



HAL
open science

Effets d'une brisure de symétrie sur les structures électroniques d'URu₂Si₂ et de KTaO₃

Cédric Bareille

► **To cite this version:**

Cédric Bareille. Effets d'une brisure de symétrie sur les structures électroniques d'URu₂Si₂ et de KTaO₃. Autre [cond-mat.other]. Université Paris Sud - Paris XI, 2013. Français. NNT : 2013PA112360 . tel-01011164

HAL Id: tel-01011164

<https://theses.hal.science/tel-01011164>

Submitted on 23 Jun 2014

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.

Manuscrit de thèse

**EFFETS D'UNE BRISURE DE SYMÉTRIE
SUR LES STRUCTURES ÉLECTRONIQUES D'URu₂Si₂ ET DE KTaO₃**

soumis par **Cédric Bareille**

pour obtenir le grade de docteur en physique
de l'**Université Paris-Sud**
via l'**École Doctorale de Physique de la Région Parisienne (ED107)**



encadrée par **Andrés Felipe Santander-Syro**
au **Centre de Sciences Nucléaires et de Sciences de la Matière**

et soutenue le 19 décembre 2013 devant le jury composé de :

DANIEL MALTERRE, Professeur, Université de Lorraine Rapporteur
SÉBASTIEN BURDIN, Maître de conférences, Université Bordeaux 1 ... Rapporteur
CATHERINE PÉPIN, Chercheur, CEA Saclay Examineur
SILKE BIERMANN, Professeur, École Polytechnique Examineur
FRIEDRICH REINERT, Professeur, Universität Würzburg Examineur
MARC GABAY, Professeur, Université Paris-Sud Examineur
PHILIPPE LECOEUR, Professeur, Université Paris-Sud Examineur
ANDRÉS SANTANDER, Maître de conférences, Université Paris-Sud ... Directeur

*à ma grand-mère,
Marie Pierrette Cardin Rouby*

Résumé

L'étude des symétries d'un système peut en révéler de nombreuses propriétés physiques. La brisure, spontanée ou non, d'une de ces symétries implique alors d'importantes conséquences sur le comportement du système. On le voit dans la description actuelle de la physique des particules, avec notamment la création de la masse, ou dans la physique des solides, domaine de cette thèse, avec l'apparition de phases aux propriétés diverses, comme le magnétisme ou la supraconductivité.

Le présent travail étudie par spectroscopie de photoémission résolue en angle (ARPES) les effets d'une brisure de symétrie dans deux systèmes différents : le système de fermions lourds URu₂Si₂ et l'oxyde de métal de transition (TMO) KTaO₃.

Le cristal d'URu₂Si₂ passe d'une phase paramagnétique pour $T > T_{HO}$, sujette à la cohérence de Kondo, vers la phase dite d'ordre caché pour $T < T_{HO}$, avec $T_{HO} \approx 17.5$ K, brisant potentiellement plusieurs symétries. Bien qu'il y a presque trente ans que cette transition de phase fut mesurée expérimentalement, aucun modèle théorique n'a encore réussi à faire consensus dans la communauté.

Malgré une caractérisation expérimentale désormais très poussée de ce système, des informations résolues en angle manquent cruellement pour la compréhension de cette mystérieuse phase. Ce travail de thèse utilise donc des installations ARPES pour mettre en évidence, entre autre, le gap d'ordre caché, d'une amplitude inférieure à 10 meV. Nous montrons que ces mesures s'accordent avec plusieurs travaux expérimentaux précédents. Finalement, nous trouvons de fortes similarités entre les dispersions mesurées et celles calculées par LSDA, soulignant toutefois la nécessité d'introduire une renormalisation importante des masses effectives. Ce résultat contraint fortement les futures modélisations du comportement électronique de l'URu₂Si₂, tranchant sur l'approche à adopter.

Contrairement au dernier système, où nous étudions une transition de phase, dans le tantalate de potassium KTaO₃, notre attention se porte sur la brisure de symétrie de translation provoquée par la surface (111). Faisant suite à des mesures de transport qui révélèrent l'existence d'un gaz d'électron bidimensionnel (2DEG) à l'interface d'une hétérostructure de deux TMOs isolants de bandes, notre groupe mesura, plus tard, des 2DEGs aux surfaces (001) nues de SrTiO₃ et de KTaO₃, par ARPES. C'est dans la continuité de ces résultats que se place le présent travail, avec le désir d'élargir les caractéristiques de ces 2DEGs. Ainsi, poussé par la prédiction théorique d'état au caractère topologique non-trivial, nous apportons l'évidence d'un 2DEG à la surface (111) de KTaO₃. Nous modélisons ensuite avec succès sa dispersion particulière grâce à des calculs de liaisons fortes. Ce travail constitue une étape dans la possible mise en évidence d'états au caractère topologique non-trivial dans les TMOs.

Abstract

Several physical properties of a system can be understood by looking at the symmetries involved. Breaking of a symmetry affects the behavior of the system, regardless if it happens spontaneously or not. This is observed with the emergence of the mass in particle physics models, or with the diverse phases arising in condensed matter systems, as magnetism or superconductivity.

Using angle-resolved photoemission spectroscopy (ARPES), this work studies the effects of a symmetry breaking for two different systems : the heavy fermion system URu₂Si₂ and the transition metal oxide (TMO) KTaO₃.

In URu₂Si₂, a transition occurs from a paramagnetic phase at $T > T_{HO}$ to the hidden order phase at $T < T_{HO}$, with $T_{HO} \approx 17.5$ K. This new order potentially breaks several symmetries. Although this transition was measured almost thirty years back, using electrical transport, no theoretical model could yet bring a consensus in the community.

Since then, various characterizations of this system have been realized, however momentum-resolved informations are still missing to help unravel this mystery. Thus, during this thesis, we used state-of-the-art ARPES setups to measure several gaps located at different points in the Brillouin zone, and with amplitudes below 10 meV. Some of them are related to the Kondo coherence, and one is the hidden order gap. We show that these measurements are consistent with previous experimental works. Finally, we observed that our measurements differ from LSDA calculations solely by a renormalization of the effective masses by, at least, a factor 10 close to the Fermi level. Taking into account some interactions, such as electronic ones, could lead to a more accurate model. Our measurements provide the constraints for this possible modeling.

Unlike the transition we just described, the symmetry breaking in potassium tantalate KTaO₃ is not spontaneous. In this system, we look at the (111) surface, where the translation symmetry is broken. A metallic two-dimensional electron gas (2DEG) has been measured in 2004 by Ohtomo at the interface between two insulating TMOs : strontium titanate SrTiO₃ and lanthanum aluminate LaAlO₃. The possible electronic applications of exotic properties in TMOs, resulting from the *d* orbitals, has brought a new wave of activity to this topic. Later, our group measured 2DEGs at the (001) bare surfaces of SrTiO₃ and KTaO₃. Following these results, we wished to tailor the characteristic of such 2DEGS. Led by the theoretical prediction of states with non-trivial topological character, we are presenting the evidence of a 2DEG at the (111) surface of KTaO₃. We also discuss its dispersion and introduce a tight binding calculation model successfully. This work is a step towards the realization of non-trivial topological states in transition metal oxides.

Remerciements

Sans l'aide de nombreuses personnes, il m'aurait été impossible de réaliser cette thèse. En trois ans, leurs présences ont été des appuis pour comprendre la physique et m'ont permis de garder le moral.

La première personne que je remercie est Andrés Santander, mon directeur de thèse, qui a su se montrer patient, pédagogue et présent dès le premier jour. Ces trois qualités m'ont permis de réaliser cette thèse dans des conditions exceptionnelles.

Je tiens à souligner la patience et la compétence de Daniel Malterre et de Sébastien Burdin, tous deux rapporteurs de ma thèse ; leurs corrections apportent à ma thèse la qualité que je lui voulais. Je les remercie avec l'ensemble des membres du jury, qui lors de la soutenance, de par une discussion parsemée de commentaires pertinents, ont su m'offrir un approfondissement précieux de mes propres résultats.

Je voudrais aussi remercier tous les membres de l'équipe et plus particulièrement Franck Fortuna et Tobias Rödel qui ont vécu avec moi un certain nombre de runs synchrotrons. Le reste du CSNSM fut aussi très présent ; les chercheurs, en pensant spécialement à Claire Marrache-Kikuchi qui m'a été d'un grand soutien ces derniers mois ; les doctorants et les post-doctorants, ils seraient trop nombreux pour que je les listent ici, mais ils se reconnaîtront sans aucun doute. Merci à tous pour leur amitié, pour toutes les discussions et débats que nous avons partagés, que ce soit en journée mais aussi en soirée. Merci pour cette ambiance si agréable au laboratoire et en dehors. Merci de m'avoir accompagné durant ces longues nuits laborieuses ! Sans oublier tout le personnel administratif, dont le travail consciencieux nous permet de nous concentrer sur la recherche, que ce soit sur place ou en déplacement.

Je salue les membres des différents synchrotrons où nous avons pris nos mesures. Merci à l'équipe de Cassiopée, dont le sens de l'humour égale le professionnalisme, ce fut un plaisir de collaborer avec eux sur leur propre ligne, et sur d'autres, lorsque François Bertran nous accompagnait. Merci à tout les membres du SRC ! L'anglais, l'accent et surtout le débit parfois difficile à assimiler ne fut pas suffisant à ternir l'ambiance de ces nombreuses nuits de mesures ! Merci aussi aux membres des lignes 1³ à Bessy, et Cophee au SLS, avec qui il fut tout aussi agréable de travailler. Je ne pourrais oublier de remercier les membres de l'Université de Würzburg, avec qui j'ai manipulé pour la

première fois une installation ARPES dans l'équipe de Friedrich Reinert, mais aussi avec qui j'ai partagé bien d'autres expériences. Je pense particulièrement à Florin Boariu et Holger Schwab, que j'ai eu le plaisir de retrouver notamment à Bessy.

Nos différents collaborateurs ont joué un rôle essentiel. Pascal Lejay de l'Institut Néel et Tomasz Durakiewicz du Los Alamos National Laboratory nous ont fournis les échantillons, sans quoi rien n'aurait été possible. Marc Gabay et Marcelo Rozenberg du Laboratoire de Physique des Solides d'Orsay ont modélisé nos données et n'ont pas rechigné à passer du temps à nous expliquer et à discuter avec nous leurs résultats. Catherine Pépin, Frédéric Bourdarot, Sylvain Petit et bien d'autres nous ont aidé à comprendre la littérature théorique ou expérimentale. Je les remercie tous chaleureusement, et espère sincèrement avoir la possibilité de les revoir en conférence, ou même de collaborer une nouvelle fois avec eux.

Je pense aussi aux membres du club de Nanbudo d'Orsay, les entraînements étaient une vraie source de calme et de rires, tout comme les soirées jeux ! Je n'oublie pas non plus tout mes autres amis et colocataires qui ont aussi eu à me supporter durant ces trois années, et qui m'ont rendu nombre de services.

Finalement je voudrais remercier ma famille, qui m'a toujours soutenu, avant et pendant la thèse. Je leur dois beaucoup et ne pourrais, sans doute, jamais assez les remercier.

Merci !

Table des matières

Remerciements	vii
Introduction et motivations	1
1 Notions de physique des solides utiles à ce travail	3
1.1 Espace réciproque et zone de Brillouin	3
1.2 Structure de bande et surface de Fermi	5
2 Contexte expérimental et théorique	9
2.1 L'ordre caché dans l'URu ₂ Si ₂	9
2.1.1 Transitions de phase	9
2.1.2 Systèmes 5 <i>f</i> – fermions lourds	12
2.1.3 Cohérence de Kondo	15
2.1.4 Interactions et compétitions d'ordres	16
2.1.5 La phase d'ordre caché	17
2.1.6 Pourquoi s'intéresser à la structure électronique de l'URu ₂ Si ₂ ? . .	21
2.2 Tantalate de potassium : KTaO ₃	24
2.2.1 Structure pérovskite	24
2.2.2 Gaz bidimensionnel d'électrons	26
2.2.3 Intérêts de la surface (111)	27
3 Détermination de la structure électronique par ARPES	29
3.1 Modèle à trois étapes	30
3.2 Approfondissement : intensité photoémise	34
3.2.1 Fonction spectrale	36
3.2.2 Probabilité de transition optique	37
3.2.3 Résonance	38
3.3 La surface	39
3.4 Intensité mesurée : résolution	41
3.5 Analyses des données ARPES	41

4	L'ARPES dans la pratique	45
4.1	Lumière en laboratoire : lampe à plasma	47
4.2	Lumière en synchrotron	47
4.3	Vide et mise à froid	49
4.4	Qualité de la surface	50
4.5	Analyseur hémisphérique	52
4.6	Géométrie, bras manipulateur et angles	53
5	L'ordre caché dans l'URu₂Si₂ par photoémission	55
5.1	Mesures de photoémission	56
5.1.1	Réseau cohérent de Kondo – Itinérance	56
5.1.2	Dispersion en émission normale et son évolution en température	58
5.1.3	Une nouvelle surface de Fermi : les pétales	62
5.1.4	Instabilité de la surface de Fermi	63
5.1.5	Reconstruction par Q_0 – les papillons	65
5.2	Comparaisons avec d'autres caractérisations expérimentales	68
5.3	Comparaisons avec LSDA – Surface de Fermi et dispersions	71
5.4	Bilan et perspectives	74
6	Gaz bidimensionnel d'électrons à la surface d'oxydes de métaux de transition	77
6.1	Surface (001) de SrTiO ₃ et de KTaO ₃	77
6.2	Surface (111) de KTaO ₃	79
6.2.1	État de la surface	79
6.2.2	Surface de Fermi ouverte – Les 'gouttières'	81
6.2.3	Modélisation par liaisons fortes	84
6.3	Bilan et perspectives	88
	Conclusions	89
	Table des figures	91
	Bibliographie	99

Introduction et motivations

Cette thèse est consacrée à l'étude, par spectroscopie de photoémission résolue en angle (ARPES), aux effets d'une brisure de symétrie sur la structure électronique de deux systèmes : l'URu₂Si₂ et le tantalate de potassium KTaO₃. Le système de fermions lourds URu₂Si₂ observe une mystérieuse transition de phase brisant potentiellement plusieurs symétries. Dans ce manuscrit, nous discutons sa structure électronique de part et d'autre de la température critique. La brisure de symétrie, provoquée par la surface de KTaO₃, a pour effet d'y créer un gaz d'électron bidimensionnel. En étudiant les orbitales du tantale, ce travail de thèse modélise la structure électronique de ce dernier.

Depuis maintenant presque trente ans, l'URu₂Si₂ fait l'objet d'une attention toute particulière après que fut mesurée une discontinuité à 17 K dans sa chaleur spécifique [1, 2], signe d'une transition du second ordre. Si, encore aujourd'hui, l'intérêt de la communauté pour ce système n'a pas diminué, c'est que l'ordre microscopique de la phase émergente à basse température résiste à tout modèle conventionnel, ce qui lui a rapidement valu le nom d'ordre caché (hidden order – HO). Pourtant appuyés par un vaste ensemble de caractérisations expérimentales, la centaine de travaux théoriques proposés n'ont jamais abouti à l'adoption d'un modèle. Aussi poussées soient ces caractérisations, des mesures de la densité d'état proche du niveau de Fermi résolue dans l'espace réciproque manquent cruellement, la résolution énergétique nécessaire n'étant disponible que depuis récemment. En utilisant des installations ARPES de pointe, cette thèse se propose donc de combler ce manque, les résultats en sont présentés dans le chapitre 5. Auparavant, le chapitre 2.1 expose la physique de ce composé et les résultats des différentes caractérisations expérimentales menées sur la transition d'ordre caché.

L'étude du deuxième système trouve son origine dans la surprenante découverte en 2004 d'un gaz d'électron bidimensionnel à l'interface (001) de deux oxydes de métaux de transition, titanate de strontium (SrTiO₃) et aluminate de lanthane (LaAlO₃), tous deux isolants de bande [3]. De par les propriétés physiques que présentent les TMOs, dues aux fortes corrélations électroniques, ils étaient déjà l'objet de nombreuses études. Cette découverte dans les hétérostructures alimente les espoirs d'utiliser ces propriétés dans une électronique innovante, basée sur les oxydes. Il fut d'autant plus surprenant d'observer, quelques années plus tard, un 2DEG similaire à la surface (001) nue de SrTiO₃ dans

le vide [4, 5], puis, un peu tard à la surface (001) de KTaO_3 [6, 7]. Cette configuration rend le 2DEG difficilement accessible par des mesures de transport, mais directement mesurable par photoémission, à l'opposé des interfaces. Le chapitre 6 résume les mesures ARPES menées par notre équipe à la surface (001) de ces deux TMOs, et les différences entre ces deux 2DEGs par le fort couplage spin-orbite présent dans KTaO_3 . Désireux de modifier les propriétés du 2DEG, ce fort couplage spin-orbite et des travaux théoriques prédisant des états topologiques sur des interfaces de TMOs à symétrie trigonale, nous ont conduit à nous intéresser à la surface (111) de KTaO_3 . Cette thèse discute donc les données prises sur cette nouvelle surface, pour ensuite proposer une modélisation du nouveau 2DEG observé.

La compréhension des résultats et de l'ARPES nécessite quelques notions de bases de physique des solides détaillées dans le premier chapitre. On développe ensuite les deux systèmes et leurs contextes, explicitant l'intérêt que l'on a à les étudier par ARPES. Avant de finalement présenter et discuter les différents résultats, les clefs théoriques et pratiques de l'ARPES vous sont proposées.

Chapitre 1

Notions de physique des solides utiles à ce travail

Ce travail de thèse propose des mesures résolues en moment afin d'obtenir des informations sur la structure électronique de différents solides. En prenant comme exemple l'URu₂Si₂, ce chapitre introduit l'espace dit réciproque dans lequel se situent nos mesures. Nous y définissons ensuite les notions de structure de bandes et de surface de Fermi.

1.1 Espace réciproque et zone de Brillouin

La matière solide peut se présenter de sa forme la moins ordonnée, amorphe, à sa forme la plus ordonnée, cristalline. Dans cette dernière, le cristal est défini selon un réseau périodique formé d'un ensemble de points auxquels on associe un vecteur position \mathbf{R} :

$$\mathbf{R} = m\mathbf{a} + n\mathbf{b} + p\mathbf{c} \quad (1.1)$$

où $\{\mathbf{a}, \mathbf{b}, \mathbf{c}\}$ est une base de l'espace tridimensionnel direct, et $m, n, p \in \mathbb{Z}$. Un réseau ainsi défini est un réseau de Bravais. La cristallographie, dont vous trouverez un exposé complet dans le célèbre livre d'Ashcroft et Mermin [8], en fait la classification et en étudie les différentes symétries. Les atomes constituant le cristal s'arrangent alors selon un motif chimique venant se répéter sur chaque site du réseau. Le cristal d'URu₂Si₂ a pour périodicité le réseau de Bravais dit tétragonal centrée, représenté sur la figure 1.1(a) avec son motif chimique sur un nœud du réseau. Le parallépipède formé par les vecteurs \mathbf{a} , \mathbf{b} et \mathbf{d} constitue la maille primitive de cette structure, alors de multiplicité 1. La multiplicité d'une maille correspond au nombre de motifs que l'on y trouve, par définition une maille dite primitive ne contient qu'un seul motif. Par des raisons de facilité, il est de rigueur en cristallographie d'utiliser la maille conventionnelle qui diffère parfois de la

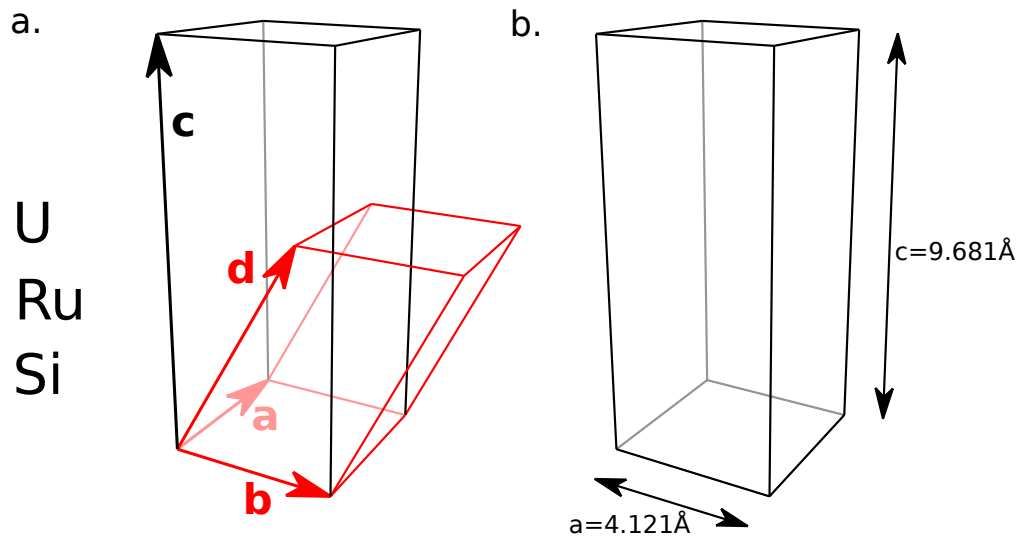


FIGURE 1.1 – **a.** Structure tétragonale centrée avec le motif chimique de l' URu_2Si_2 . La maille élémentaire, définie par les vecteurs $\{\mathbf{a}, \mathbf{b}, \mathbf{d}\}$, est représentée en rouge, tandis que la maille conventionnelle, définie par les vecteurs $\{\mathbf{a}, \mathbf{b}, \mathbf{c}\}$, est représentée en noir. **b.** Maille conventionnelle de l' URu_2Si_2 , avec l'ensemble des atomes qu'elle contient.

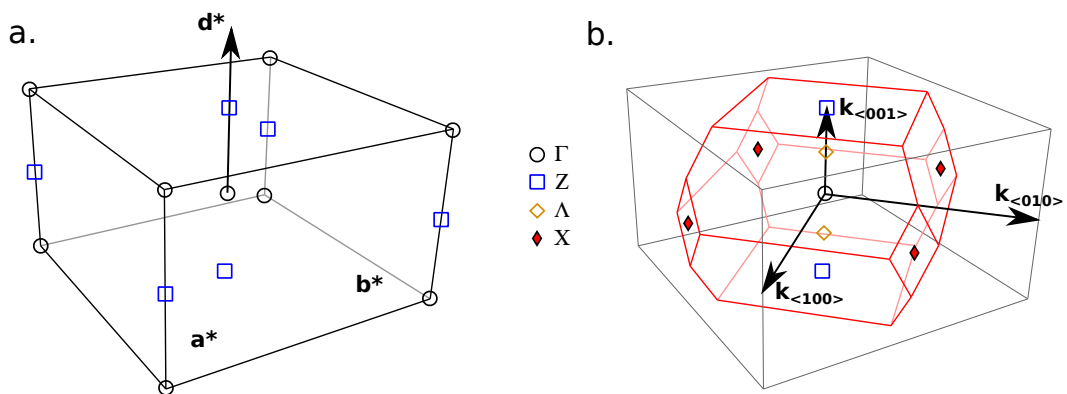


FIGURE 1.2 – **a.** Réseau réciproque de l' URu_2Si_2 , engendré par la base $\{\mathbf{a}^*, \mathbf{b}^*, \mathbf{d}^*\}$. **b.** Zone de Brillouin dans l'espace réciproque de l' URu_2Si_2 , délimitée par les lignes rouges. Comme dans l'espace réel, la base usuelle est celle de la maille conventionnelle.

primitive, comme dans le cas de la structure tétragonale centrée. Ainsi, nous utiliserons la maille conventionnelle formée par les vecteurs de la base $\{\mathbf{a}, \mathbf{b}, \mathbf{c}\}$, qui, elle, est de multiplicité 2. En répétant le motif chimique de l'URu₂Si₂, on obtient la représentation figure 1.1(b).

Un fermion, que l'on situe dans le cristal par son vecteur position \mathbf{r} , détient, comme toute autre particule, un moment \mathbf{k} . Ce dernier s'exprime dans l'espace réciproque, ou espace des moments. De par la périodicité du cristal, à l'instar de l'espace direct, cet espace est pavé par un réseau, dit réciproque. Tout comme le réseau direct, c'est un réseau de Bravais défini comme un ensemble de points associé à un vecteur \mathbf{K} vérifiant :

$$e^{i\mathbf{K}\cdot\mathbf{R}} = 1 \quad (1.2)$$

pour tout \mathbf{R} du réseau direct. Ainsi liés, les deux espaces partagent les mêmes symétries mais ils diffèrent par leurs métriques : une norme dans l'espace direct est homogène à une longueur, tandis qu'une norme dans l'espace réciproque est homogène à l'inverse d'une longueur. Dans un espace tridimensionnel, pour un réseau direct engendré par $\{\mathbf{a}, \mathbf{b}, \mathbf{c}\}$, le réseau réciproque peut être engendré par :

$$\begin{aligned} \mathbf{a}^* &= \frac{2\pi}{V}(\mathbf{b} \times \mathbf{c}) \\ \mathbf{b}^* &= \frac{2\pi}{V}(\mathbf{c} \times \mathbf{a}) \\ \mathbf{c}^* &= \frac{2\pi}{V}(\mathbf{a} \times \mathbf{b}) \end{aligned} \quad (1.3)$$

où $V = \mathbf{a}\cdot(\mathbf{b} \times \mathbf{c})$ est le volume de la maille. La figure 1.2(a) représente le réseau réciproque de l'URu₂Si₂ ainsi obtenu. Pour se situer dans cet espace, on choisira une maille primitive possédant la symétrie complète du réseau : la maille de Wigner-Seitz, appelée zone de Brillouin dans le cas particulier du réseau réciproque. Elle se délimite par les plans médians entre le noeud à l'origine et les noeuds voisins du réseau. La zone de Brillouin de l'URu₂Si₂, figure 1.2(b), nous servira à situer les différentes mesures discutées tout au long de ce manuscrit. Pour soutenir la discussion des résultats, la zone de Brillouin de KTaO₃ sera introduite dans le chapitre 6.

1.2 Structure de bande et surface de Fermi

Dans un métal, les électrons libres proviennent des couches de valence des atomes qui le composent. Un ion seul peut être modélisé par un puits de potentiel. Il en résulte une quantification des énergies et des états, séparés en couche, pouvant être occupés par les électrons. Ces derniers étant des fermions, ils rempliront les états disponibles par ordre croissant d'énergie, jusqu'à la couche de valence, dernière couche comprenant

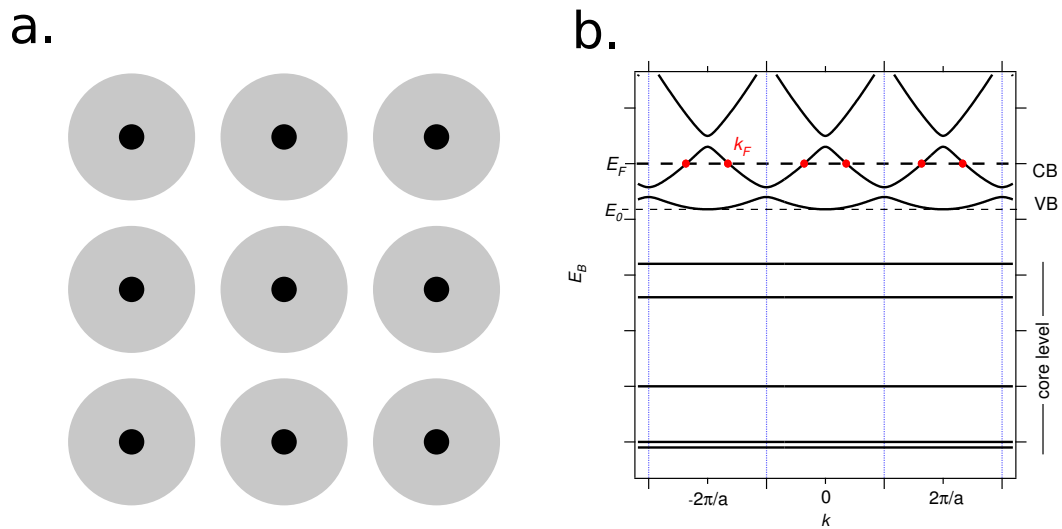


FIGURE 1.3 – **a.** Schéma représentant niveaux de cœur (cercles gris clair) et bande de valence (zone hachurée) dans l'espace direct. Les cercles noirs représentent les ions distribués selon le réseau périodique du cristal. **b.** Schéma de dispersion probable d'un système métallique. Les bandes non dispersives sont des niveaux de cœur, leurs énergies dépendent des éléments chimiques présents dans le cristal. La bande dispersive, étiquetée VB, est la bande de valence. La bande suivante, étiquetée CB, croise le niveau de Fermi au moment \mathbf{k}_F . On la nomme bande de conduction.

des états occupés. Lorsque l'on met plusieurs ions sur un réseau pour former un solide, les électrons de leurs couches inférieures restent localisés autour de leurs ions, comme illustré par les cercles gris sur la figure 1.3(a). Les électrons de la couche de valence, eux, se délocalisent comme illustré par la zone hachurée de la même figure, formant un gaz d'électron avec une distribution de Fermi-Dirac, décrit par la théorie de Sommerfeld. L'inégalité d'Heisenberg, $\Delta r \Delta k \geq \frac{1}{2}$, nous permet de comprendre le comportement dans l'espace des moments de ces deux populations. Ainsi, l'énergie des électrons des couches profondes ne disperse pas en fonction de leur moment, ce sont les niveaux de cœur. Tandis que les électrons de valence, eux, sont itinérants et détiennent ce qu'on peut assimiler à une énergie cinétique, dépendant donc de leurs moments. Mais au lieu d'être parabolique, à l'image d'un électron libre, cette énergie se doit de respecter la périodicité du réseau à laquelle l'électron est désormais sensible. Le schéma 1.3(b) illustre une dispersion parabolique contrainte par la périodicité du réseau. S'ouvrent alors des gaps en énergie entre ce que l'on appellera des bandes. L'amplitude de ces gaps est relative au champ cristallin du solide. De la même façon que pour un atome seul, les électrons occupent les états disponibles par ordre croissant d'énergie, jusqu'à atteindre le niveau de Fermi E_F . La dernière bande totalement occupée se nomme usuellement bande de valence, et la suivante porte le nom de bande de conduction. Toutes excitations ne peuvent donc se faire que vers des états inoccupés au dessus du niveau de Fermi. En fait, aux énergies usuelles de la physique des solides, ces excitations ne se feront qu'à proximité

du niveau de Fermi, plus exactement aux moments \mathbf{k}_F , où les dispersions électroniques croisent le niveau de Fermi. Dans l'espace à trois dimensions, la surface engendrée par ce croisement se nomme surface de Fermi. Étant le lieu de toutes les excitations de basse énergie, la forme et la taille de cette surface détermine une grande partie de la physique macroscopique du système.

Les distributions électroniques, proches de la surface, dans l'espace direct et dans l'espace réciproque sont toutes deux accessibles expérimentalement. La première par microscopie à effet tunnel (scanning tunneling microscopy, STM), la seconde par spectroscopie de photoémission résolue en angle (angle resolved photoemission spectroscopy, ARPES), comme réalisée lors de cette thèse.

Chapitre 2

Contexte expérimental et théorique

2.1 L'ordre caché dans l'URu₂Si₂

Le système de fermions lourds URu₂Si₂ présente un mystère non-résolu depuis sa découverte il y a presque trente ans : la phase dite d'ordre caché. Cette thèse débuta avec l'objectif de caractériser par photoémission résolue en angle la mise en place de cette phase. Nos résultats sont probants, mais avant de les exposer dans le chapitre 5, il nous faut poser le contexte riche dans lequel cette phase émerge. La physique de l'URu₂Si₂ compte, en effet, de nombreuses phases. La figure 2.1 répertorie celles à champ magnétique nul en fonction de la température et de la pression. Nous y trouvons une phase paramagnétique (PM) à haute température, une phase antiferromagnétique (LMAF) à haute pression, une phase supraconductrice (SC) à basse température et enfin la phase d'ordre caché (HO).

La présente partie s'emploie à introduire les concepts de transition et de fermions lourds, puis à aborder les différentes phases décrites ci-dessus, pour enfin conclure sur l'intérêt à déterminer la structure électronique de l'URu₂Si₂ et son évolution lors de la mise en place de l'ordre caché.

2.1.1 Transitions de phase

Dans leur état solide, les matériaux présentent, en fonction de paramètres externes tels que la température, la pression ou encore le champ magnétique externe, de nombreuses phases macroscopiques aux caractéristiques très diverses. Elles trouvent leurs origines dans les propriétés microscopiques du matériau, dictant ordre et symétrie au système. Ainsi, de façon plus spécifique, la structure ordonnée adoptée par un cristal dépend des orbitales des atomes qui le constituent.

L'évolution d'un paramètre extérieur peut donner lieu, pour des valeurs critiques, à des transitions d'une phase à une autre. Ces dernières sont provoquées par la modification

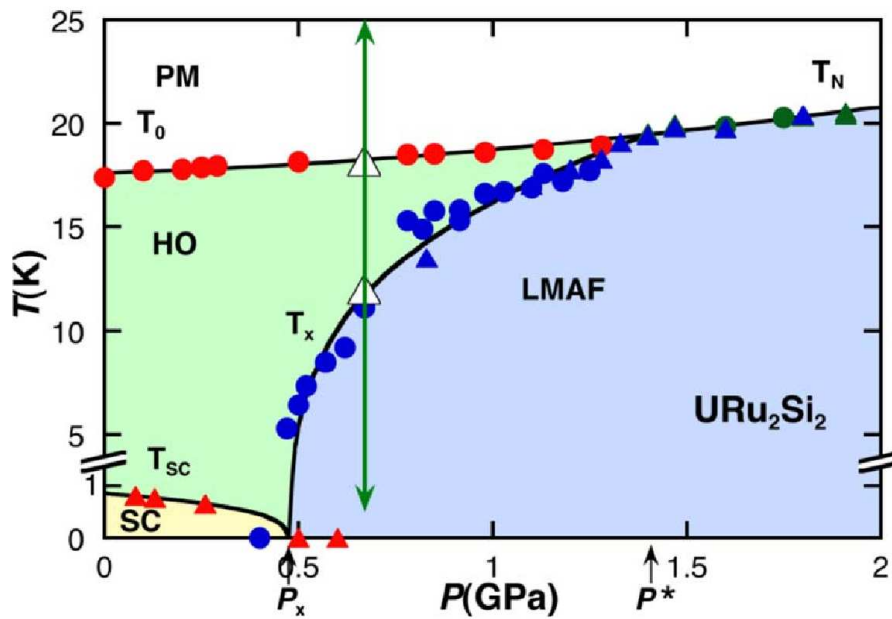


FIGURE 2.1 – Diagramme de phases de l'URu₂Si₂ en fonction de la température et de la pression. Les différents sigles désignent les phases : PM pour ParaMagnétique, LMAF pour Large-Moment-AntiFerromagnetic, SC pour SuperConductor et HO pour Hidden-Order. Extrait de [9].

de l'état microscopique du système. Si le nouvel état ne respecte toutes les symétries de l'ancien, on observe une brisure spontanée de symétrie avec la mise en place d'un nouvel ordre. De façon générale, ce dernier se quantifie par une diminution de l'entropie, dont l'accès est expérimentalement possible via la mesure de la chaleur spécifique. La transition d'ordre caché est mise en évidence par une telle mesure. De façon particulière, un paramètre d'ordre en permet la description. Par définition, il est nul hors de la phase ordonnée et prend progressivement une valeur finie en y entrant. Connaître ce paramètre, c'est comprendre l'origine microscopique de la transition. Dans le cas de la transition d'ordre caché, il est inconnu.

Pour illustrer ces notions, prenons comme exemple la transition de la phase paramagnétique vers la phase antiferromagnétique dans l'URu₂Si₂, située à des pressions supérieures à environ 0.5 GPa et visible sur la figure 2.1. Le cristal d'URu₂Si₂ a une structure tétragonale centrée, décrite dans la partie 1.1, et dont la figure 2.2(a) en rappelle la maille conventionnelle. Dans la phase paramagnétique, l'atome d'uranium au centre est équivalent à ceux des sommets. En refroidissant le système en dessous de la température de Néel T_N , les spins portés par les électrons f des atomes d'uranium, s'ordonnent spontanément avec un caractère d'Ising (\downarrow ou \uparrow) selon l'axe c . Plus précisément, tous les atomes d'un même plan $a-a$ porteront le même moment magnétique, tandis que deux plans $a-a$ consécutifs porteront un moment magnétique de sens opposé, comme l'illustrent les flèches rouges sur la figure 2.2(a). L'atome au centre de la maille devient

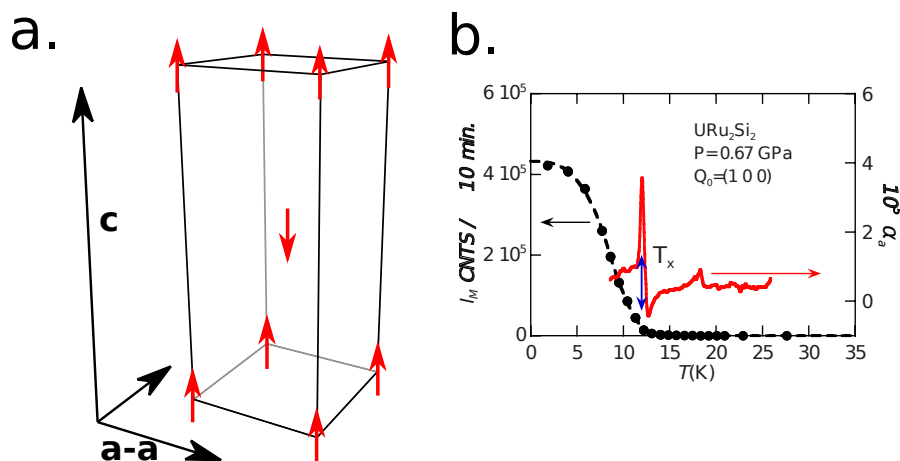


FIGURE 2.2 – **a.** Structure tétragonale centrée de l' URu_2Si_2 , avec seulement les atomes d'uranium en bleue. Les flèches rouges représentent les moments magnétiques portés par les atomes d'uranium ordonnés dans la phase antiferromagnétique. **b.** Les points noirs représentent l'évolution thermique de l'intensité du pic de Bragg à Q_{AF} . La ligne rouge correspond à la dilatation thermique de l'échantillon, dans laquelle on peut voir la signature de la transition antiferromagnétique aux alentours de $T_x = 13$ K. La deuxième anomalie à environ 17 K dans la dilatation thermique correspond à la transition d'ordre caché. Ces mesures sont réalisées à une pression de 0.67 GPa, le long de la ligne verte sur le diagramme de phases, figure 2.1, et sont extraites du travail de Villaume et collaborateurs [9].

alors inéquivalent à ceux des sommets. En effet, son moment magnétique est opposé aux leurs : en s'ordonnant le système vient de briser une symétrie de translation. Il en résulte un dédoublement de la maille élémentaire, la structure passant de tétragonale centrée à tétragonale simple. Ce changement de structure est caractérisé par le vecteur $Q_{AF} = (001)$ dans l'espace des excitations magnétiques. On observe à ce vecteur le développement d'un pic de Bragg dont l'intensité en fonction de la température, mesurée par Villaume et al. [9], est reportée figure 2.2(b). Cette intensité constitue le paramètre d'ordre de la phase antiferromagnétique.

Nous savons maintenant comment décrire les transitions de phase que nous observons. Mais pourquoi notre système subit-il des transitions ? Quelle est l'origine de ces différentes phases ? Comme nous l'abordons précédemment, les phases macroscopiques qu'un système adopte sont liées à ces différents états microscopiques. Pour les identifier il nous faut considérer les différentes interactions qui s'y jouent. D'un point de vue énergétique, l'ensemble des interactions se trouvent dans l'hamiltonien du système, et sont fonctions de paramètres extérieurs. Résoudre l'hamiltonien nous permet d'obtenir les différents états propres microscopiques ainsi que leurs énergies. À l'équilibre, le système occupera préférentiellement l'état de plus basse énergie, nommé état fondamental. Ayant hérités les dépendances des interactions, l'énergies des états propres, voire les états propres eux-mêmes, varient en fonction des paramètres extérieurs. L'état fondamental peut donc être modifié, impliquant l'évolution de la phase macroscopique. On parle de

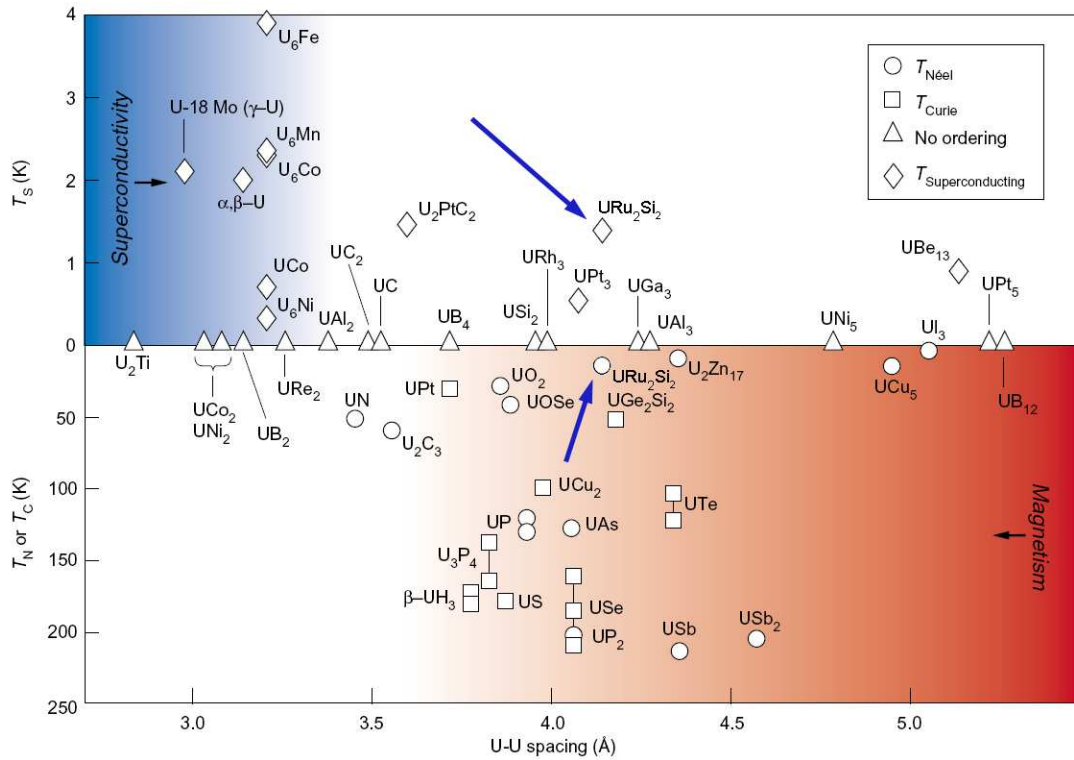


FIGURE 2.3 – Graphique de Hill des composés uranium [10]. Les flèches bleues mettent en évidence les températures critiques de la phase supraconductrice et antiferromagnétique de l' URu_2Si_2 .

compétition entre les différents états, certaines interactions prévalant sur les autres en fonction des paramètres extérieurs.

Dans les systèmes de fermions lourds, dont l' URu_2Si_2 , de très fortes interactions sont mises en jeu, et donnent lieu à de nombreuses phases exotiques en compétition les unes avec les autres. Ce qui suit introduit brièvement la physique de ces systèmes, et explicite les interactions et phases connues de l' URu_2Si_2 .

2.1.2 Systèmes $5f$ – fermions lourds

La physique des systèmes fortement corrélés est vaste, s'étendant des systèmes de basse dimensionnalité aux systèmes de fermions lourds. Expérimentalement, ces derniers se reconnaissent par un coefficient de Sommerfeld γ anormalement large, mesurable via la chaleur spécifique C_v . La théorie des métaux de Sommerfeld [8] lie ces deux grandeurs dans le cas d'un système d'électrons indépendants, avec :

$$C_v = \gamma T + A T^3 \quad (2.1)$$

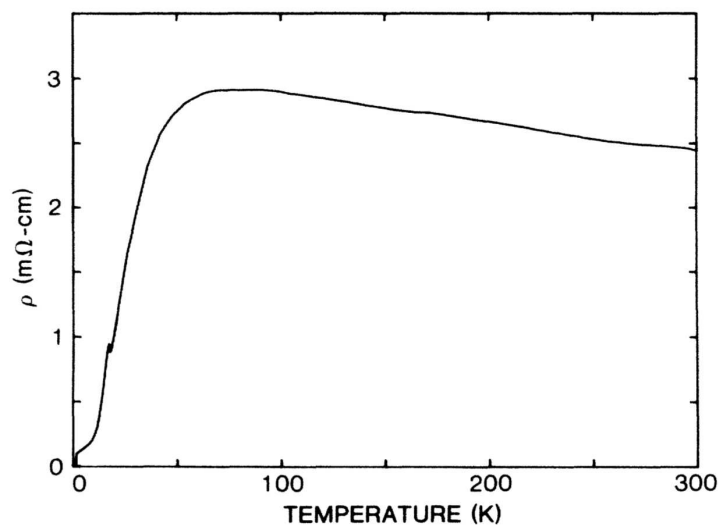


FIGURE 2.4 – Résistivité en fonction de la température entre 80 mK et 300 K [2].

où le terme cubique correspond aux contributions du réseau et des excitations magnétiques. Dans le cadre de l'approximation des électrons indépendants, des modèles tels que celui d'Hartree-Fock permettent l'introduction des interactions électroniques. Cependant, les fortes corrélations électroniques propres aux systèmes de fermions lourds les placent hors de ce cadre.

Le modèle de Landau permet de se replacer dans un cadre où l'approximation d'indépendance sera de nouveau justifiée, non plus pour les électrons, mais pour ce que l'on nomme des quasi-particules. En introduisant les interactions électroniques adiabatique-ment, Landau établit une correspondance biunivoque entre un système de N électrons corrélés et un système de N quasi-particules indépendantes avec une masse effective m^* . L'importante renormalisation de cette masse justifie le nom de « fermions lourds » donné à ces systèmes. Le coefficient de Sommerfeld a alors pour expression :

$$\gamma = \frac{k_B^2}{3\hbar^2} \overline{m^*} \overline{k_F} \quad (2.2)$$

où $k_B \approx 8.62 \times 10^{-5}$ eV.K⁻¹ est la constante de Boltzmann, et $\hbar \approx 6.58 \times 10^{-16}$ eV.s est la constante de Planck réduite.

Dans le cas des actinides, l'étroitesse spatiale des orbitales f est à l'origine de ces fortes corrélations électroniques. Plus particulièrement, l'uranium possède une couche $5f$ ouverte, avec différentes valences possibles selon le composé ; on trouvera principalement U⁴⁺ ou U³⁺ avec respectivement 2 ou 3 électrons sur la couche $5f$. La valeur de la valence est cruciale : un système avec 2 électrons $5f$ se trouve dans la limite localisée ; à l'opposé, avec 3 électrons $5f$, il se trouve dans la limite itinérante. D'ailleurs, les théories abordant l'ordre caché dans l'URu₂Si₂ peuvent se classer en trois catégories. D'un

côté, nous trouvons celles qui furent les premières à être envisagées et qui adoptent une vision purement localisée [11, 12, 13, 14]. Une grande partie se base sur des études de champ électrique cristallin, ou sur des fonctions de corrélations de spins, pour proposer différents ordres magnétiques multipolaires. De l'autre côté, se trouvent celles qui optent pour une vision purement itinérante [15, 16, 17, 18]. Entre les deux, viennent se placer des théories qui prêtent à la valence une valeur comprise entre 2 et 3 [19, 20, 21, 22]. D'abord proposé par Barzykin et Gor'kov [19], cette vision donne lieu à plusieurs modèles en relation avec la physique de Kondo, explicitée dans la partie 2.1.3. Finalement, nous noterons qu'une analyse de règle de somme spin-orbite appliquée à des mesures d'EELS (Electron energy-loss spectroscopy) rapporte une valence de 2.7 [23]. Ce résultat s'éloigne fortement de l'hypothèse localisée. Nos mesures, chapitre 5, le confirme par la mesure de bande lourde itinérante de caractère f . Une revue des théories élaborées sur la phase de l'ordre caché depuis sa mise en évidence, est menée dans le colloquium publié par Mydosh et Oppeneer [24]. Au vu de leur grand nombre, ce manuscrit tache avant tout de décrire l'environnement dans lequel se développe l'ordre caché, et surtout de donner une vision aussi complète et cohérente que possible de sa caractérisation expérimentale, y compris les résultats de cette thèse. Ce n'est qu'ensuite que nous nous intéresserons à une comparaison avec différents modèles.

Revenons donc à une discussion plus empirique pour décrire la physique observée dans les composés d'uranium. La distance séparant les atomes d'uranium voisins dicte à ces systèmes deux tendances différentes, comme le montre le graphique de Hill, figure 2.3. Si cette distance est inférieure à environ 3.5 Å, le composé tendra à développer une phase supraconductrice, et dans le cas contraire une phase magnétique. Quelques cas particuliers dérogeant à cette règle vont attirer l'intérêt des physiciens, UPt_3 , URu_2Si_2 et UBe_{13} , tous trois présentant une phase supraconductrice malgré leur large distance inter-U.

L' URu_2Si_2 , avec une distance inter-U d'environ 4.1 Å, intrigue d'autant plus par sa rare particularité à présenter magnétisme et supraconductivité, deux phases usuellement peu compatibles. Le diagramme de phases figure 2.1 délimite ces deux phases en température et en pression, grâce à des mesures de résistivité et de calorimétrie ac [25]. La phase supraconductrice, représentée en jaune, se forme en dessous de $T_{SC} \approx 1$ K et se voit détruite par l'établissement de la phase antiferromagnétique aux alentours de $P_x \approx 0.5$ GPa. Cette dernière, représentée en bleu, apparaît à haute pression en dessous de la température de Néel, $T_N \approx 17$ K. C'est en dessous de cette même température, alors nommée T_0 , à des pressions plus basses, que l'on observe la phase d'ordre caché, représentée en vert.

Les deux transitions à basses pressions furent mises en évidence pour la première fois par les travaux de Palstra et collaborateurs [1] ainsi que de Maple et collaborateurs [2],

par des mesures de chaleur spécifique mais aussi de résistivité, figure 2.4, et de susceptibilité magnétique. Gardons la discussion sur l'interprétation et l'étude de ces deux transitions pour plus tard et attardons nous un instant sur le comportement à haute température observé sur la résistivité. Celle-ci croît en dessous de la température de Kondo à environ $T_K \approx 300$ K, avant de chuter, atteignant un maximum aux alentours de la température de cohérence $T_{coh} \approx 70$ K.

2.1.3 Cohérence de Kondo

Usuellement, avec une température décroissante, la résistivité d'un métal tend vers une limite basse dépendant de sa densité d'impuretés. La déviation observée dans l'URu₂Si₂, notamment dans les mesures de résistivité mais aussi de susceptibilité, se retrouve dans bien des systèmes et a parfois pour origine l'effet Kondo. Ce dernier s'explique par la présence de diffuseurs magnétiques dans le système, intrinsèques ou dus à des impuretés ; à suffisamment basse température, la nature de leur interaction avec les électrons de conduction mène la résistivité à croître. Notons d'une part, que, dans la limite où les électrons f seraient localisés, les électrons de conduction dans l'URu₂Si₂ proviendraient des orbitales d des ruthéniums et des orbitales sp des siliciums. Nos mesures nous indiquent plutôt que les électrons f ont un caractère dual, se rapprochant d'une configuration itinérante, de ce fait ces derniers contribuent aussi à la bande de conduction. D'autre part, le magnétisme dans l'URu₂Si₂ est intrinsèque, il donne d'ailleurs lieu à la phase antiferromagnétique déjà discutée. Les moments magnétiques y sont portés par les électrons $5f$ des atomes d'uranium, ceux-ci constituent des diffuseurs magnétiques distribués de façon périodique dans le système.

L'effet Kondo provoqué par une telle distribution périodique de diffuseurs magnétiques, peut se décrire par le modèle périodique d'Anderson [26]. Sans entrer dans les détails, du point de vue de la structure électronique, ce modèle se résume à un système à deux niveaux avec l'hamiltonien suivant :

$$H_{hyb} = \sum_{\mathbf{k}, \sigma=\uparrow, \downarrow} V_{\mathbf{k}} (f_{\mathbf{k}, \sigma}^{\dagger} c_{\mathbf{k}, \sigma} + c_{\mathbf{k}, \sigma}^{\dagger} f_{\mathbf{k}, \sigma}) \quad (2.3)$$

où $f_{\mathbf{k}, \sigma}^{\dagger}/f_{\mathbf{k}, \sigma}$ sont les opérateurs création/annihilation des électrons f , $c_{\mathbf{k}, \sigma}^{\dagger}/c_{\mathbf{k}, \sigma}$ les opérateurs création/annihilation des électrons de conduction et $V_{\mathbf{k}}$ le potentiel d'interaction entre ces deux populations [26]. Sa résolution se traduit par l'écrantage des diffuseurs magnétiques par les électrons de conduction, réduisant les degrés de liberté de ces derniers et menant, avec une température décroissante, à l'augmentation de la résistivité du système. De part leur distribution périodique, une cohérence se met progressivement en place entre les électrons f , provoquant la chute de la résistivité dans ce que l'on peut nommer le réseau cohérent de Kondo.

La mise en place de cette cohérence est observée expérimentalement dans l'URu₂Si₂ par des mesures de réflectométrie infra-rouge [27], par des mesures de microscopie tunnel qui reportent la structure du réseau de Fano prédit par l'écrantage de Kondo [28] ainsi que par spectroscopie de diffusion de quasiparticules, mettant aussi en évidence la résonance de Fano [29]. De même, le gap d'hybridation, mesuré par ARPES, fut publié dans mon travail avec Boariu [30], décrit dans la partie 5.1.1.

Il faut retenir de ces évidences que la phase d'ordre caché ne met pas en place la cohérence des électrons f , elle émerge d'un état déjà cohérent et y introduit des instabilités. Pour preuve, le chapitre 5 montre dans nos mesures des bandes de quasiparticules déjà présentes dans la phase paramagnétique. Plusieurs travaux théoriques développent des modèles dérivant de l'effet Kondo, se plaçant dans la catégorie des valences mixtes. On trouve par exemple le modèle de réseau d'Ising-Kondo développé par Sikkema [20], ou encore le plus récent Hastic order de Chandra et collaborateurs [22]. Ce dernier, à l'image de la cohérence de Kondo, décrit l'hybridation de deux populations, à la différence que sa mise en place brise une symétrie provoquant un nouvel ordre et donc la transition de phase.

2.1.4 Interactions et compétitions d'ordres

Pour résumer, les électrons f dans l'URu₂Si₂ sont sujets à plusieurs interactions, et par conséquent à la compétition entre plusieurs phases ordonnées :

- La compétition entre phase antiferromagnétique et l'état cohérent de Kondo fait l'objet du modèle de Doniach [31]. La phase magnétique tend, ici, à la localisation des électrons f , tandis que, par l'hybridation, la cohérence de Kondo implique leur itinérance.
- À basse température, la phase antiferromagnétique entre en compétition avec la phase supraconductrice.
- Enfin, la transition entre la phase d'ordre caché et la phase antiferromagnétique a été reportée comme étant du premier ordre, sous-entendant une symétrie commune au deux phases. Quelques théories existantes modélisent cette étroite relation par la compétition entre deux composantes d'un même paramètre d'ordre [14, 21].

Le diagramme de phases, décrit ci-dessus figure 2.1, fut élargi en jouant sur d'autres paramètres. Soit en appliquant un champ magnétique, menant à la suppression de la phase d'ordre caché en entrant dans une suite de phases magnétiques intrigantes et peu comprises [32, 33, 34, 35, 36]. Soit par dopage, en remplaçant les atomes de ruthénium par des atomes de rhodium, qui résulte en la suppression non seulement de la phase d'ordre caché, mais aussi de certaines phases magnétiques observées sous champ [37, 38, 39, 40, 41]. La figure 2.5 présente les schémas de deux diagrammes température/champ

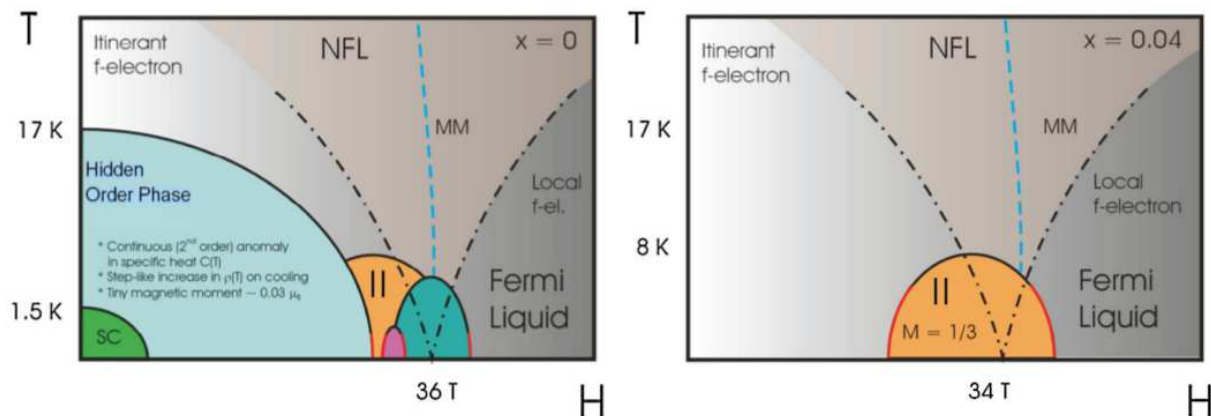


FIGURE 2.5 – Schéma de diagramme de phases en température et champ magnétique pour URu_2Si_2 et pour $\text{U}(\text{Ru}_{0.96}\text{Rh}_{0.04})_2\text{Si}_2$. La ligne MM indique la transition dite métamagnétique, et NFL signifie non-Fermi-liquid. Extrait de [24].

magnétique pour URu_2Si_2 et pour $\text{U}(\text{Ru}_{0.96}\text{Rh}_{0.04})_2\text{Si}_2$, situant ces différentes phases, mais nous ne les traiterons pas davantage dans ce manuscrit.

2.1.5 La phase d'ordre caché

Voici donc le théâtre d'un des mystères les plus persistants de la physique des solides de ce dernier siècle. Les premières interprétations furent pourtant simples, se basant sur le comportement de champ moyen usuel des mesures. La figure 2.6 montre la signature de la transition dans la résistivité mesuré par Palstra [42]. Il ajusta la courbe entre 1 K et 17 K grâce à un modèle de transition antiferromagnétique depuis un liquide de Fermi, et en déduisit l'ouverture d'un gap anisotrope de 7 à 9 meV. La signature la plus flagrante de la transition reste celle observée dans la chaleur spécifique, avec une discontinuité typique d'une transition du second d'ordre. La figure 2.7 représente la mesure rapportée par Maple [2]. Il déduisit, par un ajustement de champ moyen, l'ouverture d'un gap d'environ 11 meV accompagné d'une perte de 60% de l'entropie, correspondant à la disparition de 40% de la surface de Fermi. Il attribua cette instabilité à la formation d'une onde de densité de charge ou de spin. Cependant, alors qu'ils s'accordaient sur la phase supraconductrice, l'interprétation de Palstra diverge, proposant un antiferromagnétisme faible itinérant. Schlabitz et collaborateurs feront part d'une troisième interprétation, avec un antiferromagnétisme local porté par les atomes d'uranium [43].

Mesures de diffusion de neutrons [44] et de diffusion de rayons X [45] viendront appuyer la thèse d'une phase antiferromagnétique, mesurant des pics de Bragg au vecteur d'excitation attendu, soit $\mathbf{Q}_0 = (1, 0, 0)$. Mais le faible moment magnétique observé, alors estimé à $0.04\mu_B$, et la longueur de corrélation magnétique d'environ 400 Å, révélant un ordre de courte portée seulement, rendirent finalement difficile cette conclusion.

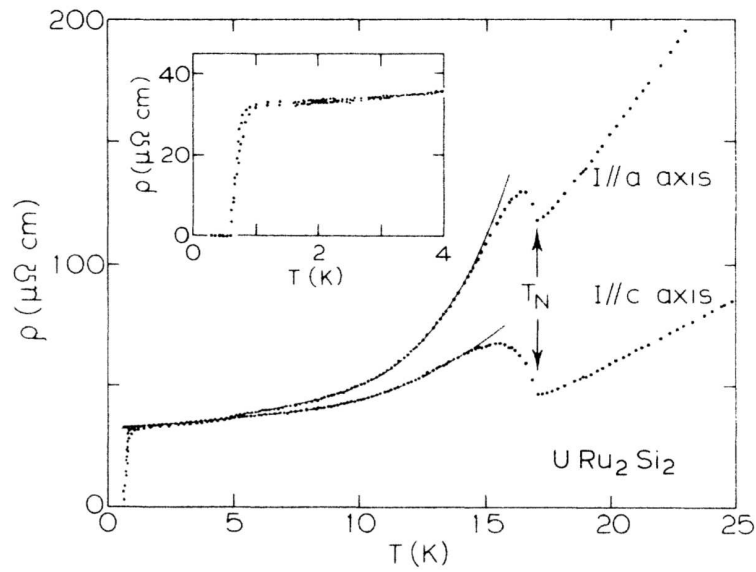


FIGURE 2.6 – Résistivité selon l'axe a et l'axe c en fonction de la température. L'encadré est un agrandissement autour de la température critique de la phase supraconductrice [42].

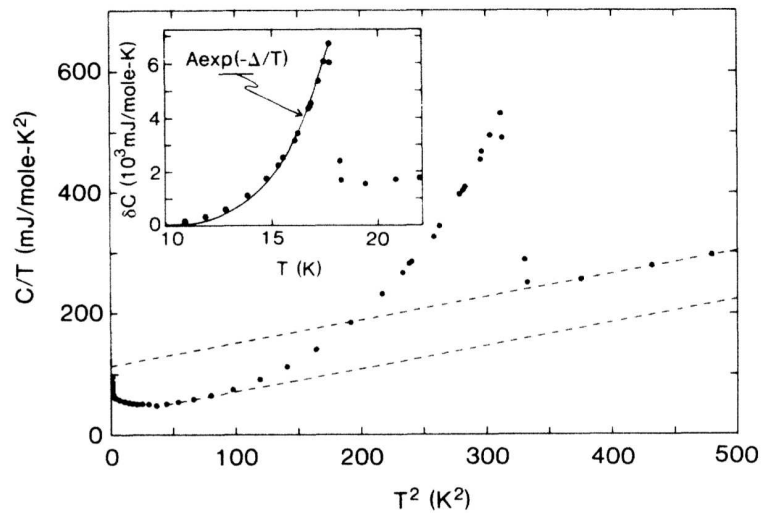


FIGURE 2.7 – Chaleur spécifique divisée par la température en fonction de la température au carré, extrait de [2]. Rappelons que, pour des électrons indépendants, $C/T \sim \gamma_e + A T^2$. L'encadré montre l'ajustement de champ moyen réalisé sur la contribution électronique à la chaleur spécifique, évaluant l'ouverture d'un gap d'environ 10 meV.

Déjà, ces travaux reportaient une grande sensibilité à la qualité de l'échantillon. Des mesures RMN [46] mirent définitivement en évidence la formation de régions antiferromagnétiques spatialement inhomogènes avec un large moment d'environ $0.3\mu_B$. Le faible moment observé est alors à attribuer à ces régions éparses, dues à la formation de pression locale par des défauts. Cette conclusion se confirme par la réévaluation à $0.01\mu_B$ du faible moment magnétique sur des échantillons de haute qualité [47]. De même, ne trouvant aucune modulation à un vecteur d'onde fixe indépendant de la tension appliquée, les mesures de microscopie à effet tunnel publiées plus récemment par Schmidt et collaborateurs [28] concluent sur l'exclusion d'une onde de densité de charge conventionnelle.

Ainsi, dans le début des années 90, cette phase se vit déjà attribuer le nom de phase d'ordre caché. La caractérisation de plus en plus poussée de ce système continua, utilisant d'autres techniques expérimentales, ou raffinant les mesures précédemment effectuées soit grâce à l'amélioration technique, soit grâce à la qualité grandissante des échantillons.

Des mesures optiques rapportent aussi des gaps de charge d'environ 4 meV dans le plan $a - a$, et d'environ 3 meV hors plan [27, 48], tandis que des mesures d'effet Hall montrent un saut dans la densité de porteurs [49], signe d'une instabilité de la surface de Fermi.

De nombreuses publications de diffusion inélastique des neutrons, en commençant par les travaux de Broholm [44, 51], montrent l'existence de deux excitations magnétiques, $\mathbf{Q}_0 = (1, 0, 0)$ et $\mathbf{Q}_1 = (1 \pm 0.4, 0, 0)$, dont la dispersion en énergie dans la phase d'ordre caché est donnée figure 2.8(a), extrait de la publication de Wiebe et collaborateurs [50]. Pour décrire leurs comportements respectifs, nous nous référons aux mesures de Villaume et collaborateurs [9], reproduites figure 2.8(b, c). Elles furent réalisées à une pression de 0.67 GPa, le long de la ligne verte sur la figure 2.1 ; un contrôle de la température permet ainsi de traverser les phases antiferromagnétique, d'ordre caché et paramagnétique.

Le vecteur \mathbf{Q}_0 est commensurable, équivalent au vecteur antiferromagnétique \mathbf{Q}_{AF} . Alors que dans la phase antiferromagnétique on y voit naturellement se développer un pic de Bragg, signe direct du dédoublement de maille, cette même excitation présente un gap d'environ 2 meV dans la phase d'ordre caché, pour finalement se réduire à de faibles fluctuations dans la phase paramagnétique. Le vecteur \mathbf{Q}_1 est incommensurable. Une excitation y est conjointement observée dans les phases d'ordre caché et antiferromagnétique, avec des gaps respectifs de ~ 4.5 meV et ~ 8 meV. Déjà présente dans la phase paramagnétique sous forme d'une excitation fortement amortie, elle y présente un gap de ~ 2 meV. L'évolution du gap avec la température à \mathbf{Q}_1 par Broholm, figure 2.8(d), apporte l'évidence de ce dernier gap. Tandis que la présence de l'excitation incommensurable dans toutes les phases suggèrent \mathbf{Q}_1 comme un simple vecteur d'emboîtement, le

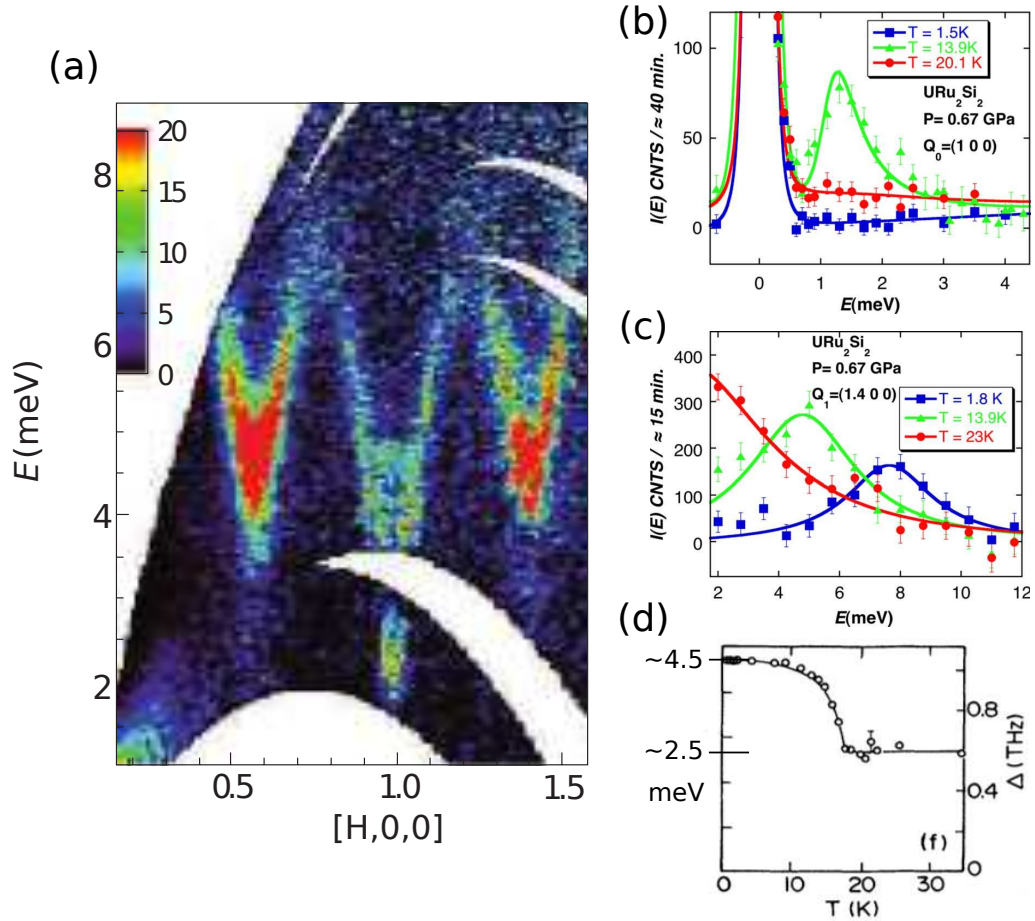


FIGURE 2.8 – **a.** Dispersion en énergie des excitations magnétiques à $T = 1.5$ K [50]. **b.** Spectre en énergie à \mathbf{Q}_0 dans les phases antiferromagnétique, d'ordre caché et paramagnétique [9]. **c.** Spectre en énergie à \mathbf{Q}_1 dans les phases antiferromagnétique, d'ordre caché et paramagnétique [9]. **d.** Gap à \mathbf{Q}_1 en fonction de la température [44].

comportement observé à \mathbf{Q}_0 fait de l'excitation inélastique commensurable une signature exclusive de l'ordre caché.

De manière à obtenir de précieuses informations sur la surface de Fermi, plusieurs groupes entreprirent des mesures d'oscillations quantiques [53, 52, 54, 55]. En appliquant un champ magnétique extérieur, on amène les électrons à suivre des orbites extrêmes, perpendiculaires à la direction du champ, le long des différents feuillets de la surface de Fermi du système. Les techniques, dites d'oscillations quantiques, permettent de mesurer les oscillations provoquées par ces orbites dans une grandeur macroscopique et d'en déduire des informations sur ces dits feuillets. Hassinger et collaborateurs reportent ainsi les surfaces et les masses moyennes sur les coupes de quatre différents feuillets de Fermi, figure 2.9(a,b). Le panel (c) de la même figure schématise le lien entre fréquence F mesurée par oscillation quantique, et aire S_F de la coupe de la surface de Fermi perpendiculairement au champ appliqué \mathbf{B} . Contrairement aux feuillets nommés α , γ et η , le feuillet β voit l'aire de sa section se séparer en deux quand l'orientation du champ évolue de [001] à [100]. Ceci peut s'expliquer simplement par une surface de Fermi non centrale, respectant la symétrie du système, et alors composée de quatre poches équivalentes, comme l'illustre la figure 2.9(d).

Cette technique expérimentale nécessite de descendre à très basse température, et ne permet pas de sonder l'état paramagnétique. Par contre, la figure 2.9(e) reporte les mesures de fréquences et de masses réitérées en fonction de la pression. Hassinger conclue, à partir de cette dépendance, à une similarité prononcée des surfaces de Fermi entre phases antiferromagnétique et d'ordre caché, appuyant une symétrie électronique identique.

Par soucis de clarté, résumons les caractéristiques de la phase d'ordre caché :

- réduction d'environ 60% de l'entropie électronique.
- réduction de la densité de porteurs.
- ouverture de gaps de charge de l'ordre de 10 meV, et de spin de l'ordre de 5 meV.
- excitation magnétique commensurable à \mathbf{Q}_0 , signe d'un changement de symétrie identique à celui de la phase antiferromagnétique.

2.1.6 Pourquoi s'intéresser à la structure électronique de l'URu₂Si₂ ?

Nous sommes donc en présence d'un nouvel état de la matière présentant un comportement de champ moyen usuel, ouvrant des gaps de charge et de spin, offrant des excitations magnétiques commensurable comme incommensurable et nourrissant une relation floue avec une phase antiferromagnétique. Sa caractérisation de plus en plus complète amène de nombreux modèles à fleurir pour expliquer cet étrange ordre, mais plusieurs informations cruciales manquent. En effet, les techniques expérimentales décrites jusque

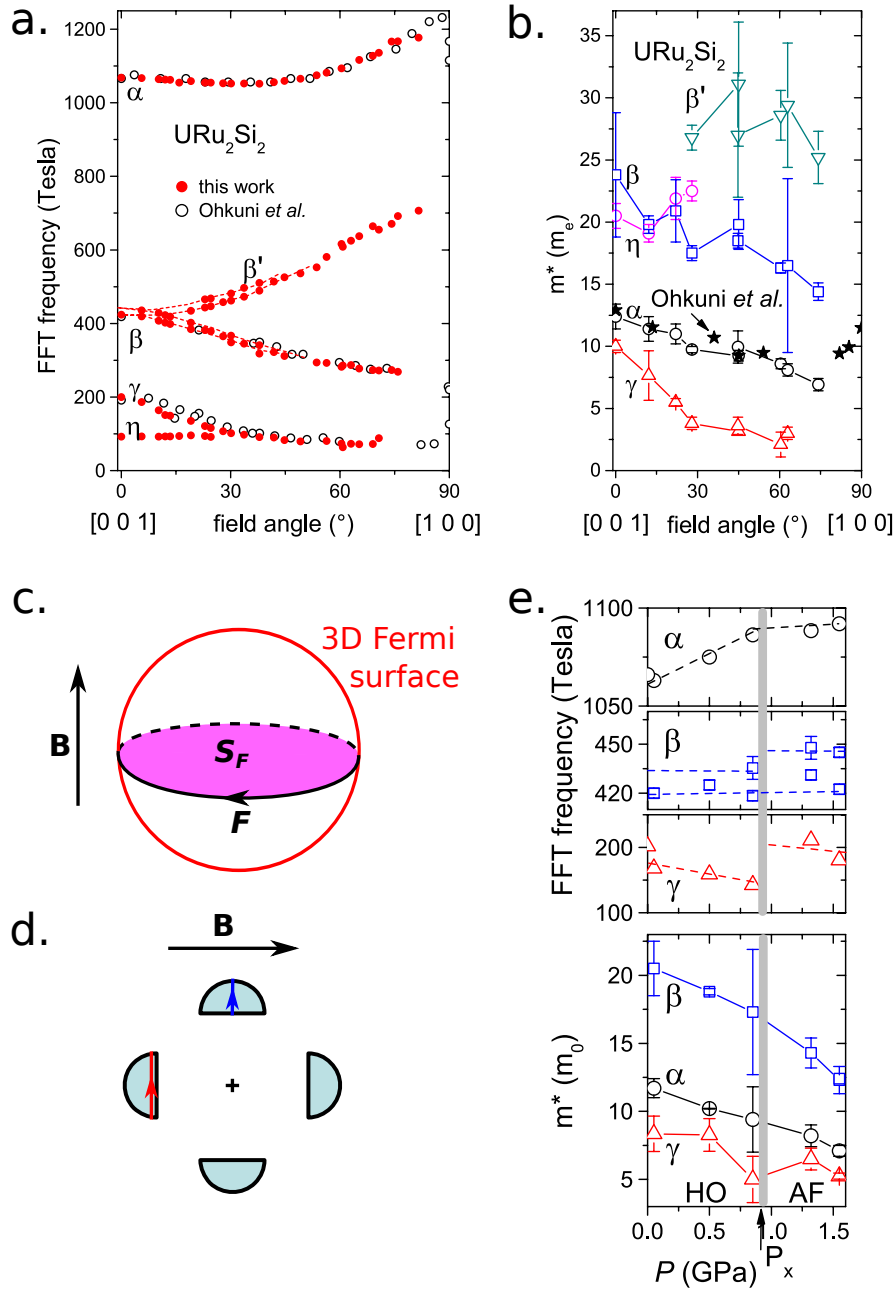


FIGURE 2.9 – **a.** Dépendance angulaire des fréquences obtenue par transformée de Fourier du signal Shubnikov-de Haas. **b.** Dépendance angulaire de la masse effective obtenue à partir de la dépendance en température de l’amplitude des pics observée dans la transformée de Fourier. [52] **c.** La fréquence F est liée à la surface de coupe du feuillet de Fermi S_F correspondante par la formule : $S_F = \frac{2\pi e}{h} F$. **d.** Sont représentées en bleu clair, les quatre poches d’un feuillet de Fermi non-central. Avec le champ B représenté par la flèche noire, ce feuillet apporte deux contributions aux mesures d’oscillations quantiques, représentées par les flèches rouge et bleue. **e.** Dépendance en pression des fréquences et des masses mesurées par Shubnikov-de Haas. Les auteurs concluent sur une similarité entre les surfaces de Fermi des phases d’ordre caché et antiferromagnétique. [52]

là ne fournissent pas des données résolues en moment ; les techniques d'optique et de transport sont intégrées sur l'ensemble de l'espace réciproque, tandis que la diffusion de neutrons ne permet pas de déterminer le locus des excitations mesurées dans l'espace réciproque. La nature localisée ou itinérante des électrons f , le locus dans l'espace réciproque du gap ainsi que sa dépendance en moment, l'instabilité de la surface de Fermi liée à la perte d'entropie, le locus des excitations magnétiques commensurable et incommensurable sont autant de questions dont la réponse pourrait considérablement contraindre les théories. Répondre à ces questions nécessite de mesurer non seulement la surface de Fermi, mais aussi la structure électronique de l'URu₂Si₂ dans la phase d'ordre caché et dans la phase paramagnétique.

Nous avons donc mesuré l'URu₂Si₂ par ARPES. Nous répondons de la sorte à une grande partie des questions que nous venons de soulever :

– **Les électrons f ont-ils un caractère itinérant ou localisé ?**

Des mesures en résonance mettent en évidence un poids spectral de caractère orbital f conséquent au niveau de Fermi, synonyme d'itinérance. De plus, diverses images d'hybridation sont présentes dans la structure électronique de l'URu₂Si₂, notamment dans la phase paramagnétique, dénotant un caractère itinérant des électrons f déjà à haute température. Au final, l'ensemble des évidences expérimentales, tendent vers un caractère dual des électrons f , entre localisation et itinérance.

– **Où, dans l'espace réciproque, s'ouvre le gap de l'ordre caché ? Et quel est sa dépendance en moment ?**

Nous mesurons plusieurs gaps, avec des comportements différents. L'un d'eux accompagne la transition d'ordre caché avec une réduction significative de la surface de Fermi. Nous comparons alors ce gap et cette perte d'entropie avec les mesures de transport.

– **Quel est le locus de l'excitation magnétique incommensurable Q_1 ? Quel lien nourrit le gap de spin avec la structure électronique ?**

Nous remarquons deux surface de Fermi pouvant être liées par le vecteur Q_1 . Les dispersions associées présentent un gap de charge avec la bande sous-jacente, mais sa situation en dessous du niveau de Fermi rend sa liaison avec le gap dans la susceptibilité dynamique impossible. Nous arguons, cependant, que la dispersion des bandes en question pourrait amener ce même gap à être sur le niveau de Fermi à un autre point de l'espace réciproque.

– **Observe-t-on une reconstruction de la symétrie par le vecteur Q_0 ? S'accompagne-t-elle de repliement de la structure électronique ?**

Nous relevons deux indices sur les surfaces de Fermi dans le plan $a - a$ et dans le plan $a - c$ supportant la reconstruction par le vecteur Q_0 . Néanmoins, nous discutons des limitations de l'UV-ARPES empêchant la mesure du repliement de

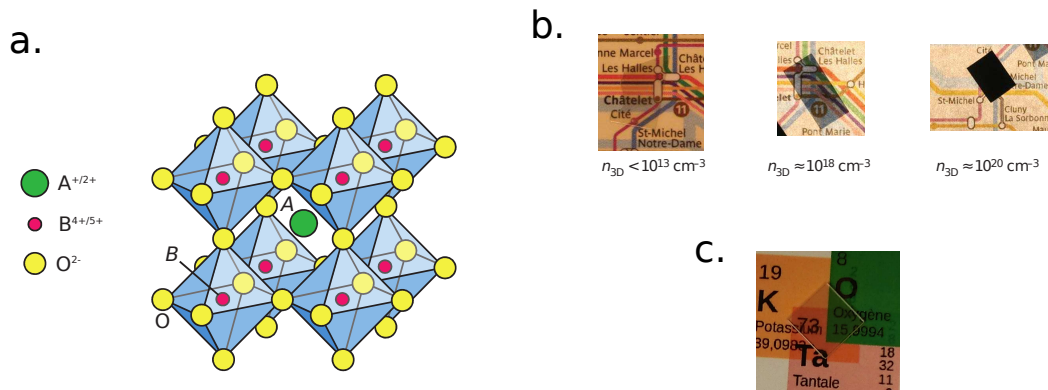


FIGURE 2.10 – **a.** Structure perovskite ABO_3 , extrait de [56]. **b.** Mono-cristaux de $SrTiO_3$ avec différents dopages dans le solide. Les photographies sont prises sur fond du métro parisien, de façon à les rendre mieux discernables que sur un fond uni. Extrait de [4]. **c.** Mono-cristal de $KTaO_3$. Extrait de [6].

la structure électronique.

Le chapitre 5 détaille l'ensemble de ces résultats.

2.2 Tantalate de potassium : $KTaO_3$

Les oxydes de métaux de transition (TMO) font l'objet de multiples études tant ils présentent de phénomènes exotiques. Ces derniers sont dus aux fortes corrélations entre électrons sur les orbitales d . L'engouement fut d'autant plus fort quand Ohtomo et Hwang créèrent la surprise en mettant en évidence un gaz d'électrons avec une importante mobilité à l'interface entre deux TMO isolants : aluminat de lanthane ($LaAlO_3$) et titanate de strontium ($SrTiO_3$) [3]. Un pas supplémentaire dans ce sens fut franchit parallèlement par Santander-Syro et al. et Meevasana et al. en 2011, publiant des mesures ARPES d'un gaz d'électrons bidimensionnel (2DEG) à la surface (001) nue de $SrTiO_3$ [4, 5], puis plus tard à la surface (001) nue de $KTaO_3$ [6, 7]. Comme annoncé dans l'introduction, dans le but d'induire de nouvelles propriétés à ce 2DEG, nous nous sommes intéressés à la surface (111) de $KTaO_3$. Ce chapitre présente en détail ce système, d'un point de vue tout autant structural qu'orbital. Il montre ensuite comment une nouvelle direction de confinement peut en façonner les propriétés, en accompagnant le tout de quelques notions théoriques pour supporter les discussions menées dans le chapitre 6.

2.2.1 Structure pérovskite

Les TMOs qui nous intéressent ici, présentent une structure cristalline cubique simple adoptant un motif chimique de la forme ABO_3 , dit pérovskite, et représentée par la fi-

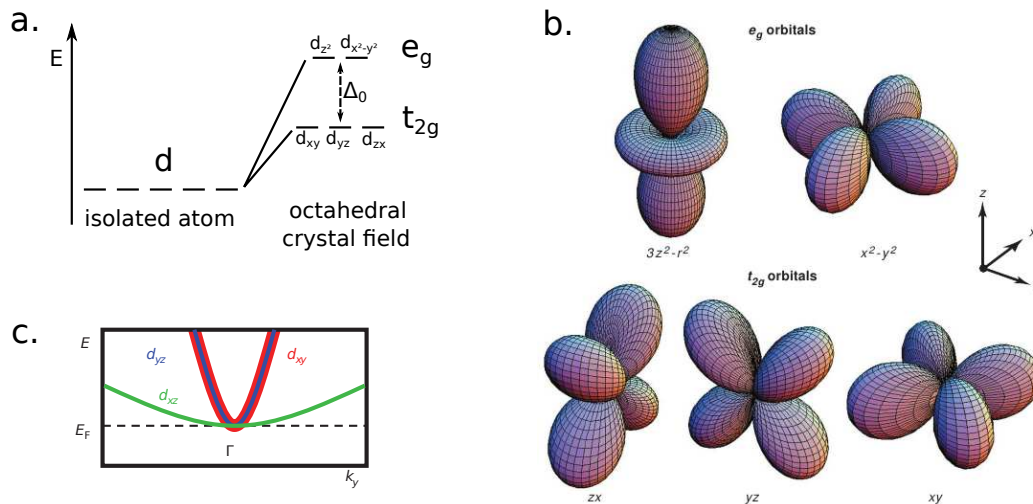


FIGURE 2.11 – **a.** Levée de dégénérescence des niveaux d par un champ cristallin octaédrique. **b.** Équiprobabilité de présence des électrons sur les différentes orbitales e_g et t_{2g} . Extrait de [57]. **c.** Schéma de la bande de conduction dans le solide des TMOs étudiés. Extrait de [4]. Ces trois panels ne prennent pas en compte les effets du couplage spin-orbite et des distorsions de la maille cubique.

gure 2.10 panel (a). Le cristal est ionique, avec O l'oxygène de charge $2-$, B un métal de transition de charge $4+ / 5+$, A un métal alcalin ou alcalino-terreux de charge $+ / 2+$. Les orbitales $2p$ sont donc entièrement occupées, tandis que les orbitales d du métal de transition peuvent présenter différentes configurations électroniques, de vides à entièrement occupées. Les systèmes traités dans cette thèse, SrTiO_3 et KTaO_3 , ont respectivement pour paramètre de maille $a_{\text{STO}} = 3.9052 \text{ \AA}^{-1}$ [58] et $a_{\text{KTO}} = 3.9885 \text{ \AA}^{-1}$ [59], et pour valences $3d^0$ et $5d^0$ quand ils sont non-dopés. Seules les orbitales $2p$ des oxygènes forment alors leurs bandes de valence, tandis que leurs bandes de conduction, liées au dessus du niveau de Fermi, sont formées par les orbitales d . La figure 2.10 présente des photographies des deux systèmes non dopés, avec SrTiO_3 à la première image du panel (b), et KTaO_3 au panel (c). Les TMOs avec cette structure, peuvent être dopés en formant des lacunes d'oxygène. En effet, de par leur valence, les atomes d'oxygène ont une charge $2-$ dans ces cristaux. De façon à garder le système neutre en charge, chaque lacune de cet atome implique la présence de deux électrons venant remplir la bande de conduction. Alors que ces lacunes sont relativement aisées à introduire dans les cristaux de SrTiO_3 par recuit, ceci est bien plus difficile dans KTaO_3 . Le panel (b) montre ainsi deux cristaux de SrTiO_3 dopés de cette manière.

Les atomes d'oxygène créent un champ cristallin de symétrie O_h par leur disposition en octaèdre autour de l'atome de métal de transition. Comme l'illustre le panel (a) de la figure 2.11, ce champ lève partiellement la dégénérescence des orbitales d en orbitales e_g (d_{z^2} , $d_{x^2-y^2}$) et t_{2g} (d_{xy} , d_{yz} , d_{zx}), représentées figure 2.11 panel (b). Les orbitales t_{2g} étant, alors, environ 3 eV plus bas en énergie [56], ce sont elles en particulier qui vont

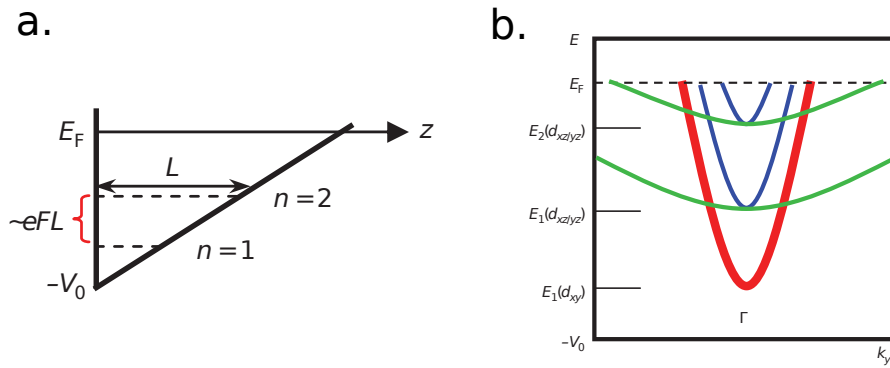


FIGURE 2.12 – **a.** Puits de potentiel triangulaire. **b.** Bande de conduction confinée dans le puits de potentiel triangulaire. Extraits de [6].

former la bande de conduction. Leur anisotropie particulière résulte en la dispersion schématisée panel (c). En effet, les orbitales d_{xy} , par exemple, se recouvrent bien mieux dans le plan (xy) que dans la direction z , facilitant la mobilité des électrons dans le plan (xy) . Au chapitre 6, on parlera de plan préférentiel pour désigner ce dernier. Il en résulte une masse effective plus élevée dans la direction z pour l'orbitale d_{xy} .

2.2.2 Gaz bidimensionnel d'électrons

Plusieurs modèles théoriques pour expliquer la formation du 2DEG à l'interface d'hétérostructures à base de TMOs ont été formulés, mais aucun ne fait consensus dans la communauté. Cependant, le modèle usuellement présenté est celui du scénario dit de la catastrophe polaire, évitant une divergence du champ électrique en transférant des charges de la surface du LaAlO_3 vers l'interface. Dans le cas d'une surface nue, ce scénario n'est plus valable, et la création de lacunes d'oxygène localisées à la surface devient plus naturelle. La question se pose alors sur la mobilité de ces lacunes, pourquoi ne diffuseraient-elles dans le solide? Nous ne tenterons pas d'y apporter une réponse. Quelle qu'elle soit, et quel que soit l'origine des charges formant ce 2DEG, l'existence de ce dernier nécessite un puits de potentiel pour le confiner à la surface.

On modélise le confinement par un puits de potentiel triangulaire créé par un champ de force F , $V(z) = V_0 + eFz$, et représenté figure 2.12(a). Confiner le 2DEG a pour effet de quantifier les énergies propres dans la direction de confinement, z . Pour un tel puits de potentiel, les énergies propres s'approximent de façon satisfaisante avec [60, 61] :

$$E_n = V_0 + \left(\frac{\hbar^2}{2m_z^*} \right)^{1/3} \left[\frac{3\pi}{2} \left(n - \frac{1}{4} \right) eF \right]^{2/3} \quad (2.4)$$

avec $n \in \mathbb{N}^*$ et m_z^* la masse effective le long de z dans le solide. Le panel (b) de la figure 2.12 schématise l'application de cette formule aux dispersions le long de l'axe y de

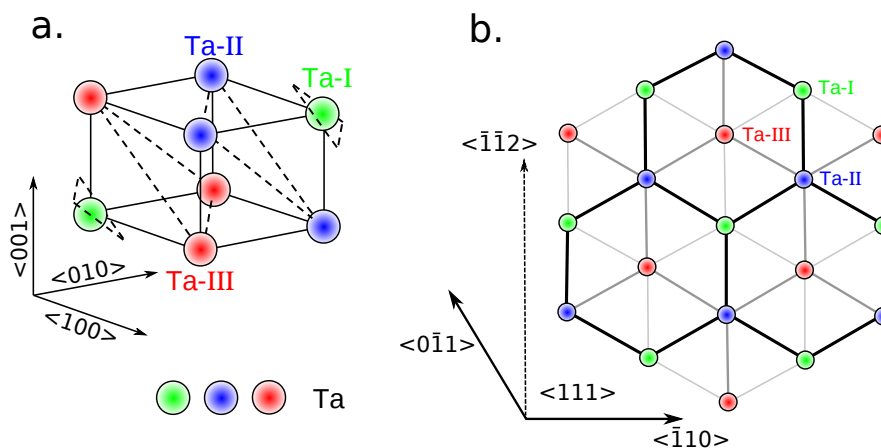


FIGURE 2.13 – **a.** Cristal de KTaO₃ avec seulement les atomes de tantale. Les différentes couleurs désignent les différents plans le long de l’axe $\langle 111 \rangle$. **b.** Vue de KTaO₃ depuis la direction $\langle 111 \rangle$.

la bande de conduction d’un TMO. Les deux orbitales d_{yz} et d_{zx} partagent la même masse effective m_z^* le long de la direction z dans le solide. Par conséquent, leurs sous-bandes $n = 1, 2$, en bleu pour d_{yz} et en vert pour d_{zx} , sont dégénérées. À cause d’un moins bon recouvrement, comme expliqué dans la partie précédente, l’orbitale d_{xy} observe une masse effective bien plus large le long de z dans le solide. Dans la limite où $m_z^* = +\infty$ pour d_{xy} , les sous-bandes issues de cette orbitale n’existent pas. De façon plus réaliste, cette masse est suffisamment grande pour nous empêcher de résoudre les sous-bandes de d_{xy} dans nos mesures. Moyennant la prise en compte de quelques autres effets, comme le couplage spin-orbite ou la déformation tétragonale, ce modèle permet de modéliser les 2DEGs dans le chapitre 6.

En croisant la relation 2.4 avec l’approximation illustrée sur le panel (a), figure 2.12 :

$$E_2 - E_1 \approx eFL \quad (2.5)$$

nous sommes capables d’estimer l’extension L du 2DEG.

2.2.3 Intérêts de la surface (111)

Comme le présente Xiao et collaborateurs [56], le potentiel novateur de la direction $\langle 111 \rangle$ se comprend dans un système à deux couches. En effet, une bi-couche présente une structure en nid d’abeille, qui, avec une interaction spin-orbite adéquate, peut donner un caractère topologique non-trivial au système. Dans leur papier, Xiao et al. proposent de faire croître une bi-couche unique d’un TMO, ABO₃, en sandwich d’un autre TMO, AB’O₃. Les croissances de bi-couches de TMOs dans la direction $\langle 111 \rangle$ restant encore un défi technique difficile à réaliser, la possibilité de confiner un système sur une bi-couche

à une surface $\langle 111 \rangle$ viendrait alors comme une solution alternative. C'est la voie que nous avons exploré.

Les 2DEGs, précédemment évoqués, furent mis en évidence en fracturant des cristaux de SrTiO_3 et de KTaO_3 le long de la direction $\langle 001 \rangle$. La surface ainsi créée présente une symétrie 4, que l'on observe dans les résultats de Santander-Syro et collaborateurs, brièvement résumés dans le chapitre 6. Comme pour tout cristal de structure cubique, les TMOs que nous étudions ici observent une symétrie 3 autour de l'axe $\langle 111 \rangle$. Le long de cette direction, on différencie trois couches successives d'atomes de métaux de transition, équivalentes mais relativement décalées dans le plan. Ceci est illustré par la figure 2.13, où les trois différents plans sont représentés dans l'espace sur le panel (a), puis vue de la direction $\langle 111 \rangle$ sur le panel (b). Si nous considérons une quatrième couche, elle viendra se placer derrière la première. La prise de vue depuis la direction $\langle 111 \rangle$ montre la périodicité de la surface non-reconstruite correspondante : c'est une structure hexagonale centrée, donc de symétrie 6. Cependant, au delà d'une unique couche, le motif chimique réduit la symétrie à 3, se traduisant par un champ cristallin non plus octaédrique mais trigonal. Nous verrons que la structure de bande respecte toujours la symétrie 6, la baisse de symétrie se retrouvant dans la phase de la fonction d'onde. Au vu de sa polarité, et de la violence d'une fracture, la question de la reconstruction de cette surface vient naturellement. En effet, en considérant cette fois-ci l'ensemble des atomes, dans la direction $\langle 111 \rangle$, le cristal se compose d'une succession de couches K, chargées +1 par motif, et de couches TaO_3 , chargées -1 par motif. Cette question est adressée par diffraction d'électrons par le chapitre 6.

Après avoir présenté et analysé la surface de Fermi et les dispersions mesurées à la surface (111) de KTaO_3 , le chapitre 6 propose une modélisation par liaisons fortes s'accordant avec les mesures.

Chapitre 3

Détermination de la structure électronique par ARPES

La mise en évidence de l'effet photoélectrique par Hertz en 1887 [62] impacte fortement la physique expérimentale de nos jours. Plus tard, en 1905, Einstein propose un modèle considérant la nature quantique de la lumière [63]. Grâce aux travaux théoriques qui s'en suivent ainsi qu'aux progrès techniques, la spectroscopie de photoémission (PES) se développe, acquérant finalement la résolution en angle. Largement usitée pour de nombreux problèmes de la physique de ce dernier siècle, la communauté y est encore aujourd'hui très active et grandissante, repoussant toujours plus les limites de la résolution en énergie et dérivant la technique dans des versions résolues en spin ou en temps.

La figure 3.1(a) illustre l'effet photoélectrique, c'est à dire l'émission d'électrons hors d'un solide par l'irradiation de ce dernier avec un faisceau lumineux ultra-violet. Grâce à un dispositif expérimental détaillé dans le chapitre 4, on détecte ces électrons et on mesure l'énergie cinétique E_K et l'angle θ_e avec lesquels ils sont émis. Se basant sur les principes simples de conservation de l'énergie et de conservation du moment, l'énergie de liaison E_B et la composante k_{\parallel} du vecteur moment \mathbf{k} , parallèle à la surface de l'échantillon, s'expriment de façon exacte. L'expression de la composante perpendiculaire à la surface k_{\perp} du vecteur moment nécessite de considérer des hypothèses supplémentaires détaillées plus tard. Nous obtenons les relations suivantes :

$$E_B = h\nu + W - E_K \quad (3.1)$$

$$k_{\parallel} = \sqrt{\frac{2m_e}{\hbar^2}} E_K^{1/2} \sin \theta_e \quad (3.2)$$

$$k_{\perp} = \sqrt{\frac{2m_e}{\hbar^2}} (E_K \cos^2 \theta_e + V_0)^{1/2} \quad (3.3)$$

où $h\nu$ est l'énergie de l'excitation optique, W le travail de sortie et V_0 le potentiel interne,

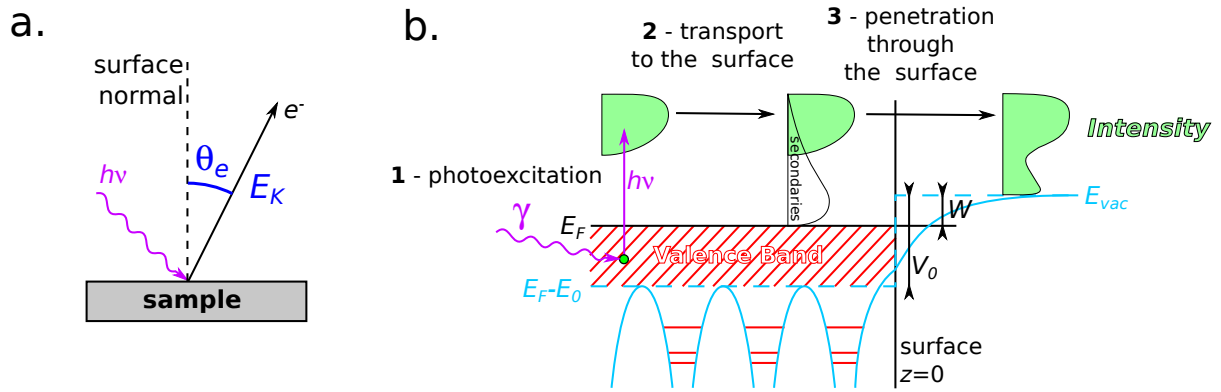


FIGURE 3.1 – **a.** Processus de photoémission : excité par un photon d'énergie $h\nu$, un électron est émis à un angle θ_e et avec une énergie E_K . **b.** Illustration du modèle à trois étapes. Les lignes bleues clair schématisent le potentiel cristallin. En première approximation, il est assimilable à une marche de potentiel de hauteur V_0 , représentée par une ligne bleue clair discontinue. E_{vac} désigne l'énergie du vide, E_0 le bas de la bande de valence, E_F le niveau de Fermi et W le travail d'extraction.

définis dans la suite. Simplement grâce à ces trois équations, en mesurant à différents angles et énergies de photon, on peut reconstituer la structure électronique d'un cristal. Pour comprendre ces relations, et leurs obtentions, la suite traite la modélisation du processus de photoémission. L'ensemble des discussions menées sont fortement inspirées du livre de Stefan Hüfner [64] et du travail de Andrea Damascelli [65].

3.1 Modèle à trois étapes

Bien qu'il ne soit pas rigoureux, le modèle à trois étapes, illustré figure 3.1(b) permet une description simple et satisfaisante du processus de photoémission. En voici le détail :

1. **Un électron lié dans le cristal à une énergie E_B est excité par un photon d'énergie $h\nu$.** Il transite alors de son état initial $|\Psi_i\rangle$, d'énergie E_i et de vecteur d'onde \mathbf{k}_i , vers un état final $|\Psi_f\rangle$, d'énergie E_f et de vecteur d'onde \mathbf{k}_f . Par conservation de l'énergie et du moment on a :

$$E_f - E_i = h\nu \quad (3.4)$$

$$\mathbf{k}_f - \mathbf{k}_i = \mathbf{k}_{h\nu} \quad (3.5)$$

où $\mathbf{k}_{h\nu}$ est le vecteur d'onde du photon incident. Aux énergies utilisées en ARPES, de l'UV aux X mous, ce dernier est négligeable comparé à la taille usuelle de la zone de Brillouin. Ainsi, cette transition optique est essentiellement verticale, tout du moins si on ne considère pas la périodicité du réseau. En effet, comme le décrit Mahan [66], dans un gaz d'électron presque libre, l'excitation optique devrait être décrite par, en premier lieu, l'absorption d'un photon apportant son

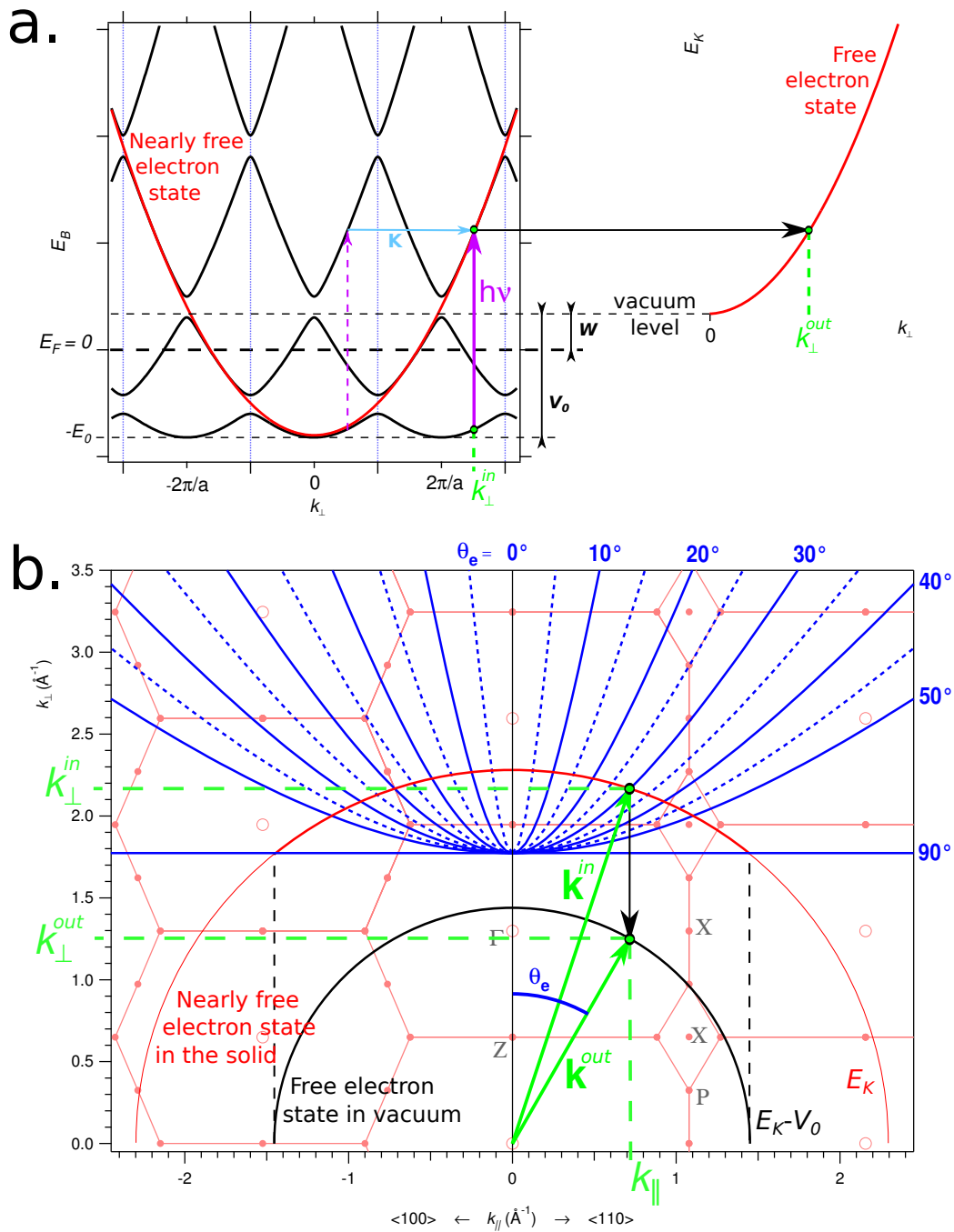


FIGURE 3.2 – **a.** Excitation par un photon d'énergie $h\nu$ (flèche violette) vers un état presque libre dans le solide, puis vers un état libre à l'extérieur du solide (flèche noire). La flèche discontinue violette et la flèche bleue représentent l'excitation optique en deux étapes, comme décrit par Mahan [66]. **b.** Guide dans l'espace réciproque : le demi-cercle rouge représente les positions accessibles pour une énergie de photon fixée ; de même les hyperboles bleues indiquent les positions accessibles pour un angle fixé. À la traversée de la surface, l'électron alors lié à un état presque libre dans le solide (cercle rouge) est réfracté par la surface vers un état libre (cercle noir). Ce transfert est représenté par la flèche noire. Les deux traits verticaux discontinus noirs donnent les limites des vecteurs moment parallèles dans le solide trouvant une solution dans le vide. Hors de ces limites, les électrons ne peuvent pas être photoémis.

énergie à un électron dans une transition verticale, flèche discontinue violette sur la figure 3.2(a), puis, en second lieu, l'attribution par le potentiel périodique d'un moment supplémentaire, multiple du vecteur réseau \mathbf{K} , à l'électron, pour atteindre l'état final, flèche bleue sur la figure 3.2(a). Dans la suite, n'étant pas nécessaire pour la compréhension, ce moment supplémentaire multiple de \mathbf{K} sera implicite.

Après l'excitation optique, l'électron se situe à une énergie $h\nu - E_B + E_0$ par rapport au bas de la bande de valence E_0 . Comme Mahan le suggère, l'état final se trouve à une énergie suffisamment élevée pour que nous l'approximions par une parabole d'électron libre liée à E_0 , et représentée en rouge sur la figure 3.2(a). Nous pouvons ainsi écrire l'énergie de l'électron excité en fonction de son vecteur moment \mathbf{k} :

$$h\nu - E_B + E_0 = \frac{\hbar^2}{2m_e} \mathbf{k}^2 \quad (3.6)$$

Pour un électron lié à l'énergie E_B , cette relation n'offre alors comme solution à la transition optique, verticale, d'énergie $h\nu$ que les points de l'espace réciproque situés sur le demi-cercle rouge de la figure 3.2(b).

2. **L'électron doit alors se déplacer jusqu'à la surface, avec une certaine probabilité d'être diffusé inélastiquement.** Ceci ajoute une contribution I_{bgd} à l'intensité ARPES, et limite l'épaisseur d'échappement des électrons. La courbe universelle, figure 3.3, nous montre que cette épaisseur dépend principalement de l'énergie cinétique de l'électron. Nos mesures sont réalisées dans la gamme ultraviolette, d'environ 10 eV à 100 eV, et sont donc sensibles aux 5 à 10 premiers Ångströms. Elles sont donc très sensibles à la surface. Les implications de cette constatation font l'objet de la partie 3.3.
3. **Finalement, l'électron pourra être mesuré si il franchit la surface, assimilable à une barrière de potentiel de hauteur V_0 .** L'électron doit donc payer une énergie de V_0 pour s'extraire avec une énergie cinétique $E_K = (h\nu - E_B + E_0) - V_0 = h\nu - E_B - W$; on retrouve l'équation 3.1. Le travail de sortie W est l'énergie qu'il faut apporter à un électron au niveau de Fermi pour qu'il puisse franchir la barrière de potentiel de hauteur V_0 ; dit autrement, c'est l'énergie minimum qu'il faut apporter au système pour émettre un électron. L'électron passe de l'état final quasi-libre, lié à E_0 dans le cristal, à l'état d'électron libre dans le vide, situé V_0 plus haut en énergie, comme illustré par la flèche horizontale noire, figure 3.2(a). Nous pouvons alors écrire : $\frac{\hbar^2}{2m_e} \mathbf{k}^{\text{out}2} = \frac{\hbar^2}{2m_e} \mathbf{k}^2 - V_0$; où \mathbf{k}^{out} est le moment de l'électron dans le vide. Or, la surface ne brise pas la symétrie dans le plan perpendiculaire à sa normale, ainsi, la composante parallèle du moment se

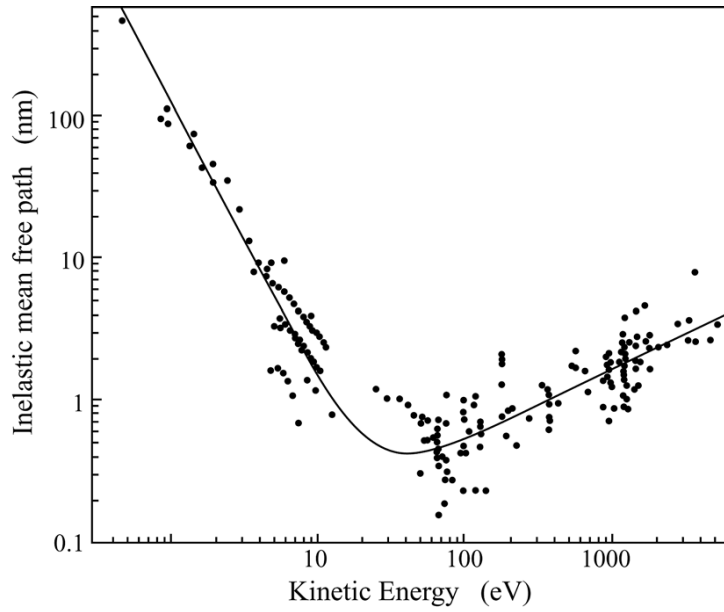


FIGURE 3.3 – Courbe universelle, en échelle logarithmique, de la profondeur d'échappement des électrons en fonction de leur énergie cinétique obtenues par des mesures sur plusieurs métaux. Extrait de [67].

conserve, et :

$$\begin{aligned} k_{\parallel} &= k_{\parallel}^{out} \\ \frac{\hbar^2}{2m_e} k_{\perp}^{out2} &= \frac{\hbar^2}{2m_e} k_{\perp}^2 - V_0 \end{aligned} \quad (3.7)$$

Ces expressions correspondent à une réfraction du vecteur d'onde de l'électron par la surface, illustrée par la flèche noire allant de l'état d'électron libre dans le solide, avec le vecteur \mathbf{k} , à l'état d'électron libre dans le vide, avec le vecteur \mathbf{k}^{out} , figure 3.2(b). Cette illustration nous montre, de même, la limitation en moment dû à cette réfraction : au delà des pointillés verticaux noirs l'électron excité ne sera pas photoémis.

Par simple relation de trigonométrie, on retrouve finalement les équations 3.2 et 3.3 :

$$\begin{aligned} k_{\parallel}^{out} &= \sqrt{\frac{2m_e}{\hbar^2} E_K} \sin \theta_e \Rightarrow k_{\parallel} = \sqrt{\frac{2m_e}{\hbar^2} E_K} \sin \theta_e \\ k_{\perp}^{out} &= \sqrt{\frac{2m_e}{\hbar^2} E_K} \cos \theta_e \Rightarrow k_{\perp} = \sqrt{\frac{2m_e}{\hbar^2} (E_K \cos^2 \theta_e + V_0)}^{1/2} \end{aligned}$$

Dans la pratique, seul E_0 se détermine avec précision en mesurant la position du fond la bande de valence par rapport au niveau de Fermi. La valeur exacte du travail de sortie, et donc celle du potentiel interne, sont bien plus difficiles à obtenir. Pour re-

trouver E_B , on place le zéro en énergie sur le niveau de Fermi, que l'on repère soit, si c'est possible, sur l'échantillon lui-même, soit de façon plus précise sur une référence en contact électrique avec l'échantillon. Quant à la mesure de l'angle d'émission par rapport à la normale à la surface de l'échantillon, elle est réalisée via plusieurs angles dans le repère de l'installation, compliquant un peu les équations pour les deux composantes du moment. Le chapitre 4, traitant du dispositif expérimental et donc de sa géométrie, détaille ces équations.

La grandeur mesurée en ARPES est l'intensité photoémise. Les équations 3.1, 3.2 et 3.3 nous permettent de déduire l'énergie de liaison E_B et le moment \mathbf{k} des électrons mesurés à l'angle d'émission θ_e avec l'énergie cinétique E_K . Nous obtenons donc des spectres d'intensité en fonction du moment et de l'énergie de liaison des électrons dans le solide, la principale contribution étant celle des dispersions qui nous intéresse, nous pouvons donc déjà cartographier la structure électronique du cristal. Mais la largeur des raies et certains effets observés nécessitent une expression plus complète de l'intensité photoémise pour être compris.

La suite exposera les principales contributions et les principaux effets influençant l'intensité photoémise, sans en aucun cas être exhaustif.

3.2 Approfondissement : intensité photoémise

L'intensité d'électrons photoémis de façon élastique en fonction du moment \mathbf{k} et de l'énergie E s'écrit :

$$I(\mathbf{k}, E) = \sum_{f,i} \mathcal{W}_{fi} f_{FD}(E) \quad (3.8)$$

où \mathcal{W}_{fi} est la probabilité d'excitation d'un électron de l'état initial i vers l'état final f par un photon, et $f_{FD}(E)$ est la fonction de Fermi-Dirac traduisant le remplissage de la structure électronique du solide.

L'interaction en question entre un électron du système et un photon incident se résume au comportement d'une charge dans un champ électromagnétique décrit par l'hamiltonien suivant : $\hat{\mathcal{H}} = \frac{1}{2m} (\hat{\mathbf{p}} - \frac{e}{c}\mathbf{A})^2$ où $\hat{\mathbf{p}} = -i\hbar\nabla$ est l'opérateur moment électronique et \mathbf{A} le vecteur potentiel de l'onde électromagnétique. On peut séparer $\hat{\mathcal{H}}$ en un hamiltonien cinétique et un hamiltonien d'interaction $\hat{\mathcal{H}}_{int}$ venant perturber le système :

$$\hat{\mathcal{H}}_{int} = -\frac{e}{2mc} (\mathbf{A} \cdot \hat{\mathbf{p}} + \hat{\mathbf{p}} \cdot \mathbf{A}) + \frac{e^2}{2mc^2} \mathbf{A}^2 \quad (3.9)$$

En réalité, un photon incident n'interagit pas avec seulement un électron, mais avec un système à N corps bien plus complexe. Ainsi, la probabilité de transition \mathcal{W}_{fi} du système d'un état $|\Psi_i^N\rangle$ vers un état $|\Psi_f^N\rangle$ provoqué par un photon d'énergie $h\nu$ s'approxime

par la règle d'or de Fermi [65] :

$$\mathcal{W}_{f,i} = \frac{2\pi}{\hbar} \left| \langle \Psi_f^N | \widehat{\mathcal{H}}_{int} | \Psi_i^N \rangle \right|^2 \times \delta(E_f^N - E_i^N - h\nu) \quad (3.10)$$

Outre la règle de sélection assurant la conservation de l'énergie, cette probabilité dépend d'un élément de matrice à N électrons qui contient à la fois les informations sur la structure électronique du système et les informations sur les symétries du système influençant la mesure. L'approximation soudaine nous permet de séparer ces deux informations en supposant que le processus de photoémission est suffisamment rapide pour négliger toute interaction entre l'électron émis et le système à $N-1$ électrons restants. Elle ne sera valide que pour des électrons avec une énergie cinétique importante. La fonction d'onde de l'état final peut alors s'exprimer :

$$\Psi_f^N = \mathcal{A} \phi_f \Psi_f^{N-1} \quad (3.11)$$

où \mathcal{A} est un opérateur antisymétrique assurant le principe de Pauli, ϕ_f est la fonction d'onde de l'électron photoémis et Ψ_f^{N-1} est l'état final dans le système à $N-1$ électrons. Ce dernier peut se décrire comme un état excité avec un ensemble de fonctions d'onde propres Ψ_m^{N-1} et d'énergies propres E_m^{N-1} du système à $N-1$ électrons.

La fonction d'onde de l'état initial peut être, quant à elle, assimilée à un déterminant de Slater solitaire, lui donnant alors une expression similaire :

$$\Psi_i^N = \mathcal{A} \phi_i \Psi_i^{N-1} \quad (3.12)$$

où ϕ_i est un état à un électron et Ψ_i^{N-1} est ce qu'il reste de la fonction d'onde initiale à N électrons après avoir retiré un électron, ce n'est pas une état propre de l'hamiltonien à $N-1$ électrons. Nous pouvons désormais réécrire l'élément de matrice :

$$\langle \Psi_f^N | \widehat{\mathcal{H}}_{int} | \Psi_i^N \rangle = \langle \phi_f | \widehat{\mathcal{H}}_{int} | \phi_i \rangle \sum_m \langle \Psi_m^{N-1} | \Psi_i^{N-1} \rangle \quad (3.13)$$

Dans cette expression, nous obtenons déjà la séparation voulue. L'élément de matrice à un électron $M_{f,i} = \langle \phi_f | \widehat{\mathcal{H}}_{int} | \phi_i \rangle$ contient les informations relatives à l'excitation photoélectrique, tandis que les informations sur la structure électronique du système se trouvent dans la somme des produits $c_{m,i} = \langle \Psi_m^{N-1} | \Psi_i^{N-1} \rangle$. L'intensité photoémise élastiquement s'écrit alors :

$$I(\mathbf{k}, E) = \sum_{f,i} |M_{f,i}|^2 \sum_m |c_{m,i}|^2 f_{FD}(E) \times \delta(E + E_m^{N-1} - E_i^N - h\nu) \quad (3.14)$$

Le terme $|M_{f,i}|^2$ exprime la probabilité de transition d'un électron de l'état à une

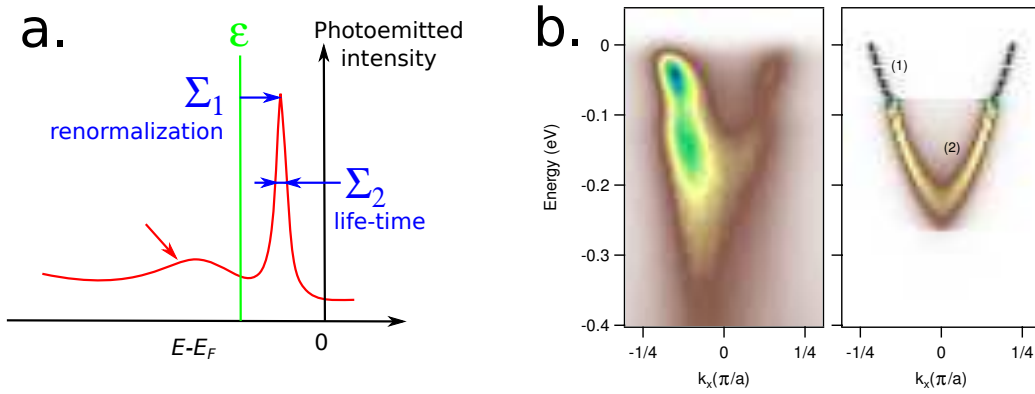


FIGURE 3.4 – **a.** Schéma présentant la ligne de l'électron nu et la lecture de la self-énergie Σ sur l'intensité photoémise. La 'bosse', indiquée par la flèche rouge, est due aux corrélations. **b.** Exemple de l'effet des interactions sur la structure électronique, avec TiO_2 anatase. Le premier spectre présente les données, le second propose un modèle perturbatif du second ordre, prenant en compte l'interaction des électrons avec un polaron. Extrait de [68].

particule i vers l'état à une particule f , son effet est plusieurs fois illustré dans les résultats présentés chapitre 5 et 6.

Le terme $|c_{m,i}|^2$ exprime la probabilité pour que la suppression d'un électron de l'état à N particules i laisse le système à $N-1$ particules dans l'état excité m . La somme $\mathcal{A} = \sum_m |c_{m,i}|^2$ sur l'ensemble des états propres m se nomme la fonction spectrale, la suite commente brièvement son comportement et comment elle traduit la structure électronique du système.

3.2.1 Fonction spectrale

Dans un système de faibles corrélations, on aura $|c_{m=m_0,i}|^2 \approx 1$ et $|c_{m \neq m_0,i}|^2 \approx 0$ pour une valeur unique de $m = m_0$, signifiant que $\Psi_i^{N-1} \approx \Psi_{m_0}^{N-1}$; la fonction spectrale \mathcal{A} ne décrit alors qu'un seul pic correspondant à l'état initial i dans l'intensité photoémise. Pour un système corrélé, on pourra toujours trouver une contribution principale résultant en un pic, mais la précédente approximation n'a plus lieu. La fonction d'onde se définit par plusieurs composantes m qui contribuent à la fonction spectrale, et donc à l'intensité photoémise, en des satellites supplémentaires. La figure 3.4(a) illustre ces deux cas.

La description théorique de ces systèmes corrélés fait souvent appel à la fonction de Green $G(\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2, E)$, qui est la probabilité qu'un électron de moment \mathbf{k}_1 soit transféré à un moment \mathbf{k}_2 si un transfert d'énergie E lui est fait. Négligeant les termes non-diagonaux, nous nous intéressons à la fonction $G(\mathbf{k}, E)$. Cette fonction peut être mis en relation avec les énergies du système par :

$$G(\mathbf{k}, E) = \frac{1}{E - \varepsilon(\mathbf{k}) - \Sigma(\mathbf{k}, E)} \quad (3.15)$$

où $\varepsilon(\mathbf{k})$ est la solution à l'hamiltonien cinétique du système, dit autrement, la dispersion d'un électron seul, sans interaction avec les autres électrons du système, et $\Sigma(\mathbf{k}, E) = \Sigma_1 + i\Sigma_2$ est la self-énergie du système, traduisant toutes les interactions que subissent les électrons.

La partie imaginaire de cette fonction de Green se lie proportionnellement à la fonction spectrale [65] :

$$\mathcal{A}(\mathbf{k}, E) = -\frac{1}{\pi} \text{Im} G(\mathbf{k}, E) \quad (3.16)$$

On peut alors exprimer cette dernière par [65] :

$$\mathcal{A}(\mathbf{k}, E) = -\frac{1}{\pi} \frac{\Sigma_2(\mathbf{k}, E)}{[E - \varepsilon(\mathbf{k}) - \Sigma_1(\mathbf{k}, E)]^2 + [\Sigma_2(\mathbf{k}, E)]^2} \quad (3.17)$$

En première approximation, la fonction spectrale a le comportement d'une lorentzienne centrée en $[\varepsilon(\mathbf{k}) + \Sigma_1(\mathbf{k}, E)]$ et de largeur $\Sigma_2(\mathbf{k}, E)$, schématisée figure 3.4(a). Ainsi, les interactions renormalisent la dispersion $\varepsilon(\mathbf{k})$ de l'électron nu en la décalant de $\Sigma_1(\mathbf{k}, E)$ en énergie. La partie imaginaire de la self-énergie propre traduit, quant à elle, le temps de vie de l'état renormalisé.

Cette renormalisation dans la fonction spectrale donne lieu à des effets mesurables dans l'intensité ARPES, comme, par exemple, le "kink" dû à l'interaction des électrons avec un mode bosonique observé dans le spectre de la figure 3.4(b). Dans cet exemple, la fréquence du mode bosonique, un polaron, est d'environ 80 meV. En dessous de cette énergie, la dispersion observée est celle des électrons nus. Au dessus, l'interaction entre le polaron et les électrons renormalise la masse effective de la dispersion, donnant lieu à ce "kink".

3.2.2 Probabilité de transition optique

L'observation de la fonction spectrale dans l'intensité photoémise est pondérée en fonction de \mathbf{k} et de E par la probabilité de transition optique $|M_{f,i}|^2$, introduite plus haut, pouvant annuler l'intensité en certaines régions. Ces éléments de matrice peuvent de même induire une intensité accrue sans lien avec la structure électronique du système. Par exemple, l'effet waterfall observé dans des cuprates par Alexandrov et Reynolds [69], pourrait être la raison des queues d'intensité dans les spectres des 2DEGs, que le chapitre 6 commente.

Alors que ces éléments de matrice peuvent être une gêne lorsqu'ils empêchent l'observation de certaines dispersions, l'expérimentateur peut les tourner à son avantage. Modifier, par exemple, la polarisation de la lumière, permet d'exacerber ou de diminuer certaines dispersions pour ensuite déduire la structure électronique complète, comme dans le travail de notre groupe sur SrTiO₃ [4], ou encore d'obtenir des informations sur

la symétrie des dispersions. Le rôle de la polarisation dans l'excitation optique se comprend plus facilement après simplification du hamiltonien d'interaction $\hat{\mathcal{H}}_{int}$ défini par l'équation 3.9. À des intensités de photons faibles, le terme quadratique en \mathbf{A} peut être négligé, c'est l'approximation linéaire. De plus, en appliquant la relation de commutation entre \mathbf{A} et $\hat{\mathbf{p}}$, le terme linéaire se réécrit : $\mathbf{A} \cdot \hat{\mathbf{p}} + \hat{\mathbf{p}} \cdot \mathbf{A} = 2\mathbf{A} \cdot \hat{\mathbf{p}} - i\hbar \nabla \cdot \mathbf{A}$. Les énergies de photons utilisées en ARPES ont une longueur d'onde de l'ordre de 10^2 à 10^3 \AA , soit bien plus grand que les distances inter-atomique, justifiant que \mathbf{A} soit considéré constant dans l'espace et donc que le terme en $\nabla \cdot \mathbf{A}$ soit négligé. Cette dernière simplification est l'approximation dipolaire et nous permet enfin de réécrire l'hamiltonien d'interaction :

$$\hat{\mathcal{H}}_{int} = -\frac{e}{mc} \mathbf{A} \cdot \hat{\mathbf{p}} \quad (3.18)$$

On comprend dès lors que l'hamiltonien d'interaction est directement lié à la projection du vecteur potentiel \mathbf{A} sur l'impulsion de l'électron \mathbf{p} , et par extension sur la forme des orbitales composant la bande initiale, c'est à dire son caractère orbital. L'orientation du vecteur potentiel, et donc la polarisation du faisceau, influe donc fortement sur l'intensité photoémise. Les spectres mesurés par notre groupe sur les surfaces de TMOs, dont les orbitales t_{2g} sont fortement orientées, en font un très bon exemple [4, 6]. Selon l'orientation de la polarisation, on y voit des dispersions presque disparaître. Nous discutons ces spectres au chapitre 6. De même, des arguments de symétrie entre les états initial et final influencent ces éléments de matrices et l'intensité photoémise.

3.2.3 Résonance

La résonance est un autre effet très utilisé influençant l'intensité photoémise. Il permet déjà, simplement, d'améliorer le signal de certaines dispersions, en augmentant leur intensité. Mais il sert aussi à obtenir des informations sur le caractère orbital des dispersions mesurées, comme on le verra sur l'URu₂Si₂ dans le chapitre 5. Ce phénomène se produit lorsque l'énergie de photon utilisée correspond à l'énergie entre l'état mesuré et un niveau inoccupé. Des électrons auparavant excités sur ce dernier par les photons incidents, provoquent l'émission d'autres électrons en se désexitant. Deux processus photoémettent alors des électrons, avec les fonctions d'onde Ψ_1 et Ψ_2 . C'est en interférant de façon constructive, comme le décrit l'équation ci-dessous, que ces deux flux d'électrons augmentent l'intensité et créent la résonance :

$$p = |\Psi_1 + \Psi_2|^2 = |\Psi_1|^2 + |\Psi_2|^2 + \underbrace{\Psi_1^* \Psi_2 + \Psi_1 \Psi_2^*}_{interference} \quad (3.19)$$

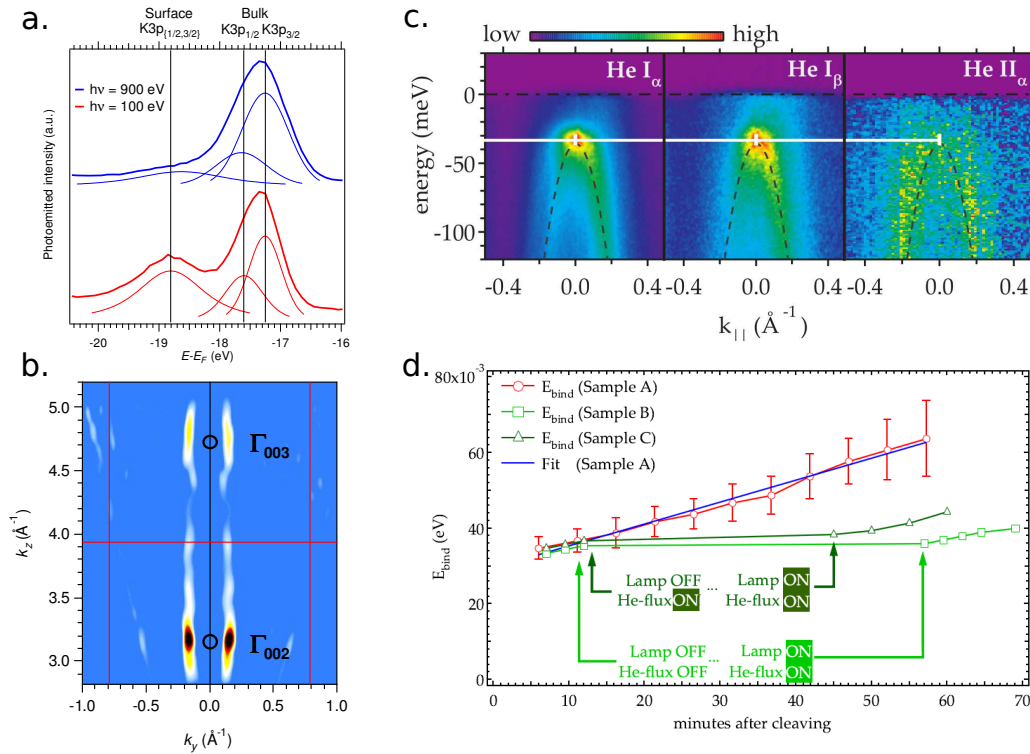


FIGURE 3.5 – **a.** Mesures des contributions du solide et de la surface de l'état de cœur $3p$ du potassium, à la surface de KTaO_3 , avec deux énergies de photon différentes : $h\nu = 900$ eV en bleue et $h\nu = 100$ eV en rouge. Les données sont représentées par les courbes grasses, tandis que les courbes fines, de même couleurs, ajustent les pics observés. **b.** Dépendance en k_{\perp} du 2DEG confiné à la surface (001) de KTaO_3 . L'état ne disperse pas. Extrait de [6]. **c.** État de surface de l' URu_2Si_2 mesuré avec différentes énergies de photon, on voit que son énergie de liaison n'évolue pas. Extrait de [70]. **d.** Évolution de l'énergie de liaison de l'état de surface vu en (c), en fonction de la pollution en hélium à la surface. On voit que le flux de photons active le gaz d'hélium présent dans la chambre et le fixe à la surface. Extrait de [71].

Le SrTiO_3 présente une résonance à 47 eV entre les niveaux $3p$ et $3d$ du titane, tandis que l' URu_2Si_2 présente une résonance sur les électrons $5f$ aux alentours de 110 eV.

3.3 La surface

Comme brièvement énoncé dans le détail du modèle à trois étapes, partie 3.1, les électrons excités doivent transiter vers la surface avant d'être éjectés. Durant ce transfert, ils ont une probabilité non nulle de subir une interaction inélastique. En plus d'ajouter à l'intensité photoémise une contribution continue I_{bgd} , ces interactions limitent la profondeur d'où le signal élastique est issu. Ainsi, les mesures d'UV-ARPES ne sont sensibles qu'à une épaisseur de l'ordre de la dizaine d'Ångströms en dessous de la surface sondée, laissant celle-ci contribuer de façon conséquente à l'intensité photoémise.

En se rapprochant de la surface, le potentiel à l'intérieur du cristal tend vers le poten-

tiel du vide. La couche cristalline formant la surface, voire même celles à la sub-surface, ont un potentiel différent de celui du solide, provoquant un décalage des niveaux de cœur. On pourra alors observer différentes contributions dans les spectres de photoémission, comme avec le niveau $3p$ du potassium à la surface de KTaO_3 , pour qui un dédoublement dans les mesures de photoémission fut déjà attribué aux atomes de la surface par Neumann [72]. Nous voyons sur la figure 3.5(a) les deux contributions $\text{K}3p$ mesurées avec deux énergie de photon : $h\nu = 900$ eV en bleue et 100 eV en rouge. La contribution de surface est plus intense dans le spectre à 100 eV. En effet, la courbe universelle, figure 3.3, nous indique que les mesures à 100 eV sont plus sensibles à la surface que les mesures à 900 eV.

Outre ce décalage, la présence de la surface crée de nouveaux états itinérants absents dans le solide, dont nous commentons l'origine un peu plus bas. La sensibilité accrue de l'ARPES à la surface, et donc à ces nouveaux états, amène la question de la nature des dispersions mesurées : sont-elles de volume ou de surface ? Dans le cas des 2DEGs à la surface de TMOs, le problème ne se pose pas : d'une part le système est confiné à la surface, faisant de l'ARPES une technique adaptée à son étude, et d'autre part, le solide est isolant, ne contribuant pas ou de façon négligeable au poids spectral proche du niveau de Fermi. Mais dans le cas de systèmes dont la physique d'intérêt se situe dans le solide, tel que l' URu_2Si_2 , cette question devient cruciale.

Tout comme la localisation autour d'un atome des états de cœur implique que ces derniers ne dispersent dans aucune direction, le confinement d'états à la surface implique qu'ils ne dispersent pas dans la direction perpendiculaire à la surface. Cette remarque constitue l'argument majoritairement utilisé pour différencier état de surface d'état du solide. Dans la pratique, pour observer ces dispersions, on réalise une dépendance en k_\perp , c'est à dire en énergie de photon. On voit l'exemple du 2DEG à la surface de SrTiO_3 figure 3.5(b).

Deux types d'état de surface s'observent. Les états de Shockley se calculent en considérant les solutions à l'équation de Schrödinger avec un vecteur d'onde complexe. Elles se situent dans les gaps de la structure électronique du solide. Dans ce dernier, elles divergent et ne sont, donc, pas valides. La surface limite cette divergence et permet à certaines de ces solutions d'y exister. Echenique et Pendry prirent un point de vue élégant en décrivant ces états comme ceux d'électrons piégés d'un côté par le gap de la structure de bande cristalline et de l'autre par la barrière de potentiel de la surface. Cette description donne lieu à des solutions à plusieurs ordres n , l'état de Shockley étant l'ordre $n = 0$. Ces états sont discutés, et leurs calculs détaillés dans le livre de Hüfner [64].

La stabilisation chimique de la surface correspond au deuxième type. En effet, la surface laisse les ligands des atomes qui s'y trouvent pendants dans le vide. En formant

des arrangements stables, ces ligands créent de nouvelles dispersions. En plus de ne pas disperser dans la direction perpendiculaire à la surface, ces dispersions sont, de par leur nature, très sensibles à l'état de la surface et aux différentes pollutions pouvant s'y déposer. On observe un tel état à la surface (001) d'URu₂Si₂; le travail de Boariu [70], reporté figure 3.5(c,d), en détaille la dispersion et l'évolution par pollution à l'hélium. Cet état pourrait être dû à la recombinaison des ligands des atomes de silicium deux à deux.

3.4 Intensité mesurée : résolution

La mesure ne donne malheureusement pas directement l'intensité ainsi photoémise. Comme toute mesure, elle dépend de la fonction de réponse \mathcal{R} du système d'acquisition. Dans notre cas, on approxime cette fonction avec une gaussienne $\mathcal{R}(x) = e^{-\frac{x^2}{2\sigma^2}}$, dont la largeur à mi-hauteur $\sigma_{1/2}$ définit la résolution en énergie de la mesure. Nos mesures étant aussi résolues en angle, la fonction de réponse a deux variables et la résolution angulaire pourra être définie de la même façon. En fait, cette dernière dépend principalement de la résolution en énergie, les deux étant liées par la dispersion du spectre mesuré, et la détermination de l'angle étant suffisamment précise.

L'intensité mesurée I_{mes} s'obtient en convoluant l'intensité photoémise par la fonction de réponse \mathcal{R} :

$$I_{mes}(\mathbf{k}, E) = [(I + I_{bgd}) * \mathcal{R}](\mathbf{k}, E) \quad (3.20)$$

où I et I_{bgd} sont, respectivement, les contributions élastique et inélastique à l'intensité photoémise, que nous discutons dans les parties précédentes de ce même chapitre. Cette convolution implique un élargissement des spectres. Ainsi, l'ajustement des pics dans l'intensité mesurée se fait via une fonction de Voigt, qui est, par définition, la convolution d'une lorentzienne avec une gaussienne.

3.5 Analyses des données ARPES

Cette partie présente les techniques d'analyses des données ARPES utilisées dans les chapitres 5 et 6. Pour ce faire, nous prenons en exemple un spectre pris au point X de la zone de Brillouin de l'URu₂Si₂, à $h\nu = 21.4$ eV, et reporté sur la figure 3.6(a). On y voit deux dispersions : une en forme de 'II' et l'autre, très lourde, proche du niveau de Fermi. Nous modélisons cette structure par une hybridation entre une bande de trou léger et une bande d'électron lourd, mais laissons cela pour la partie 5.1.1.

Sur le panel (a), deux courbes accompagnent le spectre brut. Nous nommons celle affichée dans l'encadré supérieur une MDC, pour Momentum Distribution Curve. Elle

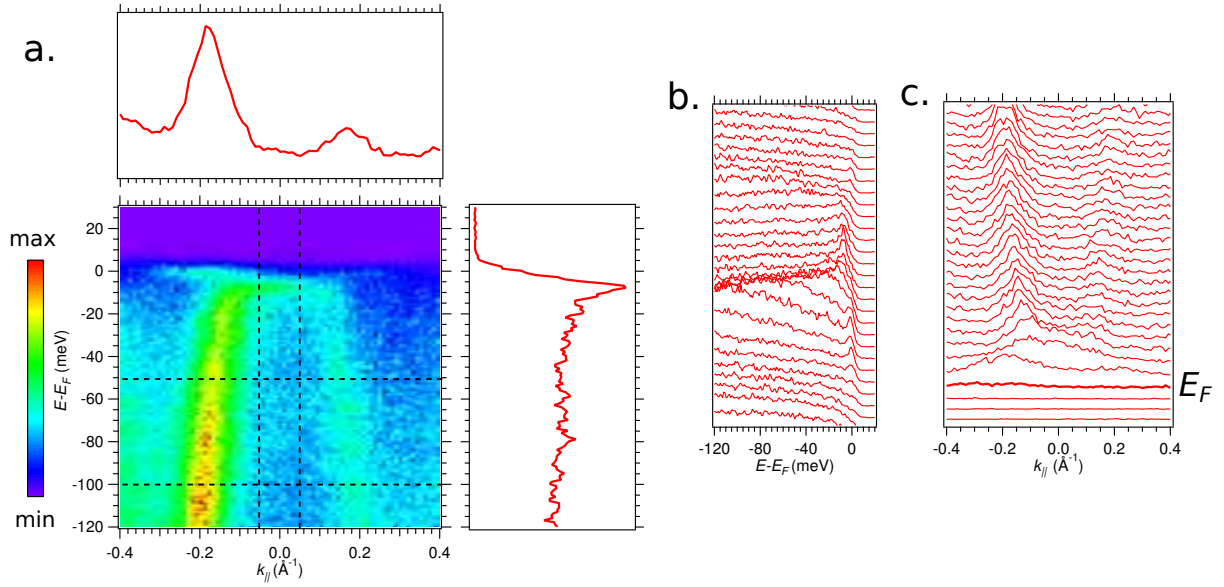


FIGURE 3.6 – **a.** Spectre brut énergie versus moment affiché en niveau de couleur, et mesuré à $h\nu = 21.4$ eV au point X de la zone de Brillouin de l'URu₂Si₂. La courbe dans l'encadré supérieur (droit) s'obtient en intégrant entre les deux lignes discontinues horizontales (verticales). **b.** Empilement de EDCs (Energy distribution curves) intégrées sur 0.03 \AA^{-1} sur le spectre du panel (a). **c.** Empilement de MDCs (Momentum distribution curves) intégrées sur 5 meV sur le spectre du panel (a).

rapporte l'intensité en fonction du moment, intégrée sur une plage d'énergie donnée, ici entre les deux lignes discontinues horizontales sur le spectre brut, c'est à dire de -100 meV à -50 meV . Cette coupe intégrée permet la visualisation de deux pics, à $\sim \pm 0.18 \text{ \AA}^{-1}$, correspondant à la partie inférieure de la dispersion en Π .

Celle de l'encadré droit est désignée par EDC, pour Energy Distribution Curve. L'intensité est, cette fois-ci, rapportée en fonction de l'énergie et intégrée sur une plage en moment donnée, ici entre les deux lignes discontinues verticales, c'est à dire de -0.05 \AA^{-1} à 0.05 \AA^{-1} . Sur cette coupe, nous observons un pic proche du niveau de Fermi, à $\sim -10 \text{ meV}$, correspondant à la partie supérieure de la bande en Π . Nous remarquons aussi une contribution incohérente aux alentours de -70 meV .

Les panels (b) et (c) nous proposent des empilements de EDCs et de MDCs, respectivement. Ils sont réalisés en intégrant régulièrement le long du spectre sur une fourchette fixe, les courbes obtenues sont alors affichées décalées les unes par rapport aux autres de manière à permettre leur visualisation. Ainsi, l'empilement de EDCs sur le panel (b) est obtenue en intégrant sur des fourchettes de 0.03 \AA^{-1} . Il nous permet principalement d'apprécier la dispersion de la partie lourde proche du niveau de Fermi. L'empilement de MDCs sur le panel (c) s'obtient en intégrant sur des fourchettes de 5 meV . Il met plutôt en avant la dispersion légère à plus grande énergie de liaison.

La figure 3.7 affiche des spectres après un traitement lourd. Il faudra toujours être

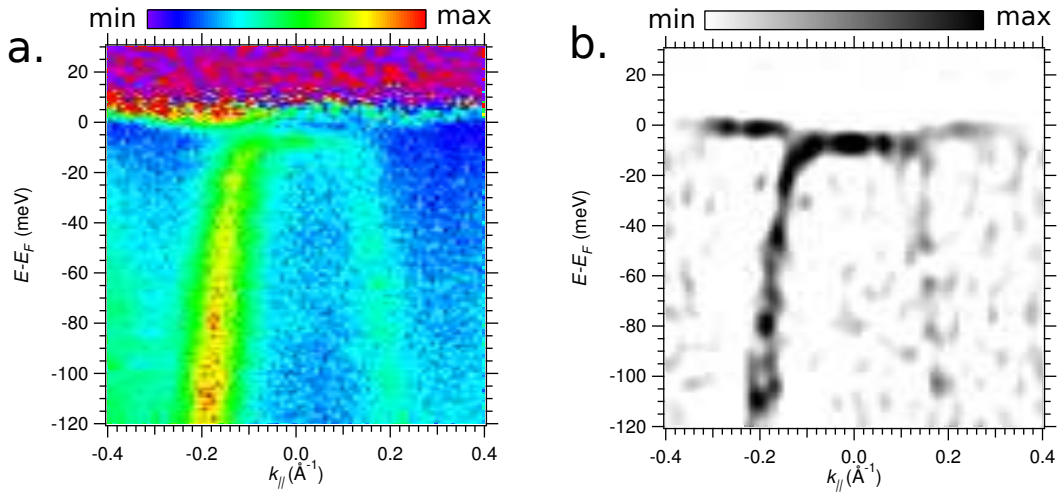


FIGURE 3.7 – **a.** Spectre de la figure 3.6(a) divisé par la fonction de Fermi-Dirac. **b.** dérivée seconde du même spectre, représenté en niveau de gris.

prudent avec les deux outils présentés. Le premier, utilisé sur le panel (a), est la division par la fonction de Fermi-Dirac, il permet l'accès à la partie thermiquement occupée du spectre, $5k_B T$ au dessus du niveau de Fermi, où k_B est la constante de Boltzmann. Dans notre exemple, sur le spectre après division par la fonction de Fermi-Dirac, nous pouvons visualiser la dispersion de la bande d'électron lourd sur toute la fenêtre en moment.

La validité de cette méthode dépend d'une approximation due à la convolution à la fonction de réponse du détecteur, introduite dans la partie 3.4. Pour le comprendre, simplifions l'intensité photoémise comme étant proportionnelle à la fonction spectrale \mathcal{A} pondérée par la fonction de Fermi-Dirac f_{FD} . L'intensité mesurée s'écrit alors : $I_{mes}(E, \mathbf{k}) = [\mathcal{A}(E, \mathbf{k})f_{FD}(E)] * \mathcal{R}(E, \mathbf{k})$. En divisant cet intensité par la fonction de Fermi-Dirac convoluée, dite effective :

$$\frac{I_{mes}(E, \mathbf{k})}{f_{FD}(E) * \mathcal{R}(E, \mathbf{k})} = \frac{[\mathcal{A}(E, \mathbf{k})f_{FD}(E)] * \mathcal{R}(E, \mathbf{k})}{f_{FD}(E) * \mathcal{R}(E, \mathbf{k})} \quad (3.21)$$

on espère obtenir une grandeur liée à la fonction spectrale convoluée seule :

$$\frac{I_{mes}(E, \mathbf{k})}{f_{FD}(E) * \mathcal{R}(E, \mathbf{k})} \stackrel{?}{\propto} \mathcal{A}(E, \mathbf{k}) * \mathcal{R}(E, \mathbf{k}) \quad (3.22)$$

D'un point de vue strict, le comportement de la grandeur obtenue diffère de la grandeur recherchée. Dans la pratique, le résultat de cette méthode est une approximation raisonnable si la résolution $\sigma_{1/2}$ est inférieure ou comparable à la largeur de la marche de Fermi : $4k_B T$ [73].

Enfin, le panel (b) de la figure 3.7 utilise un spectre en dérivée seconde pour mettre en

évidence les différentes dispersions présentes sur le spectre brut de la figure 3.6(a). Dans un premier temps, pour obtenir un tel résultat, le spectre est convolué à une gaussienne à deux dimensions, ici, de largeur 15 meV en énergie et 0.05 \AA^{-1} en moment. Cette convolution permet de minimiser le bruit qui introduirait des artefacts dans la prochaine étape. Cette dernière consiste à calculer la dérivée seconde en énergie et en moment de l'intensité. Nous obtenons ainsi des pics négatifs fins et prononcés là où se trouvent des maxima locaux dans les données brutes. Cette méthode nous permet l'observation de dispersions rendues difficiles dans les données brutes par une tierce contribution plus intense. Pour des raisons de clarté, le spectre pris en exemple est simple, et ne nécessite pas une telle opération. La dérivée seconde se révélera bien plus utile dans les chapitres 5 et 6, notamment pour mettre en évidence les dispersions proches de l'état de surface de l' URu_2Si_2 , déjà présenté par la partie 3.3. Cependant, cette méthode peut donner lieu à des artefacts. Il est donc important de toujours vérifier que les dispersions dont elle permet la visualisation se trouvent sur le spectre brut.

Chapitre 4

L'ARPES dans la pratique

La mise en place d'une installation ARPES nécessite différentes compétences, allant de l'optique à l'ultra-vide en passant par la cryogénie. Durant l'ensemble de ma thèse, notre groupe n'a pas bénéficié d'installation propre. Toutes nos mesures ont été réalisées en tant qu'utilisateurs, soit en laboratoire dans l'équipe du professeur Reinert à Würzburg, soit sur divers synchrotrons : sur la ligne PGM-B au SRC (Synchrotron Radiation Center) à Stoughton WI, sur la ligne 1[^]3 de BESSY-II à Berlin et sur la ligne CAS-SIOPÉE de SOLEIL à Saint-Aubin. Les caractéristiques de chacune de ces installations permettent des mesures différentes.

La réalisation de mesures ARPES nécessite quatre éléments primordiaux :

- une lumière monochromatique et intense, assurant la résolution en énergie et une statistique suffisante.
- l'accès optique à l'échantillon, n'admettant aucune fenêtre : elle dérangerait nécessairement le flux d'électron. De fait, il faut un vide très poussé dans la chambre d'analyse, dit ultra-vide, au minimum de l'ordre de 10^{-8} mbar et dans la mesure du possible de l'ordre de 10^{-11} mbar. D'une part pour permettre aux électrons d'atteindre l'analyseur sans être diffusés, mais surtout pour éviter que la surface soit trop rapidement polluée.
- une surface cristalline pour assurer la périodicité, et donc observer les états dispersifs, et suffisamment plane, pour obtenir une bonne résolution en angle, très dépendante de la bonne définition de la normale à la surface.
- un analyseur capable de résoudre énergie cinétique et angle d'émission des électrons.

Selon la physique étudiée, s'ajoute à cela la mise à froid. En plus d'améliorer la résolution en énergie, les basses températures nous permettent l'observation des différents 2DEGs et l'étude de la transition d'ordre caché se situant à 17 K.

Ce chapitre présente les défis techniques auxquels doivent faire face de telles installations, et résume les caractéristiques de celles citées ci-dessus.

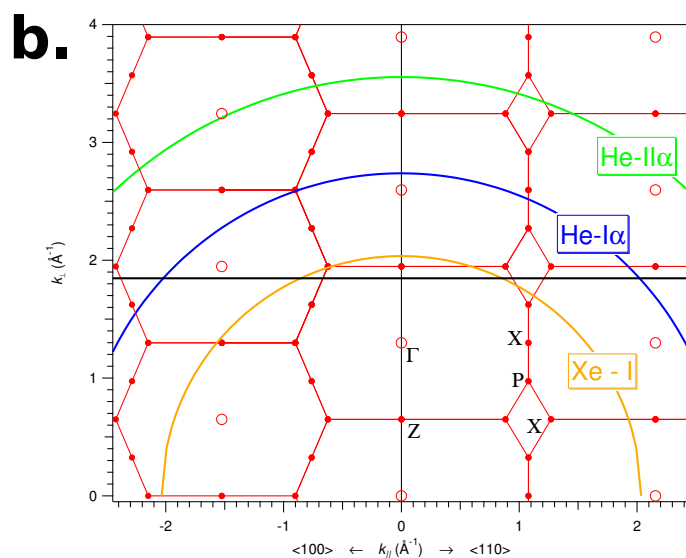
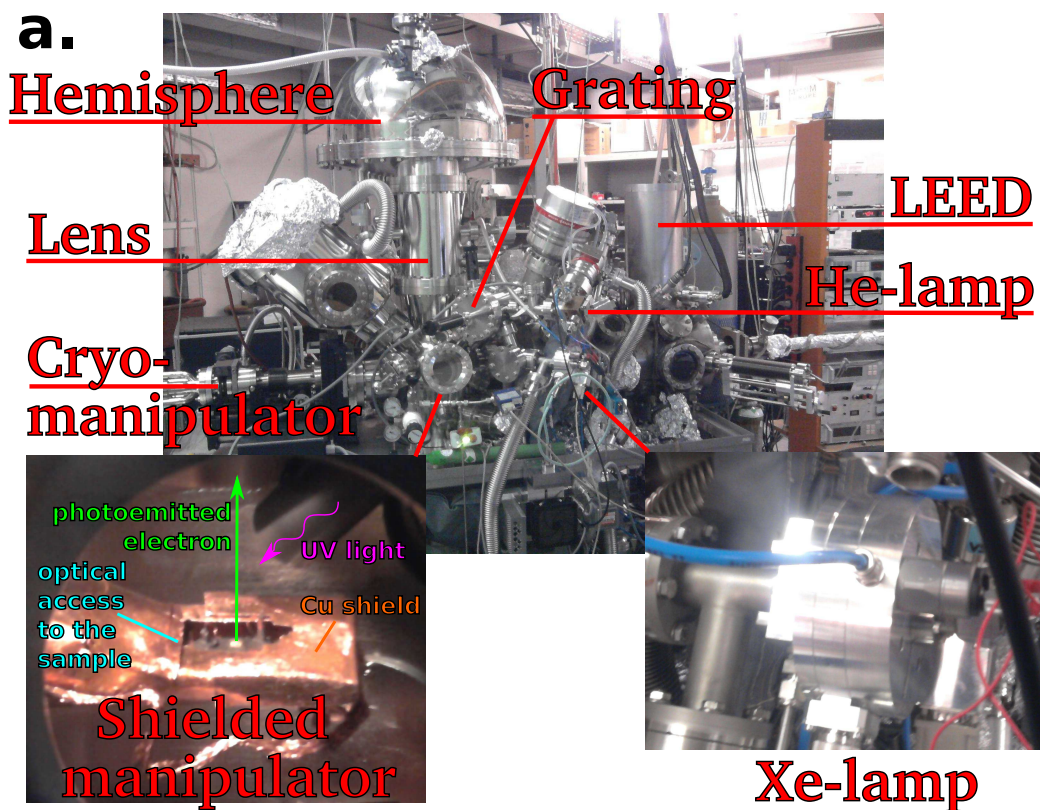


FIGURE 4.1 – **a.** Installation de l'équipe du professeur Reinert à Würzburg. À noter que le sas d'entrée se trouve de l'autre côté. **b.** Zones de l'espace réciproque accessible grâce aux lampes à hélium et xénon. La limite due à la réfraction à la surface est représentée par le trait noir.

4.1 Lumière en laboratoire : lampe à plasma

Les lampes à plasma, ou lampes à décharge, fonctionnent par ionisation d'un gaz en lui appliquant une très haute tension. La désexcitation des ions se fait avec l'émission de photons, produisant un spectre de raies caractéristiques. La lampe à hélium est très utilisée, avec les raies He-I α et He-II respectivement à 21.2 eV et 40.8 eV. L'installation de Würzburg la couple avec un monochromateur, permettant d'atteindre une résolution d'environ 5 meV. Lampe à hélium et monochromateur sont tous deux indiqués sur la photo de l'installation, figure 4.1(a). Cette lampe est cependant contraignante. Il n'existe, en effet, aucune fenêtre transparente à cette énergie de photon pouvant séparer chambre à plasma et chambre d'analyse sans bloquer le faisceau lumineux. Le plasma pollue donc le vide de la chambre, l'amenant à des valeurs de l'ordre de 10^{-8} mbar. En plus de diffuser les électrons photoémis dans la chambre, la surface de l'échantillon est alors constamment bombardée par ces ions. Cet effet peut être modéré en allongeant le parcours de faisceau lumineux au travers d'un capillaire fortement pompé.

Une lampe à xénon équipe aussi l'installation de Würzburg, visible sur l'encart droit de la figure 4.1(a), avec la raie Xe-I à une énergie de 8.4 eV et une résolution de 4 meV. Cette lampe a l'avantage de pouvoir être séparée de la chambre d'analyse par une fenêtre de MgF $_2$.

La figure 4.1(b) montre les zones de l'espace réciproque de l'URu $_2$ Si $_2$ accessibles grâce à ces deux lampes. La collaboration avec l'équipe du professeur Reinert nous a ainsi permis d'obtenir de nombreux résultats [74, 70, 30] discutés chapitre 5. Malgré la résolution et la liberté que permet cette installation en laboratoire, le besoin de réaliser des dépendances en énergie de photon et des mesures à plus hautes énergies de photon nous a mené à mesurer sur synchrotron.

4.2 Lumière en synchrotron

La création d'un rayonnement synchrotron repose sur l'accélération à des vitesses relativistes et la déviation de particules chargées, souvent des électrons. Ces derniers sont créés et successivement accélérés dans un LINAC (accélérateur linéaire) puis un booster (accélérateur circulaire), pour être enfin injectés dans l'anneau de stockage. Ce dernier comprend plusieurs éléments permettant la rectification de la focalisation du faisceau, ou encore la réaccélération des paquets d'électrons. En effet, ces derniers perdent de l'énergie à chaque aimant de courbure et élément d'insertion (onduleur) où ils émettent le précieux rayonnement synchrotron. Les lignes de lumière se situent dans le prolongement de ces éléments afin de récupérer le rayonnement, qu'elles s'occupent ensuite de monochromatiser et de refocaliser. La figure 4.2 schématise un tel synchrotron en indiquant l'ensemble des éléments cités. Nous noterons qu'un synchrotron peut avoir

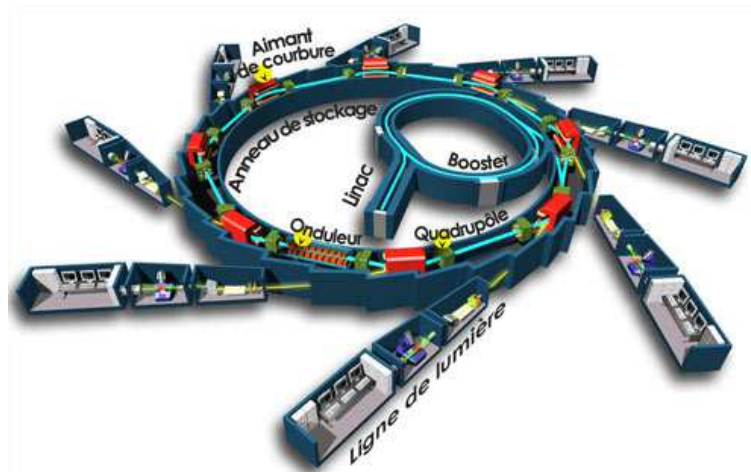


FIGURE 4.2 – Schéma d'un synchrotron de type SOLEIL. (EPSIM 3D/JF Santarelli, Synchrotron Soleil)

plusieurs modes de fonctionnement. Plus spécifiquement, les synchrotrons de seconde génération, tel que le SRC, fonctionnent par injection régulière de nouveaux paquets d'électrons dans l'anneau de stockage. Ainsi l'intensité du faisceau, et donc de la lumière produite, décroît avec le temps qui la sépare de la dernière injection. C'était encore récemment le cas de BESSY-II, qui fonctionne désormais sur un mode similaire à celui de SOLEIL : le top-up mode, assurant une intensité quasi-constante du rayonnement.

La création et la maintenance de tels paquets d'électrons a mobilisé et mobilise encore les compétences de nombreux chercheurs, ingénieurs et techniciens. Un exposé plus complet en est fait dans les archives des Techniques de l'ingénieur [75]. Nous nous contenterons ici de décrire les caractéristique et le contrôle de la lumière obtenue.

Les caractéristiques du rayonnement synchrotron obtenu dépendent de l'onduleur et de sa configuration. Pour optimiser son fonctionnement, les paramètres d'un onduleur (intensités parcourant les bobines) sont tabulés, indiquant pour quelles valeurs le rayonnement émis aura un spectre centré sur l'énergie de photon désirée, et aura la polarisation désirée. Le spectre obtenu est continu et peut s'étendre de l'infrarouge aux X durs en passant par l'ultra-violet. Pour assurer la résolution en énergie, la ligne de lumière le monochromatise en le diffractant avec un réseau ; en modifiant l'angle de ce réseau, on sélectionne l'énergie de photon. En réalité, le rayonnement n'est alors pas tout à fait monochromatique, il contient les différents ordres induits par la diffraction. Ainsi, on observe une contribution supplémentaire au dessus du niveau de Fermi. Le premier ordre est toujours plus intense, mais il arrive que des niveaux de cœurs contribuent aussi de façon importante à l'intensité photoémise par le second ordre, ce qui peut alors devenir gênant et rendre la mesure difficile. Un filtre pourra régler le problème, mais il réduit

par la même occasion l'intensité du premier ordre. À noter que pour reconnaître les contributions de second ordre, il suffit de modifier l'énergie de photon d'un petit $\Delta h\nu$: le spectre de premier ordre se décalera de la même valeur en énergie cinétique, alors que la contribution de second ordre se décalera de $2 \times \Delta h\nu$.

Le contrôle de la polarisation dépend de l'onduleur utilisé. Les lignes CASSIOPÉE et 1[^]3 permettent de modifier la polarisation à souhait, linéaire, circulaire ou elliptique avec une orientation modulable. PGM-B ne propose que la polarisation linéaire horizontale.

4.3 Vide et mise à froid

Pour obtenir des données de qualité, le placement de l'échantillon sous ultra-vide est crucial. Pour créer et maintenir ce vide, plusieurs technologies de pompage sont utilisées. De plus, une attention particulière est apportée à ne pas introduire d'élément qui dégazerait dans la chambre, tel que la plupart des matériaux organiques ou des colles traditionnelles.

Après une fermeture hermétique avec des joints en cuivre, on étuve l'installation et un pompage primaire est réalisé. Après quoi, palier par palier, d'autres méthodes de pompage sont utilisées : pompe turbo, pompe ionique, pompe à froid, et de façon ponctuelle, pompe à évaporation de titane. On atteint alors une pression de l'ordre de 10^{-10} à 10^{-11} mbar.

La mise à froid se fait via un doigt froid dans le manipulateur venant en contact avec le verso du porte échantillon. Les quatre installations décrites utilisent des méthodes différentes pour faire descendre le doigt froid en température, toujours en le faisant parcourir par de l'hélium. Cependant un facteur limite fortement la descente en température : le rayonnement de corps noir. En effet, l'accès optique, nécessaire à la mesure ARPES, expose l'échantillon aux rayonnements produits par les parois de la chambre et le nez de l'analyseur. Ces derniers sont à température ambiante ($\sim 300\text{K}$). La puissance surfacique transmise P est proportionnelle à un terme en température élevé à la puissance 4 : $P = \sigma T^4$, où $\sigma = 5.67 \times 10^{-8} \text{ W.m}^{-2}.\text{K}^{-4}$ est la constante de Stefan-Boltzmann [76]. Pour limiter cette puissance conséquente transmise par l'environnement, un écran en contact avec le doigt froid vient protéger l'échantillon. On peut voir celui de l'installation de Würzburg dans l'encart gauche de la figure 4.1(a). La suite décrit la mise à froid sur les quatre installations utilisées durant cette thèse.

Sur PGM-B, un pulse-tube refroidit le doigt froid par un mécanisme à base d'ondes thermoacoustiques [77]. Ce dispositif a l'avantage de ne pas nécessiter de recharge d'hélium, ni de réglage du débit en cours de manipulation. Le pulse-tube injecte par impulsion régulière, impliquant d'importantes vibrations de toute l'installation. Ceci constitue un

clair désavantage de cette technique : en vibrant, l'échantillon sort du point focal de l'analyseur, impliquant une perte de résolution. Les échantillons d'oxyde isolant présentent parfois des différences importantes de potentiel entre différents points de leur surface, ainsi nous avons pu observer les vibrations sur le bras manipulateur se traduire directement en oscillations de la position du niveau de Fermi. L'installation n'est pas à proprement dit équipée d'un écran, mais la forme du bras manipulateur assure un minimum l'isolation de la surface de l'échantillon vis-à-vis des parois de la chambre. Durant les campagnes menées dans le cadre de cette thèse, nous avons constaté sur cette installation une température minimum d'environ 25 K.

Sur CASSIOPÉE, et sur l'installation en laboratoire de Würzburg, l'hélium est injecté depuis une bouteille, en provoquant dans cette dernière une sur-pression. En réglant l'ouverture de la canne de transfert, on ajuste le débit. Cette technique nécessite le remplacement régulier de la bouteille, provoquant un réchauffement temporaire de l'échantillon. Les deux installations protègent l'échantillon avec un écran, et on y constate une température minimale d'environ 8 à 10 K.

Enfin, la ligne 1³ utilise un cryostat à He³, nécessitant que le bras manipulateur soit surplombé d'un pot d'He⁴. En plus du premier écran en contact avec le doigt froid, un deuxième écran refroidit par azote liquide à 77 K vient protéger l'échantillon. Ainsi, l'installation permet d'amener l'échantillon à une température inférieure à 1 K [78]. Ceci est un avantage décisif dans l'étude de l'URu₂Si₂ : une telle température permet d'obtenir des pics de quasiparticules mieux résolus. L'utilisation de l'installation s'en trouve malheureusement plus difficile. En effet, le poids important du pot d'hélium rend délicat le mouvement du bras manipulateur dans le plan, ayant pour conséquence une non reproductibilité de la position. Aussi, les écrans gênent parfois l'accès optique à l'échantillon. Toutefois, la qualité des données obtenues, rapportées dans le chapitre 5, justifie les heures passées à retrouver un échantillon dont on a perdu la position et les artefacts dus aux écrans.

4.4 Qualité de la surface

Pour faire des mesures d'ARPES, la surface de l'échantillon doit être propre pour ne pas diffuser les électrons photoémis, ainsi que cristalline et plane pour obtenir des données résolues en angle. Deux méthodes assurent la propreté de la surface. La première consiste à préparer la surface, soit in-situ, soit moyennant un recuit. La seconde demande de cliver ou de fracturer l'échantillon de façon à mettre à nue une surface cristalline propre. Notre groupe commence à explorer la préparation de surface depuis peu, notamment avec le travail de Tobias Rödel [79]. Les résultats de ma thèse sont, quant à eux, issus de surfaces clivées ou fracturées. La violence de cette méthode peut

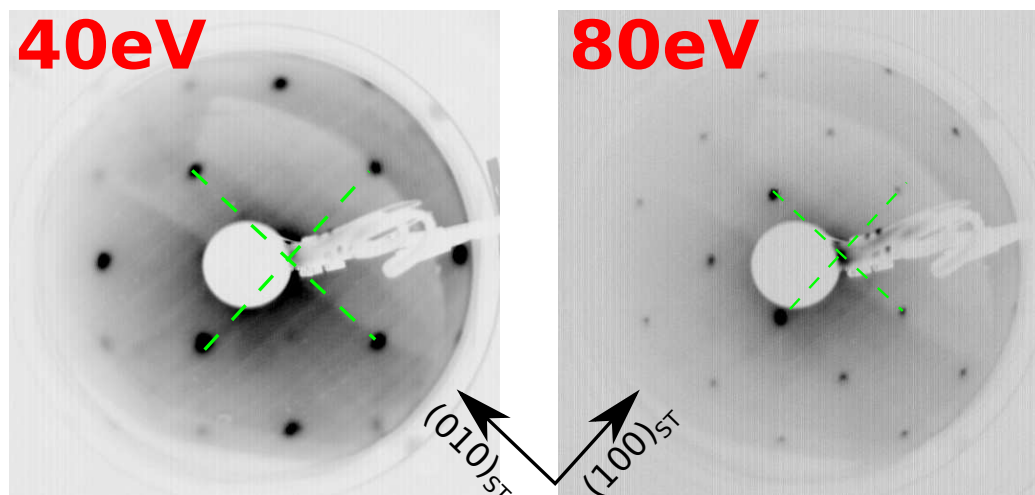


FIGURE 4.3 – Mesures LEED réalisées à 40 et 80 eV sur une surface (001) d' URu_2Si_2 . Les traits en pointillés verts représentent la périodicité observée, correspondant à la surface (001) d'un cristal à maille tétragonale. Les deux flèches noires indiquent l'orientation des vecteurs unitaires du réseau tétragonal simple dans le plan. Le cercle violet met en évidence un pic supplémentaire, se répétant au milieu des mailles voisines.

provoquer des défauts ou des reconstructions importantes de la surface. Malgré que les données ARPES apportent elles-mêmes les informations sur la périodicité et la symétrie de la surface, le besoin de vérifier l'état de cette dernière peut alors se ressentir. Les installations ARPES de Würzburg, CASSIOPÉE et 1^3 sont équipées d'un LEED (Low Energy Electron Diffraction) permettant d'étudier par la diffraction d'électron le caractère cristallin d'une surface, et sa symétrie. Cette technique est extrêmement sensible à la surface, et ne traduit la structure cristalline que des quelques premières couches atomiques, voir souvent exclusivement de la première. La figure 4.1(a) indique le LEED de l'installation de Würzburg.

La figure 4.3 reporte des mesures de diffraction d'électron à 40 et 80 eV sur la surface d'un échantillon d' URu_2Si_2 clivé à Würzburg. La netteté des pics s'y présentant prouve le caractère cristallin de la surface. À noter que la première couche à la surface (001) d'une structure tétragonale centrée est équivalente à celle d'une structure tétragonale simple. Ainsi, les électrons ne pénétrant que peu dans le solide, nous retrouvons sur ces spectres la symétrie 4 et la périodicité attendue à la surface (001) d'une structure tétragonale simple. Des pics supplémentaires, moins intenses, sont visibles sur le LEED à 40 eV. Ils peuvent être synonyme d'une reconstruction avec doublement de maille à la surface. Nous ne connaissons pas l'état de la surface, mais si elle se reconstruit, il peut paraître raisonnable que l'état de surface discuté dans le chapitre précédent en soit une conséquence. L'intensité importante de cet état de surface gêne la mesure ; connaître et contrôler la possible reconstruction de la surface (001) clivée pourrait alors l'écarter.

Nous discuterons les mesures LEED à la surface (111) de KTaO_3 au chapitre 6.

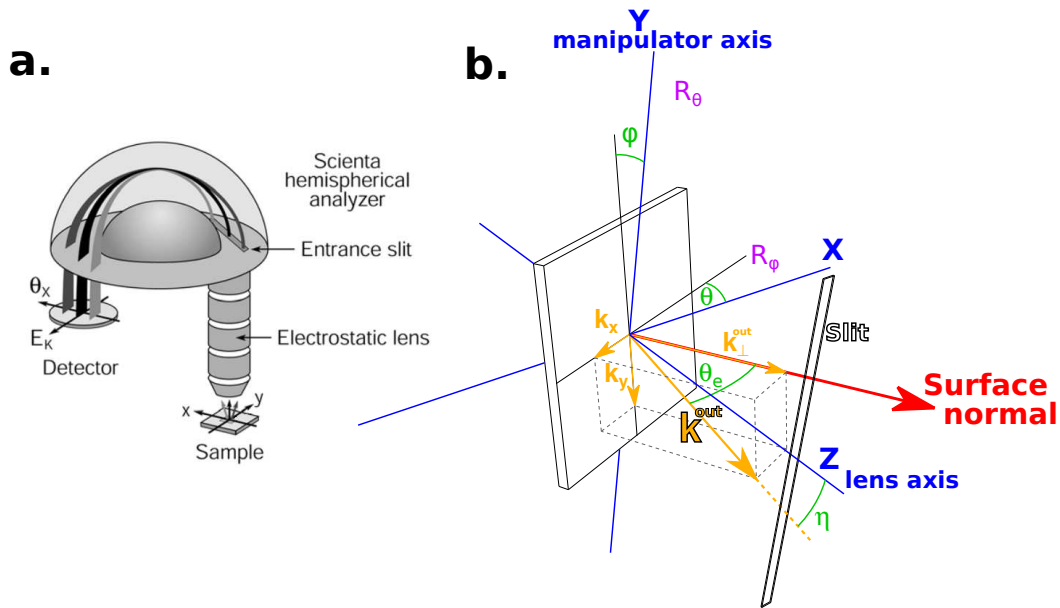


FIGURE 4.4 – **a.** Analyseur hémisphérique Scienta. Extrait de [65]. **b.** Angles utilisés dans la pratique en ARPES.

4.5 Analyseur hémisphérique

Pour mesurer énergies cinétiques et angles d'émission des électrons photoémis, les quatre installations décrites dans le présent manuscrit utilisent un analyseur hémisphérique Scienta R4000. Ce dernier est constitué de deux parties : une lentille électronique, permettant de résoudre les électrons en angle, et un déflecteur, permettant la résolution en énergie. Tous deux sont visibles sur l'installation de Würzburg figure 4.1(a), et la figure 4.4(a) schématise leur fonctionnement.

La lentille électronique, suivie d'une fente droite ou courbée, sépare les électrons par rapport à leur angle dans le plan de la fente à l'aide d'un champ électrostatique transverse à son axe et modulé le long de ce dernier. Grâce au potentiel retardateur ϕ_{ret} , longitudinal à son axe, elle se charge aussi de centrer l'énergie désirée des électrons sur l'énergie de passage E_P , dont la valeur se règle en fonction du flux d'électrons photoémis, et de leur énergie cinétique maximale.

Après les avoir ainsi séparés en angle, le déflecteur, ou hémisphère, sépare les électrons en énergie dans l'autre direction grâce à un potentiel électrostatique central V . Ce potentiel fait orbiter les électrons vers l'autre côté de l'hémisphère où leur point d'arrivée dépend de leur énergie cinétique à l'entrée de l'hémisphère.

La détection est alors réalisée par une caméra CCD couplée à des canaux amplificateurs et à une plaque fluorescente.

Avec une énergie de passage de 2-5 eV, le Scienta R4000 atteint une résolution en énergie de 1-2 meV et en angle de 0.2° .

4.6 Géométrie, bras manipulateur et angles

Se déplacer dans l'espace réciproque nécessite de contrôler l'angle dans l'espace réel entre la normale à la surface mesurée et l'axe de l'analyseur, mais aussi de connaître l'orientation de la fente de l'analyseur par rapport à ce même axe. Le contrôle de l'angle d'émission θ_e se fait via deux rotations, et donc deux angles dans l'espace. La figure 4.4(b) schématise l'ensemble de ces quantités, décrivons-les. L'angle θ quantifie la rotation du manipulateur sur lequel se situe l'échantillon autour de son axe. L'angle φ quantifie, quant à lui, la rotation autour de l'axe perpendiculaire à l'axe du manipulateur, et parallèle à la surface mesurée de l'échantillon. Lors de chacune de nos mesures, la fente de l'analyseur était orientée parallèlement à l'axe du manipulateur. On désigne par η l'angle entre l'axe de l'analyseur et le moment \mathbf{k} d'un électron passant la fente. Dans cette configuration, faire une dépendance en fonction de l'angle θ permet d'obtenir une cartographie de l'espace réciproque dans le plan, plus précisément sur une sphère d'énergie constante. L'angle φ n'est modifiable que sur PGM-B, et sert alors principalement à aller dans une zone de Brillouin différente, où les éléments de matrice pourront être intéressants. Cependant, le montage de l'échantillon sur son support implique un angle φ_0 qui doit être pris en compte sur toutes les installations.

Dans le repère de l'installation, équivalent à celui de l'échantillon pour θ et φ nuls, le moment $\mathbf{k}^{out'}$ d'un électron mesuré s'exprime :

$$\mathbf{k}^{out'} = \sqrt{\frac{2m_e}{\hbar^2}} E_K^{1/2} \begin{pmatrix} 0 \\ \sin \eta \\ \cos \eta \end{pmatrix} \quad (4.1)$$

Les équations 3.2 et 3.3, introduites précédemment, expriment les composantes du moment en fonction de l'angle θ_e . Pour adapter ces équations aux angles utilisés dans la pratique, nous devons opérer un changement de base entre le repère de l'installation et celui de l'échantillon par deux rotations successives, R_θ et R_φ , illustrées figure 4.4(b) :

$$\mathbf{k}^{out} = \sqrt{\frac{2m_e}{\hbar^2}} E_K^{1/2} \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & \cos \varphi & \sin \varphi \\ 0 & -\sin \varphi & \cos \varphi \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \cos \theta & 0 & -\sin \theta \\ 0 & 1 & 0 \\ \sin \theta & 0 & \cos \theta \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 \\ \sin \eta \\ \cos \eta \end{pmatrix} \quad (4.2)$$

$$k_x = k_x^{out} = -\sqrt{\frac{2m_e}{\hbar^2}} E_K^{1/2} \sin \theta \cos \eta \quad (4.3)$$

$$k_y = k_y^{out} = \sqrt{\frac{2m_e}{\hbar^2}} E_K^{1/2} (\sin \eta \cos \varphi + \cos \theta \cos \eta \sin \varphi) \quad (4.4)$$

$$k_\perp^{out} = \sqrt{\frac{2m_e}{\hbar^2}} E_K^{1/2} (\cos \theta \cos \eta \cos \varphi - \sin \eta \sin \varphi)$$

avec $\mathbf{k}_{\parallel} = k_x \hat{\mathbf{x}} + k_y \hat{\mathbf{y}}$. À l'aide de l'équation 3.7, on déduit la composante perpendiculaire à l'intérieur du cristal :

$$k_{\perp} = \sqrt{\frac{2m_e}{\hbar^2}} [E_K (\cos \theta \cos \eta \cos \varphi - \sin \eta \sin \varphi)^2 + V_0]^{1/2} \quad (4.5)$$

Selon la géométrie et les conventions utilisées sur une installation, le signe des angles pourra changer.

Chapitre 5

L'ordre caché dans l'URu₂Si₂ par photoémission

L'ARPES fut longtemps une technique peu usitée dans l'étude des systèmes de fermions lourds. En effet, les grandes masses et les faibles dispersions associées nécessitent une très bonne résolution en énergie de l'ordre du milli-électron-volt. De plus, l'étude de certaines phases, comme l'ordre caché, nécessite des températures difficiles à atteindre sous vide. Ce genre de spécifications ne fut réalisable que récemment, entraînant un fort engouement dans l'étude de ces systèmes.

Ainsi de nombreux travaux d'ARPES vinrent contribuer à la caractérisation de la phase d'ordre caché dans l'URu₂Si₂. Ce chapitre commence par mettre en relation la structure électronique au point X avec la cohérence de Kondo et le caractère dual des électrons f dans la phase paramagnétique. Il présente ensuite les différentes dispersions observées aux points Γ et Z, ainsi que leurs évolutions à travers la transition d'ordre caché. Enfin, l'étude à très haute résolution de ces mêmes dispersions sur une zone plus large de l'espace réciproque, nous permet d'exposer pour la première fois la mesure de nouveaux feuillets de Fermi dans la phase d'ordre caché, et la fermeture du gap propre à cette dernière lors de la transition vers la phase paramagnétique.

Après avoir présenté l'ensemble des mesures, ce chapitre mène des comparaisons expérimentales et théoriques. Nous y montrons l'accord avec les mesures de Shubnikov-de-Hass et discutons la perte d'entropie mesurée dans la chaleur spécifique, toutes deux présentées dans le chapitre 2.1. Finalement, nous remarquons que, modulo une renormalisation importante, les calculs d'Oppeneier [17] prédisent des dispersions similaires à celles mesurées.

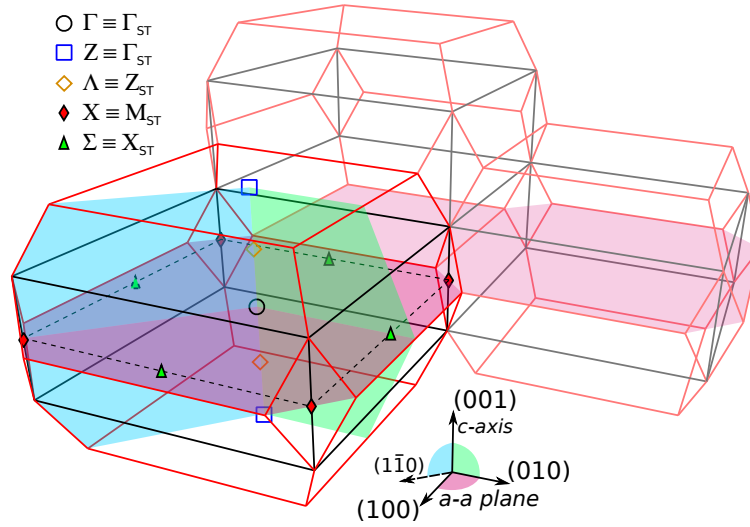


FIGURE 5.1 – Zone de Brillouin de la structure tétragonale centrée en rouge et tétragonale simple en noir. Les plans semi-transparents, sur la zone de Brillouin et sur le repère, illustrent les différentes coupes que nous discutons dans le texte.

5.1 Mesures de photoémission

L'ensemble des échantillons mesurés crût dans un four tri-arc par procédé de Czochralski, avant d'être recuits à 900 °C sous ultra-vide pendant 10 jours, assurant la meilleure qualité cristalline actuellement disponible. Pour nos mesures en Europe, Pascal Lejay de l'Institut Néel nous a fourni les échantillons. Tandis que nos mesures aux États-Unis ont été possible grâce aux échantillons fournis par Tomasz Durakiewicz du Los Alamos National Laboratory.

Pour nous permettre de situer les mesures, la figure 5.1 rapporte la zone de Brillouin de la structure tétragonale centrée, calculée au chapitre 1.1 et représentée en rouge. En noir, nous y trouvons aussi la zone de Brillouin de la structure tétragonale simple. La légende précise le nom des différents points de la zone de Brillouin tétragonale centrée, avec leurs équivalents dans la zone tétragonale simple. Cette dernière étant plus réduite que la première, Γ et Z y portent le même nom : Γ_{ST} . Afin d'éviter toute confusion, nous menons dorénavant toutes nos discussions avec la notation propre à la structure tétragonale centrée.

5.1.1 Réseau cohérent de Kondo – Itinérance

Dans une publication de 2011, Denlinger met en relation ses mesures au point X avec la physique de Kondo [80], en comparant des spectres hors et en résonance, reproduits figure 5.2(a-b). La présence du poids spectral très localisé sur le niveau de Fermi uniquement dans la mesure en résonance atteste de son caractère orbital f . De plus, la forme

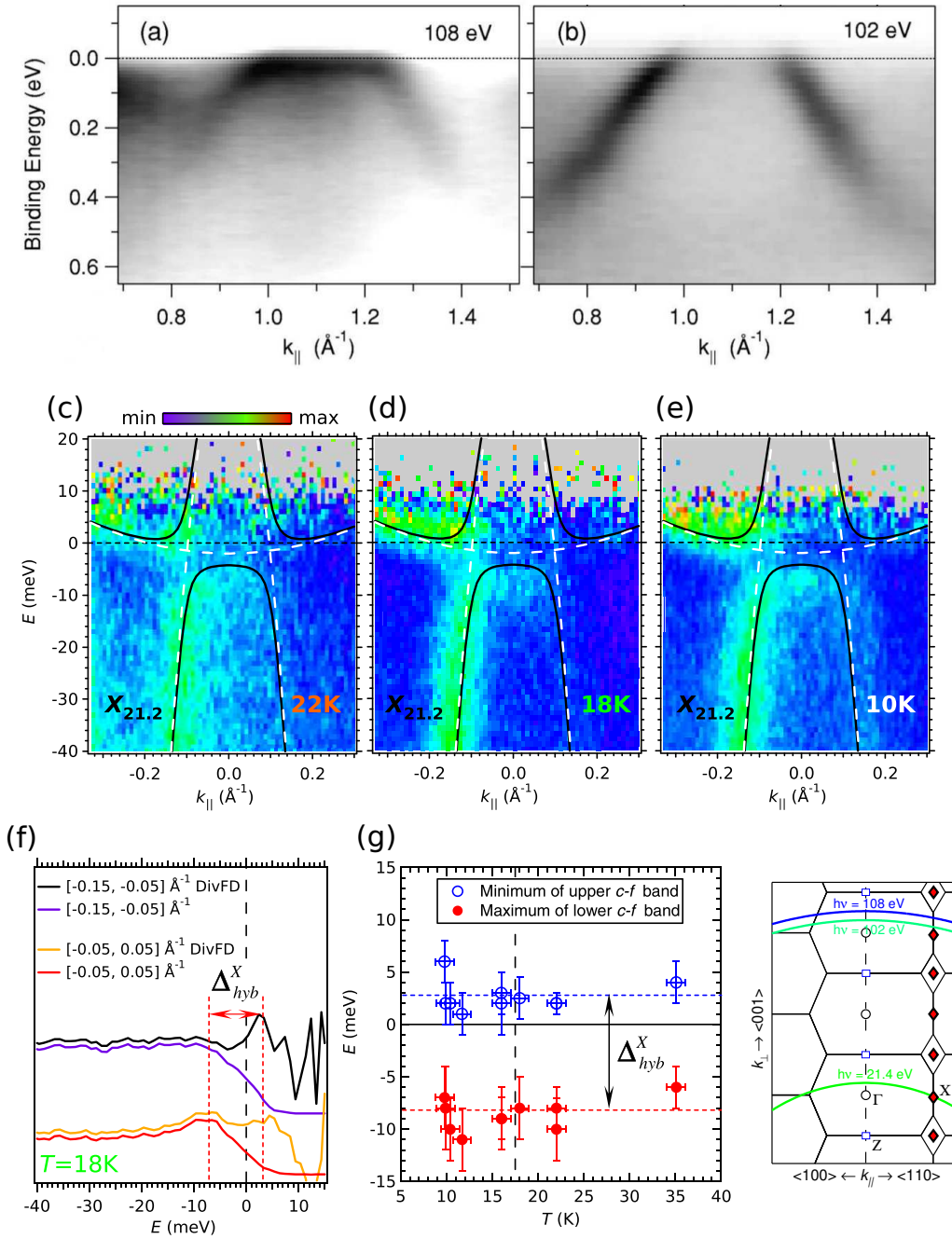


FIGURE 5.2 – **a-b.** Spectres au point X, en résonance ($h\nu = 108$ eV) et hors résonance ($h\nu = 102$ eV) [80]. **c-d-e.** Spectre au point X, à $h\nu = 21.4$ eV à 22 K, 18 K et 10 K. Les lignes noires sont des ajustements de la structure de bande observée par l'hybridation de dispersions paraboliques, elles-mêmes représentées par les lignes blanches discontinues [30]. **f.** Intensité photoémise en fonction de l'énergie intégrée sur des fourchettes en moment indiquées par la légende [30]. **g.** Évolution du gap d'hybridation en fonction de la température [30].

en Π de la bande observée correspond parfaitement à l'hybridation d'une bande lourde et d'une bande légère présente dans le modèle périodique d'Anderson. Nous observons ici la cohérence de Kondo dans la phase paramagnétique, signe du caractère au moins partiellement itinérant des électrons f .

Le travail de notre groupe, avec ma contribution, viendra plus tard confirmer cette image, grâce à des mesures de haute résolution en énergie (~ 5 meV) prises avec la lampe He de l'installation de Würzburg, de part et d'autre de la transition [30]. La figure 5.2 rapporte ces mesures pour trois températures, 22 K, 18 K et 10 K respectivement sur les panels (c, d, e). Un ajustement satisfaisant par un simple modèle d'hybridation à deux niveaux, figure 5.2(c, d, e), s'obtient en attribuant une masse de $\sim 70 m_e$ à la bande lourde et de $\sim -0.9 m_e$ pour la bande de conduction, avec un gap d'environ 11 meV, figure 5.2(f). La dispersion de la bande lourde atteste de l'itinérance, au moins partielle, des électrons f , indépendamment de l'hybridation.

Enfin, l'étude systématique de la dépendance en température de cette structure ne montre aucune évolution au travers de la transition d'ordre caché, figure 5.2(g), appuyant sa stricte relation avec la cohérence de Kondo, à $T \lesssim 70$ K.

5.1.2 Dispersion en émission normale et son évolution en température

La lampe He de l'installation de Würzburg permet aussi à notre groupe d'approcher le point Γ . La figure 5.3, extraite de [74], en expose les différentes dispersions mesurées à 13 K, avec le spectre brut panel (a). Nous attribuons la forte intensité liée à ~ -30 meV à un état de surface, comme déjà discuté au chapitre 3.3 qui fait référence au travail de Florin Boariu [70]. Nous observons deux autres dispersions, une bande lourde proche du niveau de Fermi et une bande légère qui longe l'état de surface ; toutes deux visibles sur la seconde dérivée panel (b). L'empilement d'EDCs, panel (c), permet d'apprécier la dispersion en forme de 'M' de la bande lourde, appuyant encore une fois le caractère itinérant des électrons f . Enfin, l'empilement de MDCs sur le panel (d) permet de lire la dispersion de la bande légère directement sur les données brutes.

Intéressons-nous maintenant à l'évolution en température de cette structure. En proposant des spectres intégrés en angle à différentes températures, le panel (a) de la figure 5.4 nous montre que la bande lourde se décale progressivement vers de plus haute énergie de liaison, et traverse le niveau de Fermi lors de la transition vers l'état paramagnétique. Cette observation concorde avec le saut de chaleur spécifique, synonyme d'une instabilité de la surface de Fermi.

Yoshida et collaborateurs rapportent une structure similaire au point Z dans la phase d'ordre caché, grâce à des mesures de laser-ARPES à $h\nu = 7$ eV [81]. Tandis qu'ils y observent la disparition de la bande lourde dans la phase paramagnétique, illustré

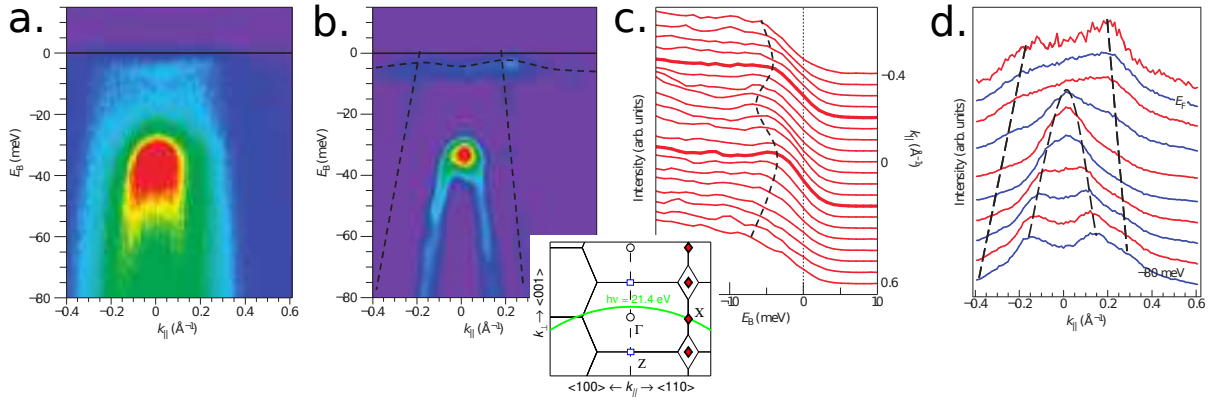


FIGURE 5.3 – L'ensemble de ces données sont extraits de [74]. **a.** Spectre brut à 13 K proche du point Γ , pris en émission normale avec la lampe He. **b.** Seconde dérivée du spectre au panel (a). **c.** Empilement d'EDCs mettant en évidence la dispersion lourde au panel (a). **d.** Empilement de MDCs mettant en évidence la dispersion légère au côté de l'état de surface.

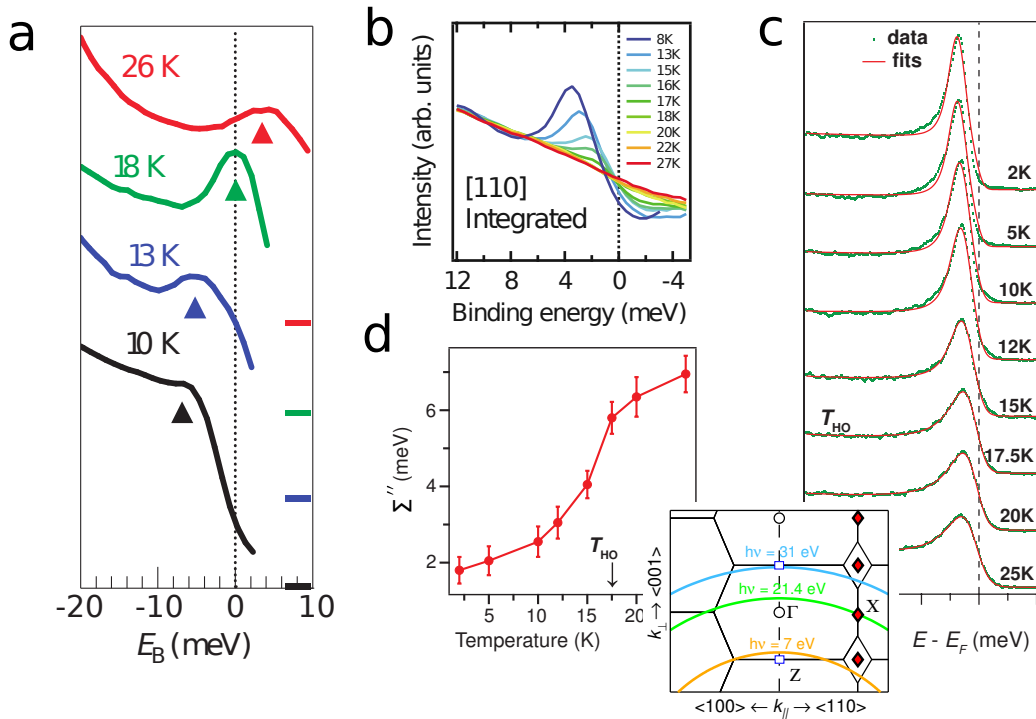


FIGURE 5.4 – **a.** Spectres intégrées à différentes températures, mesurées à $h\nu = 21.4$ eV. La bande lourde au point Γ croise le niveau de Fermi lors de la transition d'ordre caché [74]. **b.** Extinction de la bande lourde dans la phase paramagnétique au point Z, sur des courbes intégrées en angle et mesurée à $h\nu = 7$ eV. La courbe bleue foncée montre le pic bien formé à 8 K, se déplaçant vers le niveau de Fermi avec une température ascendante, il s'affaiblit jusqu'à ne plus être visible au dessus de la transition dès la courbe jaune à 20 K. [81]. **c.** Évolution de la bande lourde au point Z, mesurée à $h\nu = 31$ eV [82]. La bande lourde est, ici, toujours observée dans la phase paramagnétique. **d.** Dépendance en température de la largeur de la bande lourde rapportée panel (c) [82].

par le panel (b), les données mesurées par Chatterjee et collaborateurs au point Z, et rapportées panel (c), l'exhibent toujours, quoiqu'atténuée [82]. Ces dernières furent prises à $h\nu = 31$ eV, expliquant donc leurs disparités par des éléments de matrice, extrêmement sensibles à l'énergie de photon dans l'URu₂Si₂ [82]. L'atténuation du pic sur les données du panel (c) s'accompagne d'un élargissement relativement rapide lors de la transition. La représentation de la largeur du pic en fonction de la température sur le panel (d) permet d'observer cet effet. Un élargissement similaire est rapporté pour des transitions supraconductrices dans les cuprates [83]. Il y est attribué à l'agrandissement de la surface de Fermi, dû à la fermeture du gap supraconducteur. En effet, ceci entraîne une augmentation des processus de diffusion disponibles, et donc une diminution du temps de vie des quasiparticules en question, inversement proportionnel à la largeur du pic correspondant. Le parallèle avec URu₂Si₂ nous indique que cet élargissement est une conséquence directe de la fermeture du gap d'ordre caché, et de la restitution des 40% de la surface de Fermi discuté par Maple [2].

Une vue plus complète de cette structure arriva finalement avec la mise en évidence au point Z, par Yoshida et collaborateurs [84], d'une bande plate liée à ~ -10 meV dans l'ordre caché, et visible à $h\nu = 7$ eV sur la figure 5.5(a). Sa dépendance en température panel (b) indique un comportement identique à la bande en 'M'. Comme le montre le panel (c), notre groupe rapporte l'existence de cette même bande à $h\nu = 17$ eV au point Γ et à $h\nu = 31$ eV au point Z [30]. Les énergies de photon plus grandes de nos mesures, nous permettent d'accéder à un plus grand spectre en moment. Ainsi, cette bande plate commence à disperser aux moments supérieurs à $\sim 0.15 \text{ \AA}^{-1}$, se liant à la bande de trou léger décrit précédemment. Le panel (d) de la figure 5.5 modélise, au point Z, l'ensemble de la bande en 'II' et de celle en 'M' par l'hybridation de trois bandes paraboliques : une bande d'électron lourd, une bande de trous léger et une bande d'électron léger. Cette même modélisation s'applique au point Γ . Le meilleur ajustement s'obtient avec une bande de trous de masse $-1.6 m_e$ hybridée à un doublet dégénéré à $k_{\parallel} = 0 \text{ \AA}^{-1}$, composé de la bande lourde avec une masse de $500 m_e$ et de la bande d'électron léger avec une masse de $1.6 m_e$, au travers d'un potentiel de 11 meV. La bande en 'M' coupe le niveau de Fermi, formant deux k_F distincts à $\pm 0.06 \text{ \AA}^{-1}$ et $\pm 0.14 \text{ \AA}^{-1}$. Le devenir de cette structure dans la phase paramagnétique est difficile à inférer depuis les données ARPES, seules la persistance proche du niveau de Fermi de la bande de trou léger et de la bande lourde sont certaines. Cependant, la valeur de l'interaction entre la bande de conduction et la bande f , similaire qualitativement et quantitativement aux observations au point X, ainsi que la constance à l'approche de T_{HO} du gap qui en résulte, panel (b), mènent à penser que ce gap est toujours ouvert dans l'état paramagnétique. Il ne fait aucun doute que le déplacement de la structure au travers du niveau de Fermi soit le fait de la transition d'ordre caché, mais le gap observé ici pourrait être lié à la physique de Kondo, comme celui observé au point X.

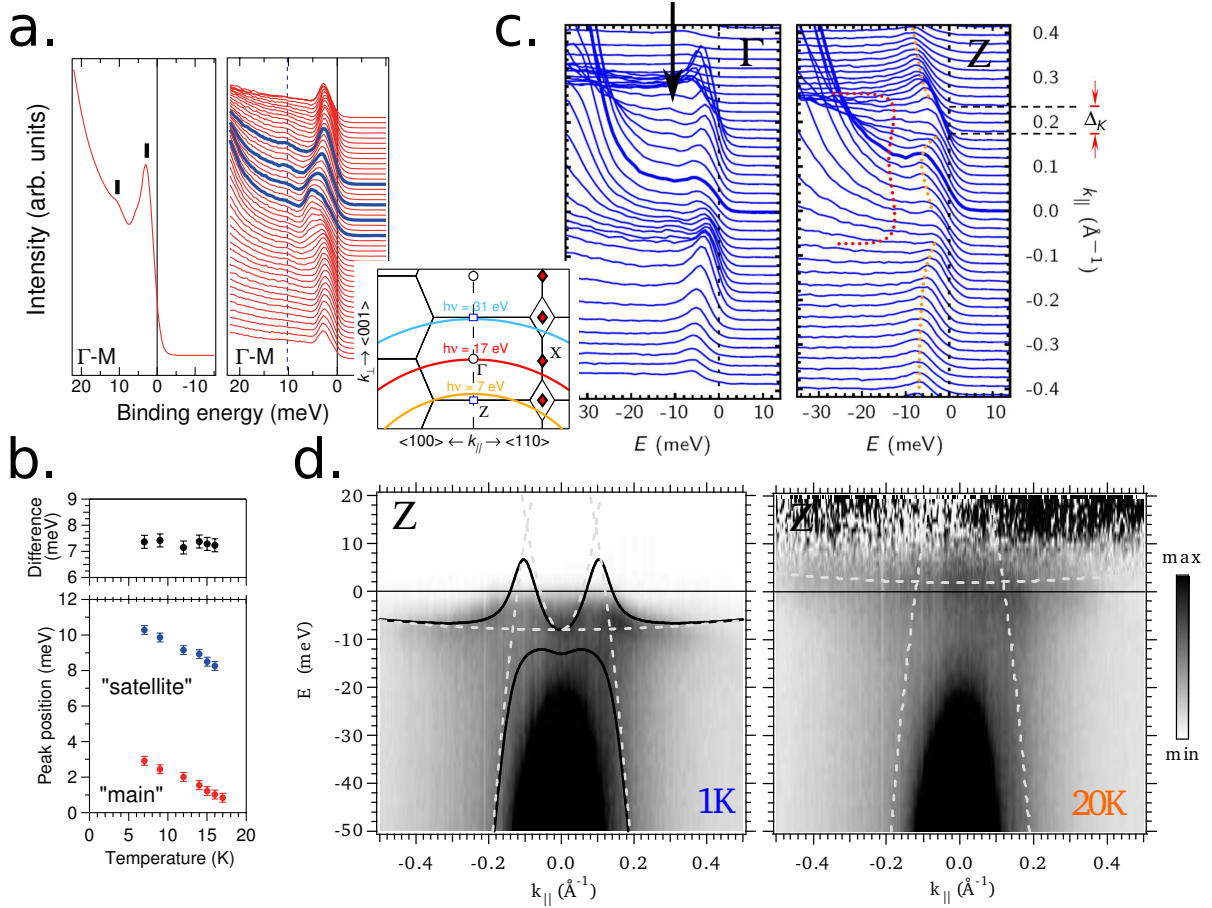


FIGURE 5.5 – **a.** EDC intégrée, et empilement d'EDCs montrant la double structure observée au point Z, avec $h\nu = 7$ eV [84]. L'auteur aura défini l'énergie de liaison comme positive dans la partie occupée. **b.** Évolution de la double structure au panel (a) en fonction de la température [84]. L'énergie est définie comme au panel (a). **c.** Empilements d'EDCs brutes mettant en évidence les différentes dispersions observées au point Γ à 17 eV, et au point Z à $h\nu = 31$ eV [30]. La flèche noire indique la deuxième structure au point Γ , tandis que les lignes discontinues servent de guides pour les yeux. Un gap en moment $\Delta_K \approx 0.08 \pm 0.01 \text{ \AA}^{-1}$ est observé, montrant deux k_F distincts. **d.** Modélisation, à 1 K et 20 K, de la structure de bande mesurée au point Z. À 1 K, la ligne noire représente les bandes hybrides issues de l'interaction des 3 bandes paraboliques, incarnées par les lignes discontinues blanches. À 20 K, les données ne nous permettent pas d'inférer directement sur un quelconque gap entre les deux dispersions observées. Ainsi, seules ces dernières sont représentées par deux lignes discontinues blanches [30].

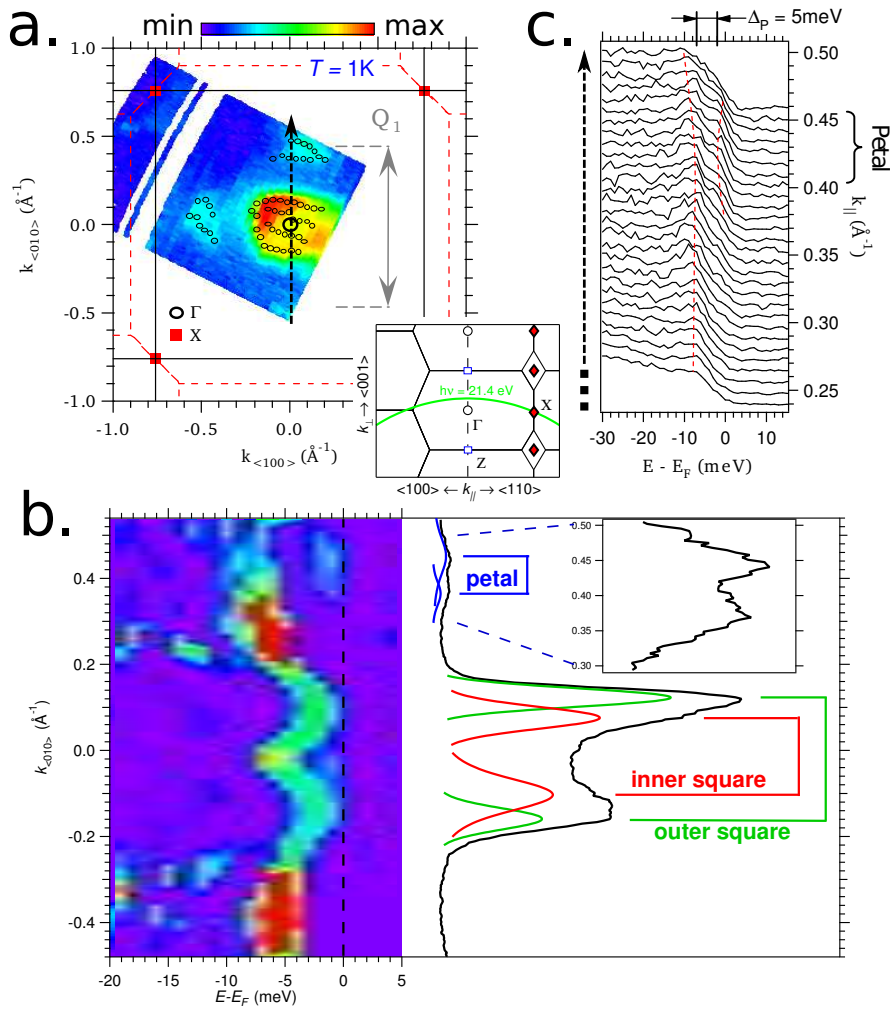


FIGURE 5.6 – **a.** Surface de Fermi dans le plan $a - a$, à $h\nu = 21.4\text{ eV}$. Les cercles noirs indiquent la position des k_F . **b.** Spectre énergie versus moment en seconde dérivée pris le long de la flèche noire sur le panel (a). La MDC est extraite des données brutes au niveau de Fermi, elle montre les différents k_F , notamment ceux du pétale. **c.** Empilement d'EDCs extraites des données brutes le long de flèche noire, où elle traverse le pétale.

5.1.3 Une nouvelle surface de Fermi : les pétales

Dans cette partie nous rapportons pour la première fois la mesure de feuillets de Fermi que nous nommons 'pétales'. Ils sont visibles sur la surface de Fermi dans le plan $a - a$, figure 5.6(a), mesurée à 1 K avec une énergie de photon $h\nu = 21.4\text{ eV}$. Ils s'assimilent à des demi-cercles situés autour du point Γ le long des directions équivalentes à (100) , entourant deux autres feuillets en forme de carreaux centraux. Les dispersions à l'origine de ces feuillets sont visibles sur la seconde dérivée du panel (b), prise le long de la flèche discontinue noire du panel (a) et accompagnée d'une MDC à E_F . Cette dernière, extraite des données brutes, met en évidence les différents k_F . Ainsi, les pétales sont formées par des poches d'électrons. L'empilement d'EDC sur le panel (c)

met en évidence l'une de ces poches et le gap Δ_P , d'environ 5 meV, qui la sépare du prolongement de la bande en 'M', discutée précédemment. Ce sont les pointes de cette dernière qui, en coupant le niveau de Fermi, forment les deux carreaux centraux.

La distance entre deux pétales opposés par rapport au point Γ est de $0.91 \pm 0.01 \text{ \AA}^{-1} \approx 0.6 \frac{2\pi}{a} = Q_1$. Ainsi, de par leurs dispositions et la distance qui les sépare, le vecteur reliant ces deux pétales correspond au vecteur d'excitation incommensurable \mathbf{Q}_1 , mesuré par diffusion de neutron [50]. Néanmoins, les pétales ne peuvent pas être directement reliées à cette excitation magnétique. En effet, le gap qu'elles présentent ne se situe pas sur le niveau de Fermi, et ne peut donc pas expliquer le gap observé dans la susceptibilité dynamique au vecteur \mathbf{Q}_1 . Une possible relation nécessite de plus amples investigations expérimentales, la dispersion du pétale pouvant amener le gap sur le niveau de Fermi, notamment le long de $k_{\langle 001 \rangle}$. Elle devra s'accompagner d'une étude théorique pour mieux déterminer la relation entre l'excitation à \mathbf{Q}_1 et la structure de bande.

Dans la partie 5.2, nous comparons la mesure de ces surfaces de Fermi avec les mesures Shubnikov-de Haas, réalisées par Hassinger [52]. La suite traite l'évolution de cette structure lors de la transition vers la phase paramagnétique.

5.1.4 Instabilité de la surface de Fermi

Des cartographies de la surface de Fermi sur le plan $a-a$ à 1 K et 20 K sont rapportées figure 5.7(a, b). Nous retrouvons dans l'ordre caché les deux feuillets carrés ainsi que les quatre pétales autour du point Γ . La transition vers la phase paramagnétique opère une évolution dramatique de la surface de Fermi, englobant les pétales dans la formation d'un feuillet en forme de diamant de diagonale $\sim Q_1$. Pour mieux observer cette évolution, intéressons nous aux dispersions le long des directions $\langle 100 \rangle$ et $\langle 110 \rangle$, visibles sur les secondes dérivatives, panels (c, e) et panels (g, h), respectivement. Malgré que nous puissions distinguer les pétales sur la surface de Fermi, panel (a), la seconde dérivative ne met pas les dispersions correspondantes en valeur. En effet, pour une acceptation angulaire égale, plus l'énergie de photon augmente, plus grande est la zone en moment explorée, et donc plus la résolution en moment diminue. L'empilement d'EDC, panel (d), permet l'observation des pétales par le poids spectral supplémentaire présent au niveau de Fermi sur une fourchette limitée en moment. Sur le spectre le long de $\langle 100 \rangle$ à 1 K, panel (c), la dispersion de la bande en 'M' présente un coude au niveau du pétale. Une telle dispersion tend à indiquer que les pétales surviennent d'un anticroisement entre deux bandes à $k_{\langle 100 \rangle} = \pm Q_1/2$, formant le gap Δ_P précédemment décrit.

Sur le panel (e), toujours dans la direction $\langle 100 \rangle$ mais à $T = 20$ K, le coude de la bande inférieure touche désormais le niveau de Fermi. Le gap n'est plus observable, que la raison en soit sa fermeture ou son déplacement vers les énergies inoccupées. Le long de $\langle 110 \rangle$, à 1 K, la continuation de la bande en 'M' observe un gap de $\Delta_{HS} \sim 7$ meV avec

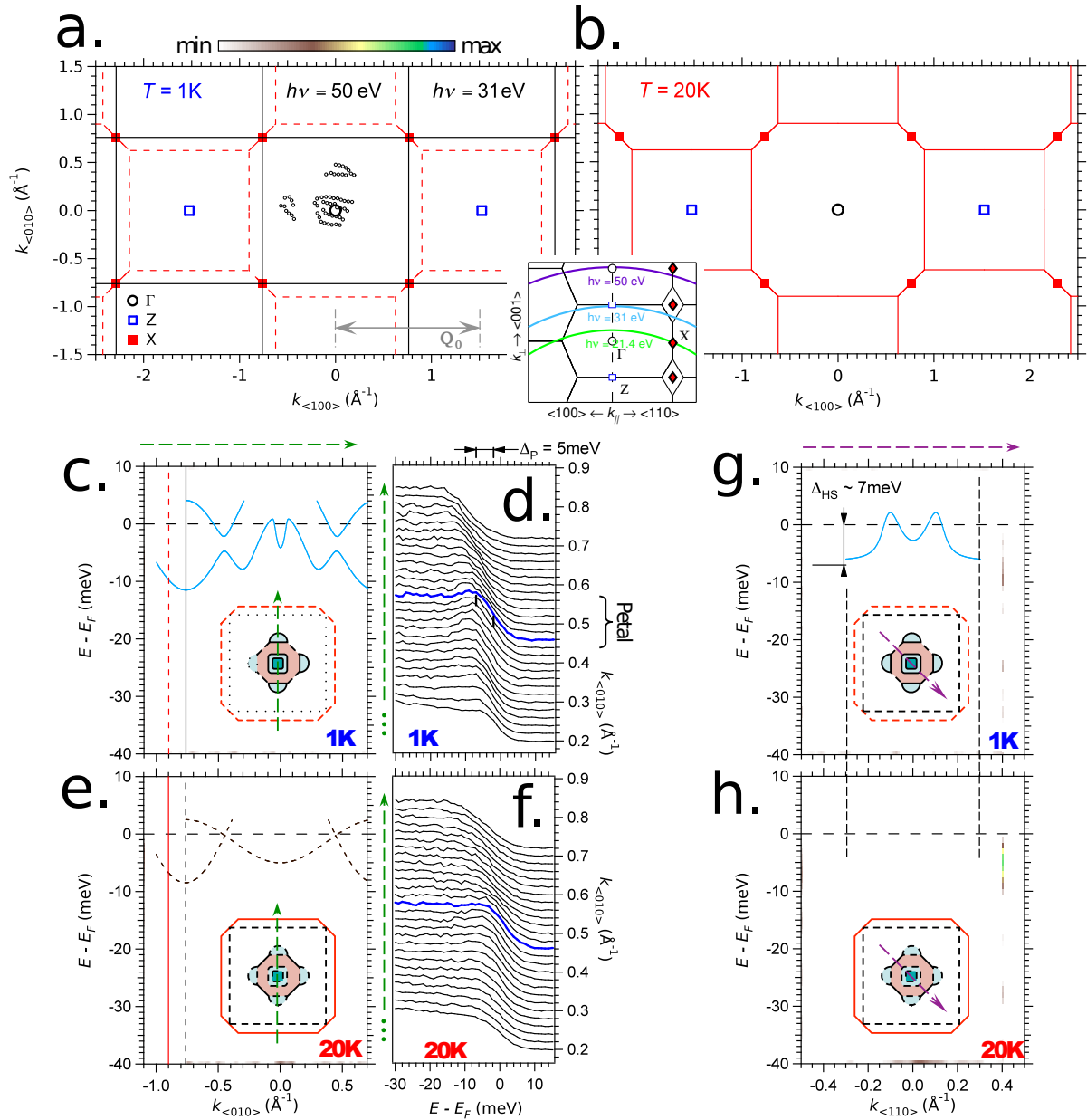


FIGURE 5.7 – **a-b.** Surface de Fermi autour des points Γ et Z , avec $h\nu = 50\text{ eV}$ et 31 eV , à $T = 1\text{ K}$ puis 20 K . Les traits rouges représentent les bords de zones de Brillouin de la structure tétragonale centrée, tandis que les traits noirs représentent ceux de la structure tétragonale simple. Les cercles noirs sont la position des k_F pris sur la surface de Fermi à 21.4 eV , figure 5.6. L'ensemble des panels (c-h) sont issues de données prises à $h\nu = 50\text{ eV}$. **c.** Seconde dérivée à 1 K , le long de la direction $\langle 010 \rangle$, représentée par la flèche verte sur le schéma représentatif de la surface de Fermi. La ligne bleue sert de guide pour les yeux. **d.** Empilement d'EDCs aux alentours du pétale située dans la même direction que le spectre du panel (c). L'EDC en bleu correspond au centre de l'anticroisement. **e-f.** Idem que (b,c) à 20 K . **g-h.** Seconde dérivée le long de la direction $\langle 110 \rangle$, représentée par la flèche violette sur le schéma, à 1 et 20 K .

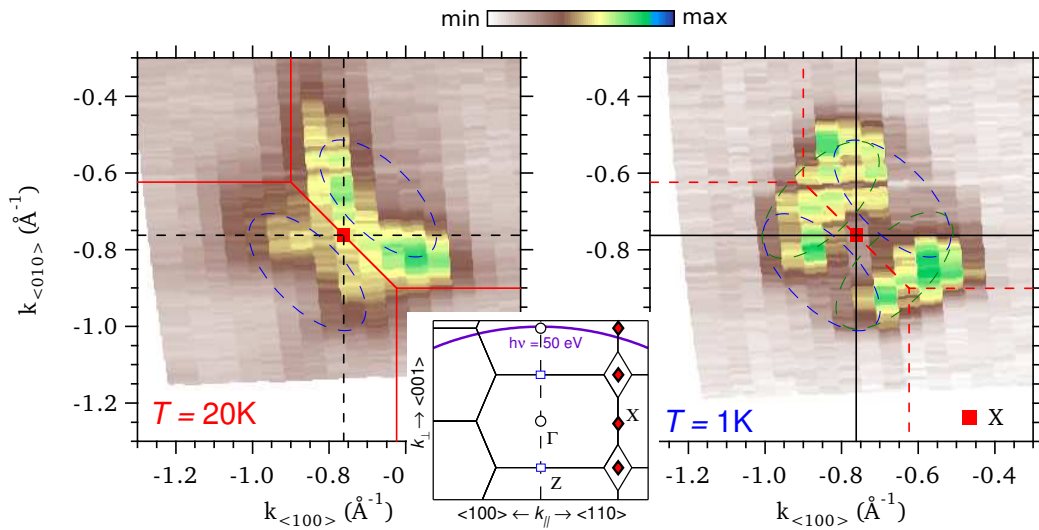


FIGURE 5.8 – Surfaces de Fermi autour du point X, mesurées à 50 eV et que nous appelons « papillons ». À $T = 20$ K, dans l'état paramagnétique, et à $T = 1$ K, dans l'état d'ordre caché.

le niveau de Fermi. Le feuillet en diamant se forme par la fermeture de ce gap dans la phase paramagnétique. En effet, sur le spectre à 20 K, la bande lourde croise désormais le niveau de Fermi à $k_{\langle 110 \rangle} = \pm 0.3 \text{ \AA}^{-1}$.

Nous venons de montrer l'ouverture de deux gaps lors de la transition de la phase paramagnétique vers la phase d'ordre caché. Le gap aux pétales Δ_P , situé en dessous du niveau de Fermi, n'influe par les mesures de transport. Au contraire, le gap Δ_{HS} s'ouvre sur le niveau de Fermi et s'accompagne donc d'une réduction de la surface de Fermi. Dans la partie 5.2, nous comparons cette réduction à la perte de chaleur spécifique mesurée par Maple [2]. Notons, de plus, que l'amplitude du gap Δ_{HS} correspond à l'ordre de grandeur du gap déduit de ces mêmes mesures de chaleur spécifique [2] ou encore des mesures de résistivité [42].

5.1.5 Reconstruction par \mathbf{Q}_0 – les papillons

La réduction de la surface de Fermi que nous venons de mettre en évidence, et qui avait été déduite des mesures de chaleur spécifique ou encore par celles du coefficient de Hall, est souvent attribuée à un repliement de la structure électronique par le vecteur \mathbf{Q}_0 . Ce vecteur signifie un doublement de la cellule unité dans l'espace réel, exactement comme décrit dans la partie 2.1.1 pour la transition de la phase paramagnétique vers la phase antiferromagnétique dans l'URu₂Si₂ : on passe d'une structure tétragonale centrée à une structure tétragonale simple.

Dans l'espace réciproque, la zone de Brillouin se voit, à l'inverse, réduite. La figure 5.1

représente la zone de Brillouin tétragonale centrée en rouge, et la tétragonale simple en noir. Le point Z devient l'équivalent du point Γ et la structure de bande autour de l'un se replie sur l'autre. Dans ce scénario, c'est cette superposition qui impliquerait l'ouverture du gap d'ordre caché au niveau de Fermi et donc la perte de chaleur spécifique.

Pour appréhender ce repliement de façon plus globale, nous rappelons que, par définition, les bords d'une zone de Brillouin constituent des miroirs. Sur l'ensemble des surfaces de Fermi rapportées dans cette partie, les lignes rouges représentent les bords de la zone de Brillouin tétragonale centrée, tandis que les lignes noires ceux de la zone tétragonale simple. Ainsi, sur le plan $a - a$, ce changement de périodicité implique le passage, au point X, d'une symétrie 2 en tétragonal simple, à une symétrie 4 en tétragonal centré. De même, sur le plan $a - c$, la droite définie par $k_{\langle 001 \rangle} = k(\Lambda)$ est un miroir pour la structure tétragonale simple. Il fait acquérir à Λ , point médian entre les points Γ et Z, une symétrie 2. Il est important de noter que ces changements de symétrie concernent la structure électronique, et non pas l'intensité photoémise. Dans l'image usuelle de repliement, cette dernière est en effet soumise à des facteurs de cohérence qui donnent à la bande d'origine une intensité plus importante qu'à la bande repliée, pouvant rendre cette dernière difficilement observable [85]. Par contre, les gaps d'anticroisements induits par cet effet ne peuvent pas, eux, se dissimuler.

À défaut de mettre en évidence un tel repliement dans les dispersions mesurées, nous allons discuter le changement de symétrie des surfaces de Fermi au point X et au point Λ .

La figure 5.8 est un agrandissement au point X des surfaces de Fermi mesurées à 50 eV, à 1 K et 20 K. La forme exacte de la surface de Fermi, à basse comme à haute température, y est difficile à déterminer. Cela dit, en comparant ces deux spectres, nous remarquons que la distribution du poids spectral le plus éloigné du point X à $T = 20$ K, a tendance à se replier vers ce dernier à 1 K. Tandis que le poids spectral juste au point X, alors présent à 20 K, disparaît à 1 K. Les ovales discontinues bleues schématisent une forme simple que pourrait avoir la surface de Fermi à 20 K. Les verts en sont déduits par miroir du bord de la zone de Brillouin tétragonale simple, c'est l'application de la symétrie discutée précédemment. Nous obtenons alors quatre « boucles » à 1 K, exhibant un accord avec la nouvelle surface de Fermi, synonyme d'un accord avec la nouvelle symétrie électronique tétragonale simple.

La figure 5.9 introduit les surfaces de Fermi dans le plan $a - c$ à 1 K et 20 K, respectivement sur les panels (a) et (b). À 1 K, l'intensité la plus importante forme une oscillation le long de l'émission normale, avec des ventres entre Λ et Γ , et entre Λ et Z. Cette intensité correspond aux carreaux observés sur la plan $a - a$, la dispersion observée fait gage de leur appartenance à la structure électronique du solide. À 20 K, ce même feuillet ne présente plus la même oscillation, le ventre entre Λ et Γ se referme. Cette redistribution du poids spectral marque un changement de symétrie. La comparaison

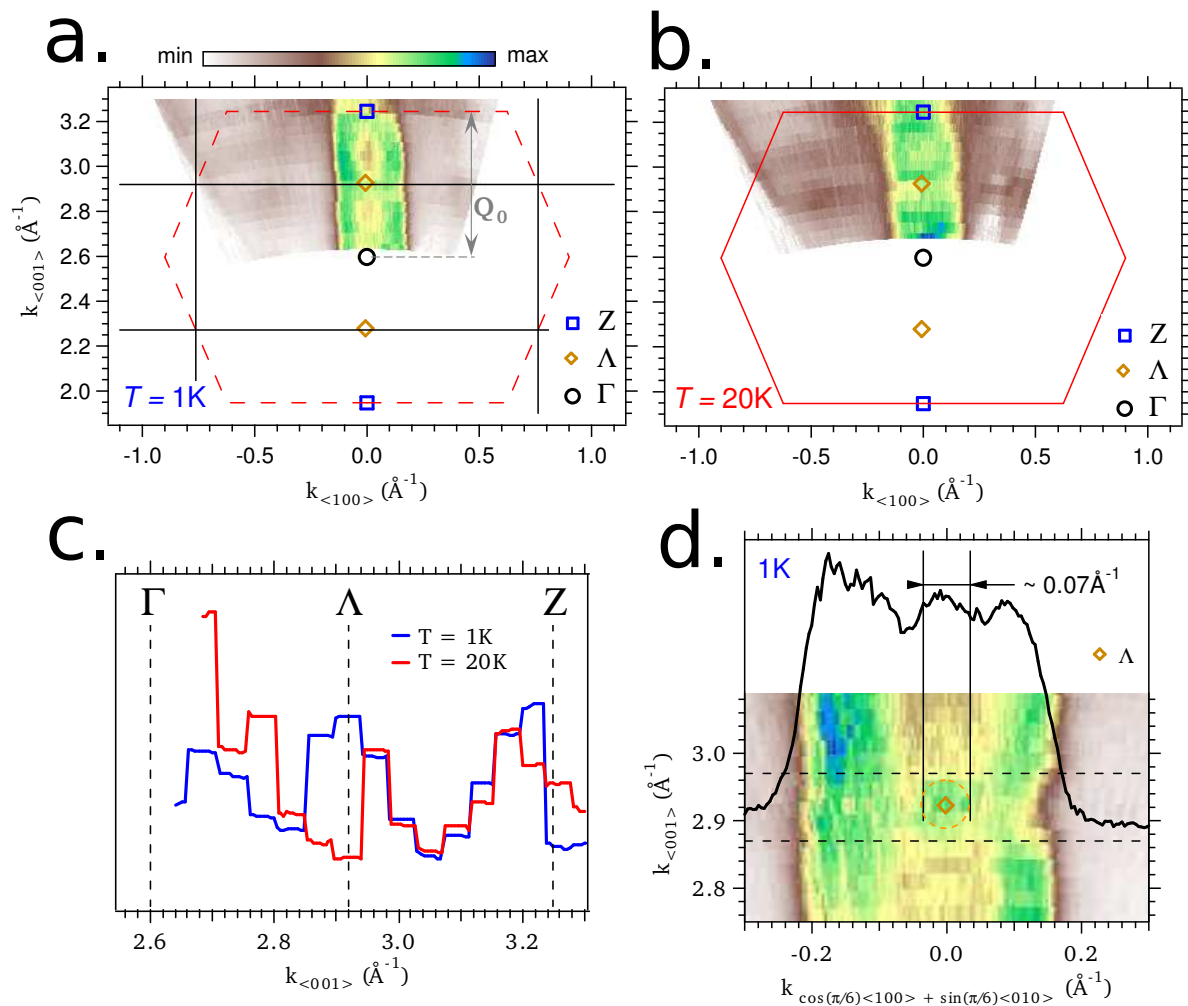


FIGURE 5.9 – **a.** Surface de Fermi dans le plan $a - c$ à $T = 1\text{ K}$, obtenue en faisant varier l'énergie de photon de 20 à 33 eV. **b.** Idem que (a) à $T = 20\text{ K}$. **c.** MDCs à $k_{<100>} = 0\text{ \AA}^{-1}$ des spectres aux panels (a) et (b). **d.** Surface de Fermi dans le plan $a - c$ autour du point Λ . Nous y voyons une surface de Fermi supplémentaire que nous nommons « lentille ». La MDC en noir est intégrée entre les deux traits noirs discontinus.

	HO state				PM state
SdH	α	β	γ	η	–
$S_F(10^{-3}\text{\AA}^{-2})$	102	40.7	19.1	8.9	–
$ \overline{m^*}/m_e $	12.4	23.8	10	20.5	–
γ_e (mJ/mol/K ²)	5.6	4×6.8	1.9	2.8	–
ARPES	Outer Square	Petals	Inner Square	Lentil	Diamond
$S_F(10^{-3}\text{\AA}^{-2})$	105 ± 10	30 ± 5	15 ± 5	5 ± 3	405 ± 25
$\overline{m^*}/m_e$	-12 ± 6	30 ± 15	6 ± 3	–	80 ± 20
γ_e (mJ/mol/K ²)	5 ± 3	$4 \times (7.4 \pm 4)$	1.2 ± 0.8	–	75 ± 20

TABLE 5.1 – Caractéristiques des différentes surfaces de Fermi, mesurées par Shubnikov-de Haas [52] et par ARPES. S_F est l'aire de la coupe dans le plan $a - a$, $\overline{m^*}$ est la masse effective de la dispersion correspondante, moyenné le long de la surface de Fermi, et γ_e est la contribution correspondante au coefficient de Sommerfeld. HO désigne l'ordre caché, tandis que PM désigne l'état paramagnétique.

des deux MDCs prises le long de ΓAZ à 1 et 20 K, panel (c), montre la mise en place de la symétrie 2 à Λ lorsque le système entre dans la phase d'ordre caché. Ceci va à l'encontre de l'effet attendu des facteurs de cohérence, nous ne pouvons cependant que constater cette nouvelle symétrie dans l'intensité.

Parallèlement, l'agrandissement autour du point Λ sur le panel (d), nous fait observer un feuillet de Fermi supplémentaire que nous nommons « lentille » et que nous comparons aux mesures de Shubnikov-de Haas dans la partie suivante. À travers notre résolution, ce feuillet paraît isotrope et de diamètre $\sim 0.07 \text{\AA}^{-1}$.

En s'éloignant de l'émission normale, d'autres feuillets sont visibles, certains correspondant aux pétales. Cependant, l'intensité et la qualité des mesures de surfaces de Fermi sur le plan $a - c$ ne suffisent pas à en faire l'analyse.

5.2 Comparaisons avec d'autres caractérisations expérimentales

Le chapitre 2.1.5 introduit plusieurs caractérisations expérimentales de l'ordre caché, antérieures à cette thèse, dont les mesures Shubnikov-de Haas de Hassinger [52] et les mesures de chaleur spécifique de Maple [2]. Nous pouvons en comparer les résultats à nos mesures ARPES.

Le tableau 5.1 met en correspondance les différentes surfaces de Fermi mesurées par Shubnikov-de Haas [52] et par ARPES, en renseignant dans la mesure du possible l'aire S_F des coupes dans le plan $a - a$ et leurs masses effectives moyennes $\overline{m^*}$ déterminées par chacune des deux techniques. Par ARPES, les masses effectives sont déterminées par des ajustements des dispersions observées avec une fonction parabolique d'expression : $\varepsilon(k) = \frac{\hbar^2}{2m^*}k^2 + \varepsilon_0$. Y sont aussi déduites leurs contributions au coefficient de Sommerfeld molaire, par l'expression $\gamma_e = \frac{k_B^2}{3\hbar^2} V \overline{m^*} \overline{k_F}$ où $V = 49 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ est le volume molaire de l'URu₂Si₂ [52].

Dans les mesures ARPES, la séparation des pétales en quatre parties non-centrales nous amène à les attribuer au feuillet β , présentant le même caractère dans les mesures de Hassinger, comme discuté dans la partie 2.1.5. Ce lien se confirme avec l'accord raisonnable entre les aires de leurs coupes et entre leurs masses effectives moyennes. Concernant les autres feuillets, nous constatons un bon accord entre feuillet α et carré extérieur, entre feuillet γ et carré intérieur et pour finir entre feuillet η et lentille. Dans leur publication, Hassinger et collaborateurs remarquent qu'il manque dans leurs mesures une contribution pour reproduire le coefficient de Sommerfeld issue des mesures de chaleur spécifique [52]. Ils concluent sur l'existence d'une surface de Fermi supplémentaire que l'importante masse les empêche de mesurer. Cette dernière surface de Fermi pourrait être celle observée au point X par ARPES, où nous observons une dispersion avec une masse supérieure à $50 m_e$, voir partie 5.1.1.

Cantonnées aux basses températures, les mesures de Shubnikov-de Haas ne permettent pas une comparaison de l'évolution de la surface de Fermi au travers de la transition, nous nous contenterons donc d'une comparaison avec la chute du coefficient de Sommerfeld mesurée via la chaleur spécifique.

Lors de la transition de la phase paramagnétique vers la phase d'ordre caché, le diamant évolue en les quatre pétales par l'ouverture du gap Δ_{HO} de l'ordre de 7 meV sur le niveau de Fermi. Cela implique la suppression d'une importante partie de son aire, et donc de sa contribution au coefficient de Sommerfeld. Cette dernière, déduite des données ARPES, est renseignée pour les deux phases dans le tableau 5.1. Elle subit une perte de $\gamma_e^{HO}/\gamma_e^{PM} = 40\%$ pour le feuillet du diamant seul. Ces mesures ARPES confirment l'ordre de grandeur observé par Maple et collaborateurs, qui rapportent une réduction d'environ $\gamma_e^{HO}/\gamma_e^{PM} \approx 65/112 \text{ mJ} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-2} = 58\%$ dû à l'ouverture d'un gap d'environ 10 meV [2].

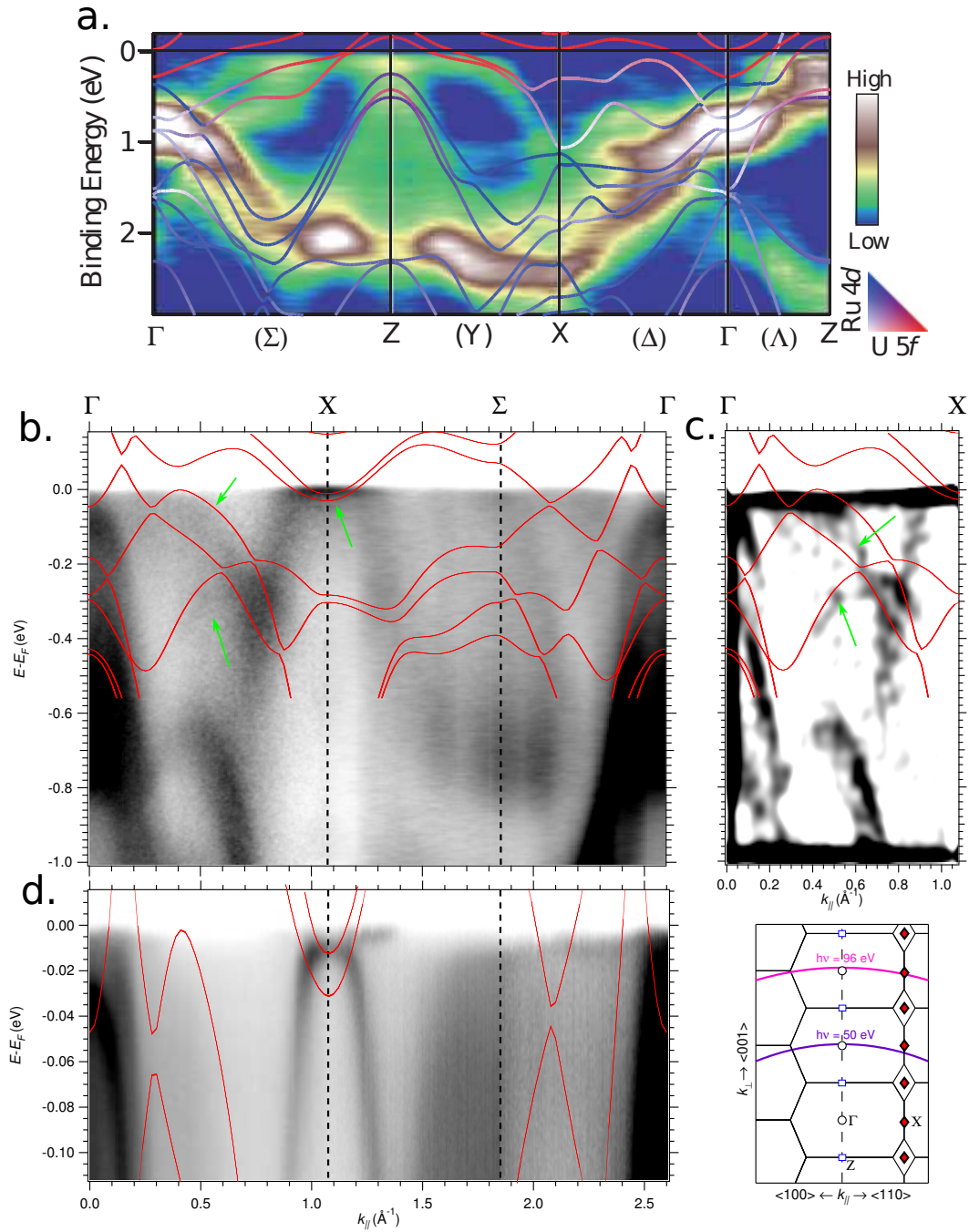


FIGURE 5.10 – **a.** Spectres de Soft X-ray ARPES comparés à un calcul LDA à $T = 20$ K, tous deux réalisés par Kawasaki et collaborateurs [86]. **b.** Comparaison entre structure électronique mesurée par ARPES à $h\nu = 96$ eV et $T = 25$ K, et calcul LSDA [17]. Les flèches vertes indiquent des similitudes intéressantes entre calculs et mesures. La résolution des données expérimentales est d'environ 25 meV. **c.** Seconde dérivée du spectre entre les points Γ et X, affiché au panel (a). **d.** Idem que le panel (a), mais sur un intervalle d'énergie plus réduit autour du niveau de Fermi, et à $T = 1$ K. Ces données sont mesurées à $h\nu = 50$ eV avec une meilleure résolution, de l'ordre de 5 meV.

5.3 Comparaisons avec LSDA – Surface de Fermi et dispersions

De nombreux modèles ont été réalisés pour expliquer la transition d'ordre caché. Certains proposent de modéliser la structure électronique de l'URu₂Si₂. Après comparaisons, nous observons des dispersions similaires entre nos mesures et les calculs d'Oppeneer et collaborateurs [17]. Nous concluons, cependant, sur la nécessité d'introduire dans ces derniers une renormalisation des masses effectives proches du niveau de Fermi. Dans cette partie nous discutons ces similitudes entre données ARPES et calculs utilisant des variantes de l'approximation de densité locale (Local Density Approximation – LDA).

Le panel (a) de la figure 5.10 présente de fortes similitudes entre calcul LDA, utilisant la méthode d'onde-plane augmentée linéarisée relativiste [87], et données de Soft X-ray ARPES, prises avec une énergie de photon variant de 600 à 760 eV. Tous deux sont réalisés par Kawasaki et collaborateurs [86]. Notons que ces calculs sont, malgré quelques écarts, en bon accord avec les calculs LSDA (Local Spin Density Approximation) réalisés par Oppeneer [17] pour la phase antiferromagnétique. Comme le rapporte aussi Kawasaki, le calcul de théorie de champ moyen dynamique (Dynamical Mean Field Theory – DMFT) [14] s'éloigne fortement de leur modèle. En effet, les calculs DMFT de Haule et Kotliar démarrent avec une configuration localisée des électrons f sur les atomes d'uranium, tandis que les calculs LSDA partent de l'approximation itinérante. De fait, les similitudes entre calcul LSDA et données ARPES appuie le caractère itinérant des électrons f , comme nous le rapportons dans la partie 5.1.1.

Plus proche du niveau de Fermi, nous retrouvons de même des similitudes entre nos données, mesurées dans l'état paramagnétique à 25 K, et les calculs LSDA d'Oppeneer [17], comparés panel (b). Les calculs visibles sur ce panel sont obtenus pour la phase antiferromagnétique ; les bandes y sont donc déjà repliées, contrairement à celles du panel (a). Ceci est voulu pour souligner une caractéristique étonnante de nos données : malgré que nous nous trouvions dans l'état paramagnétique, les bandes apparaissent déjà repliées. Pour plus de clarté, le panel (c) présente la seconde dérivée de l'intensité ARPES entre les points Γ et X . Les flèches vertes y présentent deux similitudes entre calculs et données. En comparant avec le panel (a), nous voyons que la flèche du bas désigne une bande appartenant à l'intervalle ΓX dans la structure non repliée, tandis que la flèche du haut montre une bande de l'intervalle ZX .

Cette observation peut trouver deux explications dans les propriétés de la mesure ARPES réalisée :

- Les mesures Soft X-ray ARPES de Kawasaki ont une meilleure sensibilité au solide que nos mesures UV-ARPES. Les données de Kawasaki ont été prises avec une énergie de photon variant de 680 à 760 eV, les plaçant dans les rayons X mous. Cette

haute énergie de photon leur permet de qualifier leurs mesures de « bulk » (dans le solide). La profondeur d'échappement des électrons s'en voit en effet quelque peu augmentée. Le repliement artificiel de nos données, prises à de plus basses énergies de photon, serait donc dû à leur sensibilité à la surface. Cette surface, comme nous le discutons dans la partie 4.4 avec les spectres LEED, ne reflète pas entièrement la symétrie tétragonale centrée, et est, de ce fait, commune à la symétrie tétragonale simple. De façon naïve, ceci aurait pour effet de projeter la structure électronique le long de k_{\perp} dans le plan (k_x, k_y) , et donc de détruire complètement, dans la mesure, la dispersion en fonction de k_{\perp} . La présence de la surface fait subir à la structure électronique, plutôt qu'une stricte projection, un étalement dans la direction k_{\perp} , comme observé dans les mesures à la surface de SrTiO₃ rapportées par Plumb et collaborateurs [88]. Cet effet serait compatible avec les deux surfaces de Fermi centrales s'étendant tout le long de la direction k_{\perp} dans un vacillement périodique, figure 5.9, alors que nous nous attendrions plutôt à des surfaces de Fermi fermées, comme le rapporte Kawasaki dans ses mesures de Soft X-ray ARPES [86].

Par ailleurs, nous noterons que la bande en forme de Π à X, déjà discutée dans la partie 5.1.1, n'est pas prédite par les calculs, et n'est pas non plus mesurée par Soft X-ray ARPES. S'appuyant sur une étude d'implantation de potassium sur la première couche à la surface (001) d'URu₂Si₂, Denlinger présenta l'état de trou léger qui participe à l'hybridation formant la bande en Π , comme étant de surface à la conférence *farpes 2013* [89]. Cependant, cette bande ne subit pas la même évolution que la bande intense observée en émission normale avec la dégradation de la surface, décrit partie 3.3 avec la figure 3.5(d). Elle serait alors de nature différente, comme les états de Shockley discutés dans la même partie. Cette question nécessite de plus amples investigations, notamment la mesure d'une dépendance en k_{\perp} au point X.

- La deuxième possibilité qui pourrait expliquer un repliement artificiel de la structure électronique, questionne les états finaux dans le processus de photoémission. Dans la partie 3.1, explicitant le modèle à trois étapes, nous approximons l'état final à une bande d'électron quasi-libre. Lorsque l'excitation optique donne à l'électron une énergie cinétique suffisamment importante, cette approximation est valide. Cependant, il se pourrait que ce ne soit pas le cas pour nos mesures UV-ARPES sur URu₂Si₂. Pour mieux comprendre ces mesures, il deviendrait alors nécessaire de prendre en compte la dispersion des états finaux. Ces derniers, par leur périodicité, pourraient amener plusieurs points de l'espace réciproque à contribuer à l'intensité photoémise, pour un même angle et une même énergie de photon. Présentée ici seulement à l'état de discussion, cette hypothèse nécessite de plus amples investigations théoriques.

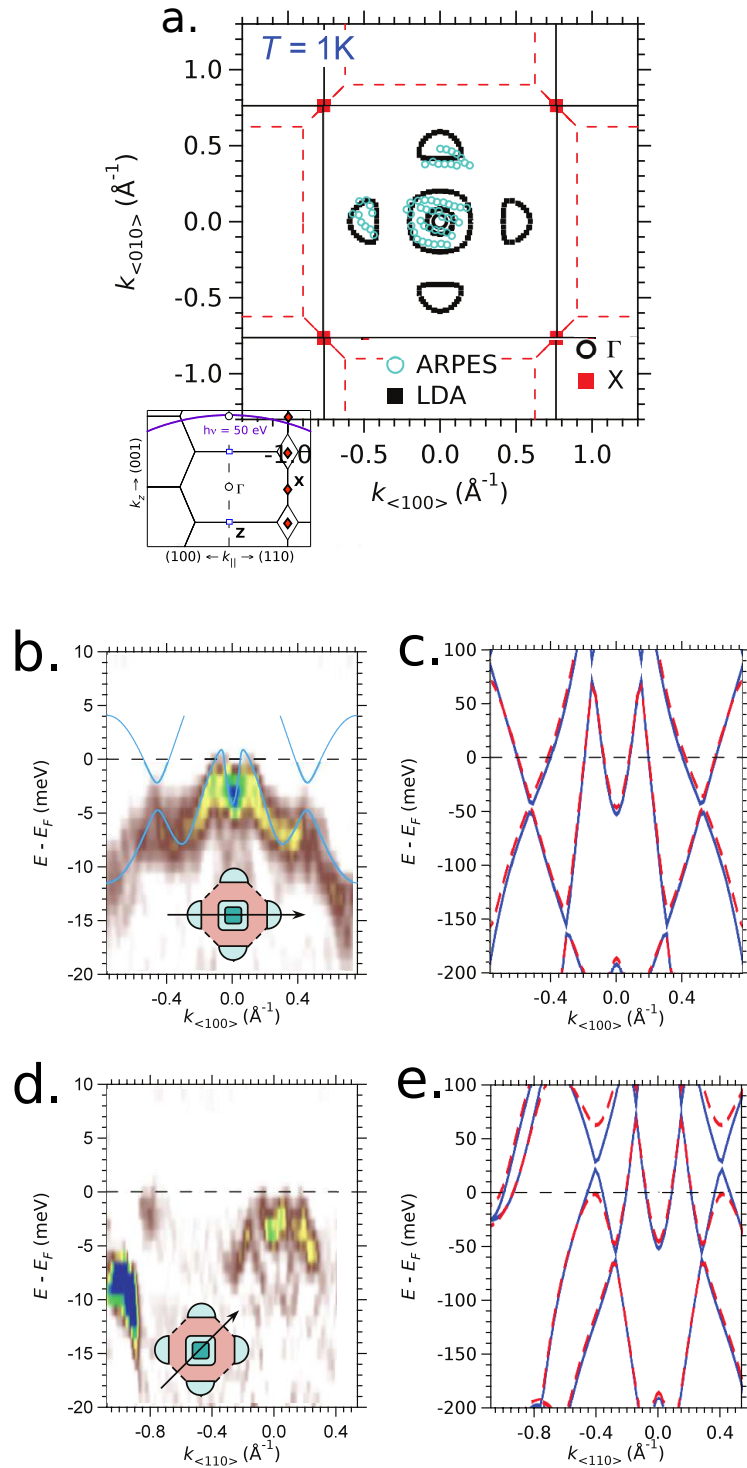


FIGURE 5.11 – **a.** Les marqueurs noirs représentent la surface de Fermi calculée par LSDA, et extraite du travail de Oppeneier et collaborateurs [17]. Nous avons rapporté en bleu les k_F relevés sur la surface de Fermi mesurée par ARPES à $h\nu = 21.4\text{ eV}$, figure 5.6. **b.** Dispersion proche du point Γ dans la direction $\langle 100 \rangle$ mesurée par ARPES à $h\nu = 50\text{ eV}$. **c.** Calcul LSDA, pour comparaison avec (b). Les lignes bleues représentent la structure électronique calculée dans l'état paramagnétique, néanmoins déjà repliée. En rouge, en plus du repliement, les interactions sont pris en compte [17]. **d.** Dispersion proche du point Γ dans la direction $\langle 110 \rangle$ mesurée par ARPES à $h\nu = 50\text{ eV}$. **e.** Calcul LSDA, pour comparaison avec (d).

Ce repliement ne nous empêche aucunement de comparer, panel (d), les dispersions mesurées et calculées dans la phase d'ordre caché, plus proches du niveau de Fermi, sur un intervalle d'une centaine de meV. Nous remarquons alors que la structure électronique calculée échoue à modéliser les bandes lourdes observées, que ce soit autour de l'émission normale, points Γ et Z, ou au point X. Le calcul prédit, en effet, des masses effectives proches du niveau de Fermi toutes au moins un ordre de grandeur inférieures à celles mesurées. Cependant, deux constatations sont intrigantes : malgré que la masse soit un ordre de grandeur plus importante, la bande d'électron prédite au point X est bien présente ; plus flagrant encore, la figure 5.11(a) nous montre que la surface de Fermi calculée modélise de façon très satisfaisante les pétales et les deux carreaux à Γ , feuillets pourtant formés par les bandes lourdes qui mettent à défaut ce même calcul.

Cette apparente contradiction trouve sa réponse en comparant mesures et calculs proches du niveau de Fermi avec deux échelles différentes. Les panels (b) et (d) répètent les mesures déjà introduites dans la figure 5.7, avec les orientations $\langle 100 \rangle$ et $\langle 110 \rangle$ respectivement. Les panels (c) et (e) présentent les calculs LSDA d'Oppeneer dans la même orientation et le même intervalle en moment que, respectivement, les panels (b) et (d), mais sur un intervalle en énergie, -200 meV à 100 meV, 10 fois plus large. La structure électronique de la phase d'ordre caché y est représentée en bleue, déjà repliée, et celle de la phase antiferromagnétique en rouge. À l'image de la bande d'électron au point X, nous retrouvons dans les calculs la structure en 'M' observée dans les mesures, obtenant ainsi des k_F similaires, mais avec une masse effective plus de 10 fois moins importante. Dans la direction $\langle 100 \rangle$, nous retrouvons les pétales, cependant elles n'observent pas de gap avec la bande sous-jacente. Dans la direction $\langle 110 \rangle$, un gap s'ouvre au même endroit dans l'espace réciproque que celui que nous rapportons, Δ_{HS} , mais encore une fois avec une amplitude au moins 10 fois plus importante. Aussi, dans les mesures, le point d'anticroisement relatif au gap se trouve plus bas en énergie de liaison et la bande sous-jacente ne revient pas vers le niveau de Fermi.

Pour conclure, la principale différence entre calculs LSDA pour la phase antiferromagnétique et mesures ARPES dans la phase d'ordre caché réside dans une importante renormalisation de la masse des bandes proches du niveau de Fermi.

5.4 Bilan et perspectives

Notre étude par ARPES sur l'URu₂Si₂ localise dans l'espace réciproque l'ouverture du gap d'ordre caché. L'amplitude du gap $\Delta_{HS} \approx 7$ meV et la perte induite dans la contribution au coefficient de Sommerfeld sont en accord avec les mesures de transport. De même, nous avons pu identifier l'ensemble des feuillets de Fermi mesurés par Shubnikov-de Haas.

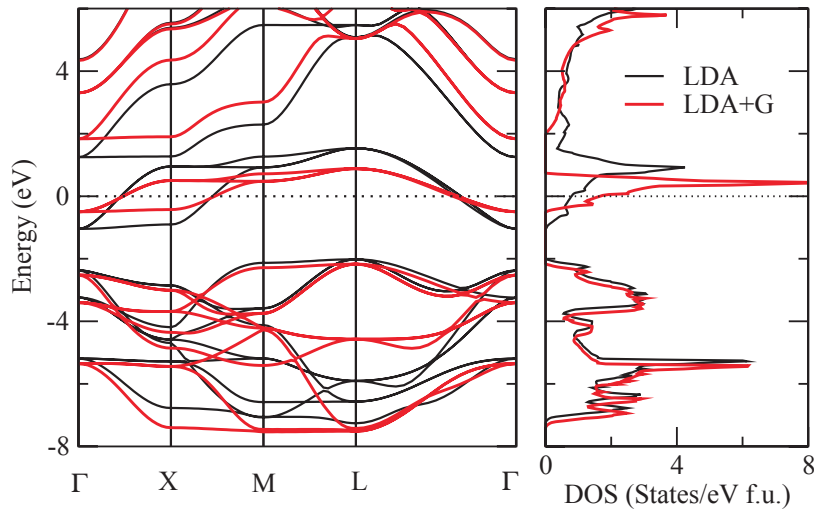


FIGURE 5.12 – Calcul LDA en noir et LDA+Gutzwiller en rouge de la dispersion et la densité d'état pour SrVO₃. La méthode de Gutzwiller implique une renormalisation d'un facteur 2.1 sur cet exemple [90].

Malgré des difficultés, qui semblent inhérentes à la mesure, nous relevons des indices de la reconstruction par \mathbf{Q}_0 de la structure électronique, en accord avec les conclusions faites à partir des données de diffusion inélastique de neutrons et de Shubnikov-de Haas.

Par le succès de nos mesures, nous démontrons que les technologies de pointe actuelles rendent désormais possible l'accès à des effets de l'ordre de quelques meV. Nous participons ainsi à l'ouverture de l'étude des systèmes de fermions lourds par l'ARPES.

Cependant nous soulevons aussi une limitation de l'UV-ARPES qui nous empêche d'interpréter pleinement nos mesures de dépendance en k_{\perp} sur l'URu₂Si₂. Que ce soit dû à la sensibilité accrue à la surface, ou à la contribution d'états finaux sortant de l'approximation usuellement utilisée en ARPES, ceci me poussera à approfondir mes connaissances sur la modélisation du processus de photoémission, plus particulièrement dans les systèmes fortement corrélés.

Finalement, nos comparaisons avec les structures électroniques calculées confirment les accords notés par Kawasaki entre calculs LSDA et mesures à des énergies de liaison de l'ordre de l'eV. Nous allons plus loin en remarquant que, plus proches du niveau de Fermi, à des énergies de liaisons de l'ordre de la centaine de meV, calculs et mesures diffèrent, tout en conservant cependant des similitudes qualitatives. En effet, nous observons dans les mesures des dispersions similaires à celles calculées mais avec des masses effectives renormalisées par un facteur supérieur à 10, et un gap supplémentaire entre les points Γ et Σ . Ainsi, nous pensons que l'ajout d'un terme d'interaction aux calculs LSDA serait en mesure de proposer une modélisation complète de la structure électronique de l'URu₂Si₂.

Pour exemple, une renormalisation d'environ un facteur 2 de la bande de conduction, comparé aux calculs LDA, a aussi été observé sur SrVO₃, un système d'électrons corrélés $3d^1$. Deng et collaborateurs proposent une solution [90] avec la méthode de Gutzwiller [91], utilisée pour étudier des systèmes d'électrons corrélés. Ils obtiennent ainsi une renormalisation d'un facteur 2.1 de la bande de conduction dans les calculs LDA, illustrée par la figure 5.12.

Ce résultat constitue l'un des points forts de ce travail, apportant une réponse tranchée à l'approche théorique à adopter pour modéliser le comportement des électrons dans l'URu₂Si₂.

Chapitre 6

Gaz bidimensionnel d'électrons à la surface d'oxydes de métaux de transition

L'étude des 2DEGs à la surface nue, dans le vide, de TMOs isolants par notre groupe débuta de façon étonnante. En voulant mesurer une couche mince de cuprate, Andrés et ses collaborateurs clivèrent jusqu'au substrat sous-jacent : SrTiO₃. Alors confronté à des données inattendues, les niveaux de cœur leur permirent de déterminer la nature chimique de la surface mesurée, révélant ainsi une bande de conduction qui apporte une concentration de porteurs plusieurs ordres de grandeur au dessus du dopage, quasi nul, de ce substrat.

Ce chapitre commence par résumer les principaux résultats à la surface (001) de SrTiO₃, puis à la même surface de KTaO₃, pour laquelle j'ai participé aux analyses. Enfin, il traite l'état de la surface après fracture, pour enfin présenter les résultats expérimentaux de cette thèse à la surface (111) de KTaO₃, ainsi que la modélisation qui en est faite.

6.1 Surface (001) de SrTiO₃ et de KTaO₃

La figure 6.1 panel (a) affiche des mesures avec différentes polarisations, permettant d'observer l'ensemble des dispersions du 2DEG à la surface (001) de SrTiO₃. On y voit deux bandes légères, avec une masse effective d'environ $0.7 m_e$, et deux lourdes, avec une masse d'environ 10 à $20 m_e$. Contrairement au modèle discuté chapitre 2.2.2, la bande lourde n'est pas dégénérée au point Γ avec une bande légère. Pour modéliser correctement les données, il faut prendre en compte d'autres contributions, telles que le couplage spin-orbite et la déviation de la structure cubique du SrTiO₃ aux basses températures. Ces contributions lèvent la dégénérescence à Γ comme le schématise le panel (b) de la

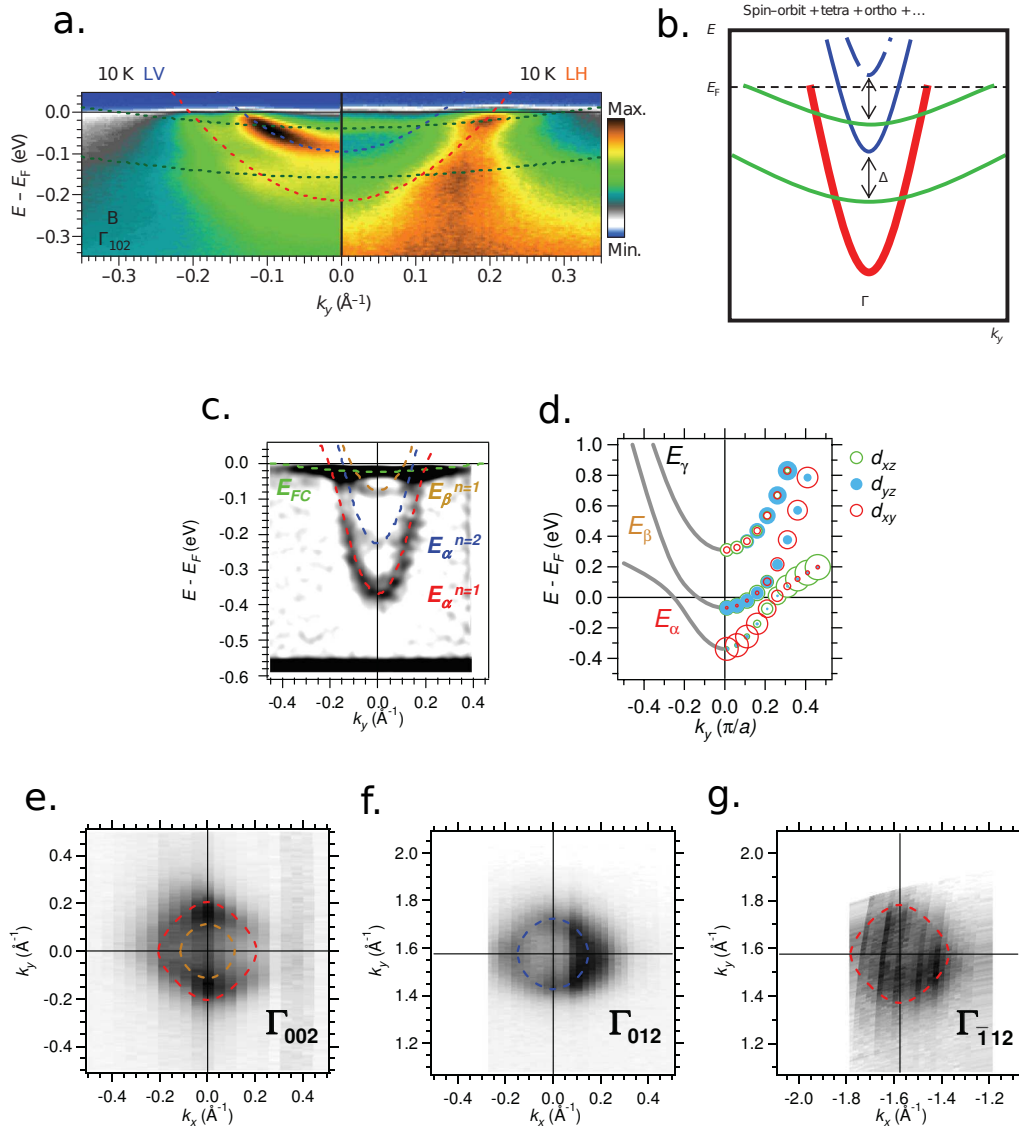


FIGURE 6.1 – **a.** 2DEG à la surface (001) de SrTiO₃ [4]. **b.** Schéma de la levée de dégénérescence observé sur le panel (a) [4]. **c.** Seconde dérivée de l'intensité ARPES pour le 2DEG à la surface de KTaO₃ [6]. **d.** Calcul de liaisons fortes modélisant le 2DEG à la surface (001) de KTaO₃. Seul les premières sous-couches ($n = 1$) sont représentées. Les cercles représentent les différents poids orbitaux. Extrait de [6]. **e-f-g.** Surface de Fermi des dispersions observées sur le panel (c). Extrait de [6].

figure 6.1. En réitérant ces mesures avec des échantillons de dopages volumiques différents, figure 2.10 panel (b), le 2DEG reste inchangé, présent même pour un échantillon totalement isolant. Ceci prouve que cette bande de conduction n'est pas liée à la densité volumique de porteurs, ne pouvant donc être qu'un état confiné à la surface. De plus, l'aire de la surface de Fermi nous permet de déduire une densité surfacique de porteurs d'environ $n_{2D} \sim 2 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$. Dans l'hypothèse où cette surface de Fermi appartient au solide, la densité volumique de porteurs serait $n_{3D} \sim n_{2D}^{3/2} \sim 2.8 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$, ce qui est totalement incompatible avec un échantillon isolant et transparent. La même constatation sera faite sur les surfaces (001) et (111) de KTaO_3 . Un dernier argument, souvent apprécié de la communauté, se base sur la dépendance en k_{\perp} , comme déjà discuté dans le chapitre 3.3. Ce dernier prend d'ailleurs le 2DEG à la surface de SrTiO_3 comme exemple avec la figure 3.5(b), où nous pouvons voir que l'état observé ne disperse pas le long de k_{\perp} .

Enfin, les deux bandes lourdes, figure 6.1(a), sont deux sous-bandes issues de la même orbitale, nous permettant alors d'évaluer l'extension du gaz, avec les formules 2.4 et 2.5 explicitées chapitre 2.2.2, à environ 14.5 à 18 Å, ce qui équivaut à 4 à 5 mailles.

Intéressons nous désormais à la surface (001) de KTaO_3 . Le spectre en seconde dérivée, figure 6.1 panel (c), résume l'ensemble des dispersions observées pour ce 2DEG. Pour les modéliser, il nous faut prendre en compte le fort couplage spin-orbite présent dans KTaO_3 . Ce dernier opère un important mélange des orbitales t_{2g} , déjà dans le solide. Le panel (d) est un calcul de liaisons fortes dans le solide auquel on ajoute l'effet du confinement. Seules les premières sous-bandes sont affichées ($n = 1$), avec l'importance de la contribution de chaque orbitale indiquée par des cercles. Ce calcul montre que le caractère orbital de chaque bande dépend fortement du moment k . Les panels (e), (f) et (g) rapportent les différents feuillets de la surface de Fermi mesurée sur cette surface ; à cause des éléments de matrice, nous devons mesurer à différents points Γ pour obtenir la structure électronique complète. Cette dernière respecte bien une symétrie 4. De même que précédemment, la densité de porteur de charge $n_{2D} \sim 1.26 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ ne peut pas être attribuée au volume isolant : le gaz d'électron est confiné à la surface.

6.2 Surface (111) de KTaO_3

6.2.1 État de la surface

Pour les échantillons d'oxydes, l'ensemble des données de cette thèse ont été mesurées sur des surfaces fracturées. On pourra alors naturellement s'inquiéter de l'état de la surface. La figure 6.2 propose un spectre large de l'intensité photoémise en fonction de l'énergie de liaison. Par les niveaux de cœur qu'il exhibe, ce spectre atteste de la

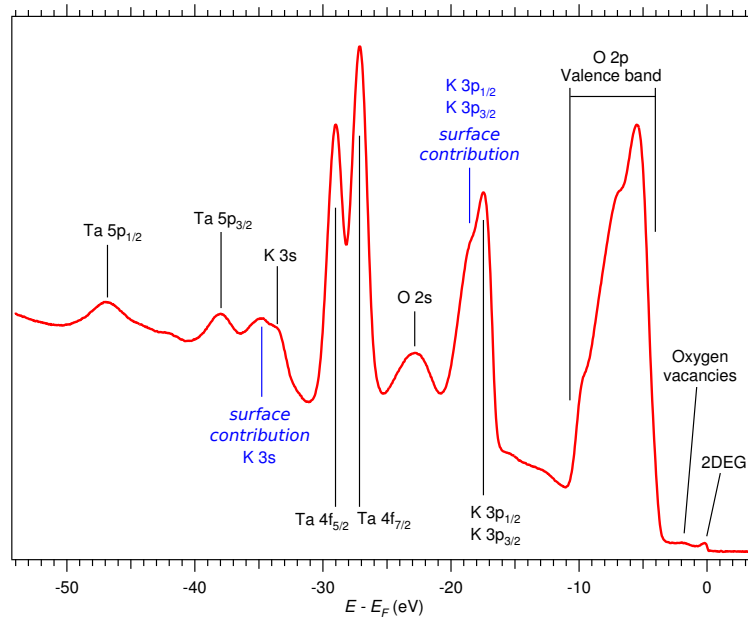


FIGURE 6.2 – Spectre de photoémission (en échelle logarithmique) permettant l'analyse chimique de la surface (111) fracturée grâce aux niveaux de cœur observés.

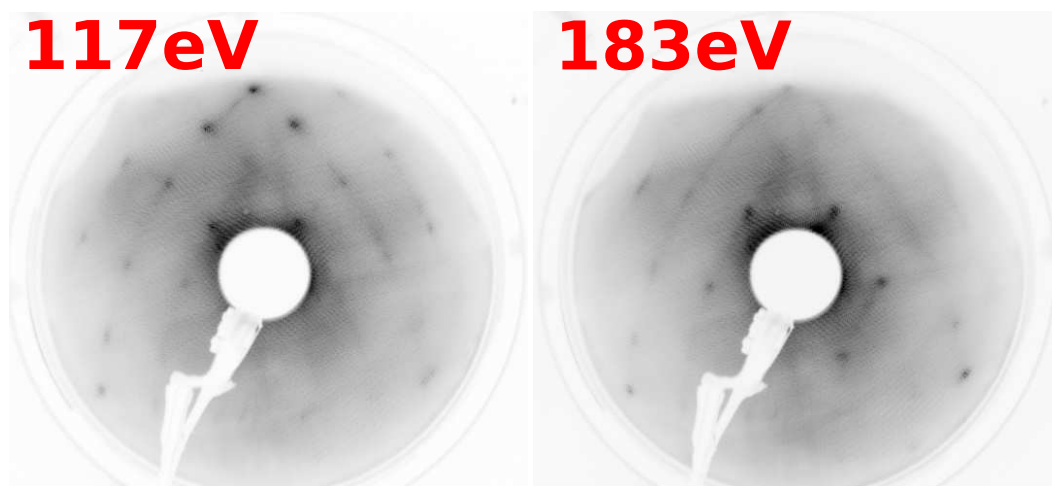


FIGURE 6.3 – LEED réalisé sur une surface (111) clivée de KTaO_3 à 117 et 183 eV. La surface est bien cristalline, et, proche du centre, on a l'hexagone attendue, mieux visible à 183 eV. En s'éloignant du centre, le motif ne respecte plus qu'une symétrie 3.

composition chimique de l'échantillon mesuré. Nous vérifions ensuite la structure de la surface par LEED, avec deux mesures à 117 et 183 eV, rapportées sur la figure 6.3. Proche du centre, et plus clairement sur la mesure à 183 eV, le motif de diffraction forme un hexagone, indiquant la symétrie et la périodicité attendue pour une surface (111) non-reconstruite. Cependant, en s'éloignant de centre, où la mesure à 117 eV est désormais plus nette, le motif ne respecte plus qu'une symétrie 3, on voit toujours des formes hexagonales mais fortement déformées. Si une reconstruction en est la cause, le motif lu ne permet pas de déduire aisément la nouvelle structure. Les résultats ARPES nous montreront, malgré tout, qu'ils respectent la périodicité et la symétrie de la surface non reconstruite. Toujours dans l'hypothèse où la surface se reconstruit, nous soupçonnons le 2DEG de ne pas se situer strictement à la surface, mais d'en être sous-jacent.

6.2.2 Surface de Fermi ouverte – Les 'gouttières'

Les analyses de nos données sur le 2DEGs à la surface (111) de KTaO_3 révèlent une structure de bandes de symétrie 6, composée de « gouttières » liant un point $\bar{\Gamma}$ aux points $\bar{\Gamma}$ voisins. Il en résulte une surface de Fermi ouverte. Discutons dans le détail ces analyses.

La figure 6.4 présente les mesures réalisées à la surface (111) de KTaO_3 . La surface de Fermi, rapportée sur le panel (a), présente une symétrie 3, avec trois branches allant chacune du point $\bar{\Gamma}_{00}$ à un point $\bar{\Gamma}$ voisin. Dans ces trois directions, nous trouvons bien la périodicité attendue, mais elle fait défaut dans les directions opposées. De même, comme décrit dans le chapitre 2.2.3, nous supposons une symétrie 6. Deux explications sont envisageables :

- soit la périodicité de la surface a été modifiée par une reconstruction
- soit les éléments de matrice du processus de photoémission annulent une partie de l'intensité à cause des états finaux du solide qui, eux, ont bien une symétrie 3. Un tel effet fut déjà rencontré avec les états de la surface $\text{Sb}(111)$ [92].

La première possibilité entraînerait un agrandissement de la périodicité dans l'espace réel, et donc un rétrécissement dans l'espace réciproque. Pour satisfaire la surface de Fermi mesurée, il faudrait, au contraire, considérer un agrandissement de la périodicité dans l'espace réciproque. La deuxième possibilité est donc plus crédible, et s'appuie sur des mesures supplémentaires reportées panel (b) et (c) de la figure 6.4. Nous y voyons les mesures de la surface de Fermi sur une autre fracture le long de la direction $\langle 111 \rangle$, réalisées à deux énergies de photon différentes : 96 et 50 eV. À $h\nu = 96$ eV, nous retrouvons bien des résultats similaires au panel (a), seule la distribution d'intensité différent, dû à l'orientation de l'échantillon. En effet, sur le panel (a) la fente de l'analyseur est parallèle à l'axe $\langle \bar{1}10 \rangle$, tandis qu'elle est parallèle à l'axe $\langle \bar{1}12 \rangle$ sur le panel (b). Cette remarque

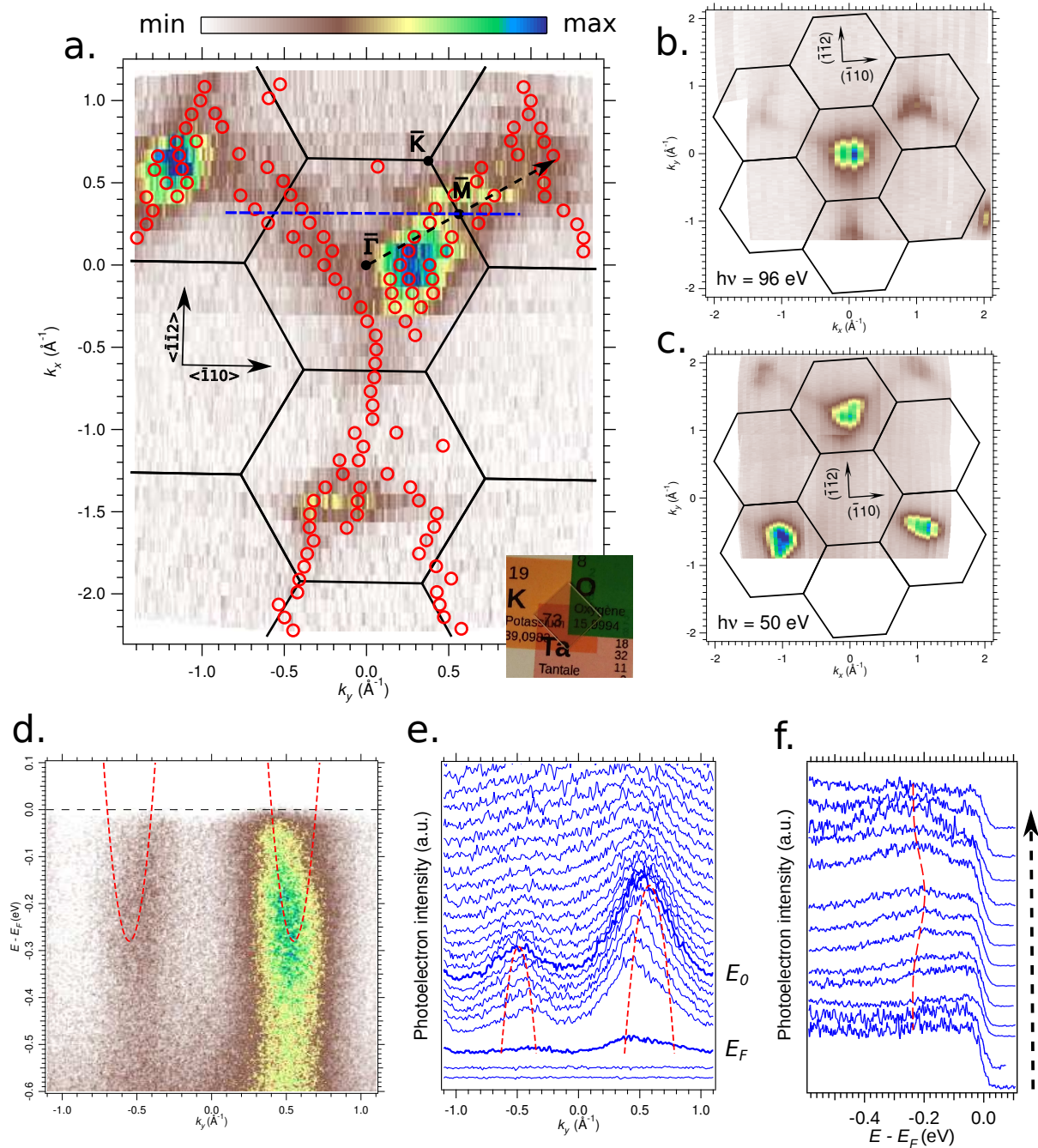


FIGURE 6.4 – **a.** Surface de Fermi à $h\nu = 96$ eV, mesurée au SRC. Les hexagones noirs représentent les zones de Brillouin de la surface non-reconstruite. Les cercles sont les k_F extraits en ajustant les MDCs à E_F par des fonctions Voigts. Les mesures de ce panel ont été réalisées sur un échantillon transparent et isolant, comme celui dont la photo est en encart de ce panel. **b-c.** Surfaces de Fermi mesurées à 96 eV et à 50 eV. **d.** Spectre énergie versus vecteur d'onde le long du trait discontinu bleu sur le panel (a). Les deux paraboles rouges sont des guides pour les yeux. **e.** Découpes du spectre du panel (b) en MDCs prises toutes les 50 meV. On peut y retrouver les deux bandes paraboliques. Les MDCs au niveau de Fermi E_F et au niveau du bas de la bande de conduction E_0 sont affichées en gras. **f.** EDCs recueillies le long de la flèche noire sur le panel (a), entre deux points $\bar{\Gamma}$. Le trait discontinu noir sert de guide pour les yeux, afin de mettre en évidence la faible dispersion dans la direction $\bar{\Gamma}\bar{M}$

implique un angle différent entre le moment du photon incident et celui de l'électron photoémis, et donc des éléments de matrice différents. Au contraire, à $h\nu = 50$ eV la distribution de poids spectral s'inverse totalement. Les feuillets de Fermi précédemment observés sont désormais absents, et d'autres apparaissent aux points $\bar{\Gamma}$ où ils faisaient défaut à la périodicité attendue. En changeant l'énergie de photon, on modifie en effet les états finaux, et donc les états accessibles par photoémission. La surface de Fermi complète s'obtient en superposant les mesures aux deux énergies de photon.

On pourrait cependant penser qu'il n'en est rien, que l'inversion entre intensité à 96 eV et intensité à 50 eV ne fait qu'attester de la dispersion de cette bande dans la direction $\langle 111 \rangle$, et qu'elle appartient donc au solide. Nous allons voir dans la suite que c'est oublier le caractère isolant de l'échantillon mesuré, et que cette bande ne peut être que confinée à la surface. Pour mieux comprendre la forme de la surface de Fermi, commençons par décrire les dispersions de la structure électronique.

Le panel (d) nous montre la dispersion mesurée le long de la ligne verte, présente sur le panel (a) et passant par deux points \bar{M} . Nous y voyons deux paraboles, d'une masse effective proche de $0.3m_e$ et liées à ~ -260 meV. L'empilement de MDCs, panel (e), aide à apprécier leur dispersion. Ces deux paraboles correspondent aux deux branches que la ligne verte croise aux points \bar{M} . Le panel (f) nous permet de voir la dispersion de cette même bande le long de $\bar{\Gamma M \bar{\Gamma}}$, avec plusieurs EDCs prises à intervalle régulier en suivant la flèche noire sur le panel (a). Ainsi, nous notons une très faible dispersion le long de cette direction. Que ce soit sur le graphique en niveau de couleur, ou sur les EDCs, figure 6.4(d,f), les dispersions présentent des traînées d'intensité diffuses à plus basse énergie. Ces traînées s'observent déjà sur les spectres aux surface (001). Nous les attribuons à des effets du processus de photoémission, comme le « waterfall effect » dont le chapitre 3.2.2 fait allusion.

La structure de bande mesurée ici se compose donc de « gouttières » reliant chaque point $\bar{\Gamma}$ aux points $\bar{\Gamma}$ voisins. La surface de Fermi correspondante est une étoile ouverte à six branches. L'aire de cette dernière nous indique une densité de porteur de l'ordre de $n_{2D} \sim 10^{14}$ cm⁻². Dans l'hypothèse où les bandes mesurées appartiendraient au volume, la densité de porteur volumique serait de l'ordre de $n_{3D} \sim n_{2D}^{3/2} \sim 10^{21}$ cm⁻³, ce qui est totalement incompatible avec le caractère isolant et transparent de l'échantillon mesuré, visible sur la photo, figure 6.2(a). Les dispersions observées sont donc confinées à la surface.

Les formules décrites au chapitre 2.2.2 permettent d'estimer l'extension de ce confinement, mais elles nécessitent de mesurer l'écart en énergie entre deux sous-bandes $n = 1, 2$. Ici, nous ne mesurons qu'une seule sous-bande. Cependant, en considérant que la deuxième est liée juste au dessus du niveau de Fermi, nous pouvons calculer une limite maximum à l'extension de 2DEG. Ainsi sa valeur maximale est $L < 16$ Å, équivalent à $L < 7$ couches de tantale le long de la direction $\langle 111 \rangle$.

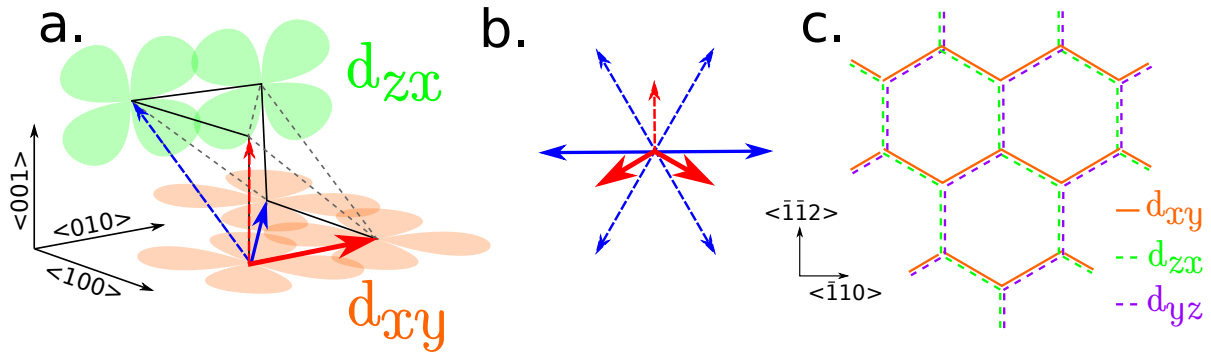


FIGURE 6.5 – **a.** Représentation dans l’espace d’une bi-couche d’atome de Ta le long de la direction $\langle 111 \rangle$. Les surfaces oranges et vertes schématisent, de façon très simplifiée, respectivement la projection des orbitales d_{xy} et d_{zx} sur leurs propres plans préférentiels. Les orbitales d_{yz} pourraient se schématiser de manière similaire dans le plan (yz) . Ces schémas nous permettent d’appréhender la géométrie de ces orbitales et son impact sur les différents termes de sauts. Les flèches rouges (bleues) représentent des sauts d’un plan (111) à l’autre à travers l’orbitale d_{xy} , correspondant aux sauts premiers voisins. Les flèches bleues représentent les sauts dans le même plan (111) à travers la même orbitale, correspondant aux seconds voisins. Voir le texte pour plus de précision. **b.** Représentation de la surface (111) dans le plan. Les flèches du panel (a) y sont reportées. **c.** Canaux créés par les différentes orbitales, en ne prenant en compte que le terme principal de saut : la flèche continue rouge. Pour permettre une meilleure clarté, seuls les canaux de l’orbitale d_{xy} sont continus.

Au moyen d’un calcul de liaisons fortes, nous allons voir dans la suite comment la forme des orbitales t_{2g} explique cette dispersion en gouttières.

6.2.3 Modélisation par liaisons fortes

Nous proposons donc de modéliser les dispersions décrites grâce à un calcul de liaisons fortes sur une bi-couche d’atome de Ta le long de la direction $\langle 111 \rangle$. Les calculs qui suivent s’inspirent fortement du travail de Xiao et collaborateurs [56].

Notons d’une part, comme décrit au chapitre 2.2.1, que la bande de conduction provient principalement des orbitales t_{2g} des atomes de tantale, et d’autre part que les atomes de la deuxième couche (111) ne sont pas équivalents à ceux de la première. En effet, la surface brise la périodicité dans la direction $\langle 111 \rangle$. Comme décrit dans le chapitre 2.2.3, de façon stricte, la structure cristalline de la surface ne dépend pas du nombre de couches, ajouter une couche équivaut à ajouter un atome de tantale au motif du réseau. Nous considérons donc les sauts entre états de l’espace généré par la base $\{d_{I,l,\sigma}\}$ où $I = X, Y, Z$ exprime le caractère orbital (respectivement yz, zx, xy), $l = 1, 2$ indique la couche de tantale et $\sigma = \uparrow, \downarrow$ le spin. Pour réaliser cette modélisation on utilise

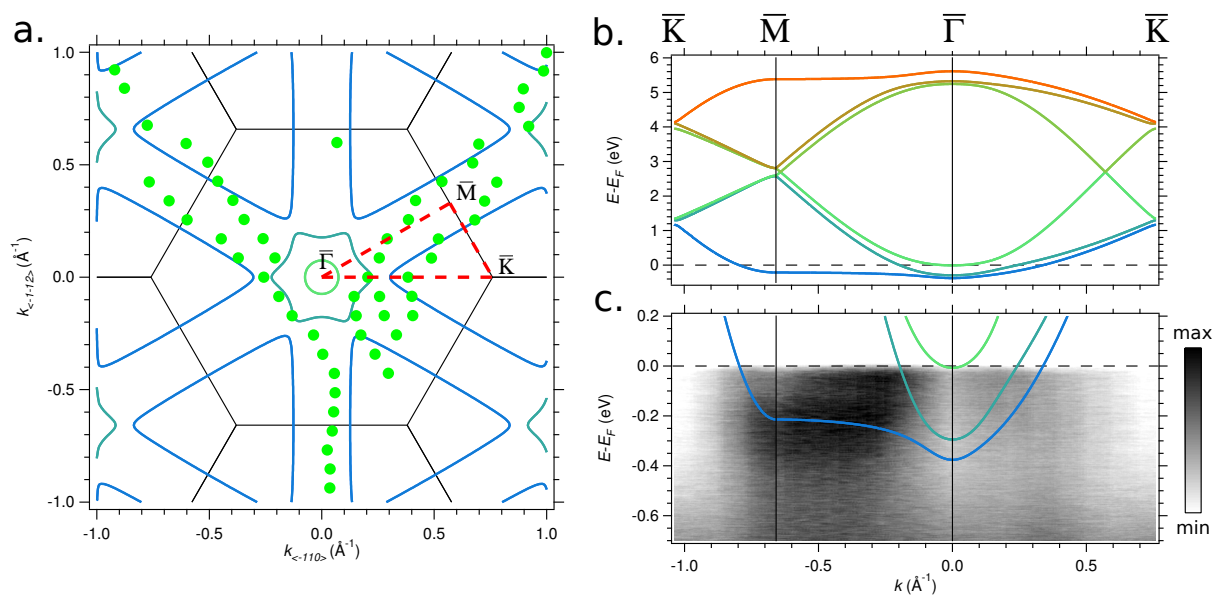


FIGURE 6.6 – Calcul de liaisons fortes réalisé sur une bi-couche seule. **a.** La surface de Fermi calculée présente 3 feuilletts différents. Le feuillet des gouttières montre un bon accord avec la surface de Fermi mesurée, représentée ici par les pois verts. **b.** Ensemble des dispersions le long de $\bar{K}\bar{M}\bar{\Gamma}\bar{K}$. **c.** Idem que (b), agrandi proche du niveau de Fermi et comparé aux spectres expérimentaux pris le long de la ligne discontinue rouge sur le panel (a).

l'hamiltonien suivant, exprimé en seconde quantification :

$$\mathcal{H} = \sum_{I,l,\sigma} a_{I,l} d_{I,l,\sigma} d_{I,l,\sigma}^\dagger \quad (6.1)$$

$$+ \sum_{I,\sigma} \left(e_I d_{I,1,\sigma} d_{I,2,\sigma}^\dagger + e_I^* d_{I,2,\sigma} d_{I,1,\sigma}^\dagger \right) \quad (6.2)$$

$$+ \frac{\Delta}{2} \sum_{l,\sigma} \sum_{I,J \neq I} d_{I,l,\sigma} d_{J,l,\sigma}^\dagger \quad (6.3)$$

$$+ \frac{\lambda}{2} \sum_{l,\sigma,\varsigma} \sum_{I,J,K} i \varepsilon_{IJK} d_{I,l,\sigma} \sigma_{\sigma\varsigma}^J d_{K,l,\varsigma}^\dagger \quad (6.4)$$

où les termes 6.1 et 6.2 représentent respectivement les sauts intra-couche $a_{I,l}$ et inter-couche e_I , le terme 6.3 décrit le champ cristallin trigonal Δ , présent à cause de la surface qui brise la symétrie octaédrique du solide, et enfin le terme 6.4 exprime le couplage spin-orbite λ . Dans ce dernier terme, ε_{IJK} est le tenseur antisymétrique de Levi-Cevita et σ^I les matrices de Pauli.

Pour exprimer les termes $a_{I,l}$ et e_I , intéressons nous aux sauts premiers voisins (t_p , t'_p) et seconds voisins (t_s , t'_s) dans l'espace direct. Ils sont représentés, pour l'orbitale d_{xy} , respectivement par les flèches rouges et bleues sur la figure 6.5. Le panel (a) nous permet d'appréhender l'influence de la distribution angulaire des orbitales t_{2g} sur ces sauts ; nous

utilisons ici un argumentaire similaire à celui utilisé dans le solide par la partie 2.2.1, mais aussi dans nos études des surfaces (001) détaillées par la partie 6.1. Rappelons donc que, comme l'illustre le panel (a), les orbitales t_{2g} existent principalement dans un plan, que nous qualifierons de préférentiel. Les flèches continues se trouvent dans le plan (xy) , préférentiel de l'orbitale d_{xy} , tandis que les flèches discontinues sont hors de ce plan. Ainsi le recouvrement des orbitales t_{2g} est meilleur dans ce plan. Les énergies t_p et t_s des sauts représentés par une flèche continue auront donc des amplitudes supérieures à celles des énergies t'_p et t'_s des sauts représentés par une flèche discontinue.

La projection de cette représentation sur le plan (111), panel (b), nous montre que pour chaque orbitale, ici la d_{xy} , une direction préférentielle émerge. Notons tout de même qu'en considérant l'ensemble des orbitales t_{2g} , la symétrie 3 est respectée. Dans le cas limite où l'on ne garde que le terme de saut le plus important, premiers voisins dans le plan préférentiel, d'énergie t_p , alors chaque orbitale ne permet aux électrons que d'emprunter des canaux directionnels représentés sur le panel (c). Ce sont ces canaux qui, pour chaque orbitale, impliquent la dispersion en gouttière perpendiculairement à leur direction dans l'espace réciproque.

Pour simplifier les expressions, le saut second voisins hors plan de probabilité t'_s sera négligé dans la suite. En appliquant une transformation de Fourier aux sauts discutés, nous obtenons l'expressions des énergies $a_{I,l}$ et e_I dans l'espace réciproque :

$$\begin{aligned} a_{X,1} &= 2t_s \cos\left(\frac{\sqrt{3}}{2}b k_x + \frac{3}{2}b k_y\right) - \mu \\ a_{Y,1} &= 2t_s \cos\left(-\frac{\sqrt{3}}{2}b k_x + \frac{3}{2}b k_y\right) - \mu \\ a_{Z,1} &= 2t_s \cos(\sqrt{3}b k_x) - \mu \end{aligned} \quad (6.5)$$

$$a_{I,2} = a_{I,1} + V \quad (6.6)$$

$$\begin{aligned} e_X &= t_p e^{-ib k_y} \left[1 + e^{i\frac{b}{2}(\sqrt{3}k_x + 3k_y)} \right] + t'_p e^{i\frac{b}{2}(-\sqrt{3}k_x + k_y)} \\ e_Y &= t_p e^{-ib k_y} \left[1 + e^{i\frac{b}{2}(-\sqrt{3}k_x + 3k_y)} \right] + t'_p e^{i\frac{b}{2}(\sqrt{3}k_x + k_y)} \\ e_Z &= 2t_p e^{i\frac{b}{2}k_y} \cos\left(\frac{\sqrt{3}}{2}b k_x\right) + t'_p e^{-ib k_y} \end{aligned} \quad (6.7)$$

où $b = \sqrt{\frac{2}{3}}a$ est la distance premiers voisins projetée sur la surface (111), V est la différence de potentiel entre les deux couches, et μ le potentiel chimique.

Les valeurs des différents paramètres sont adaptés de notre étude à la surface (001) du même matériau [6], en ajustant aux mieux l'ensemble des spectres expérimentaux. La figure 6.6 présente le résultat de cet ajustement. Le panel (a) montre un bon accord

entre surface de Fermi mesurée et calculée, surtout au niveau des gouttières.

Nous pouvons voir l'ensemble de la bande issue des orbitales t_{2g} sur le panel (b). Ainsi, le terme premiers voisins dans le plan préférentiel, $t_p = -1.4$ eV, constitue la valeur de saut la plus importante, assurant la dispersion légère le long de \overline{KMK} . Tandis que le terme premiers voisins hors plan préférentiel, $t'_p = -0.01$ eV, illustre la faible dispersion proche de \overline{M} le long de la direction $\overline{\Gamma M\Gamma}$. Le champ trigonal $\Delta = 0.1$ eV implique un mélange des orbitales, surtout proche des points $\overline{\Gamma}$ et \overline{K} , ainsi qu'un décalage des points de Dirac inhérents à la structure hexagonal centrée, et visible sur le panel (b) aux alentours de 2.7 eV. Ces derniers deviennent en fait des lignes de Dirac, où l'on pourra voir s'ouvrir un gap avec une différence de potentiel V non-nulle, contrairement au présent calcul. Si le 2DEG montre un caractère topologique non-trivial, c'est dans ce gap que les états de bord topologiques seraient présents. À noter que, d'une part ces états se trouveraient sur le bord 1D du gaz 2D, d'autre part qu'ils ne seraient pas protégés, le 2DEG étant conducteur. Le terme de couplage spin orbite $\lambda = -0.2$ eV est directement déduit du gap observé sur la surface (001) [6]. Enfin, le potentiel chimique μ est fixé à -2.64 eV, de façon à reproduire l'énergie de liaison des gouttières. La bande calculée s'étend sur une largeur totale d'environ 6 eV, le 2DEG ayant alors un remplissage d'environ 0.38 électron par maille.

Le panel (c) compare les dispersions obtenues avec les spectres expérimentaux le long du trait discontinu rouge visible sur le panel (a). On y voit surtout un bon ajustement avec le fond de la gouttière le long de $\overline{M\Gamma}$. L'extinction de l'intensité au point $\overline{\Gamma}$ est un effet déjà observé sur les surfaces (001) de KTaO_3 et de SrTiO_3 , et empêche d'y faire une comparaison avec les calculs. On remarquera cependant qu'une faible intensité correspond aux bandes bleue et bleue-vert dans la direction $\overline{\Gamma K}$. De même, ce spectre ne permet pas de visualiser correctement la dispersion le long de \overline{MK} , malgré tout la distribution d'intensité proche du point \overline{M} nous permet d'apprécier un bon accord avec la dispersion calculée.

De par les valeurs des paramètres de l'ajustement, nous sommes loin des cas discutés dans le travail théorique de Xiao. Ce dernier traite de systèmes avec un remplissage entier de la bande, et en considérant des rapports bien au dessus de ce que nous observons dans KTaO_3 , entre d'un côté le champ cristallin Δ et le couplage spin-orbite λ , et de l'autre le terme de saut prédominant t_p . Dans l'avancement actuel de nos recherches, nous ne pouvons donc pas conclure sur la nature topologique de ce système.

6.3 Bilan et perspectives

S'appuyant sur la découverte du 2DEG à la surface (001) de SrTiO_3 , nous avons montré, durant ma thèse, qu'un 2DEG se formait à la surface (001) d'un autre TMO : KTaO_3 . Comme l'expose en détail le présent chapitre, nous avons ensuite montré que la symétrie et la surface de Fermi d'un tel 2DEG pouvaient être fortement modifiées en choisissant la direction de confinement. Dans le cas spécifique des surfaces (111), ces résultats posent une première base dans la recherche sur les états topologiques aux surfaces d'oxydes.

Outre les recherches théoriques nécessaires à la détermination du caractère topologique, les prochains travaux devront s'inquiéter de plus près de l'état de la surface sur laquelle le 2DEG se trouve. En effet, dans notre étude à la surface (111) de KTaO_3 , le principal facteur limitant, en terme de qualité des données, fut l'état de la surface. La violence du procédé de facture ne permet pas l'obtention d'une surface plane. La préparation de la surface prend donc une place très importante dans les futures recherches sur l'ensemble de ces 2DEGs, et plus spécifiquement dans notre groupe avec le travail de Tobias Rödel [79].

Conclusions

Cette thèse m'a permis d'apporter une contribution significative dans la compréhension des deux systèmes qu'elle traite.

Pour l' URu_2Si_2 , nous rapportons la localisation du gap d'ordre caché et l'évolution de la surface de Fermi au travers de la transition, tout en relevant la cohérence de nos mesures avec les caractérisations expérimentales précédentes, notamment avec les mesures d'oscillations quantiques. Nous identifions une composante itinérante dans le caractère des électrons f . Plus encore, nous obtenons des similarités entre nos mesures et les calculs LSDA. Pour différences, nous observons une renormalisation d'un facteur supérieur à 10 de la masse effective proche du niveau de Fermi, ainsi qu'un gap supplémentaire dans la structure électronique entre les points Γ et Σ . Les prochaines études théoriques devront donc prendre en compte l'existence d'interactions ignorées par les calculs précédents. Nos mesures contraignent ces interactions et indiquent une approche itinérante des électrons f .

Bien que nous ne puissions pas encore conclure sur la nature topologique de gaz d'électrons bidimensionnel à la surface (111) de KTaO_3 , nous modélisons de façon simple sa dispersion originale. Par la seule mise en évidence de son existence, nous élargissons encore les propriétés et les possibilités offertes par ces 2DEGs à la surface de TMOs.

Les investigations par ARPES de ces deux systèmes ne doivent pas s'arrêter là. L' URu_2Si_2 nécessite encore de nombreuses mesures, notamment dans le plan $a-c$, pour déterminer les dispersions des pétales et des papillons. La localisation du vecteur \mathbf{Q}_1 et la dimensionnalité de la bande de trou léger au point X pourraient en être déduites. Ces mesures demanderont une étude approfondie de l'effet photoélectrique aux énergies ultra-violettes, de façon à résoudre les problèmes discutés dans la partie 5.3. Enfin, l'étude d'une possible reconstruction à la surface, ou tout du moins de l'arrangement des ligands pendants, pourra permettre l'exclusion de l'état de surface très intense observé en émission normale.

La poursuite de l'étude à la surface (111) de KTaO_3 pose le défi de sa préparation. Avec le travail de Tobias Rödel, notre groupe commence déjà des études aux différentes surfaces de SrTiO_3 , qui sont de meilleure qualité et plus aisées à préparer.

Pour ma part, cette thèse fut une expérience unique, autant sur le plan professionnel que sur le plan personnel. Sur le premier, j'ai acquis des compétences en physique du solide et en ARPES qui me permettent déjà d'envisager un séjour post-doctoral au Japon dans l'équipe du professeur Shik Shin à l'ISSP (Institute for Solid State Physics) de l'Université de Tokyo dès février prochain. Sur le second, ces trois ans furent l'occasion de partager ma passion pour la physique de la matière condensée que ce soit avec mon directeur de thèse ou avec une variété grandissante de personnes au fil des campagnes expérimentales sur synchrotrons et au fil des différentes conférences auxquelles j'ai pu participer. Ce fut aussi, par la difficulté que ce travail présente, l'occasion de me découvrir moi-même, de m'inspirer à la fois modestie et assurance, dans un monde où la remise en question se révèle aussi importante que de défendre son opinion.

Table des figures

1.1	a. Structure tétragonale centrée avec le motif chimique de l'URu ₂ Si ₂ . La maille élémentaire, définie par les vecteurs $\{\mathbf{a}, \mathbf{b}, \mathbf{d}\}$, est représentée en rouge, tandis que la maille conventionnelle, définie par les vecteurs $\{\mathbf{a}, \mathbf{b}, \mathbf{c}\}$, est représentée en noir. b. Maille conventionnelle de l'URu ₂ Si ₂ , avec l'ensemble des atomes qu'elle contient.	4
1.2	a. Réseau réciproque de l'URu ₂ Si ₂ , engendré par la base $\{\mathbf{a}^*, \mathbf{b}^*, \mathbf{d}^*\}$. b. Zone de Brillouin dans l'espace réciproque de l'URu ₂ Si ₂ , délimitée par les lignes rouges. Comme dans l'espace réel, la base usuelle est celle de la maille conventionnelle.	4
1.3	a. Schéma représentant niveaux de cœur (cercles gris clair) et bande de valence (zone hachurée) dans l'espace direct. Les cercles noirs représentent les ions distribués selon le réseau périodique du cristal. b. Schéma de dispersion probable d'un système métallique. Les bandes non dispersives sont des niveaux de cœur, leurs énergies dépendent des éléments chimiques présents dans le cristal. La bande dispersive, étiquetée VB, est la bande de valence. La bande suivante, étiquetée CB, croise le niveau de Fermi au moment \mathbf{k}_F . On la nomme bande de conduction.	6
2.1	Diagramme de phases de l'URu ₂ Si ₂ en fonction de la température et de la pression. Les différents sigles désignent les phases : PM pour ParaMagnetic, LMAF pour Large-Moment-AntiFerromagnetic, SC pour SuperConductor et HO pour Hidden-Order. Extrait de [9].	10
2.2	a. Structure tétragonale centrée de l'URu ₂ Si ₂ , avec seulement les atomes d'uranium en bleue. Les flèches rouges représentent les moments magnétiques portés par les atomes d'uranium ordonnés dans la phase antiferromagnétique. b. Les points noirs représentent l'évolution thermique de l'intensité du pic de Bragg à \mathbf{Q}_{AF} . La ligne rouge correspond à la dilatation thermique de l'échantillon, dans laquelle on peut voir la signature de la transition antiferromagnétique aux alentours de $T_x=13$ K. La deuxième anomalie à environ 17 K dans la dilatation thermique correspond à la transition d'ordre caché. Ces mesures sont réalisées à une pression de 0.67 GPa, le long de la ligne verte sur le diagramme de phases, figure 2.1, et sont extraites du travail de Villaume et collaborateurs [9].	11

2.3	Graphique de Hill des composés uranium [10]. Les flèches bleues mettent en évidence les températures critiques de la phase supraconductrice et antiferromagnétique de l'URu ₂ Si ₂	12
2.4	Résistivité en fonction de la température entre 80 mK et 300 K [2].	13
2.5	Schéma de diagramme de phases en température et champ magnétique pour URu ₂ Si ₂ et pour U(Ru _{0.96} Rh _{0.04}) ₂ Si ₂ . La ligne MM indique la transition dite métamagnétique, et NFL signifie non-Fermi-liquid. Extrait de [24].	17
2.6	Résistivité selon l'axe <i>a</i> et l'axe <i>c</i> en fonction de la température. L'encadré est un agrandissement autour de la température critique de la phase supraconductrice [42].	18
2.7	Chaleur spécifique divisée par la température en fonction de la température au carré, extrait de [2]. Rappelons que, pour des électrons indépendants, $C/T \sim \gamma_e + A T^2$. L'encadré montre l'ajustement de champ moyen réalisé sur la contribution électronique à la chaleur spécifique, évaluant l'ouverture d'un gap d'environ 10 meV.	18
2.8	a. Dispersion en énergie des excitations magnétiques à T= 1.5 K [50]. b. Spectre en énergie à Q ₀ dans les phases antiferromagnétique, d'ordre caché et paramagnétique [9]. c. Spectre en énergie à Q ₁ dans les phases antiferromagnétique, d'ordre caché et paramagnétique [9]. d. Gap à Q ₁ en fonction de la température [44].	20
2.9	a. Dépendance angulaire des fréquences obtenue par transformée de Fourier du signal Shubnikov-de Haas. b. Dépendance angulaire de la masse effective obtenue à partir de la dépendance en température de l'amplitude des pics observée dans la transformée de Fourier. [52] c. La fréquence <i>F</i> est liée à la surface de coupe du feuillet de Fermi <i>S_F</i> correspondante par la formule : $S_F = \frac{2\pi e}{\hbar} F$. d. Sont représentées en bleu clair, les quatre poches d'un feuillet de Fermi non-central. Avec le champ B représenté par la flèche noire, ce feuillet apporte deux contributions aux mesures d'oscillations quantiques, représentées par les flèches rouge et bleue. e. Dépendance en pression des fréquences et des masses mesurées par Shubnikov-de Haas. Les auteurs concluent sur une similarité entre les surfaces de Fermi des phases d'ordre caché et antiferromagnétique. [52]	22
2.10	a. Structure perovskite ABO ₃ , extrait de [56]. b. Mono-cristaux de SrTiO ₃ avec différents dopages dans le solide. Les photographies sont prises sur fond du métro parisien, de façon à les rendre mieux discernables que sur un fond uni. Extrait de [4]. c. Mono-cristal de KTaO ₃ . Extrait de [6].	24
2.11	a. Levée de dégénérescence des niveaux <i>d</i> par un champ cristallin octaédrique. b. Équiprobabilité de présence des électrons sur les différentes orbitales <i>e_g</i> et <i>t_{2g}</i> . Extrait de [57]. c. Schéma de la bande de conduction dans le solide des TMOs étudiés. Extrait de [4]. Ces trois panels ne prennent pas en compte les effets du couplage spin-orbite et des distorsions de la maille cubique.	25
2.12	a. Puits de potentiel triangulaire. b. Bande de conduction confinée dans le puits de potentiel triangulaire. Extraits de [6].	26

2.13	a. Cristal de KTaO_3 avec seulement les atomes de tantale. Les différentes couleurs désignent les différents plans le long de l'axe $\langle 111 \rangle$. b. Vue de KTaO_3 depuis la direction $\langle 111 \rangle$	27
3.1	a. Processus de photoémission : excité par un photon d'énergie $h\nu$, un électron est émis à un angle θ_e et avec une énergie E_K . b. Illustration du modèle à trois étapes. Les lignes bleues clair schématisent le potentiel cristallin. En première approximation, il est assimilable à une marche de potentiel de hauteur V_0 , représentée par une ligne bleue clair discontinue. E_{vac} désigne l'énergie du vide, E_0 le bas de la bande de valence, E_F le niveau de Fermi et W le travail d'extraction.	30
3.2	a. Excitation par un photon d'énergie $h\nu$ (flèche violette) vers un état presque libre dans le solide, puis vers un état libre à l'extérieur du solide (flèche noire). La flèche discontinue violette et la flèche bleue représentent l'excitation optique en deux étapes, comme décrit par Mahan [66]. b. Guide dans l'espace réciproque : le demi-cercle rouge représente les positions accessibles pour une énergie de photon fixée ; de même les hyperboles bleues indiquent les positions accessibles pour un angle fixé. À la traversée de la surface, l'électron alors lié à un état presque libre dans le solide (cercle rouge) est réfracté par la surface vers un état libre (cercle noir). Ce transfert est représenté par la flèche noire. Les deux traits verticaux discontinus noirs donnent les limites des vecteurs moment parallèles dans le solide trouvant une solution dans le vide. Hors de ces limites, les électrons ne peuvent pas être photoémis.	31
3.3	Courbe universelle, en échelle logarithmique, de la profondeur d'échappement des électrons en fonction de leur énergie cinétique obtenues par des mesures sur plusieurs métaux. Extrait de [67].	33
3.4	a. Schéma présentant la ligne de l'électron nu et la lecture de la self-énergie Σ sur l'intensité photoémise. La 'bosse', indiquée par la flèche rouge, est due aux corrélations. b. Exemple de l'effet des interactions sur la structure électronique, avec TiO_2 anatase. Le premier spectre présente les données, le second propose un modèle perturbatif du second ordre, prenant en compte l'interaction des électrons avec un polaron. Extrait de [68].	36

3.5	<p>a. Mesures des contributions du solide et de la surface de l'état de cœur $3p$ du potassium, à la surface de KTaO_3, avec deux énergies de photon différentes : $h\nu = 900$ eV en bleue et $h\nu = 100$ eV en rouge. Les données sont représentées par les courbes grasses, tandis que les courbes fines, de même couleurs, ajustent les pics observés. b. Dépendance en k_{\perp} du 2DEGs confiné à la surface (001) de KTaO_3. L'état ne disperse pas. Extrait de [6]. c. État de surface de l'URu_2Si_2 mesuré avec différentes énergies de photon, on voit que son énergie de liaison n'évolue pas. Extrait de [70]. d. Évolution de l'énergie de liaison de l'état de surface vu en (c), en fonction de la pollution en hélium à la surface. On voit que le flux de photons active le gaz d'hélium présent dans la chambre et le fixe à la surface. Extrait de [71].</p>	39
3.6	<p>a. Spectre brut énergie versus moment affiché en niveau de couleur, et mesuré à $h\nu = 21.4$ eV au point X de la zone de Brillouin de l'URu_2Si_2. La courbe dans l'encadré supérieur (droit) s'obtient en intégrant entre les deux lignes discontinues horizontales (verticales). b. Empilement de EDCs (Energy distribution curves) intégrées sur 0.03 \AA^{-1} sur le spectre du panel (a). c. Empilement de MDCs (Momentum distribution curves) intégrées sur 5 meV sur le spectre du panel (a).</p>	42
3.7	<p>a. Spectre de la figure 3.6(a) divisé par la fonction de Fermi-Dirac. b. dérivée seconde du même spectre, représenté en niveau de gris.</p>	43
4.1	<p>a. Installation de l'équipe du professeur Reinert à Würzburg. À noter que le sas d'entrée se trouve de l'autre côté. b. Zones de l'espace réciproque accessible grâce aux lampes à hélium et xénon. La limite due à la réfraction à la surface est représentée par le trait noir.</p>	46
4.2	<p>Schéma d'un synchrotron de type SOLEIL. (EPSIM 3D/JF Santarelli, Synchrotron Soleil)</p>	48
4.3	<p>Mesures LEED réalisées à 40 et 80 eV sur une surface (001) d'URu_2Si_2. Les traits en pointillés verts représentent la périodicité observée, correspondant à la surface (001) d'un cristal à maille tétragonale. Les deux flèches noires indiquent l'orientation des vecteurs unitaires du réseau tétragonal simple dans le plan. Le cercle violet met en évidence un pic supplémentaire, se répétant au milieu des mailles voisines.</p>	51
4.4	<p>a. Analyseur hémisphérique Scienta. Extrait de [65]. b. Angles utilisés dans la pratique en ARPES.</p>	52
5.1	<p>Zone de Brillouin de la structure tétragonale centrée en rouge et tétragonale simple en noir. Les plans semi-transparents, sur la zone de Brillouin et sur le repère, illustrent les différentes coupes que nous discutons dans le texte.</p>	56

- 5.2 **a-b.** Spectres au point X, en résonance ($h\nu = 108$ eV) et hors résonance ($h\nu = 102$ eV) [80]. **c-d-e.** Spectre au point X, à $h\nu = 21.4$ eV à 22 K, 18 K et 10 K. Les lignes noires sont des ajustements de la structure de bande observée par l'hybridation de dispersions paraboliques, elles-mêmes représentées par les lignes blanches discontinues [30]. **f.** Intensité photoémise en fonction de l'énergie intégrée sur des fourchettes en moment indiquées par la légende [30]. **g.** Évolution du gap d'hybridation en fonction de la température [30]. 57
- 5.3 L'ensemble de ces données sont extraits de [74]. **a.** Spectre brut à 13 K proche du point Γ , pris en émission normale avec le lampe He. **b.** Seconde dérivée du spectre au panel (a). **c.** Empilement d'EDCs mettant en évidence la dispersion lourde au panel (a). **d.** Empilement de MDCs mettant en évidence la dispersion légère au côté de l'état de surface. 59
- 5.4 **a.** Spectres intégrées à différentes températures, mesurées à $h\nu = 21.4$ eV. La bande lourde au point Γ croise le niveau de Fermi lors de la transition d'ordre caché [74]. **b.** Extinction de la bande lourde dans la phase paramagnétique au point Z, sur des courbes intégrées en angle et mesurée à $h\nu = 7$ eV. La courbe bleue foncée montre le pic bien formé à 8 K, se déplaçant vers le niveau de Fermi avec une température ascendante, il s'affaiblit jusqu'à ne plus être visible au dessus de la transition dès la courbe jaune à 20 K. [81]. **c.** Évolution de la bande lourde au point Z, mesurée à $h\nu = 31$ eV [82]. La bande lourde est, ici, toujours observée dans la phase paramagnétique. **d.** Dépendance en température de la largeur de la bande lourde rapportée panel (c) [82]. 59
- 5.5 **a.** EDC intégrée, et empilement d'EDCs montrant la double structure observée au point Z, avec $h\nu = 7$ eV [84]. L'auteur aura défini l'énergie de liaison comme positive dans la partie occupée. **b.** Évolution de la double structure au panel (a) en fonction de la température [84]. L'énergie est définie comme au panel (a). **c.** Empilements d'EDCs brutes mettant en évidence les différentes dispersions observées au point Γ à 17 eV, et au point Z à $h\nu = 31$ eV [30]. La flèche noire indique la deuxième structure au point Γ , tandis que les lignes discontinues servent de guides pour les yeux. Un gap en moment $\Delta_K \approx 0.08 \pm 0.01 \text{ \AA}^{-1}$ est observé, montrant deux k_F distincts. **d.** Modélisation, à 1 K et 20 K, de la structure de bande mesurée au point Z. À 1 K, la ligne noire représente les bandes hybrides issues de l'interaction des 3 bandes paraboliques, incarnées par les lignes discontinues blanches. À 20 K, les données ne nous permettent pas d'inférer directement sur un quelconque gap entre les deux dispersions observées. Ainsi, seules ces dernières sont représentées par deux lignes discontinues blanches [30]. 61
- 5.6 **a.** Surface de Fermi dans le plan $a - a$, à $h\nu = 21.4$ eV. Les cercles noirs indiquent la position des k_F . **b.** Spectre énergie versus moment en seconde dérivée pris le long de la flèche noire sur le panel (a). La MDC est extraite des données brutes au niveau de Fermi, elle montre les différents k_F , notamment ceux du pétale. **c.** Empilement d'EDCs extraites des données brutes le long de flèche noire, où elle traverse le pétale. 62

- 5.7 **a-b.** Surface de Fermi autour des points Γ et Z , avec $h\nu = 50$ eV et 31 eV, à $T = 1$ K puis 20 K. Les traits rouges représentent les bords de zones de Brillouin de la structure tétragonale centrée, tandis que les traits noirs représentent ceux de la structure tétragonale simple. Les cercles noirs sont la position des k_F pris sur la surface de Fermi à 21.4 eV, figure 5.6. L'ensemble des panels (c-h) sont issues de données prises à $h\nu = 50$ eV. **c.** Seconde dérivée à 1 K, le long de la direction $\langle 010 \rangle$, représentée par la flèche verte sur le schéma représentatif de la surface de Fermi. La ligne bleue sert de guide pour les yeux. **d.** Empilement d'EDCs aux alentours du pétale située dans la même direction que le spectre du panel (c). L'EDC en bleue correspond au centre de l'anticroisement. **e-f.** Idem que (b,c) à 20 K. **g-h.** Seconde dérivée le long de la direction $\langle 110 \rangle$, représentée par la flèche violette sur le schéma, à 1 et 20 K. 64
- 5.8 Surfaces de Fermi autour du point X , mesurées à 50 eV et que nous appelons « papillons ». À $T = 20$ K, dans l'état paramagnétique, et à $T = 1$ K, dans l'état d'ordre caché. 65
- 5.9 **a.** Surface de Fermi dans le plan $a - c$ à $T = 1$ K, obtenue en faisant varier l'énergie de photon de 20 à 33 eV. **b.** Idem que (a) à $T = 20$ K. **c.** MDCs à $k_{\perp} < 100 \text{ \AA}^{-1}$ des spectres aux panels (a) et (b). **d.** Surface de Fermi dans le plan $a - c$ autour du point Λ . Nous y voyons une surface de Fermi supplémentaire que nous nommons « lentille ». La MDC en noir est intégrée entre les deux traits noirs discontinus. 67
- 5.10 **a.** Spectres de Soft X-ray ARPES comparés à un calcul LDA à $T = 20$ K, tous deux réalisés par Kawasaki et collaborateurs [86]. **b.** Comparaison entre structure électronique mesurée par ARPES à $h\nu = 96$ eV et $T = 25$ K, et calcul LSDA [17]. Les flèches vertes indiquent des similitudes intéressantes entre calculs et mesures. La résolution des données expérimentales est d'environ 25 meV. **c.** Seconde dérivée du spectre entre les points Γ et X , affiché au panel (a). **d.** Idem que le panel (a), mais sur un intervalle d'énergie plus réduit autour du niveau de Fermi, et à $T = 1$ K. Ces données sont mesurées à $h\nu = 50$ eV avec une meilleure résolution, de l'ordre de 5 meV. 70
- 5.11 **a.** Les marqueurs noirs représentent la surface de Fermi calculée par LSDA, et extraite du travail de Oppeneer et collaborateurs [17]. Nous avons rapporté en bleu les k_F relevés sur la surface de Fermi mesurée par ARPES à $h\nu = 21.4$ eV, figure 5.6. **b.** Dispersion proche du point Γ dans la direction $\langle 100 \rangle$ mesurée par ARPES à $h\nu = 50$ eV. **c.** Calcul LSDA, pour comparaison avec (b). Les lignes bleues représentent la structure électronique calculée dans l'état paramagnétique, néanmoins déjà repliée. En rouge, en plus du repliement, les interactions sont pris en compte [17]. **d.** Dispersion proche du point Γ dans la direction $\langle 110 \rangle$ mesurée par ARPES à $h\nu = 50$ eV. **e.** Calcul LSDA, pour comparaison avec (d). 73
- 5.12 Calcul LDA en noir et LDA+Gutzwiller en rouge de la dispersion et la densité d'état pour SrVO_3 . La méthode de Gutzwiller implique une renormalisation d'un facteur 2.1 sur cet exemple [90]. 75

- 6.1 **a.** 2DEG à la surface (001) de SrTiO₃ [4]. **b.** Schéma de la levée de dégénérescence observé sur le panel (a) [4]. **c.** Seconde dérivée de l'intensité ARPES pour le 2DEG à la surface de KTaO₃ [6]. **d.** Calcul de liaisons fortes modélisant le 2DEG à la surface (001) de KTaO₃. Seul les premières sous-couches ($n = 1$) sont représentées. Les cercles représentent les différents poids orbitaux. Extrait de [6]. **e-f-g.** Surface de Fermi des dispersions observées sur le panel (c). Extrait de [6]. 78
- 6.2 Spectre de photoémission (en échelle logarithmique) permettant l'analyse chimique de la surface (111) fracturée grâce aux niveaux de cœur observés. 80
- 6.3 LEED réalisé sur une surface (111) clivée de KTaO₃ à 117 et 183 eV. La surface est bien cristalline, et, proche du centre, on a l'hexagone attendue, mieux visible à 183 eV. En s'éloignant du centre, le motif ne respecte plus qu'une symétrie 3. 80
- 6.4 **a.** Surface de Fermi à $h\nu = 96$ eV, mesurée au SRC. Les hexagones noirs représentent les zones de Brillouin de la surface non-reconstruite. Les cercles sont les k_F extraits en ajustant les MDCs à E_F par des fonctions Voigts. Les mesures de ce panel ont été réalisées sur un échantillon transparent et isolant, comme celui dont la photo est en encart de ce panel. **b-c.** Surfaces de Fermi mesurées à 96 eV et à 50 eV. **d.** Spectre énergie versus vecteur d'onde le long du trait discontinu bleu sur le panel (a). Les deux paraboles rouges sont des guides pour les yeux. **e.** Découpes du spectre du panel (b) en MDCs prises toutes les 50 meV. On peut y retrouver les deux bandes paraboliques. Les MDCs au niveau de Fermi E_F et au niveau du bas de la bande de conduction E_0 sont affichées en gras. **f.** EDCs recueillies le long de la flèche noire sur le panel (a), entre deux points $\bar{\Gamma}$. Le trait discontinu noir sert de guide pour les yeux, afin de mettre en évidence la faible dispersion dans la direction $\bar{\Gamma}\bar{M}$ 82
- 6.5 **a.** Représentation dans l'espace d'une bi-couche d'atome de Ta le long de la direction $\langle 111 \rangle$. Les surfaces oranges et vertes schématisent, de façon très simplifiée, respectivement la projection des orbitales d_{xy} et d_{zx} sur leurs propres plans préférentiels. Les orbitales d_{yz} pourraient se schématiser de manière similaire dans le plan (yz) . Ces schémas nous permettent d'appréhender la géométrie de ces orbitales et son impact sur les différents termes de sauts. Les flèches rouges (bleues) représentent des sauts d'un plan (111) à l'autre à travers l'orbitale d_{xy} , correspondant aux sauts premiers voisins. Les flèches bleues représentent les sauts dans le même plan (111) à travers la même orbitale, correspondant aux seconds voisins. Voir le texte pour plus de précision. **b.** Représentation de la surface (111) dans le plan. Les flèches du panel (a) y sont reportées. **c.** Canaux créés par les différentes orbitales, en ne prenant en compte que le terme principal de saut : la flèche continue rouge. Pour permettre une meilleure clarté, seuls les canaux de l'orbitale d_{xy} sont continus. 84

- 6.6 Calcul de liaisons fortes réalisé sur une bi-couche seule. **a.** La surface de Fermi calculée présente 3 feuillets différents. Le feuillet des gouttières montre un bon accord avec la surface de Fermi mesurée, représentée ici par les pois verts. **b.** Ensemble des dispersions le long de $\overline{K\Gamma K}$. **c.** Idem que (b), agrandi proche du niveau de Fermi et comparé aux spectres expérimentaux pris le long de la ligne discontinue rouge sur le panel (a). . . . 85

Bibliographie

- [1] T. T. M. Palstra, A. A. Menovsky, J. van den Berg, A. J. Dirkmaat, P. H. Kes, G. J. Nieuwenhuys, and J. A. Mydosh. Superconducting and Magnetic Transitions in the Heavy-Fermion System URu₂Si₂. *Phys. Rev. Lett.*, 55 :2727–2730, Dec 1985.
- [2] M. B. Maple, J. W. Chen, Y. Dalichaouch, T. Kohara, C. Rossel, M. S. Torikachvili, M. W. McElfresh, and J. D. Thompson. Partially gapped Fermi surface in the heavy-electron superconductor URu₂Si₂. *Phys. Rev. Lett.*, 56 :185–188, Jan 1986.
- [3] A. Ohtomo and H. Y. Hwang. A high-mobility electron gas at the LaAlO₃/SrTiO₃ heterointerface. *Nature*, 427(6973) :423 – 426, 2004.
- [4] O.Kondo T.Fortuna F.Pailhès S.Weht R.Qiu X. G.Bertran F.Nicolaou A.Taleb-Ibrahimi A.Le Fèvre P.Herranz G.Bibes M.Reyren N.Apertet Y.Lecoeur P.Barthélémy A.Rozenberg M. J. Santander-Syro, A. F.Copie. Two-dimensional electron gas with universal subbands at the surface of SrTiO₃. *Nature*, 469(7329) :189 – 193, 2011.
- [5] W. Meevasana, P. D. C. King, R. H. He, S-K. Mo, M. Hashimoto, A. Tamai, P. Songiriritthigul, F. Baumberger, and Z-X. Shen. Creation and control of a two-dimensional electron liquid at the bare SrTiO₃ surface. *Nature Materials*, 10(2) :114 – 118, 2011.
- [6] A. F. Santander-Syro, C. Bareille, F. Fortuna, O. Copie, M. Gabay, F. Bertran, A. Taleb-Ibrahimi, P. Le Fèvre, G. Herranz, N. Reyren, M. Bibes, A. Barthélémy, P. Lecoeur, J. Guevara, and M. J. Rozenberg. Orbital symmetry reconstruction and strong mass renormalization in the two-dimensional electron gas at the surface of KTaO₃. *Phys. Rev. B*, 86 :121107, Sep 2012.
- [7] P. D. C. King, R. H. He, T. Eknapakul, P. Buaphet, S.-K. Mo, Y. Kaneko, S. Harashima, Y. Hikita, M. S. Bahramy, C. Bell, Z. Hussain, Y. Tokura, Z.-X. Shen, H. Y. Hwang, F. Baumberger, and W. Meevasana. Subband Structure of a Two-Dimensional Electron Gas Formed at the Polar Surface of the Strong Spin-Orbit Perovskite KTaO₃. *Phys. Rev. Lett.*, 108 :117602, Mar 2012.
- [8] N. David Mermin Neil. W Ashcroft. *Physique des solides*. 2002.

- [9] A. Villaume, F. Bourdarot, E. Hassinger, S. Raymond, V. Taufour, D. Aoki, and J. Flouquet. Signature of hidden order in heavy fermion superconductor URu₂Si₂ : Resonance at the wave vector $Q_0 = (1, 0, 0)$. *Phys. Rev. B*, 78 :012504, Jul 2008.
- [10] J. A. Janik. *Understanding Hidden Order in URu₂Si₂*. PhD thesis, Florida State University, College of Art and Sciences, 2008.
- [11] G. J. Nieuwenhuys. Crystalline electric field effects in UPt₂Si₂ and URu₂Si₂. *Phys. Rev. B*, 35 :5260–5263, Apr 1987.
- [12] A. P. Ramirez, P. Coleman, P. Chandra, E. Brück, A. A. Menovsky, Z. Fisk, and E. Bucher. Nonlinear susceptibility as a probe of tensor spin order in URu₂Si₂. *Phys. Rev. Lett.*, 68 :2680–2683, Apr 1992.
- [13] P. Santini and G. Amoretti. Crystal Field Model of the Magnetic Properties of URu₂Si₂. *Phys. Rev. Lett.*, 73 :1027–1030, Aug 1994.
- [14] Kristjan Haule and Gabriel Kotliar. Arrested Kondo effect and hidden order in URu₂Si₂. *Nature Physics*, 5(11) :796 – 799, 2009.
- [15] Hiroshi Yamagami and Noriaki Hamada. Relativistic electronic structure and fermi surface of {URu₂Si₂} in antiferromagnetic state. *Physica B : Condensed Matter*, 284–288, Part 2(0) :1295 – 1296, 2000.
- [16] S. Elgazzar, J. Ruzs, M. Amft, P.M. Oppeneer, and J.A. Mydosh. Hidden order in URu₂Si₂ originates from Fermi surface gapping induced by dynamic symmetry breaking. *Nature Materials*, 8(4) :337 – 341, 2009.
- [17] P. M. Oppeneer, J. Ruzs, S. Elgazzar, M.-T. Suzuki, T. Durakiewicz, and J. A. Mydosh. Electronic structure theory of the hidden-order material URu₂Si₂. *Phys. Rev. B*, 82 :205103, Nov 2010.
- [18] Jeffrey G. Rau and Hae-Young Kee. Hidden and antiferromagnetic order as a rank-5 superspin in URu₂Si₂. *Phys. Rev. B*, 85 :245112, Jun 2012.
- [19] Victor Barzykin and Lev P. Gor’kov. Singlet Magnetism in Heavy Fermions. *Phys. Rev. Lett.*, 74 :4301–4304, May 1995.
- [20] A. E. Sikkema, W. J. L. Buyers, I. Affleck, and J. Gan. Ising-Kondo lattice with transverse field : A possible f -moment Hamiltonian for URu₂Si₂. *Phys. Rev. B*, 54 :9322–9327, Oct 1996.
- [21] C. Pépin, M. R. Norman, S. Burdin, and A. Ferraz. Modulated Spin Liquid : A New Paradigm for URu₂Si₂. *Phys. Rev. Lett.*, 106 :106601, Mar 2011.
- [22] P. Chandra, P. Coleman, and R. Flint. Hysteric order in the heavy-fermion compound URu₂Si₂. *Nature*, 493(7434) :621 – 626, 2012.
- [23] J. R. Jeffries, K. T. Moore, N. P. Butch, and M. B. Maple. Degree of $5f$ electron localization in URu₂Si₂ : Electron energy-loss spectroscopy and spin-orbit sum rule analysis. *Phys. Rev. B*, 82 :033103, Jul 2010.

- [24] J. A. Mydosh and P. M. Oppeneer. *Colloquium* : Hidden order, superconductivity, and magnetism : The unsolved case of URu₂Si₂. *Rev. Mod. Phys.*, 83 :1301–1322, Nov 2011.
- [25] E. Hassinger, G. Knebel, K. Izawa, P. Lejay, B. Salce, and J. Flouquet. Temperature-pressure phase diagram of URu₂Si₂ from resistivity measurements and ac calorimetry : Hidden order and Fermi-surface nesting. *Phys. Rev. B*, 77 :115117, Mar 2008.
- [26] Alexander Cyril Hewson. *The Kondo problem to Heavy Fermions*. 1993.
- [27] D. A. Bonn, J. D. Garrett, and T. Timusk. Far-Infrared Properties of URu₂Si₂. *Phys. Rev. Lett.*, 61 :1305–1308, Sep 1988.
- [28] M. H. Wahl P.Meier F.Balatsky A. V.Garrett J. D.Williams T. J.Luke-G. M.Davis J. C. Schmidt, A. R.Hamidian. Imaging the Fano lattice to ‘hidden order’ transition in URu₂Si₂. *Nature*, 465(7298) :570 – 576, 2010.
- [29] W. K. Park, P. H. Tobash, F. Ronning, E. D. Bauer, J. L. Sarrao, J. D. Thompson, and L. H. Greene. Observation of the Hybridization Gap and Fano Resonance in the Kondo Lattice URu₂Si₂. *Phys. Rev. Lett.*, 108 :246403, Jun 2012.
- [30] F. L. Boariu, C. Bareille, H. Schwab, A. Nuber, P. Lejay, T. Durakiewicz, F. Reinert, and A. F. Santander-Syro. Momentum-Resolved Evolution of the Kondo Lattice into “Hidden Order” in URu₂Si₂. *Phys. Rev. Lett.*, 110 :156404, Apr 2013.
- [31] S. Doniach. The Kondo lattice and weak antiferromagnetism. *Physica*, 91 B :231–234, 1977.
- [32] F.R. De Boer, J.J.M. Franse, E. Louis, A.A. Menovsky, J.A. Mydosh, T.T.M. Palstra, U. Rauchschwalbe, W. Schlabitz, F. Steglich, and A. De Visser. High-magnetic-field and high-pressure effects in monocrystalline URu₂Si₂. *Physica B+C*, 138(1–2) :1 – 6, 1986.
- [33] Kiyohiro Sugiyama, Hiroyuki Fuke, Koichi Kindo, Kenji Shimohata, Alois A. Menovsky, John A. Mydosh, and Muneyuki Date. Field-Induced Destruction of Heavy Fermion State in URu₂Si₂. *Journal of the Physical Society of Japan*, 59(9) :3331–3339, 1990.
- [34] M. Jaime, K. H. Kim, G. Jorge, S. McCall, and J. A. Mydosh. High Magnetic Field Studies of the Hidden Order Transition in URu₂Si₂. *Phys. Rev. Lett.*, 89 :287201, Dec 2002.
- [35] K. H. Kim, N. Harrison, M. Jaime, G. S. Boebinger, and J. A. Mydosh. Magnetic-Field-Induced Quantum Critical Point and Competing Order Parameters in URu₂Si₂. *Phys. Rev. Lett.*, 91 :256401, Dec 2003.
- [36] N. Harrison, K.H. Kim, M. Jaime, and J.A. Mydosh. Metamagnetism, quantum criticality, hidden order and crystal electric fields in URu₂Si₂. *Physica B : Condensed*

- Matter*, 346–347(0) :92 – 98, 2004. Proceedings of the 7th International Symposium on Research in High Magnetic Fields.
- [37] H. Amitsuka, K. Hyomi, T. Nishioka, Y. Miyako, and T. Suzuki. Specific heat and susceptibility of $U(Ru_{1-x}Rh_x)_2Si_2$. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 76–77(0) :168 – 170, 1988.
- [38] K. H. Kim, N. Harrison, H. Amitsuka, G. A. Jorge, M. Jaime, and J. A. Mydosh. Nexus between Quantum Criticality and Phase Formation in $U(Ru_{1-x}Rh_x)_2Si_2$. *Phys. Rev. Lett.*, 93 :206402, Nov 2004.
- [39] A. V. Silhanek, N. Harrison, C. D. Batista, M. Jaime, A. Lacerda, H. Amitsuka, and J. A. Mydosh. Quantum Critical $5f$ Electrons Avoid Singularities in $U(Ru,Rh)_2Si_2$. *Phys. Rev. Lett.*, 95 :026403, Jul 2005.
- [40] A.V. Silhanek, N. Harrison, C.D. Batista, M. Jaime, A. Lacerda, H. Amitsuka, and J.A. Mydosh. Quasiparticles and avoided quantum criticality in $U(Ru,Rh)_2Si_2$. *Physica B : Condensed Matter*, 378–380(0) :373 – 375, 2006. Proceedings of the International Conference on Strongly Correlated Electron Systems, SCES 2005.
- [41] A. V. Silhanek, M. Jaime, N. Harrison, V. R. Fanelli, C. D. Batista, H. Amitsuka, S. Nakatsuji, L. Balicas, K. H. Kim, Z. Fisk, J. L. Sarrao, L. Civale, and J. A. Mydosh. Irreversible Dynamics of the Phase Boundary in $U(Ru_{0.96}Rh_{0.04})_2S_2$ and Implications for Ordering. *Phys. Rev. Lett.*, 96 :136403, Apr 2006.
- [42] T. T. M. Palstra, A. A. Menovsky, and J. A. Mydosh. Anisotropic electrical resistivity of the magnetic heavy-fermion superconductor URu_2Si_2 . *Phys. Rev. B*, 33 :6527–6530, May 1986.
- [43] W. Schlabitz, J. Baumann, B. Pollit, U. Rauchschwalbe, H.M. Mayer, U. Ahlheim, and C.D. Bredl. Superconductivity and magnetic order in a strongly interacting fermi-system : URu_2Si_2 . *Zeitschrift für Physik B Condensed Matter*, 62(2) :171–177, 1986.
- [44] C. Broholm, J. K. Kjems, W. J. L. Buyers, P. Matthews, T. T. M. Palstra, A. A. Menovsky, and J. A. Mydosh. Magnetic excitations and ordering in the heavy-electron superconductor URu_2Si_2 . *Phys. Rev. Lett.*, 58 :1467–1470, Apr 1987.
- [45] E. D. Isaacs, D. B. McWhan, R. N. Kleiman, D. J. Bishop, G. E. Ice, P. Zschack, B. D. Gaulin, T. E. Mason, J. D. Garrett, and W. J. L. Buyers. X-ray magnetic scattering in antiferromagnetic URu_2Si_2 . *Phys. Rev. Lett.*, 65 :3185–3188, Dec 1990.
- [46] K. Matsuda, Y. Kohori, T. Kohara, K. Kuwahara, and H. Amitsuka. Spatially Inhomogeneous Development of Antiferromagnetism in URu_2Si_2 : Evidence from ^{29}Si NMR under Pressure. *Phys. Rev. Lett.*, 87 :087203, Aug 2001.
- [47] H. Amitsuka, K. Matsuda, I. Kawasaki, K. Tenya, M. Yokoyama, C. Sekine, N. Tateiwa, T.C. Kobayashi, S. Kawarazaki, and H. Yoshizawa. Pressure–temperature

- phase diagram of the heavy-electron superconductor. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 310(2, Part 1) :214 – 220, 2007. Proceedings of the 17th International Conference on Magnetism.
- [48] Jesse S. Hall, Urmaz Nagel, Taaniel Uleksin, Toomas Rõ om, Travis Williams, Graeme Luke, and Thomas Timusk. Observation of multiple-gap structure in hidden order state of URu₂Si₂ from optical conductivity. *Phys. Rev. B*, 86 :035132, Jul 2012.
- [49] J. Schoenes, C. Schönenberger, J. J. M. Franse, and A. A. Menovsky. Hall-effect and resistivity study of the heavy-fermion system URu₂Si₂. *Phys. Rev. B*, 35 :5375–5378, Apr 1987.
- [50] C. R. Wiebe, J. A. Janik, G. J. MacDougall, G. M. Luke, J. D. Garrett, H. D. Zhou, Y.-J. Jo, L. Balicas, Y. Qiu, J. R. D. Copley, Z. Yamani, and W. J. L. Buyers. Gapped itinerant spin excitations account for missing entropy in the hidden-order state of URu₂Si₂. *Nature Physics*, 3(2) :96 – 100, 2007.
- [51] C. Broholm, H. Lin, P. T. Matthews, T. E. Mason, W. J. L. Buyers, M. F. Collins, A. A. Menovsky, J. A. Mydosh, and J. K. Kjems. Magnetic excitations in the heavy-fermion superconductor URu₂Si₂. *Phys. Rev. B*, 43 :12809–12822, Jun 1991.
- [52] E. Hassinger, G. Knebel, T. D. Matsuda, D. Aoki, V. Taufour, and J. Flouquet. Similarity of the Fermi Surface in the Hidden Order State and in the Antiferromagnetic State of URu₂Si₂. *Phys. Rev. Lett.*, 105 :216409, Nov 2010.
- [53] H. Ohkuni, Y. Inada, Y. Tokiwa, K. Sakurai, R. Settai, T. Honma, Y. Haga, E. Yamamoto, Y. [Obar]nuki, H. Yamagami, S. Takahashi, and T. Yanagisawa. Fermi surface properties and de Haas–van Alphen oscillation in both the normal and superconducting mixed states of URu₂Si₂. *Philosophical Magazine Part B*, 79(7) :1045–1077, 1999.
- [54] M. M. Altarawneh, N. Harrison, S. E. Sebastian, L. Balicas, P. H. Tobash, J. D. Thompson, F. Ronning, and E. D. Bauer. Sequential Spin Polarization of the Fermi Surface Pockets in URu₂Si₂ and Its Implications for the Hidden Order. *Phys. Rev. Lett.*, 106 :146403, Apr 2011.
- [55] S. Tonegawa, K. Hashimoto, K. Ikada, Y.-H. Lin, H. Shishido, Y. Haga, T. D. Matsuda, E. Yamamoto, Y. Onuki, H. Ikeda, Y. Matsuda, and T. Shibauchi. Cyclotron Resonance in the Hidden-Order Phase of URu₂Si₂. *Phys. Rev. Lett.*, 109 :036401, Jul 2012.
- [56] Xiao Di, Zhu Wenguang, Ran Ying, N. Nagaosa, and S. Okamoto. Interface engineering of quantum Hall effects in digital transition metal oxide heterostructures. *Nature Communications*, 2 :596, 2011.

- [57] Y. Tokura and N. Nagaosa. Orbital Physics in Transition-Metal Oxides. *Science*, 288(5465) :462–468, 2000.
- [58] Martin Schmidbauer, Albert Kwasniewski, and Jutta Schwarzkopf. High-precision absolute lattice parameter determination of SrTiO₃, DyScO₃ and NdGaO₃ single crystals. *Acta Crystallographica Section B*, 68(1) :8–14, Feb 2012.
- [59] KTaO₃ crystal structure, lattice parameters, thermal expansion. In O. Madelung, U. Rössler, and M. Schulz, editors, *Ternary Compounds, Organic Semiconductors*, volume 41E of *Landolt-Börnstein - Group III Condensed Matter*, pages 1–3. Springer Berlin Heidelberg, 2000.
- [60] Tsuneya Ando, Alan B. Fowler, and Frank Stern. Electronic properties of two-dimensional systems. *Rev. Mod. Phys.*, 54 :437–672, Apr 1982.
- [61] K. Ueno, S. Nakamura, H. Shimotani, A. Ohtomo, N. Kimura, T. Nojima, H. Aoki, Y. Iwasa, and M. Kawasaki. Electric-field-induced superconductivity in an insulator. *Nature Materials*, 7(11) :855 – 858, 2008.
- [62] H. Hertz. Ueber einen Einfluss des ultravioletten Lichtes auf die electriche Entladung (On the influence of ultraviolet light on the electric discharge). *Annalen der Physik*, 267(8) :983–1000, 1887.
- [63] A. Einstein. Über einen die Erzeugung und Verwandlung des Lichtes betreffenden heuristischen Gesichtspunkt (On the Production and Transformation from a Heuristic Viewpoint Concerning Light). *Annalen der Physik*, 322(6) :132–148, 1905.
- [64] Stefan Hüfner. *Photoelectron Spectroscopy - Principles and Applications*, volume 1. Springer, third edition, 2003.
- [65] Andrea Damascelli. Probing the Electronic Structure of Complex Systems by ARPES. *Physica Scripta*, 2004(T109) :61, 2004.
- [66] G. D. Mahan. Theory of Photoemission in Simple Metals. *Phys. Rev. B*, 2 :4334–4350, Dec 1970.
- [67] M. P. Seah and W. A. Dench. Quantitative electron spectroscopy of surfaces : A standard data base for electron inelastic mean free paths in solids. *Surface and Interface Analysis*, 1(1) :2–11, 1979.
- [68] S. Moser, L. Moreschini, J. Jaćimović, O. S. Barišić, H. Berger, A. Magrez, Y. J. Chang, K. S. Kim, A. Bostwick, E. Rotenberg, L. Forró, and M. Grioni. Tunable Polaronic Conduction in Anatase TiO₂. *Phys. Rev. Lett.*, 110 :196403, May 2013.
- [69] A. S. Alexandrov and K. Reynolds. Angle-resolved photoemission spectroscopy of band tails in lightly doped cuprates. *Phys. Rev. B*, 76 :132506, Oct 2007.
- [70] F.L. Boariu, A. Nuber, A.F. Santander-Syro, M. Klein, F. Forster, P. Lejay, and F. Reinert. The surface state of URu₂Si₂. *Journal of Electron Spectroscopy and*

- Related Phenomena*, 181(1) :82 – 87, 2010. Proceedings of International Workshop on Strong Correlations and Angle-Resolved Photoemission Spectroscopy 2009.
- [71] Florin L. Boariu. Electronic Structure of Low-Dimensional Actinides. Master's thesis, Universität Würzburg, 2008.
- [72] T. Neumann, G. Borstel, C. Scharfschwerdt, and M. Neumann. Electronic structure of KNbO_3 and KTaO_3 . *Phys. Rev. B*, 46 :10623–10628, Nov 1992.
- [73] D. Ehm, S. Hüfner, F. Reinert, J. Kroha, P. Wölffe, O. Stockert, C. Geibel, and H. v. Löhneysen. High-resolution photoemission study on low- T_K ce systems : Kondo resonance, crystal field structures, and their temperature dependence. *Phys. Rev. B*, 76 :045117, Jul 2007.
- [74] Andrés F. Santander-Syro, Markus Klein, Florin L. Boariu, Andreas Nuber, Pascal Lejay, and Friedrich Reinert. Fermi-surface instability at the ‘hidden-order’ transition of URu_2Si_2 . *Nature Physics*, 5(9) :637 – 641, 2009.
- [75] Jean DOUCET Hervé DEXPERT, Irène NENNER. *[Archives] Techniques d'analyse - Rayonnement synchrotron et applications*, volume base documentaire : tiata. Editions T.I., 1996. fre.
- [76] J. Violle. STEFAN. - Ueber die Beziehung zwischen der Wärmestrahlung und der Temperatur (Sur la relation entre le rayonnement calorifique et la température); Sitzungsberichte d. K. Akademie d. Wissenschaften in Wien, p. 84. *J. Phys. Theor. Appl.*, 10(1) :317–319, 1881.
- [77] A.T.A.M de Waele. Pulse-tube refrigerators : principle, recent developments, and prospects. *Physica B : Condensed Matter*, 280(1–4) :479 – 482, 2000.
- [78] Sergey V. Borisenko, Volodymyr B. Zabolotnyy, Alexander A. Kordyuk, Danil V. Evtushinsky, Timur K. Kim, Emanuela Carleschi, Bryan P. Doyle, Rosalba Fittipaldi, Mario Cuoco, Antonio Vecchione, and Helmut Berger. Angle-resolved Photoemission Spectroscopy At Ultra-low Temperatures. *JoVE*, 68(1940-087X) :e50129, 2012.
- [79] Tobias Rödel. Surface preparation and characterisation of the 2DEGs at the surfaces of SrTiO_3 . Master's thesis, Universität Würzburg, March 2013.
- [80] J.D Denlinger, G.-H Gweon, J.W Allen, C.G Olson, M.B Maple, J.L Sarrao, P.E Armstrong, Z Fisk, and H Yamagami. Comparative study of the electronic structure of XRu_2Si_2 : probing the Anderson lattice. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, 117–118(0) :347 – 369, 2001. Strongly correlated systems.
- [81] Rikiya Yoshida, Yoshiaki Nakamura, Masaki Fukui, Yoshinori Haga, Etsuji Yamamoto, Yoshichika Ōnuki, Mario Okawa, Shik Shin, Masaaki Hirai, Yuji Muraoka, and Takayoshi Yokoya. Signature of hidden order and evidence for periodicity modification in URu_2Si_2 . *Phys. Rev. B*, 82 :205108, Nov 2010.

- [82] Shouvik Chatterjee, Jan Trinckauf, Torben Hänke, Daniel E. Shai, John W. Harter, Travis J. Williams, Graeme M. Luke, Kyle M. Shen, and Jochen Geck. Formation of the Coherent Heavy Fermion Liquid at the Hidden Order Transition in URu₂Si₂. *Phys. Rev. Lett.*, 110 :186401, May 2013.
- [83] A. Kaminski, J. Mesot, H. Fretwell, J. C. Campuzano, M. R. Norman, M. Randeria, H. Ding, T. Sato, T. Takahashi, T. Mochiku, K. Kadowaki, and H. Hoehst. Quasiparticles in the Superconducting State of Bi₂Sr₂CaCu₂O_{8+δ}. *Phys. Rev. Lett.*, 84 :1788–1791, Feb 2000.
- [84] Rikiya Yoshida, Masaki Fukui, Yoshinori Haga, Etsuji Yamamoto, Yoshichika Onuki, Mario Okawa, Walid Malaeb, Shik Shin, Yuji Muraoka, and Takayoshi Yokoyama. Observation of two fine structures related to the hidden order in the spectral functions of URu₂Si₂. *Phys. Rev. B*, 85 :241102, Jun 2012.
- [85] J. Voit, L. Perfetti, F. Zwick, H. Berger, G. Margaritondo, G. Grüner, H. Höchst, and M. Grioni. Electronic Structure of Solids with Competing Periodic Potentials. *Science*, 290(5491) :501–503, 2000.
- [86] Ikuto Kawasaki, Shin-ichi Fujimori, Yukiharu Takeda, Tetsuo Okane, Akira Yasui, Yuji Saitoh, Hiroshi Yamagami, Yoshinori Haga, Etsuji Yamamoto, and Yoshichika Onuki. Band structure and Fermi surface of URu₂Si₂ studied by soft x-ray angle-resolved photoemission spectroscopy. *Phys. Rev. B*, 83 :235121, Jun 2011.
- [87] Hiroshi Yamagami. All-Electron Spin-Polarized Relativistic Linearized APW Method : Electronic and Magnetic Properties of BCC Fe, HCP Gd and Uranium Monochalcogenides. *Journal of the Physical Society of Japan*, 67(9) :3176–3190, 1998.
- [88] E. Razzoli M. Månsson M. Falub J. Krempasky-C. E. Matt J. Chang M. Schulte J. Braun H. Ebert J. Minár B. Delley K.-J. Zhou T. Schmitt M. Shi J. Mesot L. Patthey M. Radović N. C. Plumb, M. Salluzzo. Mixed dimensionality of confined conducting electrons tied to ferroelectric surface distortion on an oxide. *arXiv*, 1302.0708, 2013.
- [89] <http://www.pks.mpg.de/~farpes13/>.
- [90] XiaoYu Deng, Xi Dai, and Zhong Fang. LDA + Gutzwiller method for correlated electron systems. *EPL (Europhysics Letters)*, 83(3) :37008, 2008.
- [91] Martin C. Gutzwiller. Effect of Correlation on the Ferromagnetism of Transition Metals. *Phys. Rev. Lett.*, 10 :159–162, Mar 1963.
- [92] K. Sugawara, T. Sato, S. Souma, T. Takahashi, M. Arai, and T. Sasaki. Fermi Surface and Anisotropic Spin-Orbit Coupling of Sb(111) Studied by Angle-Resolved Photoemission Spectroscopy. *Phys. Rev. Lett.*, 96 :046411, Feb 2006.