

# RIXS interferometry on cluster Mott insulators and Kitaev materials

## Zusammenfassung

Spin-orbit-entangled  $j_{\text{eff}} = 1/2$  Momente, die in verschiedenen Geometrien wechselwirken, führen zu einer Vielzahl von neuen Phänomenen. In dieser Arbeit untersuchen wir verschiedene Aspekte der faszinierenden Physik von  $j_{\text{eff}} = 1/2$  Momenten mit Hilfe von RIXS. Wir haben diese Fragen in enger Zusammenarbeit mit der Theorie und anderen experimentellen Gruppen untersucht. Auf der lokalen Ebene einer einzelnen Stelle erfordert die Bildung idealer  $j_{\text{eff}} = 1/2$  Momente ein kubisches Kristallfeld, während reale Materialien typischerweise Abweichungen von der kubischen Ortssymmetrie aufweisen. Das Spin-Orbit-Exciton, d. h. die Anregung von  $j_{\text{eff}} = 1/2$  zu  $j_{\text{eff}} = 3/2$ , bietet ein empfindliches Werkzeug, um die lokale Wellenfunktion und die Auswirkungen von Verzerrungen zu untersuchen. Wir untersuchten das Spin-Orbit-Exciton in verschiedenen Umgebungen in verschiedenen Verbindungen wie den Honeycomb-Iridaten,  $\text{Ba}_3\text{CeIr}_2\text{O}_9$  und  $\text{Ba}_2\text{CeIrO}_6$ . Wir fanden lokale Verzerrungen sogar in dem global kubischen Doppelperowskit  $\text{Ba}_2\text{CeIrO}_6$  und gehen der wichtigen Frage nach, ob es einen Mechanismus gibt, z.B. magneto-elastische Kopplung, der Verzerrungen für  $j_{\text{eff}} = 1/2$  Momente mit frustrierten Wechselwirkungen begünstigt und die Realisierung des Idealfalls verhindert. Um die Wechselwirkungen zwischen den  $j_{\text{eff}} = 1/2$ -Momenten besser zu verstehen, haben wir verschiedene Geometrien untersucht, wie z. B. das trikourdierte (Hyper-) Honeycomb-Gitter mit kantenteilenden  $\text{IrO}_6$ -Oktaedern, Ir-Dimere, die von flächenteilenden Oktaedern gebildet werden, und das stark frustrierte fcc-Gitter. Letzteres ist in  $\text{Ba}_2\text{CeIrO}_6$  realisiert, wo unsere RIXS-Studie Teil einer großen Kooperation ist, die sich mit der Konkurrenz von Heisenberg- und Kitaev-Austausch beschäftigt. Im Rahmen dieser Zusammenarbeit stellen wir fest, dass  $\text{Ba}_2\text{CeIrO}_6$  ein nahezu ideales Modellsystem für  $j_{\text{eff}} = 1/2$ -Momente auf dem fcc-Gitter ist, in dem die geometrische Frustration der antiferromagnetischen Heisenberg-Wechselwirkungen zwischen den nächsten Nachbarn durch die Wechselwirkungen zwischen den nächsten Nachbarn verstärkt wird, was zu einer Spin-Liquid-Phase führen kann. In diesem Fall treibt ein in Bindungsrichtung gerichteter antiferromagnetischer Kitaev-Austausch die Verbindung in Richtung magnetischer Ordnung, im Gegensatz z. B. zu trikoordinierten Gittern, bei denen die ferromagnetische Kitaev-Kopplung die Quelle für das spin-flüssige Verhalten ist. Darüber hinaus haben wir die Wechselwirkung des Spin-Bahn-Exzitons mit intersite-Anregungen über die Mott-Lücke untersucht und festgestellt, dass dies die Bildung eines (fast) gebundenen Zustands in den Waben-Iridaten erklärt. Die Honeycomb-Iridate sind weithin als Kandidaten für die Umsetzung des Kitaev-Modells untersucht worden. Es wurde über dominante Kitaev-Wechselwirkungen berichtet, aber die Verbindungen zeigen bei niedriger Temperatur eine weitreichende Ordnung. Es ist eine wichtige Frage, inwieweit zum Beispiel die magnetischen Anregungen eine mögliche Nähe zur Kitaev-Spin-Flüssig-Phase widerspiegeln, aber experimentelle Studien der magnetischen Anregungsspektren sind noch sehr schwierig. Die Neutronenstreuung hat mit der geringen Probengröße zu kämpfen, und die verfügbare Energieauflösung von RIXS ist vergleichbar mit der Energieskala der magnetischen Anregungen. Dies hat uns dazu veranlasst, einen eher ungewöhnlichen Ansatz zu verfolgen. Wir analysieren die  $q$ -Abhängigkeit der Intensität, d. h. den dynamischen Strukturfaktor, über mehrere Brillouin-Zonen hinweg. Dabei zeigt sich eine verblüffende Ähnlichkeit zwischen den magnetischen Anregungen des Bienenwabengitters und den elektronischen Anregungen von Ir-Dimeren. Beide manifestieren eine unelastische Version des Doppelspaltexperiments. Auf den ersten Blick ist diese Äquivalenz zu Dimeren ein höchst überraschendes Ergebnis für ein ausgedehntes Gitter, aber es spiegelt einfach die Tatsache wider, dass Spin-Korrelationen im Kitaev-Modell auf die nächsten

Nachbarn beschränkt sind. In der Tat zeigt die RIXS-Intensität der magnetischen Anregungen eine Temperaturabhängigkeit, die in etwa mit dem entsprechenden Verhalten der Spin-Spin-Korrelationen im Kitaev-Modell übereinstimmt. Diese Ergebnisse gelten als klare Fingerabdrücke der Kitaev-Physik in den magnetischen Anregungen und etablieren die Wabeniridate als naheliegende Kitaev-Materialien. Die gründliche Untersuchung der experimentellen Möglichkeiten, die die RIXS-Interferometrie bietet, d.h. die Untersuchung der q-Abhängigkeit der Intensität über einen breiten Bereich von q, ist ein zentrales Thema dieser Arbeit. Sie ermöglicht es uns, den exzitonischen Charakter des (fast) gebundenen Zustands in den (Hyper-) Honeycomb-Iridaten zu bestimmen, die Fingerabdrücke der Kitaev-Physik in ihren magnetischen Anregungen zu entschlüsseln und den quasimolekularen Orbitalcharakter und die Rolle der Spin-Orbit-Kopplung in Dimeren wie  $\text{Ba}_3\text{CeIr}_2\text{O}_9$  zu bestimmen. In letzterem beobachteten wir zum ersten Mal die doppelspaltartige Modulation der Intensität quasimolekularer Anregungen, die vor mehr als 25 Jahren vorhergesagt wurde.

## Abstract

Spin-orbit-entangled  $j_{\text{eff}} = 1/2$  moments interacting in different geometries lead to a variety of new phenomena. In this thesis, we investigate different aspects of the intriguing physics of  $j_{\text{eff}} = 1/2$  moments by means of RIXS. We addressed these questions in close collaboration with theory and other experimental groups. On the local level of a single site, the formation of ideal  $j_{\text{eff}} = 1/2$  moments requires a cubic crystal field, while real materials typically show deviations from cubic site symmetry. The spin-orbit exciton, i.e., the excitation from  $j_{\text{eff}} = 1/2$  to  $j_{\text{eff}} = 3/2$ , offers a sensitive tool to address the local wavefunction and the effect of distortions. We studied the spin-orbit exciton in different environments in different compounds such as the honeycomb iridates,  $\text{Ba}_3\text{CeIr}_2\text{O}_9$  and  $\text{Ba}_2\text{CeIrO}_6$ . We found local distortions even in the globally cubic double perovskite  $\text{Ba}_2\text{CeIrO}_6$  and address the important question whether there is a mechanism, e.g. magneto-elastic coupling, which favors distortions for  $j_{\text{eff}} = 1/2$  moments with frustrated interactions, prohibiting the realization of the ideal case. To better understand the interactions among  $j_{\text{eff}} = 1/2$  moments, we investigated different geometries such as the tricordinated (hyper-)honeycomb lattice with edge-sharing  $\text{IrO}_6$  octahedra, Ir dimers formed by face-sharing octahedra, and the strongly frustrated fcc lattice. The latter is realized in  $\text{Ba}_2\text{CeIrO}_6$ , where our RIXS study is part of a large cooperative effort addressing the competition of Heisenberg and Kitaev exchange. Within this collaboration, we find that  $\text{Ba}_2\text{CeIrO}_6$  is a nearly ideal model system for  $j_{\text{eff}} = 1/2$  moments on the fcc lattice, where the geometric frustration of antiferromagnetic nearest-neighbor Heisenberg interactions is enhanced by next-nearest neighbor interactions, potentially giving rise to a spin-liquid phase. In this case, bond-directional antiferromagnetic Kitaev exchange drives the compound towards magnetic order, in contrast to e.g. tricoordinated lattices where ferromagnetic Kitaev coupling is the source of spin-liquid behavior. Furthermore, we studied the interaction of the spin-orbit exciton with intersite excitations across the Mott gap and find that this explains the formation of a (nearly) bound state in the honeycomb iridates. The honeycomb iridates are widely studied as candidates for the realization of the Kitaev model. Dominant Kitaev interactions have been reported, but the compounds show long-range order at low temperature. It is an important question in how far for instance the magnetic excitations reflect a possible proximity to the Kitaev spin-liquid phase, but experimental studies of the magnetic excitation spectra are still very difficult. Neutron scattering has to cope with the small sample size, and the available energy resolution of RIXS is comparable to the energy scale of the magnetic excitations. This

motivated us to follow a more unusual approach. We analyze the  $q$  dependence of the intensity, i.e. the dynamical structure factor, over several Brillouin zones. This reveals a stunning similarity between the magnetic excitations of the honeycomb lattice and the electronic excitations of Ir dimers. Both manifest an inelastic version of the double-slit experiment. At first sight, this equivalence to dimers is a most surprising result for an extended lattice but it simply reflects the fact that spin correlations are restricted to nearest neighbors in the Kitaev model. Indeed, the RIXS intensity of the magnetic excitations exhibits a temperature dependence which roughly agrees with the corresponding behavior of the spin-spin correlations in the Kitaev model. These results count as clear fingerprints of Kitaev physics in the magnetic excitations and establish the honeycomb iridates as proximate Kitaev materials. The thorough investigation of the experimental possibilities offered by RIXS interferometry, i.e. studying the  $q$  dependence of the intensity over a broad range of  $q$ , is a central topic of this thesis. It allows us to determine the nearest-neighbor excitonic character of the (nearly) bound state in the (hyper-)honeycomb iridates, to unravel the fingerprints of Kitaev physics in their magnetic excitations, and to establish the quasi-molecular orbital character and the role of spin-orbit coupling in the dimers such as  $\text{Ba}_3\text{CeIr}_2\text{O}_9$ . In the latter we observed, for the first time, the double-slit-like modulation of the intensity of quasi-molecular excitations, predicted more than 25 years ago.