mott State in Sr₂IrO₄. *Science* **323**, 1329–1332 (2009).

214. Randall, J. J. & Ward, R. The Preparation of Some Ternary Oxides of the Platinum Metals ^{1,2}. *J. Am. Chem. Soc.* **81**, 2629–2631 (1959).
215. Huang, Q. *et al.* Neutron Powder Diffraction Study of the Crystal Structures of Sr₂RuO₄ and Sr₂IrO₄ at Room Temperature and at 10 K. *J. Solid State Chem.* **112**, 355–361 (1994).
216. Taylor, R. & Kennard, O. Accuracy of crystal structure error estimates. *Acta Crystallogr. B* **42**, 112–120 (1986).
217. Herbstein, F. H. How precise are measurements of unit-cell dimensions from single crystals? *Acta Crystallogr. B* **56**, 547–557 (2000).
218. Battisti, I. *et al.* Universality of pseudogap and emergent order in lightly doped Mott insulators. *Nat. Phys.* **13**, 21–25 (2017).
219. King, P. D. C. *et al.* Spectroscopic indications of polaronic behavior of the strong spin-orbit insulator Sr₃Ir₂O₇. *Phys Rev B* **87**, 241106 (2013).
220. Zhao, H. *et al.* Imaging antiferromagnetic domain fluctuations and the effect of atomic scale disorder in a doped spin-orbit Mott insulator. *Sci. Adv.* **7**, eabi6468 (2021).
221. Cao, G., Bolivar, J., McCall, S., Crow, J. E. & Guertin, R. P. Weak ferromagnetism, metal-to-nonmetal transition, and negative differential resistivity in single-crystal Sr₂IrO₄. *Phys. Rev. B* **57**, R11039–R11042 (1998).
222. Kim, B. J. *et al.* Missing x y -Band Fermi Surface in 4 d Transition-Metal Oxide Sr₂RhO₄ : Effect of the Octahedra Rotation on the Electronic Structure. *Phys. Rev. Lett.* **97**, 106401 (2006).
223. Baumberger, F. *et al.* Fermi Surface and Quasiparticle Excitations of Sr₂RhO₄. *Phys. Rev. Lett.* **96**, 246402 (2006).
224. Damascelli, A. *et al.* Fermi Surface, Surface States, and Surface Reconstruction in Sr₂RuO₄. *Phys. Rev. Lett.* **85**, 5194–5197 (2000).
225. Tamai, A. *et al.* High-Resolution Photoemission on Sr₂RuO₄ Reveals Correlation-Enhanced Effective Spin-Orbit Coupling and Dominantly Local Self-Energies. *Phys. Rev. X* **9**, 021048 (2019).

-
226. Zhou, S., Jiang, K., Chen, H. & Wang, Z. Correlation Effects and Hidden Spin-Orbit Entangled Electronic Order in Parent and Electron-Doped Iridates Sr_2IrO_4 . *Phys. Rev. X* **7**, 041018 (2017).
227. Sun, Z. *et al.* Evidence for a percolative Mott insulator-metal transition in doped Sr_2IrO_4 . *Phys Rev Res.* **3**, 023075 (2021).
228. Kim, C. *et al.* Anomalous temperature dependence in the photoemission spectral function of cuprates. *Phys. Rev. B* **65**, 174516 (2002).
229. Dessau, D. S. *et al.* k -Dependent Electronic Structure, a Large “Ghost” Fermi Surface, and a Pseudogap in a Layered Magnetoresistive Oxide. *Phys. Rev. Lett.* **81**, 192–195 (1998).
230. Camjayi, A., Chitra, R. & Rozenberg, M. J. Electronic state of a doped Mott-Hubbard insulator at finite temperatures studied using the dynamical mean-field theory. *Phys Rev B* **73**, 041103 (2006).
231. *APEX3. Version 2019.1-0.* (Bruker AXS., 2019).
232. *SAINT. Version 8.40A.* (Bruker Nano, Inc, 2019).
233. *SADABS. Version 2016/2.* (Bruker AXS, 2016).
234. Krause, L., Herbst-Irmer, R., Sheldrick, G. M. & Stalke, D. Comparison of silver and molybdenum microfocus X-ray sources for single-crystal structure determination. *J. Appl. Crystallogr.* **48**, 3–10 (2015).
235. Sheldrick, G. M. Crystal structure refinement with *SHELXL*. *Acta Crystallogr. Sect. C Struct. Chem.* **71**, 3–8 (2015).

Titre : Corrélations électroniques et topologie dans les monocristaux et films minces d'iridate

Mots clés : Iridate, monocristaux, films minces, couplage spin-orbite, corrélations électroniques, topologie

Résumé : Certaines phases d'iridate ont récemment attiré l'attention en raison de leur fort couplage spin-orbite associé à des fortes corrélations électroniques pouvant conduire à des propriétés physiques originales. Ainsi, la famille des pérovskites de type « Ruddlesden-Popper » présente trois composés aux propriétés intéressantes, avec des corrélations électroniques plus ou moins fortes selon la dimensionnalité du matériau. La phase Sr_2IrO_4 qui a les plus fortes corrélations, est un isolant de Mott, antiferromagnétique à basse température. Cet oxyde est devenu l'archétype de « l'isolant de Mott-spin-orbite ». La phase $Sr_3Ir_2O_7$ est également isolante et antiferromagnétique, mais avec des corrélations plus faibles qui rapprochent cet oxyde de la transition isolant-métal. Enfin $SrIrO_3$, le composé tridimensionnel est semi-métallique et présente en théorie une ligne de nœuds de Dirac, protégée par sa symétrie.

Nous nous sommes intéressés au cours de cette thèse à ces trois composés dont nous avons réalisé la synthèse sous forme de monocristaux, purs et substitués, ainsi que sous forme de couches minces cristallines à l'aide de la technique de l'ablation laser pulsé. L'ensemble de ces échantillons a été caractérisé structurellement, chimiquement et physiquement, notamment par des mesures de spectroscopie de photoémission résolue en angle (ARPES).

Dans le cas des couches minces de $SrIrO_3$, nous avons étudié l'effet de la contrainte épitaxiale et de la direction de croissance induites par le substrat ($SrTiO_3(001)$, $DyScO_3(110)$ et $DyScO_3(001)$) sur la structure électronique et en particulier l'impact des brisures de symétrie sur la morphologie des points de Dirac. La structure cristallographique a été sondée en détail par diffraction de surface. La structure électronique complète (tridimensionnelle) a ensuite été étudiée par ARPES sur rayonnement synchrotron.

Nous avons mis en évidence l'effet des différentes structures cristallographiques des films de $SrIrO_3$, sur le nombre de porteurs et l'apparition de nouvelles bandes pour certains points de haute symétrie. Les structures de bandes observées dévient assez fortement des calculs de bandes réalisés, ce qui rend l'interprétation encore difficile, notamment pour les points de Dirac.

Les monocristaux de Sr_2IrO_4 et $Sr_3Ir_2O_7$ substitués en ruthénium nous ont permis dans un second temps d'étudier le passage d'un état isolant-antiferromagnétique à un état métallique où le magnétisme disparaît. Bien que le ruthénium ait un électron de moins que l'iridium, celui-ci ne provoque pas un simple dopage en trous, mais plutôt une séparation de phase électronique avec une hybridation très progressive des bandes issues des iridiums et des ruth niums, comme en témoignent les mesures ARPES.

Nous nous sommes enfin particulièrement intéressés à l'évolution de la structure électronique de Sr_2IrO_4 et $Sr_3Ir_2O_7$ au travers de la transition de Néel (T_N), qui peut être modifiée par des substitutions en ruthénium ou en lanthane. Dans une limite de corrélations fortes (de type Mott), l'état isolant ne semble pas dépendre de l'ordre magnétique, tandis que dans une limite de corrélations plus faibles (de type Slater), l'état isolant semble apparaître au-dessous de T_N . Dans Sr_2IrO_4 nous n'observons aucune évolution majeure de la structure électronique à T_N , alors que dans $Sr_3Ir_2O_7$, nous observons clairement une déformation des spectres d'ARPES ainsi qu'un déplacement des bandes vers le niveau de Fermi au travers de la transition magnétique. Nous associons cette différence de comportement à un caractère plutôt isolant de Mott pour Sr_2IrO_4 et isolant de Mott-Slater pour $Sr_3Ir_2O_7$. Ces différents résultats expérimentaux sont confrontés à certains modèles théoriques, notamment dans le cadre de la théorie du champ moyen dynamique (DMFT).

Title : Electronic correlations and topology in iridate single crystals and thin films

Keywords : Iridate, single crystals, thin films, spin-orbit coupling, electronic correlations, topology

Abstract : Some iridate phases have been highly investigated because of their strong spin-orbit coupling combined with strong electronic correlations leading to unconventional physical properties. Then, the “Ruddlesden-Popper” perovskite family presents three compounds with interesting properties like tuneable electronic correlations as a function of dimensionality. Sr_2IrO_4 , the most strongly correlated compound, is a Mott insulator and antiferromagnetic at low temperature. This oxide became the archetype of the “Mott-spin-orbit insulator”. $\text{Sr}_3\text{Ir}_2\text{O}_7$ is also an antiferromagnetic insulator but has weaker electronic correlations. Consequently, this oxide is closer to a metal-insulator transition. Finally, SrIrO_3 which has a three-dimensional crystallographic structure, is a semi-metal and presents a nodal line protected by symmetry following band calculations.

Throughout this thesis we focused on the analysis of these three compounds. We realized the pure and substituted single crystal synthesis and the deposition of thin films by pulsed laser deposition. All the samples have been structurally, chemically and physically characterized, in particular by Angle Resolved Photoemission Spectroscopy (ARPES).

Concerning SrIrO_3 thin films, we studied the influence of epitaxial strain and growth direction induced by the substrate ($\text{SrTiO}_3(001)$, $\text{DyScO}_3(110)$ and $\text{DyScO}_3(001)$) on the electronic structure and in particular the impact of symmetry breakings on Dirac points morphology. The electronic structure was investigated by ARPES using synchrotron radiation.

We demonstrated the effect of crystallographic structure variations of SrIrO_3 thin films on the number of charge carriers and the emergence of new bands at some high symmetry points. The observed band structures strongly deviate from band calculations making the interpretation difficult, especially concerning the Dirac points.

In a second study, we used ruthenium substituted Sr_2IrO_4 and $\text{Sr}_3\text{Ir}_2\text{O}_7$ single crystals to investigate the transition from an antiferromagnetic insulator to a non-magnetic metal. Even though ruthenium has one less electron than iridium it does not induce hole doping but rather an electronic phase separation with a progressive hybridization of the ruthenium and iridium bands as seen on ARPES measurements

Finally, we deeply investigated the evolution of the electronic structure of Sr_2IrO_4 and $\text{Sr}_3\text{Ir}_2\text{O}_7$ through the Néel transition (T_N) which was tuned by ruthenium and lanthanum substitutions. In the strong coupling limit (Mott type), the insulating state does not seem to depend on the magnetic order, while in the weak coupling limit (Slater type) the insulating state seems to appear below T_N . In Sr_2IrO_4 , we do not observe any major evolution of the electronic structure at T_N , while in $\text{Sr}_3\text{Ir}_2\text{O}_7$ we clearly observe a deformation of the ARPES spectra and a movement of the bands towards the Fermi level through the magnetic transition. We associate this difference of behaviour to a rather Mott insulating character for Sr_2IrO_4 and a Mott-Slater insulating character for $\text{Sr}_3\text{Ir}_2\text{O}_7$. These experimental results were confronted to various theoretical models, in particular in the framework of Dynamical Mean Field Theory (DMFT).