

## Effet de la température et du dopage sur la structure électronique des solides théorie et expérience

Le but de cette thèse est d'étudier la modification de l'environnement de certains éléments (N,Cu,C,O) dans des composés solides à fortes corrélations électroniques. L'environnement d'un élément peut changer soit grâce à un changement de structure, suite à une transition de phase, soit il peut être inhérent, mais modifiable par l'effet de la substitution d'un élément par un autre (dopage). Le premier système que nous proposons d'étudier, TTF-TCNQ, subit une instabilité de Peierls dans la chaîne de molécules TCNQ et devient isolant à basse température. La molécule TCNQ se terminant par quatre groupements CN, nous allons ici nous focaliser sur l'étude de l'environnement de l'azote au cours de ce changement de phase. D'autre part, dans la famille à chaînes et échelles de spin,  $(La,Y)_y(Sr,Ca)_{14-y}Cu_{24}O_{41}$ , la disposition des carrés cuivre-oxygène est différente entre les chaînes et les échelles. On s'intéressera ici à la valence du cuivre dans ces deux sous-systèmes.

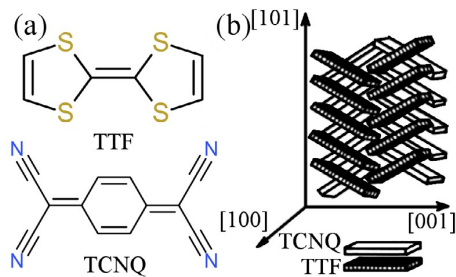


Fig.1 : Molécules TTF et TCNQ (a). Présentation schématique de leur empilement dans le sel TTF-TCNQ (b).

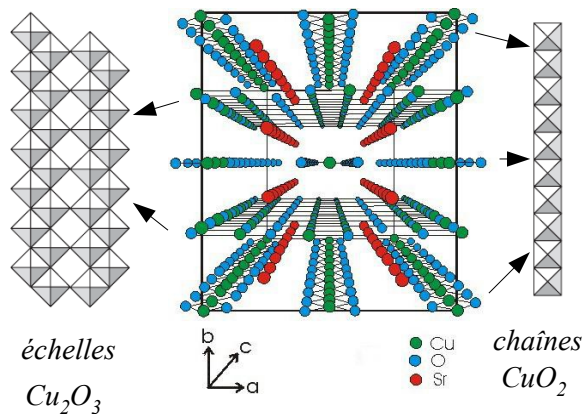


Fig.2 : Structure de  $Sr_{14}Cu_{24}O_{41}$ , constituée des échelles (à gauche) et chaînes (à droite).

**Laboratoire** : Laboratoire de Chimie Physique - Matière et Rayonnement (LCP-MR), Sorbonne Université, Paris, France

**Encadrement** : Vita Ilakovac ([vita.ilakovac-casses@sorbonne-universite.fr](mailto:vita.ilakovac-casses@sorbonne-universite.fr))  
Stéphane Carniato ([stephane.carniato@sorbonne-universite.fr](mailto:stephane.carniato@sorbonne-universite.fr))

**Période** : 01/09/2022 – 31/08/2025

**Financement** : École Doctorale ED388, Sorbonne Université, Paris, France

**Mots clés** : Solides à forte corrélation électronique, excitation en couche interne (NEXAFS), photoémission (XPS), diffusion inélastique résonante (RIXS), simulation théorique des spectres (aspect électronique et vibrationnel), chimie&physique quantique.

**Profil recherché** : Étudiant/e avec des connaissances en physique ou chimie de matériaux, qui souhaite s'investir dans les calculs de spectres d'excitation en couche interne, mais également participer aux expériences sur synchrotron

**Objectifs de la thèse :** Mettre en évidence les modifications au sein d'un solide, produites par les effets extérieurs (température → transition de phase, dopage → changement de valence), en sondant l'environnement local d'un élément par la spectroscopie de niveaux de cœur des éléments N, Cu, O, C. Application aux systèmes à forte corrélation électronique comme le solide moléculaire présentant une instabilité de Peierls, TTF-TCNQ [1], ou la famille de cuprates  $(La,Y)_y(Sr,Ca)_{14-y}Cu_{24}O_{41}$ , où, en fonction du dopage, on peut obtenir un supraconducteur sous pression ou un état particulier de désordre magnétique, nommé le liquide de spin [2,3].

Contexte : Les électrons de cœur étant fortement localisés, les spectroscopies de niveaux de cœur sont particulièrement bien adaptées à cette étude, puisqu'elles sont sensibles à l'environnement local d'un élément particulier, qui peut varier de site en site. Les nouvelles sources d'énergie variable de plus en plus performantes, ainsi que les spectromètres avec un haut pouvoir résolvant ont permis le développement des spectroscopies de niveaux de cœur notamment sur les grands instruments produisant du rayonnement synchrotron. Ce développement expérimental a été suivi et même motivé par un extraordinaire progrès des méthodes de chimie-quantique adaptées à une description des processus en couche interne, permettant une interprétation de plus en plus détaillée des spectres.

Le LCPMR fait partie des laboratoires qui possède à la fois une expertise de la description théorique des spectroscopies en couche interne, et en même temps un savoir-faire expérimental de pointe dans ce domaine.

**Méthodes :** Pour caractériser la structure électronique des éléments présents au sein des systèmes étudiés nous nous proposons de réaliser un ensemble de mesures en utilisant des spectroscopies de niveaux de cœur, qui sont particulièrement appropriées à la caractérisation de l'environnement chimique : NEXAFS (near edge x-ray absorption fine structure), XPS (x-ray photoemission spectroscopy), RIXS (resonant inelastic x-ray scattering). Ces techniques consistent en une excitation en couche interne d'un élément particulier, suivie soit par une émission d'un photon, comme la diffusion inélastique résonante (RIXS), soit par une émission d'un électron, comme la photoémission (XPS) qui peut même être résonante. Les spectres obtenus expérimentalement seront interprétés à l'aide de calculs théoriques réalisés à l'aide de programmes de simulation commerciaux (Ex : GAMES-US) mais aussi développés en local au LCPMR afin de décrire simultanément la partie électronique (exemple : couplage spin-orbite dans le cas du seuil L du cuivre) et vibrationnelle.

**Résultats attendus :** Le système TTF-TCNQ est un sel à transfert de charge où environ un demi électron est transféré de la dernière orbitale occupée (HOMO) du TTF vers la première orbitale inoccupée (LUMO) de TCNQ [1]. Cette quantité change entre la phase métallique et la phase isolante (basse température) d'environ 10%. Au même temps, la molécule TCNQ, de forme planaire, se courbe légèrement [4]. Les spectres NEXAFS au seuil K d'azote, dépendants en température, présentent des modifications liés à ces changements [5]. Nous nous attendons à une plus évidente observation de ces modifications dans les spectres RIXS d'azote, visible dans les excitations à transfert de charge, d'une part, ou dans le spectre de vibration du groupement CN, d'autre part. En outre, à partir du spectre de vibrations de la molécule TCNQ, nous espérons extraire le couplage électron-phonon [6], qui joue un rôle prépondérant dans l'instabilité de Peierls, présente dans cette partie du système.

D'autre part, la famille à chaînes et échelles de spin,  $(La,Y)_y(Sr,Ca)_{14-y}Cu_{24}O_{41}$ , fait partie des systèmes qui sont naturellement dopés de trous. La valence moyenne du cuivre dans le composé parent,  $Sr_{14}Cu_{24}O_{41}$  vaut +2.25 : il y a donc 6 trous par formule chimique. Par une substitution des Sr/Ca (divalents) par La/Y (trivalents), on peut diminuer progressivement le

nombre total de trous à 0. Nous allons étudier ce changement de valence par la photoémission au seuil L du cuivre. Nous espérons pouvoir déterminer le nombre de trous total ainsi que la répartition des trous entre les chaînes et les échelles, qui fait toujours partie d'un débat [3,7,8].

### ***Références bibliographiques :***

- [1] J.P. Pouget, *Highly Conducting Quasi-One-Dimensional Organic Crystals, Semiconductors and Semimetals* (Academic Press, New York, 1988), Vol. **27**, Chap. 3, pp. 87–214
- [2] M. Uehara et al., *J. Phys. Soc. Jpn.* **65** (1996) 2764
- [3] T. Vuletic et al., *Phys. Rep.* **428** (2006) 169
- [4] Y. Bouveret, S. Megtert, *J. Phys. France* **50**, 1649 (1989)
- [5] A. Chernenkaya et al, *Eur. Phys. J. B* **88** (2015) 13
- [6] V. Ilakovac et al., *Phys.Rev. B* **96** (2017) 184303
- [7] N. Nücker et al., *Phys. Rev. B* **62** (2000) 14384
- [8] T. Ivek et al., *Phys. Rev. B* **78** (2008) 205105