HAL
open science

Physique de Dirac dans un système quasi-bidimensionnel

Emilie Tisserond

To cite this version:

Emilie Tisserond. Physique de Dirac dans un système quasi-bidimensionnel. Matière Condensée [cond-mat]. Université Paris Saclay (COmUE), 2018. Français. NNT : 2018SACLS409 . tel-01935811

HAL Id: tel-01935811

https://theses.hal.science/tel-01935811v1

Submitted on 27 Nov 2018

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

université PARIS-SACLAY

UNIVERSITÉ PARIS SUD
Comprendre le monde, construire l'avenir

NNT : 2018SACLS409

Physique de Dirac dans un système quasi-bidimensionnel

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

Ecole doctorale n°564 École Doctorale Physique en Île-de-France (ED PIF)
Spécialité de doctorat : Physique

Thèse présentée et soutenue à Orsay, le 25 octobre 2018, par

ÉMILIE TISSEROND

Composition du Jury :

Manuel Núñez-Regueiro Directeur de Recherche CNRS, Institut Néel (Grenoble)	Président
Wilfried Desrat Maître de Conférences, Université de Montpellier	Rapporteur
David Vignolles Professeur des Universités, INSA Toulouse	Rapporteur
Hélène Bouchiat Directrice de Recherche CNRS, LPS (Orsay)	Examinatrice
Francesca Chiodi Maître de Conférences, Université Paris-Sud	Examinatrice
Miguel Monteverde Maître de Conférences, Université Paris-Sud	Directeur de thèse

Thèse de doctorat

Remerciements

Cette thèse, résultat de trois années de recherche au Laboratoire de Physique des Solides d'Orsay, marque l'aboutissement de mon cursus universitaire suivi dans sa quasi-totalité à l'Université Paris-Sud. Arrivée au terme de ce parcours, il m'importe aujourd'hui d'adresser des remerciements sincères et profonds aux personnes dont le rôle a été déterminant dans son accomplissement :

à Nicolas Pavloff, Professeur au Laboratoire de Physique Théorique et Modèles Statistiques, sans lequel ce travail n'aurait pas existé. À la fin de la première année du Magistère de Physique Fondamentale, à une période où je m'interrogeais sur mon orientation, le stage que j'ai effectué sous sa direction a été une révélation : il m'a redonné goût à la physique, a conforté mon attrait pour la recherche et a finalement décidé de mon projet professionnel. Surtout, à partir de ce moment, Nicolas Pavloff m'a guidée et soutenue à des étapes décisives, lors de mon admission au parcours « Physique Théorique » du Master 2 ICFP, à mon entrée en doctorat et pendant la préparation au concours de l'agrégation à l'occasion de nos discussions sur les leçons de thermodynamique et de physique statistique ;

à Miguel Monteverde, mon directeur de thèse, dont la rencontre en deuxième année du Magistère de Physique Fondamentale a été décisive, puisque c'est tant pour ses qualités scientifiques que pour ses qualités humaines que j'ai choisi de poursuivre en thèse sous sa direction. Les trois années qui ont suivi n'ont pas démenti la pertinence de ce choix. Au cours de cette période, j'ai pu apprécier son sens physique aiguisé, son intuition des expériences, sa capacité d'analyse et la finesse de ses raisonnements, son esprit critique et son goût du détail et de la précision que je partage. Bienveillant, il m'a toujours fait confiance et m'a laissé une grande liberté dans la manière d'aborder mon doctorat. À aucun moment, il ne m'a empêchée d'explorer des pistes de recherche qui se présentaient à moi et, m'incitant à m'ouvrir sur l'extérieur, a encouragé mes initiatives, notamment mon engagement à la Commission Jeunes de la Société Française de Physique et ma candidature à la bourse l'Oréal-Unesco « Pour les Femmes et la Science ». À ses côtés, à travers nos échanges intellectuels qui sans cesse creusaient nos résultats, j'ai le sentiment d'avoir mûri dans mes réflexions, dans mes raisonnements et dans mes prises de parole. Si bien qu'aujourd'hui, je sais que je lui dois la jeune chercheuse que je suis devenue ;

à Jean-Noël Fuchs et à Mark-Oliver Goerbig, toujours disponibles et intéressés par les discussions autour de mes résultats expérimentaux, qui ont compris la dimension théorique que je souhaitais donner à mon projet de recherche. Ils ont ainsi accompagné, de manière régulière et constante, l'interprétation de mes observations dans un mouvement dialectique constructif entre expérience et théorie. De leur encadrement, j'ai beaucoup appris, leurs éclairages théoriques intuitifs étant toujours si pertinents ;

dans l'ordre chronologique de mes collaborations, à Pascale Auban-Senzier, à Cécile Mézière, à Patrick Batail, à Marco Caputo, à Florence Linez, à Shamashis Sengupta, à Benjamin Piot et à Manuel Nùñez-Regueiro avec lesquels ce fut un réel plaisir de travailler et parfois, de veiller ;

à mes amis du laboratoire et d'ailleurs, à ma famille, qui toutes et tous, chacun-e à leur place et à leur manière, ont contribué, de près ou de loin, à faire que mon parcours s'accomplisse et s'achève en me donnant la satisfaction d'être allée au bout du chemin que j'ai tracé.

Table des matières

Introduction **7**

1 Le α-(BEDT-TTF)$_2$I$_3$: un système quasi-bidimensionnel complexe **13**

1.1 Une structure cristalline lamellaire à l'origine d'un transport électronique quasi-2D . . . 13
1.2 Une phase de Dirac particulière sous pression hydrostatique ($P > 1,5\,\mathrm{GPa}$) . 16
1.2.1 Caractérisation de la phase de Dirac . . . 16
1.2.2 Spécificité de la phase de Dirac : coexistence de porteurs massifs et de porteurs de Dirac . . . 20
1.2.3 Exploration expérimentale de la phase de Dirac : techniques de fortes pressions hydrostatiques . . . 23
1.3 Une variété de comportements électroniques induits par des effets de dopage 26
1.3.1 Croissance cristalline et dopage en volume . . . 26
1.3.2 Défauts d'iode et dopage en surface . . . 27

2 La phase de Dirac du α-(BEDT-TTF)$_2$I$_3$ en régime quantique : un transport électronique anormal **39**

2.1 Vers le régime quantique . . . 39
2.1.1 La théorie des niveaux de Landau . . . 39
2.1.2 Un dispositif expérimental adapté . . . 41
2.2 Des oscillations de Shubnikov–de Haas originales . . . 45
2.2.1 Le concept d'oscillations quantiques . . . 45
2.2.2 L'obtention expérimentale des oscillations quantiques dans le α-(BEDT-TTF)$_2$I$_3$ . . . 48
2.2.3 À bas champs magnétiques : les porteurs de Dirac, à l'origine des oscillations mesurées . . . 55
2.2.4 À forts champs magnétiques : la perte de la périodicité des oscillations mesurées . . . 61
2.3 Une interprétation théorique de l'apériodicité des oscillations de Shubnikov–de Haas mesurées . . . 62
2.3.1 La discussion d'un effet Zeeman . . . 63

2.3.2 La prise en compte de la distorsion des cônes de Dirac du α-(BEDT-TTF)$_2$I$_3$ 66
2.4 Un test expérimental du modèle théorique phénoménologique 75
2.4.1 Les oscillations quantiques dans le α-(BEDT-TTF)$_2$I$_3$ à très forts champs magnétiques ($B_{\max} = 29\,\mathrm{T}$) 76
2.4.2 Vers la limite quantique du α-(BEDT-TTF)$_2$I$_3$ 81

3 Dans la phase de Dirac du α-(BEDT-TTF)$_2$I$_3$: les effets de l'inclinaison des cônes sur le transport électronique 87

3.1 Les effets en régime quantique 88
3.1.1 La prise en compte seule de l'inclinaison des cônes de Dirac du α-(BEDT-TTF)$_2$I$_3$ 88
3.1.2 La prise en compte simultanée de l'inclinaison et de la distorsion des cônes de Dirac du α-(BEDT-TTF)$_2$I$_3$ 96
3.2 Les effets en régime classique 102

Conclusion 109

Annexes 113

Publications 131

Bibliographie 153

Introduction

Le travail de thèse présenté ici porte sur le transport électronique dans un système de Dirac quasi-bidimensionnel, le α-(BEDT-TTF)$_2$I$_3$, en régime quantique. Cette recherche s'inscrivant en partie dans la continuité des travaux du groupe « Corrélations Électroniques et Hautes Pressions » du Laboratoire de Physique des Solides (LPS) de l'Université d'Orsay, dans lequel j'ai effectué mes trois années de doctorat, il m'est apparu nécessaire de le contextualiser et de le mettre en perspective historique afin d'en délimiter l'objet.

Au début du XXème siècle, l'avènement et la construction des théories quantique et relativiste qui viennent compléter, enrichir et dépasser trois siècles de résultats de la physique classique, en répondant à leurs imperfections et aux interrogations laissées en suspens à la fin du XIXème siècle, marquent un tournant dans l'histoire de la physique. Dans ce contexte bouillonnant, en avril 1911 à Leiden aux Pays-Bas, Heike Kamerlingh Onnes mesure un comportement inhabituel dans le transport électronique du mercure lorsqu'il le porte à très basses températures au moyen d'un cryostat à l'hélium qu'il a mis au point quelques années auparavant. À la température $T = 4,2\,\mathrm{K}$, il observe une chute brutale de la résistance du mercure qui devient nulle et le reste pour des températures inférieures ; ce qui signifie que le déplacement des électrons à l'intérieur du mercure se fait sans aucune perte d'énergie et ne suit donc plus la loi d'Ohm [42, 43, 44]. Il vient de découvrir la supraconductivité qui lui vaudra la récompense du Prix Nobel de physique en 1913. Pendant tout le XXème siècle, s'ensuit alors une course scientifique folle à la fois, dans l'exploration de ces propriétés supraconductrices afin d'en comprendre l'origine et les mécanismes sous-jacents et, dans la recherche de matériaux dotés d'une température critique (T_c) - celle à laquelle s'opère la transition vers l'état supraconducteur - toujours plus élevée, en tentant de se rapprocher de la température ambiante.

En 1979, Klaus Bechgaard - chimiste danois - élargit ce domaine de recherche à une vaste gamme de matériaux[1] en synthétisant le premier composé organique supraconducteur, le (TMTSF)$_2$PF$_6$, dont la transition supraconductrice est mesurée à la température $T_c = 0,9\,\mathrm{K}$ sous une pression $P = 1,2\,\mathrm{GPa}$ par Denis Jérôme au Laboratoire de Physique des Solides

1. Les matériaux organiques quasi-unidimensionnels de type (TMTSF)$_2$X sont communément désignés par l'expression « sels de Bechgaard ».

de l'Université d'Orsay [39]. Forte de ce premier résultat porteur, la communauté scientifique se fascine alors pour l'étude et le développement des conducteurs organiques, composés organiques dotés de propriétés de conduction électrique et, cela, pour plusieurs raisons. La première, parce qu'ils sont fabriqués à partir d'éléments naturels courants et abondants sur Terre, comme le carbone et l'hydrogène ; la deuxième, parce qu'ils sont fortement anisotropes et présentent des comportements physiques variés suivant les trois axes de l'espace, comme leurs propriétés de transport électronique ; la troisième, parce qu'ils permettent de sonder une supraconductivité non-conventionnelle, du fait du caractère essentiellement uni- ou bidimensionnel de leurs canaux de conduction, et donc de repousser les limites de l'exploration du phénomène de supraconductivité.

Au milieu de cette effervescence, en 1983, un nouveau conducteur organique, le (BEDT-TTF)$_2$I$_3$, est synthétisé simultanément par deux groupes de chercheurs, K. Bender *et al.* [7, 8], d'un côté, et E. B. Yagubskii *et al.* [141], de l'autre, dans le but de développer un conducteur organique davantage isotrope [2]. Ce nouveau conducteur organique, obtenu à partir d'une oxydation électrochimique de la molécule (BEDT-TTF), présente une structure lamellaire constituée d'une alternance de plans cationiques conducteurs de molécules organiques (BEDT-TTF) et de plans anioniques isolants d'iode. La conductivité mesurée dans la direction parallèle aux plans conducteurs est alors pratiquement isotrope et 1000 fois plus élevée que celle mesurée dans la direction perpendiculaire à ces plans [7, 8] : le transport électronique à l'intérieur du (BEDT-TTF)$_2$I$_3$ est donc quasi-bidimensionnel [3] [7, 8, 45]. Plus précisément, lors de leur fabrication, les cristaux de (BEDT-TTF)$_2$I$_3$ croissent sous deux arrangements cristallins distincts, appelés « phase α » et « phase β » et notés respectivement α-(BEDT-TTF)$_2$I$_3$ et β-(BEDT-TTF)$_2$I$_3$ [4]. Ces deux phases présentent des paramètres de maille et des propriétés physiques différents [45] : la « phase β » devient supraconductrice à la température critique $T_c \sim 1\,\mathrm{K}$ [141, 47, 109], alors que, à pression ambiante, la « phase α » exhibe une transition d'un comportement métallique vers un état isolant à la température $T = 135\,\mathrm{K}$ [7, 8, 45].

Dans la continuité de l'exploration de la supraconductivité dans les conducteurs organiques, sachant que les matériaux organiques sont très sensibles aux effets de la pression et que certains présentant une transition métal-isolant autour de $T = 100\,\mathrm{K}$ à pression ambiante deviennent supraconducteurs à $T_c = 1-2\,\mathrm{K}$ lorsqu'ils sont soumis à une pression hydrostatique comprise entre $0,5$ et $1\,\mathrm{GPa}$ [5], M. V. Kartsovnik *et al.* se lancent dans l'investigation du comportement du α-(BEDT-TTF)$_2$I$_3$ sous pression hydrostatique [47]. Ils mesurent la dépendance en température de sa résistance de $1,3$ à $300\,\mathrm{K}$ jusqu'à une pression de $1,1\,\mathrm{GPa}$ et observent alors que la transition métal-isolant du α-(BEDT-TTF)$_2$I$_3$ est progressivement gommée par l'application de la pression : elle est d'abord atténuée et décalée vers les basses températures jusqu'à environ $0,8\,\mathrm{GPa}$, puis complètement supprimée, la phase métallique

2. La molécule de (BEDT-TTF), préalablement synthétisée en 1978 par M. Mizuno *et al.* [76], a la propriété d'être électriquement moins anisotrope que les autres radicaux organiques [103].

3. Les BEDT-TTF sont les premiers conducteurs organiques $2D$ [131] ; le (TMTSF)$_2$PF$_6$ présente un transport électronique unidimensionnel [39].

4. Les conducteurs organiques de la famille (BEDT-TTF)$_2$X peuvent exister sous d'autres phases, conditionnées par les conditions expérimentales de leur croissance, par exemple les phases $\gamma, \delta, \varepsilon$ [112], les phases η, ζ [80], ou encore la phase θ [56].

5. C'est le cas du (BEDT-TTF)$_4$(Re0$_4$)$_2$ pour lequel $T_c = 2\,\mathrm{K}$ lorsque $P > 0,4\,\mathrm{GPa}$ [94, 95].

s'étendant alors jusqu'à la température la plus basse sans aucune trace de supraconductivité [6]. Cependant, ils relèvent l'originalité du comportement métallique qu'ils mesurent à $P > 1\,\mathrm{GPa}$ et évoquent une nouvelle phase de nature inconnue. Ces premiers résultats expérimentaux sont confirmés par S. Schwenk *et al.* qui poursuivent l'investigation et la poussent jusqu'à une pression hydrostatique de $1,7\,\mathrm{GPa}$ et une température de $100\,\mathrm{mK}$ [109]. À partir de là, plusieurs travaux expérimentaux se succèdent pour tenter de percer le mystère de cette phase originale du α-(BEDT-TTF)$_2$I$_3$ qui apparaît sous une pression $P \geq 1,5\,\mathrm{GPa}$. D'abord, on observe que les porteurs de charge de cette phase sont extrêmement sensibles aux champs magnétiques et donc très mobiles [41, 90]. M. Mishima *et al.* le confirment par des mesures de transport électronique, magnétorésistance et effet Hall, pour des températures comprises entre $1,5$ et $300\,\mathrm{K}$. Ils vont plus loin et trouvent que la densité de porteurs de charge n diminue avec l'abaissement de la température, alors que la mobilité μ augmente jusqu'à $\mu \sim 10^4 - 10^5\,\mathrm{m^2/(V.s)}$ à $T = 1,5\,\mathrm{K}$. C'est d'ailleurs par la compensation de ces sens de variations contraires de μ et n qu'ils expliquent la quasi-constance en température de la conductivité du α-(BEDT-TTF)$_2$I$_3$ sous pression et qui semble a priori en contradiction avec la mobilité élevée des porteurs de charge [73]. N. Tajima *et al.* reprennent ces mesures de transport et en attribuent les résultats à un comportement caractéristique d'un semi-conducteur à gap étroit dont ils évaluent l'énergie de gap à $E_g = 1\,\mathrm{meV}$, ainsi que la masse effective des porteurs de charge à $m^\star \approx 0,02\,m_e$ [131]. Or, ces valeurs étant extrêmement faibles, comparées à celles connues dans les conducteurs organiques usuels [7], ils concluent à un état semi-conducteur à gap « ultra-étroit ». Mais l'origine exacte de la compensation de la mobilité μ avec la densité de porteurs de charge n, qui induit une conductivité plate en fonction de la température, n'est pas encore comprise et il faut attendre l'émergence d'une nouvelle physique de la matière condensée, la physique de Dirac, pour en donner une explication.

En 2004, l'obtention expérimentale du graphène [8], premier matériau bidimentionnel stable à être isolé [9], révolutionne la physique de la matière condensée [89, 145]. En effet, ce simple plan monoatomique d'atomes de carbone organisés en une structure de nid d'abeilles confère aux électrons qui s'y déplacent une relation de dispersion linéaire. Autrement dit, ces porteurs de charge ne suivent plus les relations de dispersion paraboliques usuelles des électrons massifs de la matière condensée, décrits par l'équation de Schrödinger. Ils se comportent davantage comme des particules de lumière : ils sont de masse nulle et régis par l'équation de Dirac, d'où leur appellation « fermions de Dirac » [29, 14, 28]. Une toute nouvelle physique, dite « physique de Dirac », apparaît alors, ouvrant un nouveau champ de recherche fondamentale - dont des possibilités de tester des phénomènes quantiques relativistes inobservables

6. Le composé α-(BEDT-TTF)$_2$I$_3$ présente une transition supraconductrice à $T_c \sim 7\,\mathrm{K}$ lorsqu'il est soumis à une contrainte uni-axiale suivant son axe cristallin a dans la gamme de pression $P_a = 0,1$–$0,5\,\mathrm{GPa}$ [69, 123].

7. Dans les conducteurs organiques usuels, les porteurs de charge ont des masses effectives voisines de $m^\star \sim 1,5\,m_e$ [131] et $E_g \approx 10\,\mathrm{meV}$ pour le semi-conducteur à gap étroit typique, le $\mathrm{Cd}_x\mathrm{Hg}_{1-x}\mathrm{Te}$ avec $x = 0,136$ [17].

8. L'obtention expérimentale du graphène est due à A. Geim et K. Novoselov ; ils ont reçu le Prix Nobel de Physique en 2010.

9. Jusqu'à l'isolation du graphène en 2004, il était établi, à partir des travaux théoriques de L. Landau [59], R. Peierls [96] et N. Mermin [71], que les cristaux purement bidimensionnels ne pouvaient pas exister en raison de leur instabilité thermodynamique intrinsèque, les fluctuations thermiques dominantes à température ambiante entraînant inévitablement leur dislocation.

en physique des hautes-énergies dans des expériences accessibles [29] - et offrant une variété d'applications potentielles basées sur les propriétés riches et singulières du graphène. À titre d'exemple, la flexibilité, la robustesse et la transparence optique du graphène permettent d'envisager le développement de nouveaux écrans tactiles, moins cassants que ceux actuellement fabriqués à base de verre [28] ; avec la grande mobilité de ses porteurs de charge dont la propagation se fait sans déformation du paquet d'ondes, le graphène apparaît également comme un candidat idéal dans la construction d'une nouvelle électronique répondant aux limites de celle d'aujourd'hui à base de silicium [29] ; enfin, la conductivité élevée du graphène laisse entrevoir des batteries électriques du futur plus performantes [29, 28].

Sous ce nouvel angle d'analyse, les résultats expérimentaux précédemment obtenus sur la phase originale du α-(BEDT-TTF)$_2$I$_3$ sous pression, mais incompris, sont réinterprétés par N. Tajima *et al.* [129, 130] qui s'appuient sur les premiers calculs de bandes montrant, sur la zone de Brillouin, deux points de contact entre les bandes de conduction et de valence avec une dispersion de type cône de Dirac [52]. Ils affirment alors que, sous une pression hydrostatique $P > 1,5\,\mathrm{GPa}$, le α-(BEDT-TTF)$_2$I$_3$ a des porteurs de charge de Dirac, d'où leur masse effective faible, leur mobilité élevée ainsi que leur densité faible correspondant à un niveau de Fermi situé près du point de Dirac. Ils montrent également que la croissance monotone de la densité de porteurs de charge en fonction de la température suit en réalité une loi de puissance, $n \propto T^2$, qui est la signature directe de la dispersion linéaire des porteurs de Dirac. Les travaux théoriques qui suivent le confirment [48, 50, 4] et le α-(BEDT-TTF)$_2$I$_3$ connaît un regain d'intérêt en apparaissant comme un tout nouveau système de Dirac : le premier matériau de Dirac lamellaire. De surcroît, cette spécificité structurelle fait du α-(BEDT-TTF)$_2$I$_3$ un excellent candidat pour explorer précisément la physique de Dirac d'un point de vue expérimental, en permettant intrinsèquement l'écrantage d'éventuelles impuretés microscopiques chargées au voisinage du point de Dirac et qui posent des difficultés dans le cas du graphène déposé sur un substrat d'oxyde de silicium [70] [10]. Cependant, contrairement au graphène, les cônes de Dirac du α-(BEDT-TTF)$_2$I$_3$ sont inclinés [4] : la vitesse de Fermi est donc fortement anisotrope et, en moyenne, d'un ordre de grandeur plus faible que celle du graphène [11] [125, 126] et la physique de la phase de Dirac sous pression du α-(BEDT-TTF)$_2$I$_3$ est complexe car les porteurs de Dirac coexistent avec des porteurs massifs [4, 78].

Quels sont les effets de ces spécificités - coexistence des deux types de porteurs de charge Dirac et massifs et inclinaison des cônes de Dirac - sur le transport électronique du α-(BEDT-TTF)$_2$I$_3$ en régime quantique ?

10. La première technique expérimentale d'isolation du graphène est basée sur l'exfoliation du graphite en utilisant le SiO_2 comme substrat, ce dernier permettant de rendre le graphène visible au microscope optique [29, 28]. Avec cette méthode, on obtient des échantillons de graphène d'une taille typique de l'ordre du $\mu\mathrm{m}^2$ [29], suffisante pour la recherche fondamentale mais inadaptée au développement industriel d'applications potentielles du graphène. D'autres techniques de fabrication du graphène ont donc été développées : la croissance du graphène par épitaxie à partir de la décomposition thermique du carbure de silicium (SiC) et celle par condensation de vapeur de carbone sur des surfaces métalliques *via* des techniques de dépôt sous vide de type CVD (« Chemical Vapor Decomposition) » [29, 14, 28]. Cette dernière technique permet aujourd'hui de produire des échantillons de graphène d'une taille typique de l'ordre du cm^2.

11. Dans le graphène, la vitesse de Fermi des porteurs de charge est de $10^6\,\mathrm{m/s}$ [29, 14]. Dans le cas du α-(BEDT-TTF)$_2$I$_3$, elle est plus faible, d'environ un ordre de grandeur, $v_F = 3\times10^4$–$1\times10^5\,\mathrm{m/s}$ [130, 125, 126].

C'est la question à laquelle j'ai tenté de répondre au cours de mon travail de thèse et dont je rends compte dans le développement suivant, qui s'articule autour de trois chapitres.

Dans le premier chapitre, sont détaillés les résultats établis, avant mon travail de thèse, sur les structures cristalline et électronique du α-(BEDT-TTF)$_2$I$_3$ en me focalisant sur ceux obtenus à $P > 1,5\,\mathrm{GPa}$, nécessaires et indispensables à la compréhension de mon étude du transport électronique dans la phase de Dirac du α-(BEDT-TTF)$_2$I$_3$ en régime quantique. Ces résultats sont complétés et précisés par la discussion de la variété des comportements, en terme de transport électronique, des échantillons de α-(BEDT-TTF)$_2$I$_3$ qui résulte soit d'effets de dopage volumiques, soit d'effets de dopage surfaciques comme ceux observés au cours des expériences de photo-émission que j'ai réalisées pendant mon doctorat en collaboration avec M. Caputo au synchrotron « Elettra » de Trieste .

Dans le deuxième chapitre, je m'intéresse au transport électronique du α-(BEDT-TTF)$_2$I$_3$ mesuré sous forte pression hydrostatique, très basses températures et forts champs magnétiques afin de sonder le régime quantique dans la phase de Dirac du α-(BEDT-TTF)$_2$I$_3$. En dépassant la gamme de champ magnétique explorée par N. Tajima *et al.* [132], je montre que les oscillations quantiques de la magnétorésistance, dites de « Shubnikov–de Haas », obtenues pendant mon travail de thèse sont essentiellement dues aux porteurs de Dirac, en accord avec la publication [132], et aussi anormales car elles deviennent apériodiques à fort champ magnétique. Cette anomalie est interprétée théoriquement par un modèle prenant en compte la déformation des cônes de Dirac du α-(BEDT-TTF)$_2$I$_3$, qui apparaît sur sa structure de bandes à forte pression, en introduisant un terme phénoménologique de courbure. Le test expérimental de ce modèle théorique effectué à plus forts champs magnétiques, jusqu'à la limite quantique du α-(BEDT-TTF)$_2$I$_3$, au Laboratoire National des Champs Magnétiques Intenses (LNCMI) de Grenoble en collaboration avec B. Piot, et que je présente à la fin de ce chapitre, cherche à le vérifier.

Dans le troisième chapitre, j'étudie plus précisément, à travers une description théorique explicite, l'effet de l'inclinaison des cônes de Dirac sur le transport électronique du α-(BEDT-TTF)$_2$I$_3$ sous fortes pressions hydrostatiques, en régime quantique et en régime classique. Dans cette perspective, le modèle phénoménologique, développé au chapitre 2 dans l'interprétation des oscillations quantiques anormales et qui traite l'inclinaison des cônes de manière approximative, est affiné en examinant simultanément les contributions de l'inclinaison et de la distorsion des cônes de Dirac du α-(BEDT-TTF)$_2$I$_3$. J'évoque ensuite la détermination expérimentale du degré d'inclinaison des cônes de Dirac du α-(BEDT-TTF)$_2$I$_3$ à partir de la mesure de l'anisotropie de son transport électronique classique.

La conclusion, qui synthétise mon travail de thèse, ouvre des perspectives de recherche basées sur des travaux préliminaires que j'ai réalisés à très fortes pressions à l'Institut Néel de Grenoble, en collaboration avec M. Nùñez-Regueiro, et qui montrent un comportement isolant du transport électronique, signature probable de la disparition de la phase de Dirac du α-(BEDT-TTF)$_2$I$_3$ avec la fusion de ses cônes prédite théoriquement [77].

— 1 —

Le α-(BEDT-TTF)$_2$I$_3$: un système quasi-bidimensionnel complexe

Le matériau α-(BEDT-TTF)$_2$I$_3$ présente trois caractéristiques singulières. La première, sa structure cristalline lamellaire en fait un conducteur organique doté d'un transport électronique quasi-bidimensionnel [7, 8, 45]. La deuxième, sa structure se déforme sous fortes pressions hydrostatiques ($P > 1,5\,\mathrm{GPa}$) et laisse place à l'émergence d'une phase de Dirac dont les cônes sont inclinés et anisotropes [130]. La troisième, cette phase de Dirac sous forte pression est exotique car des porteurs de charge en volume, de type Dirac et de type massif, coexistent [1] [4, 78].

Ce premier chapitre introduit et détaille ces différentes propriétés qui sont des résultats essentiels et nécessaires à la compréhension des chapitres suivants. La variété des comportements électroniques des cristaux de α-(BEDT-TTF)$_2$I$_3$ induite par des effets de dopage, volumique et surfacique, y est également abordée et sera mobilisée dans les résultats expérimentaux, développés au chapitre 2.

1.1 Une structure cristalline lamellaire à l'origine d'un transport électronique quasi-2D

Les cristaux de (BEDT-TTF)$_2^+$I$_3^-$ sont produits par l'oxydation électrochimique de la molécule organique BEDT-TTF, « bis(ethylenedithiolo)tetrathiofulvalene », de formule chimique brute $C_{10}H_8S_8$ [8, 45]. Ces cristaux croissent sur l'anode du dispositif expérimental électrochimique sous la forme de plaques, dont les dimensions latérales sont de l'ordre de quelques millimètres [8] et dont l'épaisseur est de quelques dizaines de micromètres ($\sim$ 20–30 μm) [141]. Une fois collectés, lavés puis séchés, les cristaux prennent leur apparence définitive, en particulier leur couleur qui dépend de leur épaisseur. Les cristaux les plus fins sont translucides

1. Dans les isolants topologiques, les porteurs de charge de type Dirac et de type massif coexistent mais sont respectivement surfaciques et volumiques, ce qui diffère du cas du α-(BEDT-TTF)$_2$I$_3$.

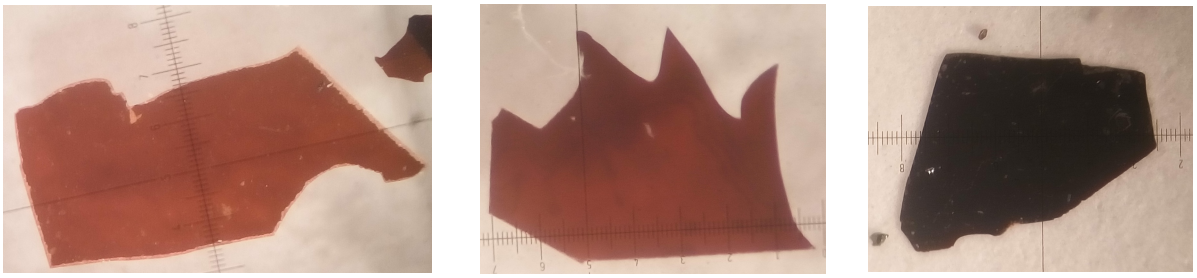

FIGURE 1.1 – Photographies d'échantillons de α-(BEDT-TTF)$_2$I$_3$, observés sous une loupe binoculaire. La couleur des cristaux de α-(BEDT-TTF)$_2$I$_3$ dépend de leur épaisseur, la gamme de teintes variant du marron clair semi-transparent dans le cas des cristaux les plus fins au noir métallique brillant dans celui des cristaux les plus épais.

de couleur marron clair, alors que les cristaux les plus épais sont d'un noir brillant métallique. Entre ces deux extrêmes, on observe une déclinaison de marron plus ou moins foncé et transparent (voir la figure 1.1). Plus précisément, les (BEDT-TTF)$_2^+$I$_3^-$ cristallisent dans une maille triclinique et sous deux arrangements cristallins distincts : la « phase α » et la « phase β », notées respectivement α-(BEDT-TTF)$_2$I$_3$ et β-(BEDT-TTF)$_2$I$_3$ [142]. Ces deux phases ont des paramètres de maille différents et ceux du α-(BEDT-TTF)$_2$I$_3$, mesurés par rayons X, sont donnés dans la Table 1.1 ci-dessous [2].

TABLE 1.1 – Paramètres de la maille triclinique du α-(BEDT-TTF)$_2$I$_3$ mesurés par rayons X [8, 142, 58].

$a = 9,2$	$\alpha = 96,95$
$b = 10,8$ (Å)	$\beta = 97,97$ (°)
$c = 17,5$	$\gamma = 90,75$

La structure des cristaux de (BEDT-TTF)$_2^+$I$_3^-$ est lamellaire : dans la direction de l'axe cristallin c, des couches cationiques de molécules organiques de BEDT-TTF et des couches anioniques de molécules de triiode, arrangées en chaînes linéaires qui zigzaguent, alternent (voir Figure 1.2) [8, 142]. Or, dans les plans de BEDT-TTF, les molécules organiques sont extrêment couplées : les distances intermoléculaires sont autour de $3,5$ Å, soit inférieures à celles induites par des interactions de type Van der Waals [8, 142]. Ainsi, les plans de molécules de BEDT-TTF sont conducteurs, alors que les plans de triiode sont isolants. La conductivité dans la direction parallèle aux plans conducteurs formés par les molécules organiques de BEDT-TTF est alors 1000 fois plus élevée que celle dans la direction perpendiculaire à ces plans [8]. Le transport électronique dans les cristaux de (BEDT-TTF)$_2^+$I$_3^-$ est donc intrinsèquement quasi-bidimensionnel [8, 142].

2. En pratique, les deux phases α et β croissent simultanément sur l'anode du dispositif expérimental électrochimique. Elles sont identifiées par observation au microscope, les cristaux de β-(BEDT-TTF)$_2$I$_3$ étant noirs, rhomboédriques avec des coupes hexagonales et plus petits que les cristaux de α-(BEDT-TTF)$_2$I$_3$ [109].

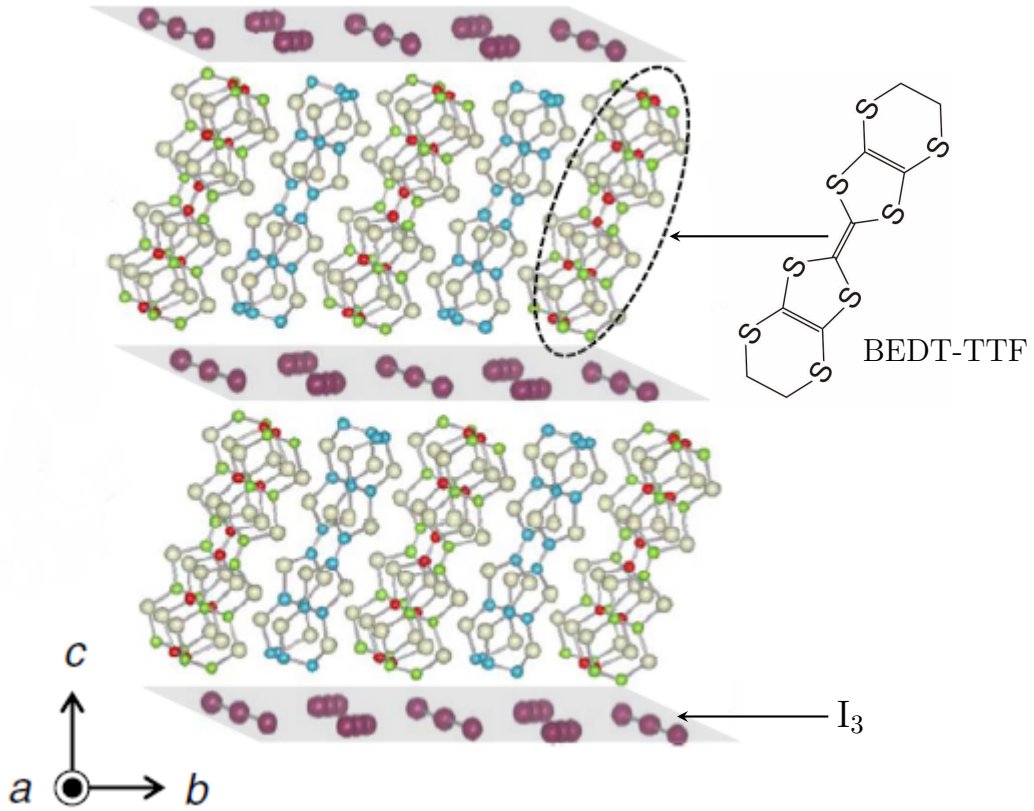

FIGURE 1.2 – Représentation schématique de la structure cristalline lamellaire du α-(BEDT-TTF)$_2$I$_3$, formée d'un empilement de plans conducteurs de molécules organiques de (BEDT-TTF) et de plans isolants de triiode qui alternent (*reproduite et adaptée de* [36]). La conductivité selon les plans de BEDT-TTF est 1000 fois plus élevée que celle dans la direction perpendiculaire à ces plans. Le transport électronique dans le α-(BEDT-TTF)$_2$I$_3$ est intrinsèquement quasi-bidimensionnel.

De plus, contrairement à la phase β dotée d'un seul type de molécules de BEDT-TTF, la maille primitive de la phase α présente deux groupements de molécules de BEDT-TTF cristallographiquement inéquivalents (cf. Figure 1.3). Le premier groupement est constitué de deux molécules de BEDT-TTF, l'une étant la symétrique de l'autre par rapport à un centre de symétrie [8, 58]. Elles sont repérées en bleu sur les Figure 1.2 et Figure 1.3 et notées A et A' sur la Figure 1.3. Le second groupement est composé de deux autres molécules de BEDT-TTF qui ne sont pas complètement parallèles entre elles et forment un angle dièdre d'environ 11° [8, 142]. Elles sont indiquées en vert et en rouge sur les Figure 1.2 et Figure 1.3 et appelées B et C sur la Figure 1.3. Ces deux groupements sont inclinés l'un par rapport à l'autre : les plans des molécules B et C du groupement 2 forment, respectivement, un angle de $70,5^\circ$ et de $59,4^\circ$ par rapport à celui des molécules du groupement 1 (cf. Figure 1.3) [3] [8, 142]. Cet arrangement spécifique, signature caractéristique de la phase α, renforce le caractère quasi-bidimensionnel de son transport électronique et le rend également peu anisotrope avec $\sigma_a/\sigma_b \leq 2$, où σ_a et σ_b correspondent, respectivement, aux conductivités mesurées selon les

3. La maille primitive du α-(BEDT-TTF)$_2$I$_3$ est donc définie par quatre espèces de molécules de BEDT-TTF, auxquelles s'ajoutent deux molécules de triiode [8, 58].

directions cristallines a et b du α-(BEDT-TTF)$_2$I$_3$.

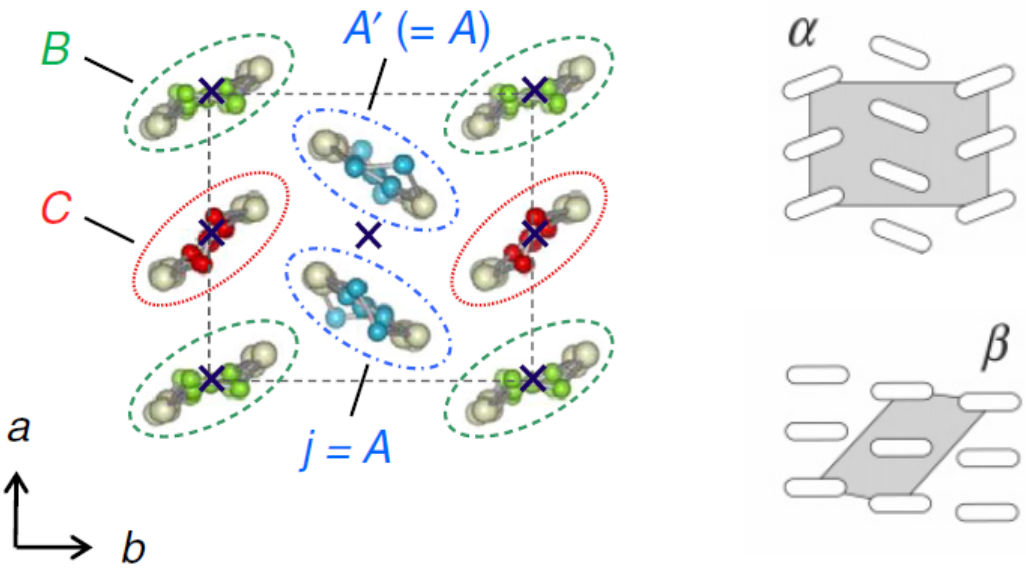

FIGURE 1.3 – Contrairement au β-(BEDT-TTF)$_2$I$_3$, le α-(BEDT-TTF)$_2$I$_3$ présente deux groupements de molécules de BEDT-TTF cristallographiquement inéquivalents : les molécules A et A', symétriques l'une de l'autre, forment le premier groupement ; les molécules B et C, inclinées l'une par rapport à l'autre d'un angle de 11°, forment le deuxième groupement. **À gauche** : Maille primitive du α-(BEDT-TTF)$_2$I$_3$ en projection dans le plan (a-b) [36].—**À droite** : Représentation schématique des arrangements moléculaires des phases α et β [111].

1.2 Une phase de Dirac particulière sous pression hydrostatique ($P > 1,5\,\mathrm{GPa}$)

1.2.1 Caractérisation de la phase de Dirac

Les premières mesures de transport électronique, réalisées sur le matériau α-(BEDT-TTF)$_2$I$_3$ par différents groupes de recherche, révèlent l'existence d'une transition d'un comportement métallique du composé organique à hautes températures vers un comportement isolant à basses températures, la transition s'opérant à la température $T = 135\,\mathrm{K}$ à pression ambiante[4] (voir Figure 1.4) [47, 109, 40, 41, 90]. Sous l'application d'une pression hydrostatique d'intensité croissante, cette transition métal-isolant est progressivement adoucie et décalée vers les basses températures jusqu'à être complètement supprimée à partir de la va-

4. La nature de cette transition métal-isolant a longtemps fait l'objet d'un débat au sein de la communauté des physiciens. Il est aujourd'hui clairement établi que ce sont des mécanismes sous-jacents d'ordre de charges, opérés le long de la direction cristalline b, qui en sont à l'origine [4]. Des représentations schématiques de la répartition des charges au sein du α-(BEDT-TTF)$_2$I$_3$, au-dessus et au-dessous de sa température de transition, sont données Figure 1.4.

leur $P \approx 1,5\,\mathrm{GPa}$, comme on peut le constater sur la Figure 1.4 [40, 41, 90, 73].

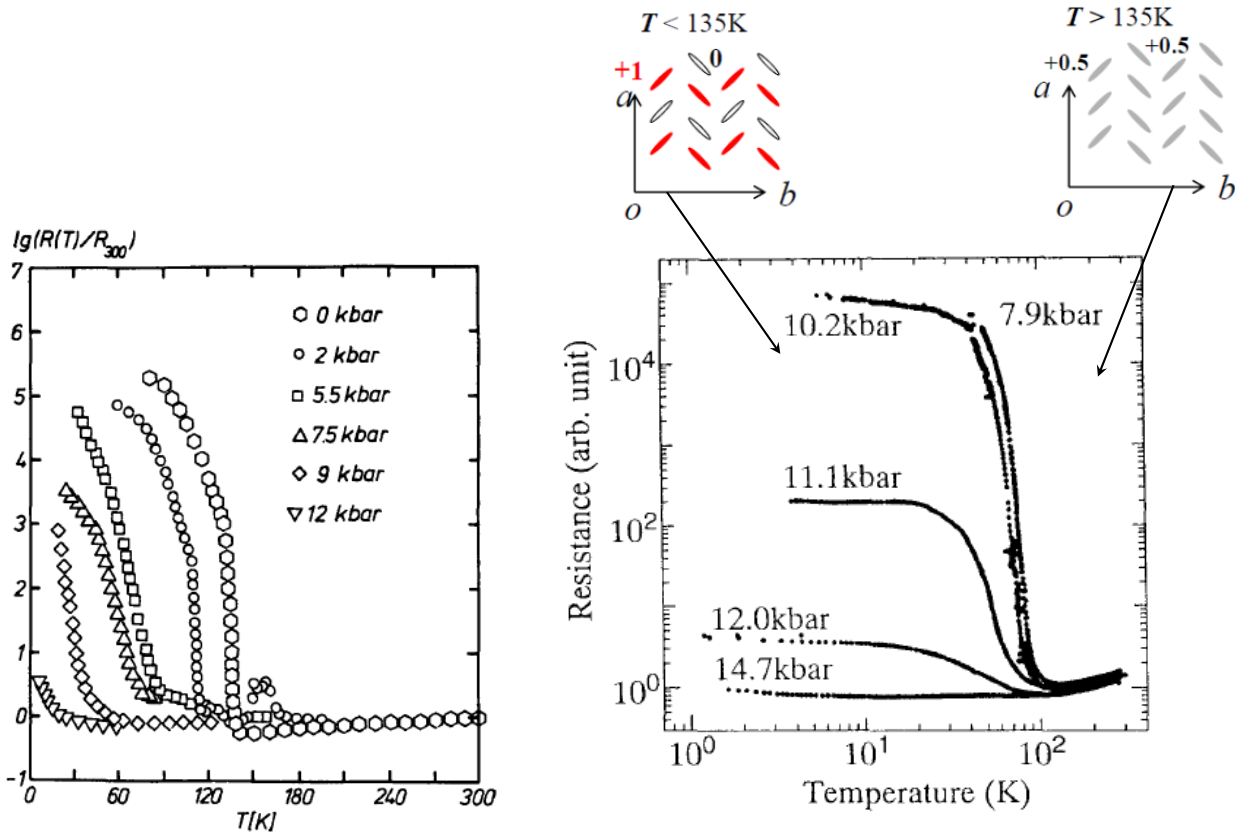

FIGURE 1.4 – À pression ambiante, le composé organique α-(BEDT-TTF)$_2$I$_3$ subit une transition métal-isolant pilotée par un ordre de charges à $T = 135\,\mathrm{K}$ [4]. Elle est graduellement gommée par l'application d'une pression hydrostatique de plus en plus forte.—**À gauche** : Premières mesures de transport électronique réalisées sur le α-(BEDT-TTF)$_2$I$_3$ pour des températures allant de $T = 300\,\mathrm{K}$ à $T = 100\,\mathrm{mK}$ et pour différentes valeurs de pression hydrostatique telles que $P_{\max} = 1,2\,\mathrm{GPa}$ [109]. —**À droite** : Mesures de transport électronique sur le α-(BEDT-TTF)$_2$I$_3$ jusqu'à $P = 2\,\mathrm{GPa}$ pour des températures comprises entre $T = 300\,\mathrm{K}$ et $T = 1,5\,\mathrm{K}$. Lorsque la transition métal-isolant est supprimée ($P > 1,5\,\mathrm{GPa}$), la phase métallique s'étale sur toute la fenêtre de températures et est inhabituellement plate en fonction de la température [73]. Les deux figures additionnelles schématisent l'organisation des charges au niveau des molécules organiques de BEDT-TTF, au-dessus et au-dessous de la transition d'ordre de charges [126].

En outre, la résistance du α-(BEDT-TTF)$_2$I$_3$ dans sa phase métallique, qui s'étend sur l'ensemble de la gamme expérimentale de températures lorsque $P > 1,5\,\mathrm{GPa}$, a la particularité d'être une fonction quasiment constante de la température (cf. Figure 1.4) [73]. Or, si habituellement ce type de comportement électronique est attribué à des échantillons de mauvaise qualité dotés d'une mobilité faible, cette hypothèse n'est pas concluante dans le cas des cristaux de α-(BEDT-TTF)$_2$I$_3$, dans la mesure où les expérimentations de magnéto-transport sous forte pression hydrostatique indiquent que les porteurs de charge du α-(BEDT-TTF)$_2$I$_3$ sont extrêmement sensibles à l'application d'un champ magnétique B, même d'intensité

faible, et donc fortement mobiles [40, 41, 90, 73, 131]. À titre d'exemple, la Figure 1.5 montre la forte dépendance en température du coefficient de Hall mesuré à $B = 0,01\,\mathrm{T}$ pour une pression $P = 2\,\mathrm{GPa}$ et qui, contrairement au signal plat de la résistance, varie de six ordres de grandeur entre $T = 300\,\mathrm{K}$ et $T = 1,5\,\mathrm{K}$ [131]. Ainsi, à hautes températures, la mobilité μ des porteurs de charges du α-(BEDT-TTF)$_2$I$_3$ est de l'ordre de $\mu \approx 1\,\mathrm{cm}^2/(\mathrm{V.s})$, ce qui correspond à une valeur typique pour les conducteurs organiques dans lesquels les effets de l'agitation thermique sur les porteurs de charge sont importants à température ambiante, alors qu'à basses températures, la mobilité μ est élevée, de l'ordre de $\mu \approx 10^4 - 10^5\,\mathrm{cm}^2/(\mathrm{V.s})$ à $T = 1,5\,\mathrm{K}$ (voir Figure 1.5) [73, 131].

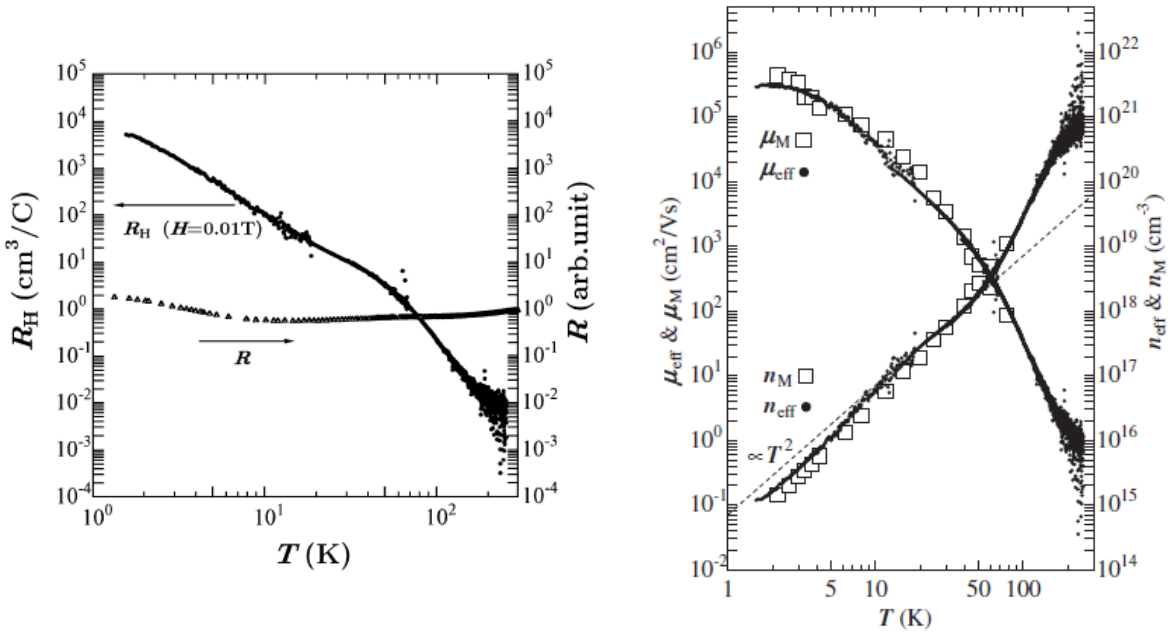

FIGURE 1.5 – Sous pression hydrostatique ($P > 1,5$GPa), les porteurs de charge du système α-(BEDT-TTF)$_2$I$_3$ sont très mobiles et peu denses. —**À gauche** : Forte dépendance en température du coefficient de Hall mesuré à $B = 0,01\,\mathrm{T}$ pour une pression $P = 2\,\mathrm{GPa}$; elle témoigne de la mobilité élevée des porteurs de charge [131]. —**À droite** : Faible densité de porteurs de charge à $P = 2\,\mathrm{GPa}$; sa dépendance en température est quadratique, caractéristique de porteurs de charge dotés d'une relation de dispersion linéaire [129, 130].

D'un autre côté, les valeurs de densité de porteurs de charge n_{2D} du matériau α-(BEDT-TTF)$_2$I$_3$ sont faibles et diminuent fortement avec l'abaissement de la température : $n_{2D} \sim 10^{16} - 10^{17}\,\mathrm{cm}^{-2}$ à $T = 300\,\mathrm{K}$ et $n_{2D} \sim 10^{11} - 10^{12}\,\mathrm{cm}^{-2}$ à $T = 1,5\,\mathrm{K}$ (cf. Figure 1.5) [5] [73, 131]. Cette importante réduction de la densité des porteurs de charge est caractéristique des semi-conducteurs mais la dépendance en température de la densité des porteurs de charge n_{2D} du α-(BEDT-TTF)$_2$I$_3$ ne suit pas une loi de puissance usuelle, dans la mesure où elle est quadratique en température (cf. Figure 1.5), ce qui est la signature de porteurs de charge dotés d'une relation de dispersion linéaire (voir le paragraphe 1.2.2 dans la suite de ce chapitre

5. La densité de porteurs de charge relative aux cristaux de α-(BEDT-TTF)$_2$I$_3$ sera toujours exprimée de manière surfacique, compte-tenu du caractère quasi-bidimensionnel du α-(BEDT-TTF)$_2$I$_3$.

pour l'explicitation mathématique de cette affirmation) [129, 130].

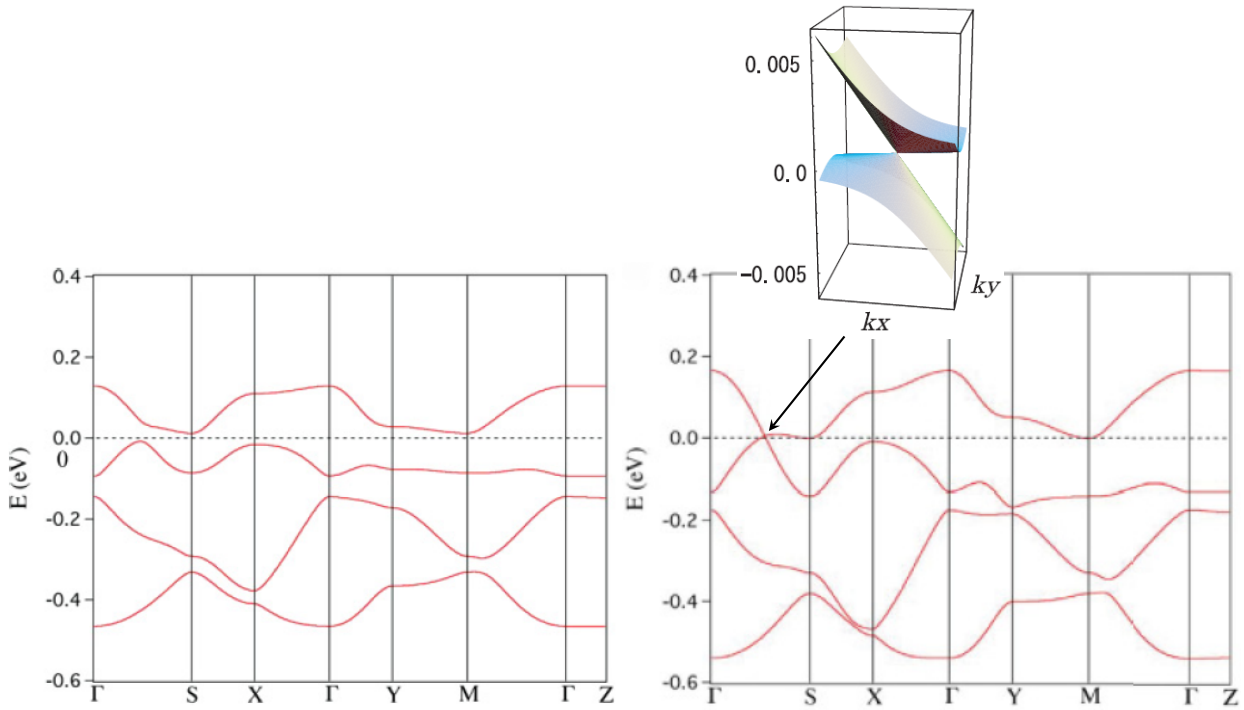

FIGURE 1.6 – Structures de bandes du composé organique α-(BEDT-TTF)$_2$I$_3$, calculées à partir de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) à température ambiante. Le niveau de Fermi du matériau se situe à l'origine des énergies. Les coordonnées des points $\Gamma = (0, 0, 0)$, $X = (1/2, 0, 0)$, $Y = (0, 1/2, 0)$, $Z = (0, 0, 1/2)$, $M = (1/2, 1/2, 0)$ et $S = (-1/2, 1/2, 0)$ sont exprimées dans les unités des vecteurs de base du réseau réciproque de la maille triclinique du α-(BEDT-TTF)$_2$I$_3$ [4].—**À gauche** : Structure de bandes du α-(BEDT-TTF)$_2$I$_3$ à pression ambiante.—**À droite** : Structure de bandes du α-(BEDT-TTF)$_2$I$_3$ sous forte pression hydrostatique $P = 1,76$ GPa. La déformation des bandes du système organique sous pression conduit à la formation de cônes de Dirac qui ont la propriété d'être inclinés et fortement anisotropes [48].

Parallèlement à ces résultats expérimentaux, de nombreux travaux de recherche théoriques de calculs de structure de bandes se succèdent et s'affinent. Les premiers, réalisés à partir de modèles de liaisons fortes et tenant compte des paramètres de maille du α-(BEDT-TTF)$_2$I$_3$ mesurés par rayons X sous pressions uniaxiales [57], indiquent que le α-(BEDT-TTF)$_2$I$_3$ présente une structure électronique de type semi-conducteur doté d'un gap étroit, sa surface de Fermi étant constituée de petites poches d'électrons et de trous [81, 22, 52, 53]. Toujours en s'appuyant sur un modèle de liaisons fortes, S. Katayama *et al.* montrent ensuite que la structure de bandes du α-(BEDT-TTF)$_2$I$_3$ se déforme sous pression jusqu'à la formation d'un gap nul. Les bandes de conduction et de valence se rejoignent alors sur la première zone de Brillouin en deux points de contact, au voisinage desquels la dispersion est linéaire et de type cône de Dirac [6] [48]. Le niveau de Fermi du composé organique se situe presqu'exac-

6. Si dans le cas du graphène les cônes de Dirac sont causés par la haute symétrie de sa maille hexagonale, les points de contact de type Dirac apparaissent dans la structure de bandes du α-(BEDT-TTF)$_2$I$_3$ de manière accidentelle en raison de leurs propriétés intrinsèques [48].

tement au niveau de ces points de contact, dits « points de Dirac », qui sont pris comme référence en énergie. Contrairement au graphène, les cônes de Dirac du α-(BEDT-TTF)$_2$I$_3$ sont inclinés et fortement anisotropes (voir Figure 1.6) [48]. Ces différentes spécificités de la structure de bandes du α-(BEDT-TTF)$_2$I$_3$ sont vérifiées et confirmées par des études basées sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) [50, 38], celles de P. Alemany *et al.*[4] les affinent en prenant en compte les paramètres cristallins du α-(BEDT-TTF)$_2$I$_3$ mesurés sous forte pression hydrostatique par R. Kondo *et al.* [58]. La Figure 1.6 donne le résultat de leurs calculs en présentant la structure de bandes du système organique à pression ambiante et sous forte pression hydrostatique ($P > 1,5\,\mathrm{GPa}$). C'est sur ces derniers travaux théoriques que je m'appuie à partir de maintenant, en prenant comme référence la structure de bandes du α-(BEDT-TTF)$_2$I$_3$ dans sa phase de Dirac, sous forte pression hydrostatique, telle que présentée Figure 1.6.

En résumé, lorsque le composé organique α-(BEDT-TTF)$_2$I$_3$ est soumis à de fortes pressions hydrostatiques, supérieures à $1,5\,\mathrm{GPa}$, il présente une phase de Dirac dotée de cônes de Dirac inclinés et anisotropes [130]. Dans cette phase, les porteurs de charge de type Dirac se déplacent à une vitesse de Fermi moyenne d'environ $10^5\,\mathrm{m/s}$ [125, 126], soit à une vitesse de Fermi dix fois moins rapide que celle des fermions de Dirac dans le graphène [29].

1.2.2 Spécificité de la phase de Dirac : coexistence de porteurs massifs et de porteurs de Dirac

Si depuis 2006, l'existence de fermions de Dirac dans le α-(BEDT-TTF)$_2$I$_3$ soumis à de fortes pressions hydrostatiques a été rapportée par de nombreux travaux de recherche, ce n'est que récemment, en 2013, que la coexistence de deux types de porteurs de charge dans la phase de Dirac du α-(BEDT-TTF)$_2$I$_3$, porteurs de Dirac et porteurs massifs, a été mise en évidence expérimentalement par des mesures de transport électronique [78], en accord avec les calculs de structure de bandes sous pression hydrostatique réalisés au préalable par P. Alemany *et al.* [4] et donnés Figure 1.6. Le résultat principal de ces mesures de transport électronique est présenté sur la Figure 1.7 qui montre une courbe caractéristique de la magnétoconductance du composé α-(BEDT-TTF)$_2$I$_3$, obtenue sous l'application d'un champ magnétique statique orienté suivant la direction perpendiculaire aux plans conducteurs des molécules organiques de (BEDT-TTF), pour une pression hydrostatique de $2,3\,\mathrm{GPa}$ et une température de $4\,\mathrm{K}$.

La magnétoconductance étant une grandeur additive, les deux plateaux que l'on observe sur la courbe de la Figure 1.7 indiquent que la magnétoconductance mesurée dans le α-(BEDT-TTF)$_2$I$_3$ sous forte pression hydrostatique résulte en réalité de la somme de deux contributions distinctes. C'est donc la signature de la coexistence de deux types de porteurs de charge dans la phase de Dirac du α-(BEDT-TTF)$_2$I$_3$, chacun étant caractérisé par une mobilité qui lui est propre. Les porteurs de charge les plus mobiles, plus facilement déviés par un champ magnétique faible, sont à l'origine de la première chute de la magnétoconductance visible sur la courbe : ce sont les porteurs de Dirac. Les autres porteurs de charge plus lourds, moins mobiles et plus difficilement déviés par un champ magnétique, interviennent dans la deuxième chute de la magnétoconductance : ce sont les porteurs massifs (cf. Figure 1.7).

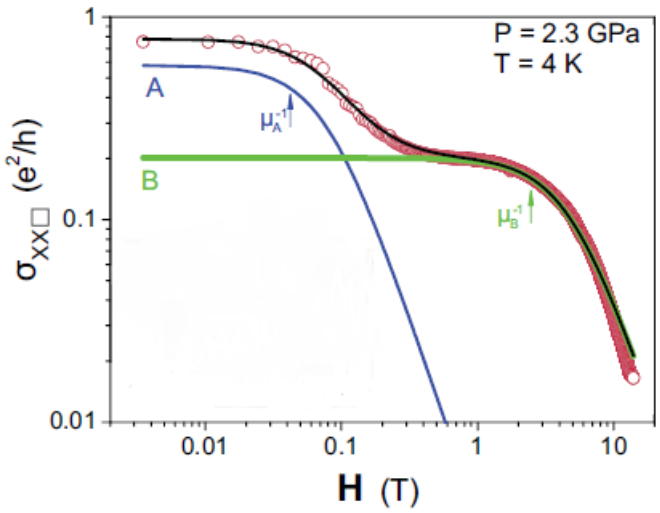

FIGURE 1.7 – Magnétoconductance typique du α-(BEDT-TTF)$_2$I$_3$ mesurée dans sa phase de Dirac, à $P = 2,3$ GPa et $T = 4$ K. Elle résulte de la contribution des fermions de Dirac très mobiles (courbe bleue) et de celle des fermions massifs peu mobiles (courbe verte) et met expérimentalement en évidence la coexistence de deux types de porteurs de charge, porteurs de Dirac et porteurs massifs, dans la phase de Dirac du α-(BEDT-TTF)$_2$I$_3$ sous forte pression hydrostatique, en accord avec les prédictions théoriques des calculs de structure de bandes présentés Figure 1.6 [78].

Le traitement plus approfondi de cette courbe de magnétoconductance présentée sur la Figure 1.7 indique une mobilité de 2×10^5 cm^2/(V.s) pour les fermions de Dirac [78], en accord avec les résultats publiés précédemment [131, 129, 130], et une mobilité de 2×10^3 cm^2/(V.s) pour les fermions massifs [78] [7]. Dans la phase de Dirac du α-(BEDT-TTF)$_2$I$_3$ sous pression, les fermions de Dirac sont donc 100 fois plus mobiles que les fermions massifs à la température $T = 4$ K [78] [8].

La mise en évidence de la coexistence de porteurs de charge de type Dirac et de type massif dans la phase de Dirac du α-(BEDT-TTF)$_2$I$_3$, à partir de la courbe de magnétoconductance présentée sur la Figure 1.7, a été confirmée par l'étude de la dépendance en température des densités surfaciques de chacun de ces deux types de porteurs de charge (cf. Figure 1.8) [78]. En effet, les densités surfaciques des porteurs de Dirac et des porteurs massifs suivent des lois de puissance en température dont les exposants diffèrent : pour les porteurs de Dirac, la densité est quadratique en température, $n_{2D} \propto T^2$ alors que pour les porteurs massifs, la densité est linéaire en température, $n_{2D} \propto T$ [78]. Ces comportements propres à chacun des deux types de porteurs de charge découlent directement de leur relation

7. La mobilité μ des porteurs de charge peut être extraite à partir des mesures de magnéto-transport par deux méthodes différentes. En effet, connaissant la densité n des porteurs de charge *via* la pente du signal de l'effet Hall, μ peut être déterminée soit par la formule de Drude à champ magnétique nul [$\sigma(B = 0) = \pm e\mu n$], soit par la chute de la magnétoconductance. J'ai mis en oeuvre ces deux méthodes dans le traitement des données de magnéto-transport obtenues sur des échantillons de STO. Cette étude a été réalisée dans le cadre d'une collaboration avec S. Sengupta. Elle est présentée dans l'Annexe 2 et fait l'objet de la publication [110].

8. Ce résultat est néanmoins à nuancer car les propriétés des porteurs de charge, porteurs de Dirac et porteurs massifs, varient d'un échantillon de α-(BEDT-TTF)$_2$I$_3$ à un autre, notamment pour ce qui est de leur mobilité et de leur densité. Je discute ce point au paragraphe suivant.

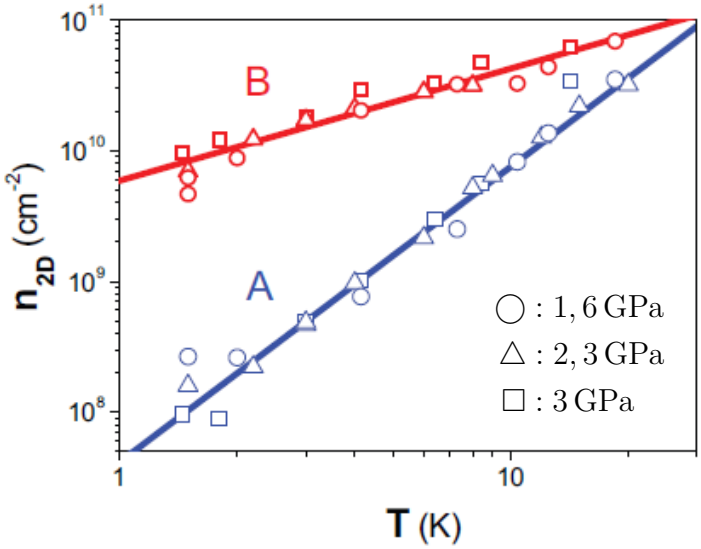

FIGURE 1.8 – Confirmation de la coexistence de deux types de porteurs de charge, porteurs de Dirac et porteurs massifs, dans la phase de Dirac du α-(BEDT-TTF)$_2$I$_3$ à partir d'une étude de la dépendance en température des densités surfaciques n_{2D} des porteurs de charge pour trois pressions différentes, supérieures à $1,5$ GPa [78]. **En bleu** : Dépendance quadratique en température de n_{2D}, caractéristique des porteurs de Dirac.—**En rouge** : Dépendance linéaire en température de n_{2D}, caractéristique des porteurs massifs.

de dispersion respective.

La densité de porteurs de charge n_{2D} est définie par $n_{2D} = \int_0^{+\infty} \rho(E) f(E) dE$, où $\rho(E)$ correspond à la densité d'états 2D et $f(E) = 1/(1 + e^{\beta(E-\mu)})$ est la distribution de Fermi-Dirac, μ désignant ici le potentiel chimique et $\beta = 1/(k_B T)$. L'expression mathématique de $\rho(E)$ dépend de la nature des porteurs de charge, porteurs de Dirac ou porteurs massifs, et s'écrit comme suit :

$$\rho(E) = \begin{cases} \frac{g}{2\pi\hbar^2} E/v^2 \text{ pour les fermions de Dirac avec } g = 4 \\ \frac{g}{2\pi\hbar^2} m^\star \text{ pour les fermions massifs avec } g = 2 \end{cases} .$$

Dans le cas des porteurs de Dirac, $n_{2D}^{\text{Dirac}} = \frac{2}{\pi\hbar^2 v^2} \int_0^{+\infty} \frac{E\, dE}{1+e^{\beta(E-\mu)}}$ et le changement de variable $u = \beta E$ donne :

$$n_{2D}^{\text{Dirac}} = \frac{2\,(k_B T)^2}{\pi\hbar^2 v^2} \int_0^{+\infty} \frac{u\, du}{1 + e^u/e^{\beta\mu}} . \tag{1.1}$$

En introduisant la fonction polylogarithme Li telle que $-\text{Li}_{s+1}(-z) = \frac{1}{\Gamma(s+1)} \int_0^{+\infty} \frac{t^s\, dt}{1+e^t/z}$, l'expression de n_{2D}^{Dirac} se réécrit de la manière suivante :

$$n_{2D}^{\text{Dirac}} = \frac{2\,(k_B T)^2}{\pi\hbar^2 v^2} \times \left[-\Gamma(2)\,\text{Li}_2\left(-e^{\beta\mu}\right)\right] = -\frac{2\,(k_B T)^2}{\pi\hbar^2 v^2} \times \text{Li}_2\left(-e^{\beta\mu}\right), \text{ sachant que } \Gamma(2) = 1. \tag{1.2}$$

Or, par définition, $\text{Li}_2\left(-e^{\beta\mu}\right) = \sum_{k=1}^{+\infty} \frac{(-e^{\beta\mu})^k}{k^2}$ et se simplifie dans la limite $\beta\mu \ll 1$, vérifiée dans les conditions expérimentales des mesures de transport électronique présentées Figure 1.8, par

$\mathrm{Li}_2\left(-e^{\beta\mu}\right) \underset{\beta\mu\ll 1}{\approx} \sum_{k=1}^{+\infty} \frac{(-1)^k}{k^2} = -\frac{\pi^2}{12}$ (pour le détail du calcul de $\sum_{k=1}^{+\infty} \frac{(-1)^k}{k^2}$, voir la note [9]). Finalement,

$$n_{2D}^{\mathrm{Dirac}} \underset{\beta\mu\ll 1}{\approx} -\frac{2\left(k_B T\right)^2}{\pi\hbar^2 v^2} \times \left(-\frac{\pi^2}{12}\right) = \frac{1}{6}\left(\frac{k_B T}{\hbar v}\right)^2 \propto T^2 . \tag{1.3}$$

Dans le cas des porteurs massifs, $n_{2D}^{\mathrm{massifs}} = \frac{m^\star}{\pi\hbar^2}\int_0^{+\infty} \frac{E\,dE}{1+e^{\beta(E-\mu)}}$ et le même changement de variable que précédemment ($u = \beta E$) donne :

$$\begin{aligned} n_{2D}^{\mathrm{massifs}} &= \frac{m^\star k_B T}{\pi\hbar^2}\int_0^{+\infty} \frac{du}{1+e^u/e^{\beta\mu}} \\ &= \frac{m^\star k_B T}{\pi\hbar^2} \times \left[-\Gamma(1)\,\mathrm{Li}_1\left(-e^{\beta\mu}\right)\right] = -\frac{m^\star k_B T}{\pi\hbar^2} \times \mathrm{Li}_1\left(-e^{\beta\mu}\right), \text{ sachant que } \Gamma(1) = 1 . \end{aligned} \tag{1.4}$$

Or, $\mathrm{Li}_1\left(-e^{\beta\mu}\right) = -\ln(1+e^{\beta\mu}) \underset{\beta\mu\ll 1}{\approx} -\ln(1+1) = -\ln(2)$ et finalement, on obtient :

$$n_{2D}^{\mathrm{massifs}} \underset{\beta\mu\ll 1}{\approx} -\frac{m^\star k_B T}{\pi\hbar^2} \times (-\ln(2)) = \frac{\ln(2) m^\star}{\pi\hbar^2} \times k_B T \propto T . \tag{1.5}$$

1.2.3 Exploration expérimentale de la phase de Dirac : techniques de fortes pressions hydrostatiques

Afin de sonder expérimentalement la physique de Dirac dans le composé organique α-(BEDT-TTF)$_2$I$_3$, il est nécessaire de le contraindre à de fortes pressions hydrostatiques supérieures à $1,5$ GPa. Cela requiert des techniques expérimentales adaptées, présentées et détaillées ici.

Il existe différentes méthodes d'application de la pression qui diffèrent notamment par la nature de leur milieu transmetteur de pression, gazeux, liquide ou solide, et qui permettent d'atteindre respectivement des pressions maximales allant de l'ordre de $0,1$ GPa (gaz) à quelques dizaines de GPa (solide). La phase de Dirac du α-(BEDT-TTF)$_2$I$_3$ étant accessible à partir de $1,5$ GPa, cela élimine définitivement le recours à des cellules de pression dotées d'un milieu transmetteur de type gazeux. Le choix du milieu transmetteur de pression est également conditionné par le fait que les matériaux organiques sont naturellement fragiles et extrêmement cassants, ce qui, dans un premier temps, exclut l'utilisation des cellules à base de milieu transmetteur de pression solide, comme les cellules à enclumes de diamant, et privilégie l'emploi des cellules de pression à transmission liquide [10]. Au cours de mes travaux de thèse, j'en ai manipulé deux : l'une, fabriquée au laboratoire et l'autre, de la marque EasyLab (modèle Pcell15/30), pouvant atteindre respectivement une pression maximale de

9. En séparant les contributions paires et impaires, on peut écrire :

$$\begin{aligned} \sum_{k=1}^{+\infty} \frac{(-1)^k}{k^2} &= \sum_{n=1}^{+\infty} \frac{1}{(2n)^2} - \sum_{n=1}^{+\infty} \frac{1}{(2n+1)^2} = \frac{1}{4}\sum_{n=1}^{+\infty} \frac{1}{n^2} - \left(\sum_{n=1}^{+\infty} \frac{1}{n^2} - \sum_{n=1}^{+\infty} \frac{1}{(2n)^2}\right) \\ &= \left(\frac{1}{4} - 1 + \frac{1}{4}\right)\sum_{n=1}^{+\infty} \frac{1}{n^2} = -\frac{1}{2}\sum_{n=1}^{+\infty} \frac{1}{n^2} = -\frac{1}{2} \times \frac{\pi^2}{6} = -\frac{\pi^2}{12} . \end{aligned}$$

10. À l'Institut Néel de Grenoble, j'ai effectué des mesures de transport électronique dans le α-(BEDT-TTF)$_2$I$_3$ sous très fortes pressions, jusqu'à 20 GPa, *via* des techniques de pression à enclumes de diamant. Elles sont développées en Annexe 3.

4 GPa et de 3 GPa [11].

Ces deux cellules de pression, frettées de type « clamp », sont réalisées en superalliage, de Nickel-Chrome-Aluminium (NiCrAl) pour la cellule de pression du laboratoire et de Cobalt-Nickel-Chrome-Molybdène (CoNiCrMo, dit « MP35N ») pour la cellule EasyLab. Ces deux superalliages ont la particularité d'être à la fois très résistants [12] et non magnétiques [138], ce qui est indispensable à des mesures sous champ magnétique [13]. Le dessin technique de la cellule de pression du laboratoire ainsi que la modélisation 3D de la cellule EasyLab Pcell15/30 sont présentés respectivement sur les Figure 1.9 et Figure 1.10. À l'une des deux extrémités des cellules de pression se trouve l'obturateur qui supporte l'échantillon et permet le passage des fils de mesure [14], l'étanchéité et l'isolation électrique des fils étant alors assurées par de la Stycast mélangée à de l'alumine. À l'autre extrémité se situe le piston transmetteur de pression, usiné en carbure de tungstène (CW) pour les deux cellules de pression. L'obturateur et le piston transmetteur sont tous les deux maintenus par des vis de blocage (cf. Figure 1.9 et Figure 1.10). À l'intérieur des cellules de pression, l'échantillon est placé dans une capsule en

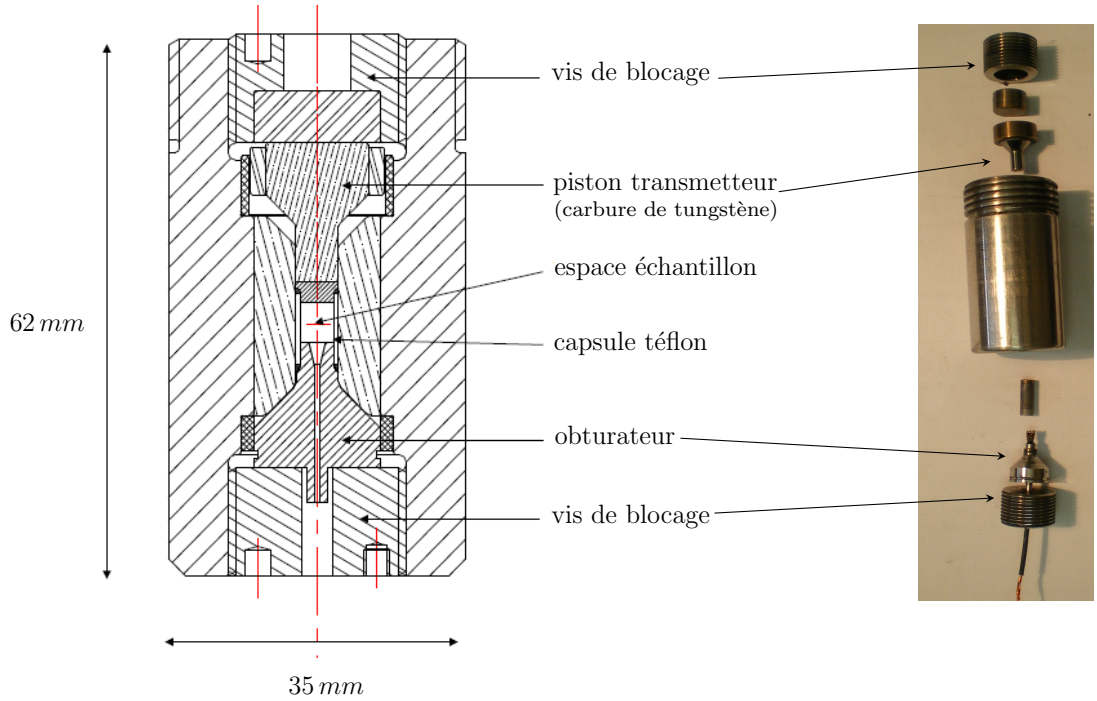

FIGURE 1.9 – Dessin technique et photographie de la cellule de pression de type « clamp » du laboratoire, usinée en superalliage de NiCrAl et adaptée aux mesures sous fortes pressions hydrostatiques réalisées dans le groupe « Corrélations Électroniques et Hautes Pressions » du Laboratoire de Physique des Solides de l'Université d'Orsay ($P_{\max} = 4$ GPa).

11. Dans la pratique, on ne va jamais jusqu'à ces valeurs théoriques extrêmes afin d'éviter le risque de rupture de la cellule de pression.

12. La résistance mécanique du superalliage de NiCrAl est comparable à celle d'un acier Marval.

13. Cette propriété trouve toute son importance au chapitre suivant où l'on aborde l'étude des oscillations quantiques dans le composé α-(BEDT-TTF)$_2$I$_3$.

14. Le nombre de fils utilisés dépend du type de mesure souhaité. Dans le cas du transport électronique, pour des mesures simultanées de la magnétorésistance et de l'effet Hall, il faut, pour l'échantillon, au minimum six fils et, pour le capteur de pression, quatre fils de manganin.

Téflon fermée par un bouchon de cuivre-béryllium (CuBe) et remplie d'une huile de synthèse, l'huile de silicone « Daphne 7373 » qui sert de milieu transmetteur de pression [15].

La pression est appliquée ou changée à température ambiante [16] à l'aide d'un vérin hydraulique. Pendant les processus de compression ou de décompression, elle est mesurée à l'intérieur de la cellule de pression par un fil de manganin qui sert de manomètre à partir de la calibration connue de sa résistance en fonction de la pression [17].

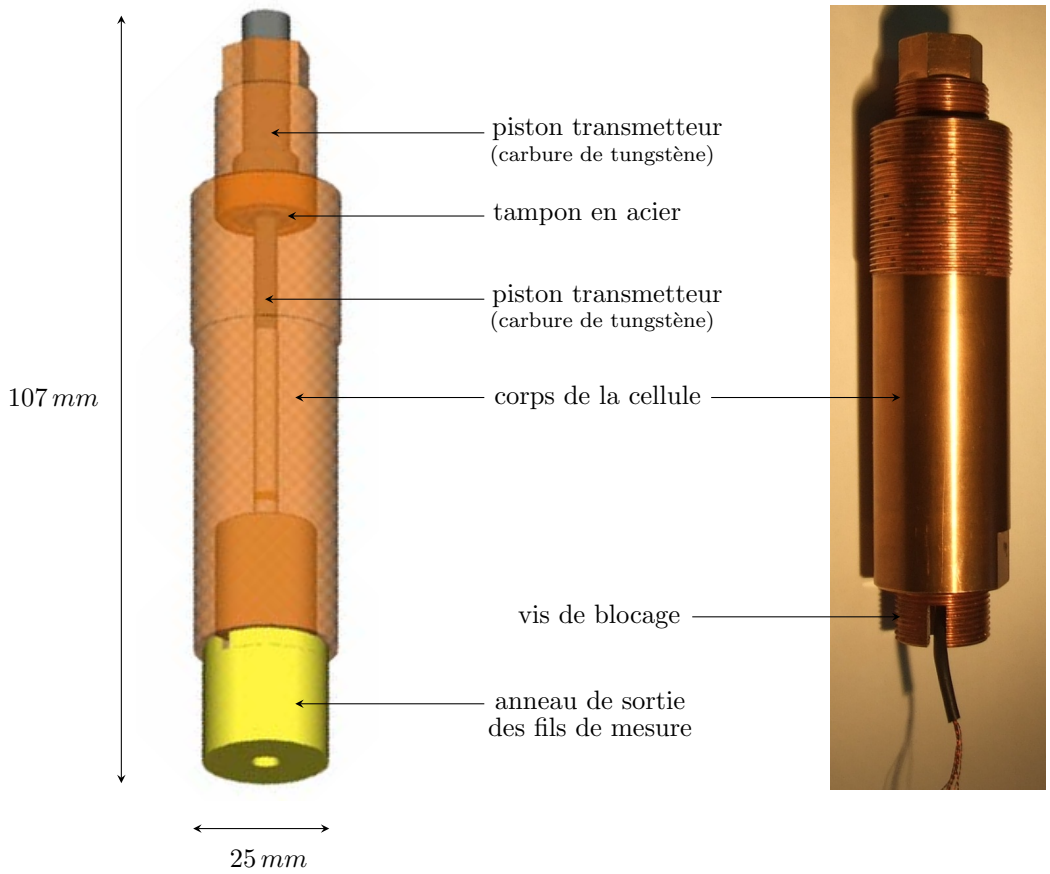

FIGURE 1.10 – Modélisation 3D (*reproduite et adaptée de la notice technique fournie par* EasyLab) et photographie de la cellule de pression de type « clamp » EasyLab Pcell 15/30, usinée en superalliage de MP35N et adaptée aux mesures sous fortes pressions hydrostatiques réalisées dans le groupe « Corrélations Électroniques et Hautes Pressions » du Laboratoire de Physique des Solides de l'Université d'Orsay ($P_{\max} = 3\,\text{GPa}$). Son diamètre intérieur est de $2,9\,\text{mm}$, alors que celui de la cellule de pression artisanale est de $4\,\text{mm}$.

15. L'huile de synthèse « Daphne 7373 » est particulièrement adaptée aux échantillons organiques car, lors d'un refroidissement, sa solidification autour de $T \sim 150\,\text{K}$ se fait quasiment sans discontinuité en pression et évite la rupture des échantillons [143].

16. Les cellules de pression type « clamp » imposent le changement de la pression à température ambiante. Il faut donc que le milieu transmetteur maintienne la pression à très basses températures, c'est le cas de l'huile « Daphne 7373 » dont la perte de pression est estimée à $0,1\,\text{GPa}$ [143].

17. Le manganin est un alliage de cuivre, manganèse et nickel, dont la composition usuelle est la suivante : $84\% - 12\% - 4\%$. Sa résistance a la propriété de varier faiblement en température et linéairement avec la pression suivant la loi : $R(P) - R(P = 1\,\text{bar}) = 0,0248 \times R(P = 1\,\text{bar}) \times P$, où P est exprimée en GPa et R en Ohms.

1.3 Une variété de comportements électroniques induits par des effets de dopage

1.3.1 Croissance cristalline et dopage en volume

Le niveau de Fermi des échantillons de α-(BEDT-TTF)$_2$I$_3$ est fixé lors de leur croissance cristalline et, contrairement au graphène, il est difficilement contrôlable et réglable expérimentalement par l'application d'une tension de grille en raison de la structure tridimensionnelle multi-couches du système organique. Les cristaux de α-(BEDT-TTF)$_2$I$_3$ sont donc intrinsèquement faiblement dopés sous forte pression hydrostatique, leur niveau de Fermi E_F se situant au voisinage du point de Dirac [48, 4]. Cependant, avec ce spectre énergétique particulier, de faibles variations du dopage, qui ont pour conséquence de déplacer E_F, entraînent des modifications importantes dans le transport électronique du α-(BEDT-TTF)$_2$I$_3$ [126, 122]. Les résultats expérimentaux caractéristiques du comportement électronique, résistance et ef-

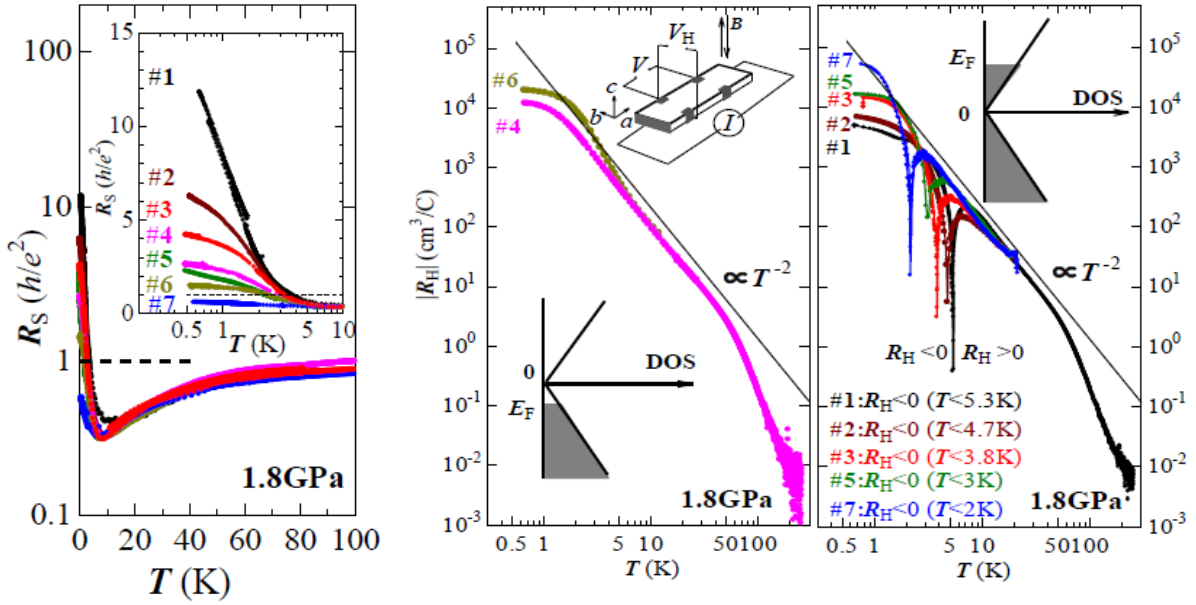

FIGURE 1.11 – Variété des comportements électroniques du α-(BEDT-TTF)$_2$I$_3$ dans sa phase de Dirac ($P = 1,8$ GPa) suivant les échantillons mesurés, inhérente à des états de dopage différents qui sont déterminés par les conditions expérimentales de la croissance cristalline. Étant donnée la structure électronique du α-(BEDT-TTF)$_2$I$_3$, une faible variation du dopage ou, de manière équivalente, un faible déplacement du niveau de Fermi conduit à des modifications importantes sur le transport électronique du composé organique [126]. **À gauche** : Dépendance en température du signal de résistance R_s exprimé par couche, chaque plan conducteur étant serti de couches isolantes et donc quasiment indépendant [126].—**À droite** : Dépendance en température du coefficient de Hall R_H (tracé en valeur absolue) qui diffère selon la nature du dopage des échantillons de α-(BEDT-TTF)$_2$I$_3$, dopés en trous ou dopés en électrons. Les valeurs non nulles de R_H obtenues sur les cristaux dopés en électrons indiquent une asymétrie entre les bandes de valence et de conduction du α-(BEDT-TTF)$_2$I$_3$ au niveau de ses cônes de Dirac [126].

fet Hall, varient fortement d'un échantillon de α-(BEDT-TTF)$_2$I$_3$ mesuré à un autre, comme le montre la Figure 1.11. C'est également le cas pour les valeurs de mobilité μ et de densité n_{2D} des porteurs de charge.

Néanmoins, on peut classer l'ensemble des échantillons de α-(BEDT-TTF)$_2$I$_3$ en deux catégories : l'une regroupant les cristaux dopés en trous, l'autre, ceux dopés en électrons [18], chaque catégorie ayant ses spécificités (cf. Figure 1.11). Sur la Figure 1.11, on observe que le coefficient de Hall R_H des échantillons dopés en trous ne change pas de signe et reste toujours positif sur l'ensemble de la gamme expérimentale de températures, alors que le coefficient de Hall R_H des échantillons dopés en électrons connaît un changement de polarité à basses températures [126, 122]. C'est la signature d'une asymétrie entre les bandes de conduction et de valence du α-(BEDT-TTF)$_2$I$_3$ à l'endroit des cônes de Dirac [19] [126, 122], en accord avec les résultats théoriques des calculs de structure de bandes [50, 4].

1.3.2 Défauts d'iode et dopage en surface

Étant donné que les propriétés des systèmes organiques sont étroitement liées à leur structure cristalline, au cours de mon travail de thèse, j'ai effectué des mesures de spectroscopie photo-électronique sur le composé organique α-(BEDT-TTF)$_2$I$_3$ au synchrotron « Elettra » de Trieste, en collaboration avec M. Caputo, dans le but de sonder ce matériau organique de manière approfondie et, ainsi, d'obtenir une compréhension plus fine de l'origine de ses comportements physiques particuliers. Dans ce qui suit, je présente le dispositif expérimental utilisé ainsi que les résultats recueillis, qui illustrent les effets des instabilités iodiques, évoquées au paragraphe précédent, sur le comportement électronique en surface du α-(BEDT-TTF)$_2$I$_3$ [20].

Les expériences de photo-émission ont été réalisées sur la ligne de lumière « APE » du synchrotron « Elettra », en faisant le choix de photons incidents polarisés rectilignement dans la direction horizontale à une énergie de 80 eV, de sorte à optimiser l'efficacité de l'émission en électrons collectée à la fin de la station de mesure par un analyseur hémisphérique « VG-DA30 Scienta ». Ce dernier permet d'établir une cartographie bidimensionnelle de l'espace réciproque avec une résolution expérimentale élevée : sa résolution totale en énergie est de l'ordre de 15 meV et sa résolution angulaire est inférieure à 0.2° [93, 10]. Une représentation schématique du principe de fonctionnement d'une expérimentation de spectroscopie photo-électronique est donnée Figure 1.12. Les mesures de photo-émission étant délicates sur les

18. Si la nature du dopage est imposée par les conditions expérimentales de la croissance cristalline, il se peut qu'un dopage en électrons supplémentaire ait lieu, induit par des instabilités iodiques [75, 125, 126, 122]. Le paragraphe suivant discute en détail les effets de dopage induits à la surface du α-(BEDT-TTF)$_2$I$_3$ par ces instabilités et on verra leur importance dans les oscillations quantiques traitées au chapitre 2.

19. Dans une situation où les bandes de conduction et de valence se touchent de manière parfaitement symétrique au point de Dirac, les signaux d'effet Hall de la contribution des trous et de celle des électrons, correspondant respectivement au bas et au haut du cône de Dirac, s'annulent et le coefficient de Hall R_H est égal à 0. Pour que $R_H \neq 0$, il faut une structure asymétrique et, dans ce cas, $R_H = 0$ coïncide avec $E_F = 0$, soit avec le niveau de Fermi situé exactement au point de Dirac [126, 122].

20. Ces résultats font l'objet de la publication [134] et on verra dans le chapitre suivant l'importance des effets de dopage sur les propriétés de transport des cristaux de α-(BEDT-TTF)$_2$I$_3$, cette fois en régime quantique [133, 122].

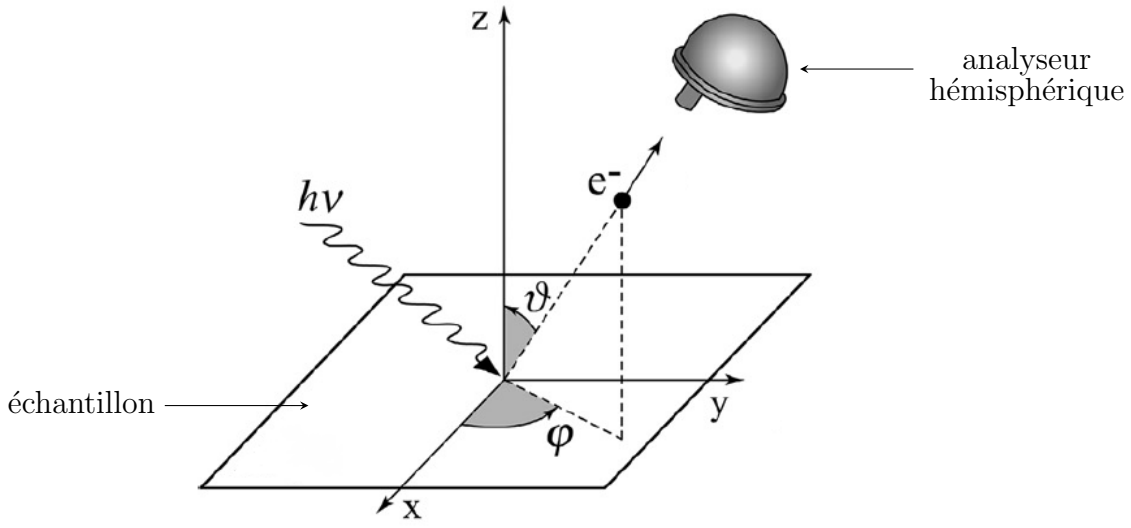

FIGURE 1.12 – Représentation schématique du principe de fonctionnement d'un dispositif expérimental de photo-émission (*reproduite et adaptée de* [18]). Au synchrotron « Elettra » de Trieste, les cristaux de α-(BEDT-TTF)$_2$I$_3$ ont été bombardés par un faisceau photonique incident d'une section typique de $50 \times 100\,\mu\text{m}^2$, les photons étant polarisés rectilignement à l'énergie $h\nu = 80\,\text{eV}$. L'émission électronique résultante a été enregistrée *via* un analyseur hémisphérique « VG-DA30 Scienta » dont la sensibilité est élevée avec une résolution énergétique de l'ordre de 15 meV et une résolution angulaire inférieure à 0.2° [93, 10].

matériaux organiques [21] en raison de leur extrême fragilité et de leur forte sensibilité aux irradiations, en particulier aux bombardements de particules, les échantillons de α-(BEDT-TTF)$_2$I$_3$ utilisés ont été directement clivés *in situ* dans des conditions de vide poussé, à une pression $P \sim 10-11$ mbar, afin d'obtenir une surface suffisamment propre, indispensable aux investigations photo-spectroscopiques [22]. On note que, dans le cas du α-(BEDT-TTF)$_2$I$_3$, le clivage s'opère au niveau du plan cristallin $(a-b)$, entre les couches de molécules organiques de BEDT-TTF et celles de triiode (I$_3$) faiblement liées.

Dans les limites de la fenêtre de sensibilité de l'analyseur « VG-DA30 Scienta » détaillées précédemment, aucune dispersion n'a été observée dans le plan $(k_x - k_y)$, conformément à ce qui a été préalablement rapporté par S. Söderholm *et al.* lors de mesures de spectres de photo-émission sur des cristaux de α-(BEDT-TTF)$_2$I$_3$ utilisant des faisceaux incidents de photons à différentes énergies et différentes polarisations [23] [116]. Cette absence de dispersion peut être en partie due au fait que les électrons sont particulièrement liés aux molécules au sein des matériaux organiques [73]. Elle permet, en outre, d'intégrer en angle les spectres ex-

21. De par leurs difficultés expérimentales, peu d'études de spectroscopie photo-électronique ont été menées sur des composés organiques ; quelques unes ont été faites sur le α-(BEDT-TTF)$_2$I$_3$ [116, 118, 117].

22. Pour parvenir à des surfaces propres à partir d'échantillons organiques, exploitables par spectroscopie photo-électronique, soit on a recours à la technique de clivage *in situ*, soit on fait directement croître les échantillons *in situ* [116].

23. C'est pourquoi j'emploie le terme de « spectroscopie photo-électronique » et non, celui de « spectroscopie photo-électronique résolue en angle (ARPES) ».

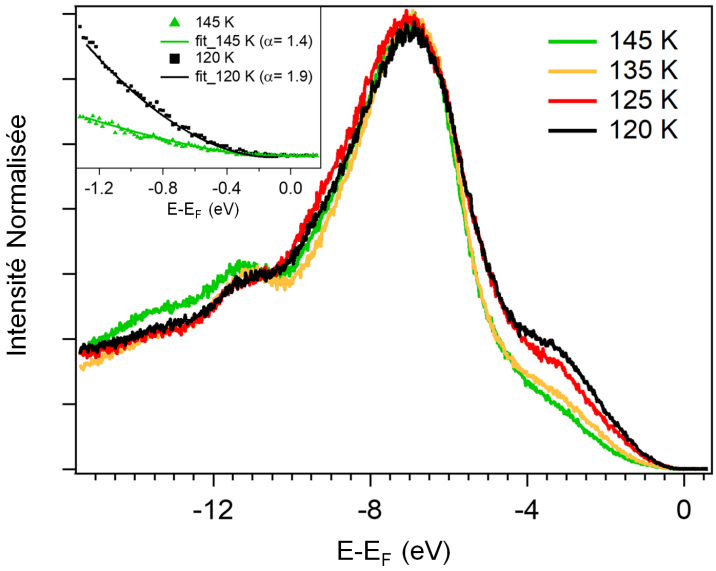

FIGURE 1.13 – Spectres de photo-émission mesurés sur le α-(BEDT-TTF)$_2$I$_3$ à différentes températures, au-dessus et au-dessous de sa température de transition métal-isolant $T = 135\,\mathrm{K}$. Les spectres sont renormalisés par rapport au pic dominant à $-7\,\mathrm{eV}$ issu de l'émission des molécules organiques de BEDT-TTF. Aucun niveau de Fermi n'est observé dans l'ensemble de la fenêtre expérimentale de températures, en particulier dans la phase métallique du α-(BEDT-TTF)$_2$I$_3$ ($T > 135\,\mathrm{K}$). — **Encart** : Au voisinage du niveau de Fermi, le poids spectral suit une loi de puissance avec un exposant $\alpha > 1$, signature d'un liquide de Luttinger fortement corrélé.

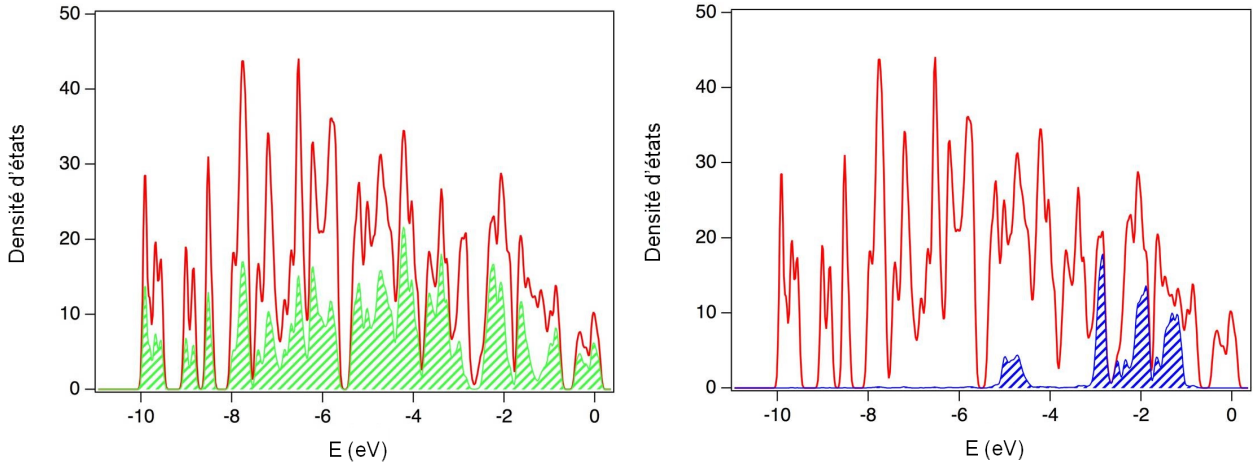

FIGURE 1.14 – Autour de $-7\,\mathrm{eV}$, la densité d'états du composé organique α-(BEDT-TTF)$_2$I$_3$ résulte de plusieurs contributions, notamment celle du soufre (environ 50%) et celle du carbone, mais, dans cette région, l'iode n'y contribue pas. Le pic à $-7\,\mathrm{eV}$ qui domine les spectres de la Figure 1.13 provient donc des molécules de BEDT-TTF, en particulier des liaisons S-C et C-C. **À gauche** : Densité d'états totale du α-(BEDT-TTF)$_2$I$_3$ (en rouge) et densité d'états du soufre (en vert), calculées par DFT.—**À droite** : Densité d'états totale du α-(BEDT-TTF)$_2$I$_3$ (en rouge) et densité d'états de l'iode (en bleu), calculées par DFT.

périmentaux et d'étudier l'évolution de la densité d'états sur l'ensemble de la zone de Brillouin. La Figure 1.13 présente les spectres de photo-émission mesurés sur les échantillons de α-(BEDT-TTF)$_2$I$_3$ à différentes températures, au-dessus et au-dessous de la température de transition métal-isolant du composé organique, $T = 135\,\mathrm{K}$. À noter que le niveau de Fermi de l'or a été pris comme origine des énergies de liaison et que tous les spectres expérimentaux ont été renormalisés par rapport au pic spectral dominant à $-7\,\mathrm{eV}$ qui, d'après les calculs de P. Alemany et E. Canadell de l'Université de Barcelone (Espagne) [24], provient uniquement de l'émission d'électrons issus des liaisons C-C et S-C des molécules organiques de BEDT-TTF sans aucune contribution iodique (voir Figure 1.14). Une convolution avec la résolution expérimentale de 20 meV a également été prise en compte dans le traitement des données expérimentales.

Sur la Figure 1.13, on remarque l'absence d'un pic spectral étroit à l'endroit du niveau de Fermi et ce, sur l'ensemble de la gamme expérimentale de températures, en particulier à $T > 135\,\mathrm{K}$ où, d'après les mesures de transport électronique (cf. paragraphe 1.2.1 Figure 1.4), le composé organique α-(BEDT-TTF)$_2$I$_3$ est métallique [25]. Si ce résultat est en accord avec celui de S. Söderholm *et al.* [116], il diffère du comportement standard attendu pour les liquides de Fermi usuels, la fonction spectrale électronique de ces derniers présentant une singularité au niveau de Fermi [108]. En réalité, c'est une réponse de photo-émission caractéristique d'un liquide de Luttinger [26], dont la fonction spectrale intégrée en énergie, $D(E)$, a la particularité d'être continue et de s'annuler au voisinage de l'énergie de Fermi E_F selon une loi de puissance asymptotique telle que [108] :

$$D(E) \approx |E - E_F|^{\alpha}, \tag{1.6}$$

où l'exposant α est le paramètre dit « de corrélation », le cas $\alpha = 0$ correspondant à la limite de non-interaction au sein du liquide de Luttinger. L'analyse des mesures réalisées sur les cristaux de α-(BEDT-TTF)$_2$I$_3$ montre que tous les signaux des fonctions spectrales électroniques du matériau organique suivent cette loi de puissance autour du niveau de Fermi, quelle que soit la température au-dessus et au-dessous de la température de transition métal-isolant $T = 135\,\mathrm{K}$ (cf. Encart de la Figure 1.13). Cela signifie que par l'intermédiaire de la technique de spectroscopie photo-électronique, on sonde un nouvel état électronique du composé organique α-(BEDT-TTF)$_2$I$_3$: un état surfacique qui se comporte comme un liquide de Luttinger et qui est inaccessible par les mesures de transport électronique sensibles aux phénomènes électroniques en volume [27]. Les valeurs du paramètre de corrélation α, déterminées à partir de l'ajustement des spectres de photo-émission de la Figure 1.13 au voisinage du niveau de Fermi, sont données dans la Table 1.2 ci-contre pour différentes températures autour de la transition métal-isolant du α-(BEDT-TTF)$_2$I$_3$.

24. L'interprétation des résultats des expériences de spectroscopie photo-électronique réalisées au synchrotron « Elettra » de Trieste a été menée en collaboration avec P. Alemany et E. Canadell.

25. Sur la Figure 1.13, on observe également que la transition métal-isolant s'accompagne d'un transfert de poids spectral dans la réponse en photo-émission. Cela pourrait être, à la surface du α-(BEDT-TTF)$_2$I$_3$, une signature de la réorganisation des charges qui a lieu dans le volume durant la transition ou un effet collatéral d'une absorption d'eau, les mesures ayant été faites en refroidissant la température.

26. La terminologie « liquide de Luttinger » a été introduite par F. Haldane en référence au mathématicien américain J. Luttinger et désigne les systèmes de fermions unidimensionnels en interactions [35].

27. La longueur de pénétration du faisceau photonique incident est inférieure à 1 nm. Or, dans le matériau organique α-(BEDT-TTF)$_2$I$_3$, je rappelle que $c = 5$Å (voir paragraphe 1.1). On explore donc, au plus, une couche de molécules organiques de BEDT-TTF *via* les mesures de spectroscopie photo-électronique.

TABLE 1.2 – Valeurs des paramètres de corrélation α et de décroissance des corrélations à longue portée K_ρ en fonction de la température. Le paramètre α est déterminé par l'ajustement des fonctions spectrales électroniques de la Figure 1.13 au voisinage du niveau de Fermi E_F ; le paramètre K_ρ est calculé à partir de α *via* l'expression mathématique donnée équation (1.9).

Paramètres	$T = 145\,\mathrm{K}$	$T = 135 - 125\,\mathrm{K}$	$T = 120\,\mathrm{K}$
α	$1,45$	$1,77$	$1,9$
K_ρ	$0,13$	$0,11$	$0,10$

En outre, l'exposant de corrélation α peut s'écrire comme suit en fonction d'un autre paramètre, le paramètre K_ρ qui décrit la décroissance à longue portée des fonctions de corrélation des liquides de Luttinger [28] [108, 107] :

$$\alpha(K_\rho) = \frac{1}{4}(K_\rho + \frac{1}{K_\rho} - 2). \tag{1.7}$$

La limite d'un liquide de Luttinger sans interactions est alors associée à $\alpha = 0$ et $K_\rho = 1$.

Dans le cas du α-(BEDT-TTF)$_2$I$_3$, les valeurs de α extraites à partir de chacune de ses fonctions spectrales électroniques, mesurées à différentes températures, sont toutes supérieures à 1 (voir Table 1.2). Elles vérifient donc la condition $\frac{1}{4}(K_\rho + \frac{1}{K_\rho} - 2) > 1$ ou, de manière équivalente, $K_\rho^2 - 6K_\rho + 1 > 0$, ce qui est le cas à l'extérieur des racines du polynôme du second degré en K_ρ :

$$K_\rho^2 - 6K_\rho + 1 = 0\,. \tag{1.8}$$

Le discriminant $\Delta = 2\sqrt{8}$ étant positif, l'équation polynomiale (1.8) admet deux racines réelles qui sont $K_\rho = 3 \pm \sqrt{8}$, et $\alpha > 1$ lorsque $K_\rho < 3 - \sqrt{8}$ ou $K_\rho > 3 + \sqrt{8}$ (cf. le tableau de signes de la Figure 1.15).

K_ρ	0		$3-\sqrt{8}$		$3+\sqrt{8}$		$+\infty$
signe $(K_\rho^2 - 6K_\rho + 1)$		$+$	0	$-$	0	$+$	

FIGURE 1.15 – Tableau de signes du polynôme du second degré en K_ρ, $K_\rho^2 - 6K_\rho + 1$. La condition sur l'exposant de corrélation, $\alpha > 1$, est vérifiée pour $K_\rho < 3 - \sqrt{8}$ ou $K_\rho > 3 + \sqrt{8}$ (zones vertes du tableau).

Ces deux régions de valeurs de K_ρ, et donc les valeurs de α supérieures à 1, ne sont pas accessibles *via* une analyse théorique basée sur le modèle de Hubbard unidimensionnel

28. Toutes les fonctions de corrélation des liquides de Luttinger peuvent s'écrire en fonction du paramètre K_ρ, notamment celles liées à la charge et au spin. C'est également le cas de leurs susceptibilités qui correspondent aux transformées de Fourier des fonctions de corrélation [108, 107].

standard, ce dernier conduisant à des valeurs de K_ρ telles que $1/2 < K_\rho < 1$ (zone grisée du tableau de signes de la Figure 1.16) et donc à une valeur maximale de α égale à 1/8 [108]. Par conséquent, la description du liquide de Luttinger exploré à la surface du α-(BEDT-TTF)$_2$I$_3$ par spectroscopie photo-électronique nécessite la prise en compte de considérations théoriques plus complexes comme, par exemple, celles du modèle de Hubbard étendu [29], qui tient compte d'interactions à plus longue portée dans un système fermionique unidimensionnel et autorise les valeurs $K_\rho < 3-\sqrt{8}$ et $\alpha > 1$ [108]. Par ailleurs, la région de valeurs $K_\rho < 3-\sqrt{8}$ correspond exactement au domaine de stabilité d'un liquide de Luttinger à basses températures, même dans le cas où il est quasi-unidimensionnel [108] (la zone d'instabilité d'un liquide de Luttinger à basses températures est matérialisée par $\star$ sur le tableau de signes de la Figure 1.16). En résumé, le liquide de Luttinger à la surface du α-(BEDT-TTF)$_2$I$_3$, caractérisé par un exposant de corrélation élevé ($\alpha > 1$), est sujet à des interactions internes fortes à longue portée qui le rendent particulièrement stable. Cela a déjà été observé dans le matériau organique unidimensionnel (TMTSF)$_2$PF$_6$ pour lequel $\alpha = 1,25$ et $K_\rho = 0,15$ [30] [20].

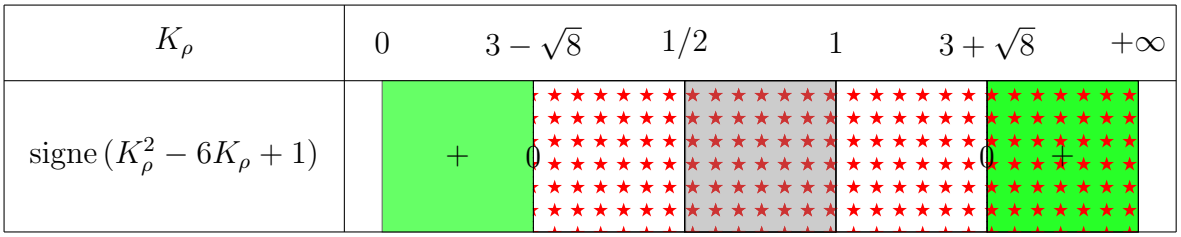

FIGURE 1.16 – Tableau de signes du polynôme du second degré $K_\rho^2 - 6K_\rho + 1$, complété par les régions de valeurs de K_ρ accessibles par le modèle de Hubbard standard (zone grisée) et d'instabilité d'un liquide de Luttinger à basses températures ($\star\star$). Le liquide de Luttinger à la surface du α-(BEDT-TTF)$_2$I$_3$ est caractérisé par un exposant de corrélation élevé, $\alpha > 1$, et est correctement décrit de manière théorique par le modèle de Hubbard étendu.

À partir des valeurs de α de la Table 1.2, le paramètre K_ρ se calcule en utilisant la relation suivante :

$$K_\rho = 2\alpha + 1 - 2\sqrt{\alpha(\alpha+1)} \tag{1.9}$$

obtenue par inversion de l'expression mathématique de $\alpha(K_\rho)$ donnée à l'équation (1.7) précédente [31] ; les résultats sont présentés dans la Table 1.2. On remarque qu'avec la diminution de la température, l'exposant de corrélations α augmente et le paramètre de décroissance des corrélations à longue portée K_ρ diminue (voir Table 1.2). Ainsi, à basses températures,

29. La description théorique du composé organique α-(BEDT-TTF)$_2$I$_3$ *via* un modèle de Hubbard étendu est envisagée dans la référence [49].

30. Dans le cas du système organique (TMTSF)$_2$PF$_6$, les paramètres α et K_ρ ont été déterminés à partir de deux techniques expérimentales distinctes, d'une part, par spectroscopie photo-électronique, d'autre part, par résonance magnétique nucléaire (RMN). Ces deux techniques expérimentales ont donné des résultats concordants. Je précise que K_ρ est accessible *via* des mesures RMN car il se retrouve dans l'exposant de l'onde de densité de spin d'un liquide de Luttinger, $\gamma = 1 - K_\rho$ [20].

31. En réalité, l'inversion de l'équation (1.7) conduit au polynôme du second degré en K_ρ suivant : $K_\rho^2 - (4\alpha+2)K_\rho + 1 = 0$. Le discriminant associé s'écrit alors $\Delta = 16\,\alpha(\alpha+1)$ et $K_\rho^\pm = 2\alpha + 1 \pm 2\sqrt{\alpha(\alpha+1)}$. Les considérations physiques du modèle de Hubbard étendu imposent le choix de la racine $K_\rho^- = 2\alpha + 1 - 2\sqrt{\alpha(\alpha+1)}$.

l'ordre de charge à la surface du α-(BEDT-TTF)$_2$I$_3$ est plus élevé, indiquant que la surface devient plus isolante au passage de la transition métal-isolant du système organique, en volume.

À ce stade, on peut s'interroger sur l'origine de ce liquide de Luttinger, système électronique unidimensionnel, qui apparaît à la surface du composé organique α-(BEDT-TTF)$_2$I$_3$ intrinsèquement quasi-bidimensionnel.

L'absence de niveau de Fermi dans les phases métalliques a été observée sur des spectres de photo-émission d'autres systèmes organiques, notamment sur ceux de différents sels tels que les (BEDT-TTF)$_2$X [64, 65], le (TMTSF)$_2$PF$_6$ [20], le TTF-TCNQ et d'autres composés TCNQ [34, 88, 147, 106, 87]. Cependant, la nature de cette anomalie est longtemps restée une question ouverte, certains l'attribuant à la nature isolante des surfaces organiques [116], d'autres à l'émergence d'une structure électronique unidimensionnelle en surface dotée de fortes corrélations électron-électron entraînant la formation d'un liquide de Luttinger [19, 20]. Dans le cas du α-(BEDT-TTF)$_2$I$_3$, Söderholm *et al.* ont argumenté, en s'appuyant sur des calculs de structure de bandes basés sur des modèles de liaisons fortes, que le niveau de Fermi du composé organique n'était pas visible sur son spectre photo-électronique en raison de sa densité électronique trop faible pour être mesurée, cette dernière étant causée soit par des corrélations électroniques trop fortes, soit directement par la structure électronique à gap étroit du matériau organique [116]. Face à ces arguments peu concluants, la suite de ce paragraphe tente d'apporter une compréhension plus précise des phénomènes physiques qui entrent en jeu à la surface du α-(BEDT-TTF)$_2$I$_3$, notamment de ceux liés à l'émergence du liquide de Luttinger révélé par photo-émission.

D'après la structure de bandes du α-(BEDT-TTF)$_2$I$_3$ calculée par DFT à température et pression ambiantes et présentée au paragraphe 1.2.1 (voir Figure 1.6 - gauche), la plus haute bande provenant de la contribution de la plus haute orbitale moléculaire occupée (HOMO, en anglais) du système organique exhibe un caractère électronique unidimensionnel lorsque son remplissage excède celui d'un cristal de α-(BEDT-TTF)$_2$I$_3$ usuel, parfaitement stœchiométrique [102, 98]. Cela se vérifie directement par les calculs de la surface de Fermi du α-(BEDT-TTF)$_2$I$_3$ pour différents états de dopage en électrons et dont les résultats sont regroupés sur la Figure 1.17 [32]. On remarque que, lorsque des électrons sont injectés dans le composé organique, ce dernier développe rapidement un caractère électronique unidimensionnel matérialisé par des lignes 1D sur sa surface de Fermi et qu'il le conserve pour pratiquement tous les niveaux de remplissage de la plus haute bande de sa plus haute orbitale moléculaire occupée (cf. Figure 1.17). On note également qu'une très faible modification de la charge électronique moyenne répartie au voisinage des molécules organiques de BEDT-TTF donneuses d'électrons, typiquement un décalage électronique d'environ $+0.1e$ où e représente la charge élémentaire de l'électron, suffit à entraîner l'apparition d'une surface de Fermi ouverte pour le α-(BEDT-TTF)$_2$I$_3$, caractéristique d'un comportement unidimensionnel (voir Figure 1.17).

Mais, par quels mécanismes physiques sous-jacents ce décalage électronique, nécessaire au peuplement des bandes à la surface du α-(BEDT-TTF)$_2$I$_3$ et responsable de l'émergence du

32. Ces calculs reposent sur la théorie de la fonctionnelle de la densité et ont été effectués par P. Alemany et E. Canadell.

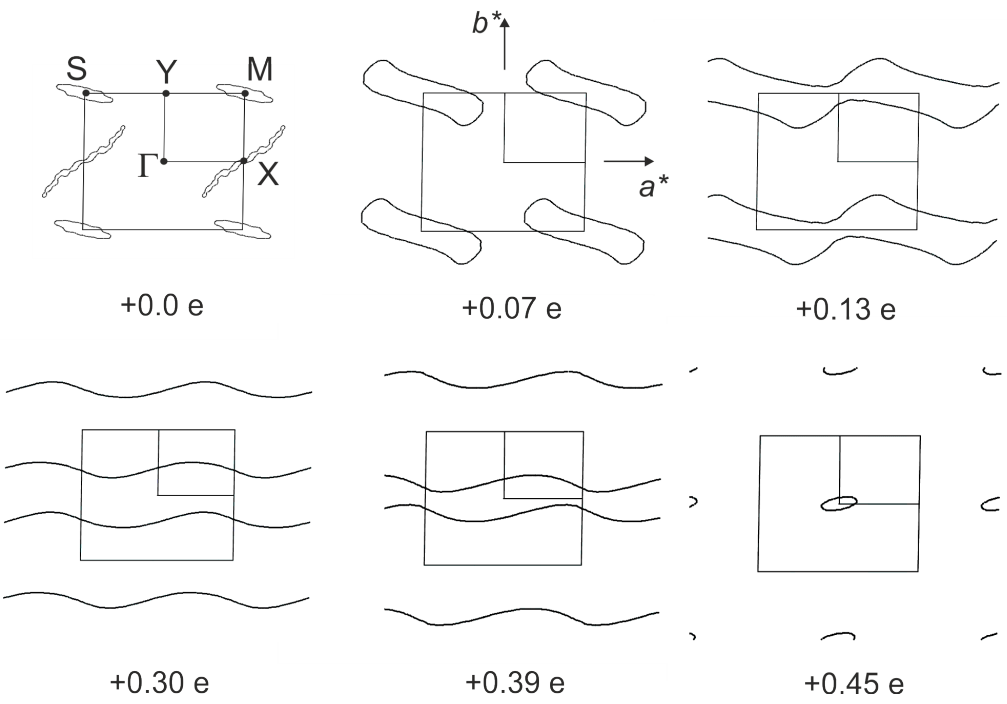

FIGURE 1.17 – Résultats de calculs basés sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) qui montrent l'évolution de la surface de Fermi du α-(BEDT-TTF)$_2$I$_3$ (coupe à $c^\star = 0.0$) en fonction d'un dopage croissant en électrons. Ce dernier est défini en terme de décalage par rapport à la charge moyenne portée par les molécules organiques de BEDT-TTF donneuses d'électrons, le cas $+0.0e$ correspondant à la situation de stœchiométrie usuelle du cristal de α-(BEDT-TTF)$_2$I$_3$. En accord avec sa structure de bandes (cf. Figure 1.6), le conducteur organique α-(BEDT-TTF)$_2$I$_3$ développe un caractère électronique unidimensionnel à la suite d'une injection d'électrons, même faible.

comportement électronique unidimensionnel sondé par les mesures de spectroscopie photoélectronique détaillées précédemment, peut-il se produire ? Afin de répondre à cette question, je m'appuie sur les calculs de structure de bandes de P. Alemany et E. Canadell, réalisés *via* une approche de la théorie de la fonctionnelle de la densité sur différentes configurations de la surface du α-(BEDT-TTF)$_2$I$_3$, chacune d'entre elles étant basée sur une même modélisation simple du système organique.

La structure de base de cette modélisation est présentée à la Figure 1.18 : elle comprend trois couches de molécules organiques de BEDT-TTF ainsi que six chaînes de triiode (I$_3$) et respecte donc exactement, de façon stœchiométrique, la structure cristalline du matériau organique à température ambiante. Lorsque le vecteur de base c' de la structure élémentaire de cette modélisation dans la direction de l'axe horizontal est strictement égal à $3c$, où c désigne le vecteur de base de la maille primitive du α-(BEDT-TTF)$_2$I$_3$ suivant la même direction, la structure cristalline originale du composé organique est reproduite (cf. Figure 1.18). Par ailleurs, lorsque la norme de c' est considérablement augmentée, c'est-à-dire lorsque la séparation entre les structures de base de la Figure 1.18 qui se répètent est grande [33], les

33. Dans cette configuration, l'espacement entre les structures de base de la Figure 1.18 répétées est suffisamment important, de sorte que l'on peut s'affranchir des interactions non-physiques entre les surfaces.

bandes surfacique et volumique du α-(BEDT-TTF)$_2$I$_3$ sont générées simultanément. Les deux couches de molécules organiques de BEDT-TTF situées à l'extérieur de la structure élémentaire de la modélisation du α-(BEDT-TTF)$_2$I$_3$ représentent alors la surface du composé organique, tandis que la couche de BEDT-TTF à l'intérieur représente le volume. À noter que cette configuration permet de modéliser la surface du α-(BEDT-TTF)$_2$I$_3$ dans le cas où la stœchiométrie cristalline usuelle du composé organique est respectée.

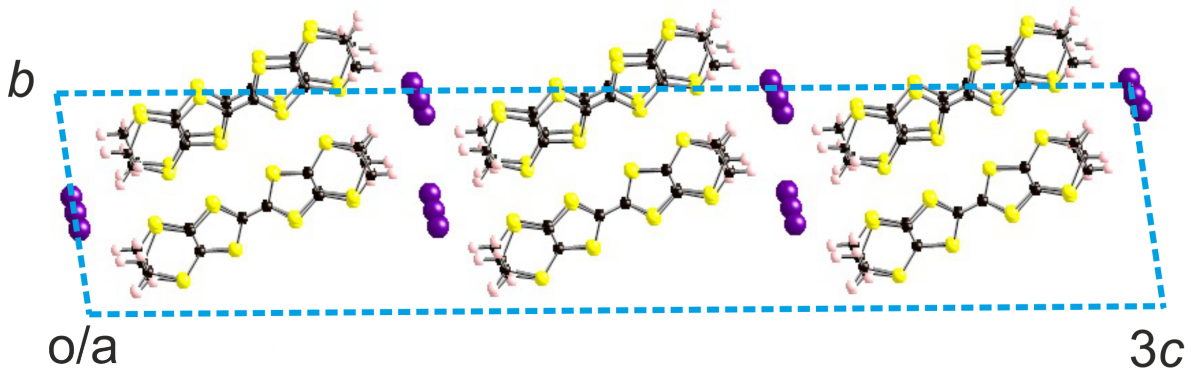

FIGURE 1.18 – Structure de base de la modélisation simple du composé organique α-(BEDT-TTF)$_2$I$_3$ utilisée dans les simulations des bandes surfacique et volumique du système organique. Elle est composée de trois molécules de BEDT-TTF et de six chaînes de triiode arrangées en zigzag et reproduit exactement, de manière stœchiométrique, la structure cristalline du α-(BEDT-TTF)$_2$I$_3$ à température ambiante définie par les trois vecteurs de base a, b et c. Lors des calculs effectués à partir de cette modélisation, seule la norme du vecteur c' le long de la direction horizontale varie, les autres paramètres structurels étant fixés. Dans le cas où $c'= 3c$, la structure cristalline originale du α-(BEDT-TTF)$_2$I$_3$ est reproduite. Dans le cas où $c' \gg 3c$, la couche intermédiaire de molécules de BEDT-TTF modélise le volume du système organique et les deux couches extérieures de BEDT-TTF, les surfaces dans une configuration stœchiométrique du cristal organique.

Les résultats des calculs de structure de bandes obtenus à partir de cette modélisation du α-(BEDT-TTF)$_2$I$_3$, pour $c'= 5c$, sont présentés Figure 1.19. Dans ce cas, les structures de bandes en volume et en surface sont évaluées simultanément et elles sont respectivement données à gauche et à droite de la Figure 1.19. En ce qui concerne la structure de bandes en volume, on observe d'une part qu'elle résulte directement de la superposition de trois séries de bandes identiques [34], provenant chacune d'une couche de molécules de BEDT-TTF de la structure de base de la Figure 1.18 (cf. Figure 1.19 - droite) ; d'autre part qu'elle est analogue à la structure de bandes du composé organique α-(BEDT-TTF)$_2$I$_3$ à température ambiante (voir Figure 1.6). Par ailleurs, en se focalisant uniquement sur les bandes pertinentes, à savoir les deux bandes les plus hautes, la comparaison des structures de bandes en volume et en surface, Figures 1.19 gauche et droite, montre que la structure de bandes de la surface d'un cristal α-(BEDT-TTF)$_2$I$_3$ doté d'une stœchiométrie usuelle reproduit pratiquement celle du

34. La dispersion dans le plan des molécules organiques de BEDT-TTF étant très faible pour ces bandes, de l'ordre de $0,2$ meV, cela conduit simplement à la superposition des mêmes bandes sur la structure de bandes volumique (voir Figure 1.19 - droite).

volume. Ainsi, l'apparition de bandes unidimensionnelles à la surface du α-(BEDT-TTF)$_2$I$_3$ est nécessairement reliée à un certain mécanisme de brisure de la stœchiométrie cristalline usuelle du composé organique, au moins de manière locale, de telle sorte que ce mécanisme conduit à un effet de dopage créant un décalage significatif entre les états surfaciques et les états volumiques.

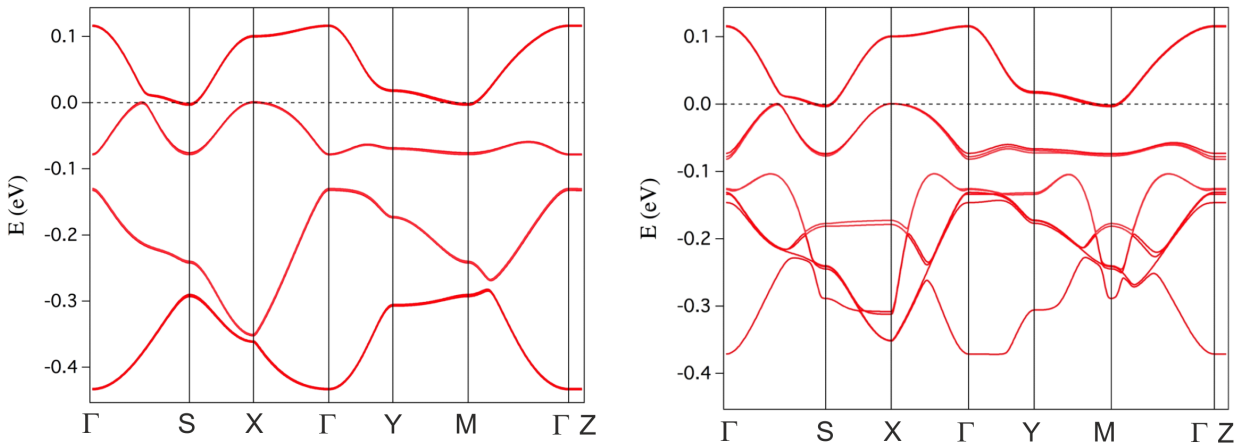

FIGURE 1.19 – Résultats des calculs de structure de bandes basés sur une approche de la théorie de la fonctionnelle de la densité prenant en compte la modélisation stœchiométrique du composé organique α-(BEDT-TTF)$_2$I$_3$ (cf. Figure 1.18) pour c'= $5c$. —**À gauche :** Structure de bandes du volume. —**À droite :** Structure de bandes de la surface. Les deux plus hautes bandes des structures de bandes volumique et surfacique sont quasiment identiques. Cependant, le bas de la structure de bandes de la surface diffère de celui du volume à cause de l'émergence de quelques bandes qui proviennent des contributions de triiode (I$_3$).

Pour étudier cette brisure de la stœchiométrie cristalline du α-(BEDT-TTF)$_2$I$_3$, des calculs de structure de bandes ont été effectués sur deux variantes de la modélisation de départ du composé organique. Dans la première, les chaînes de triiode situées à l'extérieur de la structure de base de la modélisation simple du α-(BEDT-TTF)$_2$I$_3$ ont été supprimées afin de décrire un défaut d'unités de triiode anionique (I_3^-). Dans la seconde, des chaînes de triiode ont été ajoutées à chaque extrémité de la modélisation du α-(BEDT-TTF)$_2$I$_3$ de manière à simuler un excès d'unités de I_3^-. Le résultat des calculs modélisant le cas d'un cristal de α-(BEDT-TTF)$_2$I$_3$ présentant des défauts d'unités de I_3^- (première variante) est donné Figure 1.20. On remarque alors qu'un décalage apparaît entre la bande de la surface, représentée en pointillés bleus sur la Figure 1.20, et la plus haute bande du volume, en rouge sur la Figure 1.20. La bande surfacique est légèrement abaissée en énergie par rapport à la bande volumique la plus haute (cf. Figure 1.20), ce qui signifie qu'elle a perdu quelques trous par rapport à la dernière. Les défauts d'unités de triiode ont donc tendance à déstabiliser les trous en surface et entraînent un dopage en électrons de la bande surfacique, ce même dopage dont on a vu précédemment qu'il était précisément responsable de l'émergence d'une surface de Fermi à caractère unidimensionnel. À l'inverse, le traitement du cas d'un excès d'unités de I_3^- (deuxième variante) aboutit au résultat opposé, le décalage en trous se faisant dans le sens inversé.

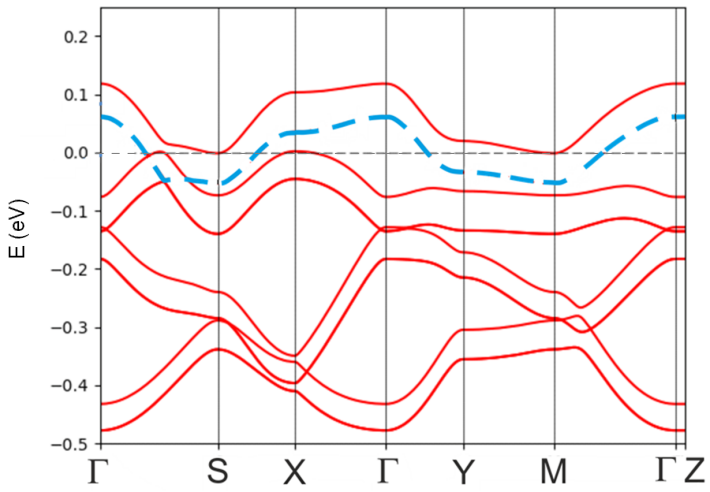

FIGURE 1.20 – Structure de bandes d'un cristal de α-(BEDT-TTF)$_2$I$_3$ présentant des défauts d'unités de triiode (I$_3$) calculée *via* la modélisation de la Figure 1.18 pour c'= 5c. La bande surfacique (en pointillés bleus) est abaissée en énergie par rapport à la plus haute bande en volume (en rouge). Les défauts d'unités de I$_3$ brisent la stœchiométrie cristalline usuelle du α-(BEDT-TTF)$_2$I$_3$ et induisent un dopage en électrons de la bande surfacique à l'origine de son caractère électronique unidimensionnel.

En résumé, ce sont les défauts iodiques qui sont à l'origine du comportement électronique unidimensionnel exploré à la surface du α-(BEDT-TTF)$_2$I$_3$ par photo-émission. Ces défauts sont créés lors de la préparation des échantillons de α-(BEDT-TTF)$_2$I$_3$, plus exactement durant le processus de clivage qui, on le rappelle, se fait entre les plans des molécules organiques de BEDT-TTF et ceux de triiode, ces deux plans étant faiblement liés. De plus, comme signalé précédemment (voir paragraphe 1.3.1), des instabilités iodiques ont été observées plusieurs fois sur différents cristaux non clivés de α-(BEDT-TTF)$_2$I$_3$ et ce, par différentes techniques expérimentales, à la fois par des mesures de microscopie électronique et par des mesures de transport électronique [75, 125, 126] [35].

35. Même si la modélisation du composé organique utilisée est très simplifiée, elle permet de donner un éclairage satisfaisant des résultats des mesures de spectroscopie photo-électronique réalisées sur les échantillons de α-(BEDT-TTF)$_2$I$_3$. Cependant, l'utilisation d'un plus grand nombre de couches donnerait une meilleure description des bandes volumiques et l'utilisation de cellules plus grandes le long des autres directions permettrait d'avoir une description plus fine et réaliste des concentrations de défauts et d'excès des unités de I_3^-.

— 2 —

La phase de Dirac du α-(BEDT-TTF)$_2$I$_3$ en régime quantique : un transport électronique anormal

Les résultats expérimentaux présentés dans le premier chapitre, en particulier la courbe de la magnétoconductance de la Figure 1.7, montrent un comportement classique du transport électronique mesuré dans la phase de Dirac du α-(BEDT-TTF)$_2$I$_3$ sous forte pression hydrostatique. Mais qu'en est-il de ce transport en régime quantique ? En particulier, quels sont les effets des spécificités de la phase de Dirac du α-(BEDT-TTF)$_2$I$_3$, détaillées précédemment, à savoir la coexistence de deux types de porteurs de charge - porteurs de Dirac et porteurs massifs - et l'inclinaison des cônes de Dirac sur ce transport électronique ?

Ce deuxième chapitre répond à ces questions à travers l'observation expérimentale et l'interprétation théorique des oscillations quantiques mesurées dans la phase de Dirac du α-(BEDT-TTF)$_2$I$_3$ sous forte pression hydrostatique [1].

2.1 Vers le régime quantique

2.1.1 La théorie des niveaux de Landau

En régime classique, sous l'effet de l'application d'un champ magnétique, les trajectoires électroniques sont déviées circulairement en suivant des orbites dites « cyclotron », dont les valeurs prises par leur rayon de courbure, « rayon cyclotron », sont quelconques. Ce n'est plus le cas en régime quantique où seules certaines valeurs des rayons cyclotrons sont autorisées, limitant alors le mouvement des électrons à des orbites particulières dont l'énergie est quantifiée en niveaux, dits « niveaux de Landau ».

1. Une partie du développement de ce chapitre fait l'objet de la publication [133].

En effet, si nous décrivons quantiquement le mouvement d'un électron de masse m, soumis à un champ magnétique uniforme $\overrightarrow{B}$ orienté dans la direction du vecteur unitaire $\overrightarrow{e_z}$, tel que $\overrightarrow{B} = B\overrightarrow{ez}$, le potentiel vecteur $\overrightarrow{A}$ peut alors s'écrire, en jauge de Landau, sous la forme $\overrightarrow{A} = Bx\overrightarrow{ey}$. En effectuant la substitution usuelle de Peierls sous champ de la quantité de mouvement $\overrightarrow{p} \rightarrow \overrightarrow{p} + e\overrightarrow{A}$, où e est la charge élémentaire de l'électron, on obtient l'équation de Schrödinger stationnaire suivante, qui régit les trajectoires électroniques [60] :

$$\left[\frac{p_x^2}{2m} + \frac{(p_y + eBx)^2}{2m} + \frac{p_z^2}{2m}\right]\psi = E\psi \tag{2.1}$$

où ψ est la fonction d'onde associée à l'électron.

D'après la relation de dualité onde-corpuscule, $\overrightarrow{p} = \hbar\overrightarrow{k}$, on peut réécrire la contribution selon la composante y de l'hamiltonien de l'équation de Schrödinger précédente (2.1), comme suit :

$$\frac{(p_y + eBx)^2}{2m} = \frac{(\hbar k_y + eBx)^2}{2m} = \frac{e^2B^2}{2m}\left(x + \frac{\hbar k_y}{eB}\right)^2 = \frac{1}{2}m\left(\frac{eB}{m}\right)^2(x - x_0)^2, \tag{2.2}$$

en posant $x_0 = -\hbar k_y/(eB)$.

L'équation de Schrödinger stationnaire (2.1) devient alors :

$$\left[\left\{\frac{p_x^2}{2m} + \frac{1}{2}m\omega_c^2(x - x_0)^2\right\} + \frac{p_z^2}{2m}\right]\psi = E\psi \text{ avec } \omega_c = eB/m. \tag{2.3}$$

Deux contributions apparaissent dans cette équation (2.3). Suivant la coordonnée x, c'est un mouvement d'oscillateur harmonique, centré en x_0, qui oscille à la pulsation cyclotron ω_c. Selon la direction z, c'est un mouvement de particules libres. Les trajectoires des électrons sous l'action d'un champ magnétique $\overrightarrow{B}$ sont ainsi contraintes dans la direction perpendiculaire au champ appliqué. De plus, les énergies associées à l'équation de Schrödinger stationnaire (2.3) sont quantifiées et de la forme :

$$E_n = \left(n + \frac{1}{2}\right)\hbar\omega_c + \frac{\hbar^2 k_z^2}{2m}, \tag{2.4}$$

où $n \geq 0$ correspond à un niveau de Landau donné.

Dans le formalisme de l'écriture de ces énergies, résultant de la sommation des deux contributions décrites précédemment, apparaît clairement une compétition entre deux phénomènes physiques distincts : d'un côté, un comportement purement quantique associé aux niveaux discrets et équidistants en énergie de l'oscillateur harmonique, d'un autre, un comportement classique lié aux fluctuations thermiques des électrons libres. Pour que les effets de la quantification des niveaux de Landau soient significatifs et observables, il faut que l'écart en énergie entre deux niveaux consécutifs de l'oscillateur harmonique prédomine devant la moyenne des fluctuations thermiques classiques, soit $k_BT \ll \omega_c$. Le régime quantique correspond alors à la limite des forts champs magnétiques et des basses températures. Toutefois,

dans la pratique, comme on ne peut pas augmenter indéfiniment l'intensité du champ magnétique que l'on manipule en laboratoire [2], on cherche à descendre le plus bas possible en température.

2.1.2 Un dispositif expérimental adapté

Au cours de ma thèse, pour étudier le transport électronique en régime quantique du α-(BEDT-TTF)$_2$I$_3$ dans sa phase de Dirac, il m'a fallu le manipuler dans des conditions expérimentales extrêmes : sous fortes pressions hydrostatiques, sous forts champs magnétiques et à très basses températures. Si les techniques expérimentales de fortes pressions hydrostatiques - nécessaires à l'exploration de la phase de Dirac du composé organique - ont été développées au chapitre précédent (cf. paragraphe 1.2.3), le dispositif expérimental permettant d'atteindre le régime quantique, et qui est composé d'un réfrigérateur à dilution et d'une bobine supraconductrice, est présenté ici.

Le réfrigérateur à dilution est actuellement le système de réfrigération le plus performant, qui permet d'atteindre des températures minimales de l'ordre du dixième de Kelvin [3]. Son fonctionnement repose sur les propriétés physiques d'un mélange des isotopes de l'hélium, l'hélium III (^{3}He) et l'hélium IV (^{4}He), que l'on détaille ci-dessous.

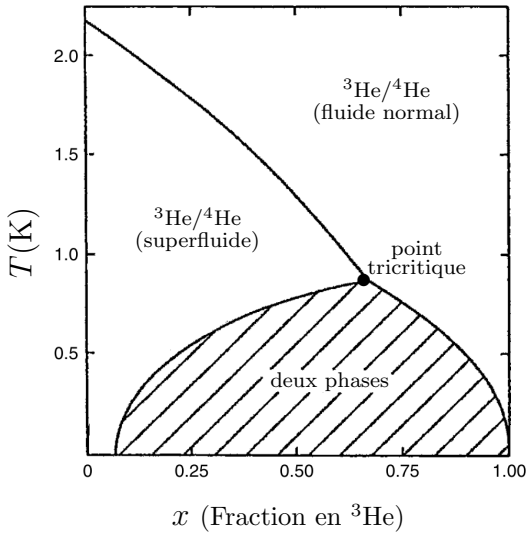

FIGURE 2.1 – Diagramme de phase d'un mélange ^{3}He/^{4}He (*reproduit et adapté de* [136]).

2. Aujourd'hui, en laboratoire, on est capable de créer des champs magnétiques pulsés allant jusqu'à une centaine de Teslas et des champs magnétiques statiques, jusqu'à une trentaine de Teslas (au LNCMI de Grenoble, par exemple). À titre de comparaison, rappelons que le champ magnétique terrestre a une valeur moyenne de 5×10^{-5} T.

3. Cette technique de réfrigération a été proposée en 1962 par H. London *et al.* pour descendre à des températures au-dessous de 1 K [66] et le premier prototype a été construit à l'Université de Leiden en 1965 [136]. On rappelle qu'à pression ambiante, l'azote est liquide à 77 K, le ^{4}He l'est à $4,2$ K et qu'en pompant sur le ^{4}He, c'est-à-dire en abaissant sa pression, on atteint des températures voisines de 1 K.

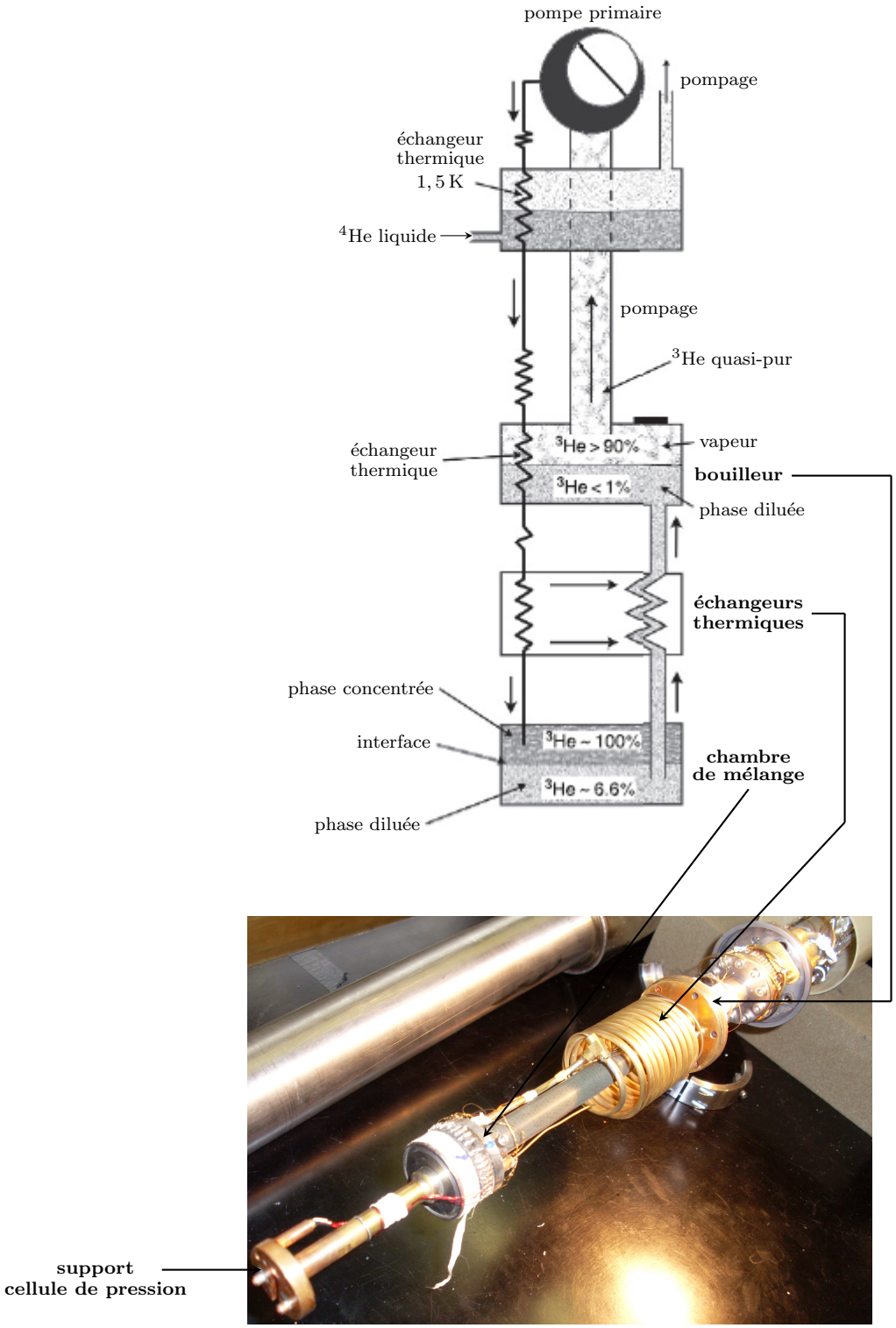

FIGURE 2.2 – Le principe de fonctionnement d'un réfrigérateur à dilution est basé sur les propriétés physiques d'un mélange ^{3}He/^{4}He. La dilution forcée du ^{3}He dans le ^{4}He, réaction endothermique, permet d'atteindre des températures au-dessous de 1 K. **En haut** : Schéma du fonctionnement d'un réfrigérateur à dilution (*reproduit et adapté de* [136]).—**En bas** : Photographie de la canne de dilution sur laquelle la cellule de pression est fixée.

Le diagramme de phase d'un mélange de ^{3}He/^{4}He, présenté sur la Figure 2.1, montre qu'au-dessous du point tricritique, à $T_c = 0,867\,\mathrm{K}$, le mélange ^{3}He/^{4}He se sépare en deux phases distinctes : une phase riche en ^{3}He et pauvre en ^{4}He, dite « phase concentrée » et une phase pauvre en ^{3}He et riche en ^{4}He, dite « phase diluée ». Le ^{4}He, superfluide, se comporte alors comme un solvant inerte, sa chaleur spécifique et sa viscosité étant nulles, alors que le ^{3}He peut être assimilé à un gaz parfait. En particulier, le passage d'atomes de ^{3}He de la phase concentrée vers la phase diluée, c'est-à-dire la dilution du ^{3}He dans le ^{4}He, est une réaction endothermique - l'enthalpie du ^{3}He de la phase diluée étant supérieure à celle du ^{3}He de la phase condensée - qui conduit à un abaissement global de la température.

C'est cette dilution de ^{3}He dans le ^{4}He qui est forcée dans le réfrigérateur à dilution, dont un schéma de fonctionnement est donné Figure 2.2. Un mélange ^{3}He/^{4}He stocké dans un compartiment extérieur, à température et pression ambiantes, est injecté dans le réfrigérateur, au début de son fonctionnement. Il est alors facilement refroidi à $4,2\,\mathrm{K}$ dans le bain de ^{4}He liquide dans lequel il est plongé, puis à $1,5\,\mathrm{K}$ par des détentes successives qui s'effectuent à travers une série de capillaires. Le mélange ^{3}He/^{4}He passe ensuite par trois échangeurs thermiques qui continuent d'abaisser sa température jusqu'à ce qu'il arrive à la chambre de mélange, zone la plus froide du réfrigérateur à dilution. Dans la chambre de mélange, le mélange ^{3}He/^{4}He se sépare en deux phases, la phase concentrée et la phase diluée, cette dernière plus dense se situant dans le fond de la chambre de mélange (cf. Figure 2.2). En pompant le gaz ^{3}He de la phase diluée, on crée un état hors-équilibre qui force le passage du ^{3}He de la phase concentrée vers la phase diluée, ce qui diminue la température. Le ^{3}He pompé arrive enfin au niveau du bouilleur où il est à nouveau pompé puis réinjecté dans le circuit fermé du réfrigérateur (voir Figure 2.2).

Au cours des expériences menées dans le groupe « Corrélations Électroniques et Hautes Pressions » du Laboratoire de Physique des Solides de l'Université d'Orsay, j'ai obtenu au moyen de ce dispositif de refroidissement des températures minimales voisines de $100\,\mathrm{mK}$ [4], la température étant mesurée *via* deux thermomètres reliés à un amplificateur à détection synchrone basse fréquence (Lock-in SR830 de Stanford Research Systems). Le premier, un thermomètre de type CMS monté près de l'échantillon à l'intérieur de la cellule de pression et le second, un thermomètre de type Cernox du fabricant Lake Shore Cryogenics (modèle Cernox 1010), situé à l'extérieur de la cellule de pression, au niveau du support de fixation de la cellule, sur l'extrémité basse de la canne du réfrigérateur à dilution (cf. Figure 2.2). Le recours à deux thermomètres est nécessaire car, si l'utilisation de la Cernox est simple et limite le nombre de fils de mesure et un éventuel apport de chaleur parasite [5], l'inertie thermique de la cellule de pression est élevée en raison de sa masse importante. Il est donc possible d'avoir un décalage entre la température mesurée par la Cernox à l'extérieur de la cellule de pression et celle réellement perçue par l'échantillon, à l'intérieur de la cellule de pression, en particulier lorsque l'on étudie les propriétés électroniques de l'échantillon à des

4. La température minimale atteinte dépend de la puissance de refroidissement du réfrigérateur à dilution, celle-ci étant liée à la proportion de ^{3}He dans le mélange ^{3}He/^{4}He utilisé. Le réfrigérateur à dilution que j'ai manipulé dans le groupe « Corrélations Électroniques et Hautes Pressions » du Laboratoire de Physique des Solides de l'Université d'Orsay fonctionne avec un mélange autour de 20% de ^{3}He.

5. On utilise la Cernox 1010 dans toute la gamme des températures allant de $300\,\mathrm{K}$ à $100\,\mathrm{mK}$ car, si sa sensibilité est faible à haute température, elle est suffisante pour contrôler correctement la vitesse de refroidissement au démarrage du dispositif cryogénique.

valeurs de températures supérieures à la température minimale atteinte par le réfrigérateur à dilution [6]. Toutefois, la CMS n'est pas étalonnée et est fortement sensible à la pression. Son utilisation nécessite donc un réétalonnage à chaque pression appliquée, en se basant sur la loi phénoménologique suivante [7] :

$$T = T_0 \left[\ln \left(\frac{R}{R_0} \right) \right]^{-n_0} . \tag{2.5}$$

Les paramètres d'ajustement T_0, R_0 et n_0 sont alors déterminés à partir de trois points en température que l'on sait correctement thermalisés [8] : le premier à $T = 4\,\mathrm{K}$ avant le lancement du fonctionnement du réfrigérateur à dilution, le second à $T = 1\,\mathrm{K}$ au moment de l'injection du mélange ^{3}He/^{4}He et le troisième à la température la plus basse atteinte ($T_{\min} \approx 100\,\mathrm{mK}$).

En pratique, une fois la pression réglée à la température ambiante par les méthodes décrites au chapitre 1 (voir paragraphe 1.2.3), la cellule de pression contenant l'échantillon

FIGURE 2.3 – Photographie du cryostat du groupe « Corrélations Électroniques et Hautes Pressions » du Laboratoire de Physique des Solides de l'Université d'Orsay. La canne du réfrigérateur à dilution est plongée dans le cryostat à l'intérieur duquel une bobine supraconductrice produit un champ magnétique statique d'intensité maximale $B_{\max} = 14\,\mathrm{T}$.

6. En pratique, on utilise le manomètre de manganin pour chauffer uniquement le volume intérieur de la cellule de pression dans lequel se trouve l'échantillon. Les variations de températures induites, rapides et de faible puissance, ne modifient pas la température de l'ensemble de la cellule de pression fixée au niveau de la chambre de mélange sur la canne du réfrigérateur à dilution et, ainsi, ne perturbent pas le fonctionnement de ce dernier.

7. Cette loi phénoménologique est dérivée de la théorie dite du « saut à distance variable », développée par N. Mott à la fin des années 1960 pour décrire les mécanismes de conduction électrique dans les systèmes non cristallins, amorphes ou vitreux. Historiquement, elle a notamment permis d'expliquer la dépendance en température de la conductivité du germanium amorphe [85].

8. La thermalisation de ces trois points est correcte car ils constituent des paliers du processus de refroidissement de longue durée pendant lesquels le système n'évolue pas.

de α-(BEDT-TTF)$_2$I$_3$ étudié est vissée à l'extrémité basse de la canne du réfrigérateur à dilution sur son support de fixation, en contact avec la chambre de mélange [9] (cf. Figure 2.2). L'ensemble canne et cellule de pression est ensuite inséré à l'intérieur d'un cryostat doté d'une bobine supraconductrice qui délivre un champ magnétique statique, dont la valeur maximale de 14 T est obtenue pour une intensité de 103 A (voir Figure 2.3). On précise que l'échantillon de α-(BEDT-TTF)$_2$I$_3$ se retrouve alors positionné au centre de la bobine. Le champ magnétique produit est contrôlé manuellement par l'intermédiaire du boîtier d'alimentation de la bobine, une alimentation de puissance bipolaire ± 5 V du fabricant Caylar qui permet notamment de régler la vitesse de balayage lors des montées et descentes en champ de -14 T à 14 T afin de minimiser les effets indésirables de chauffage, en particulier lors du changement de la polarité du champ magnétique.

2.2 Des oscillations de Shubnikov–de Haas originales

2.2.1 Le concept d'oscillations quantiques

Comme montré au début de ce deuxième chapitre, en régime quantique, c'est-à-dire dans la limite des très basses températures et des forts champs magnétiques dont je viens de décrire les techniques expérimentales appropriées, les porteurs de charge occupent des niveaux d'énergie quantifiés, les niveaux de Landau. Ainsi, contrairement au cas classique, la densité d'états des porteurs de charge est une fonction discrète de l'énergie qui, en outre, diffère selon leur nature, porteurs de Dirac ou porteurs massifs (voir Figure 2.4). En effet, la quantification des niveaux de Landau n'est pas la même pour les deux types de porteurs de charge. Dans le cas des fermions massifs, les niveaux de Landau sont de la forme $E_n \propto (n + 1/2)B$ avec $n \geq 0$ (voir le paragraphe 2.1.1) [60] : ils sont donc régulièrement espacés en énergie et il n'y a pas de niveau d'énergie nulle. Dans le cas des fermions de Dirac, les niveaux de Landau sont de la forme $E_n \propto \sqrt{nB}$ avec $n \geq 0$ [29] : ils sont donc de plus en plus resserrés lorsque l'énergie augmente, en valeur absolue, et le niveau d'énergie nulle est toujours occupé.

Au niveau de l'origine des énergies, il apparaît alors un décalage marqué entre la densité d'états des porteurs massifs et celle des porteurs de Dirac (cf. Figure 2.4), décalage qui peut être réinterprété semi-classiquement en terme d'un déphasage à l'origine, lié à la notion de « phase de Berry ». Cette dernière, introduite en 1984 par Michael Berry [9], repose sur l'idée que lorsque l'on soumet les paramètres dont dépend l'hamiltonien d'un système quantique à un cycle adiabatique, c'est-à-dire que l'on fait varier très lentement ses paramètres, il se peut qu'à la fin du cycle l'état final et l'état initial du système ne coïncident pas et diffèrent d'une phase. Cette phase supplémentaire, acquise par la fonction d'onde du système lors de ce cycle adiabatique, est dite « phase de Berry ». Purement géométrique, la phase de Berry est entièrement déterminée par la trajectoire fermée décrite dans l'espace des paramètres et ne dépend aucunement de l'évolution temporelle du système [32]. Ce concept apparaît dans de nombreux domaines de la physique ; dans le cas des porteurs de charge d'un métal soumis à un champ magnétique extérieur jouant le rôle de paramètre, dès les années 1990, des travaux

9. Le support de fixation de la cellule de pression, usiné en cuivre, assure également la thermalisation de cette dernière avec la chambre de mélange, zone la plus froide de la canne du réfrigérateur à dilution.

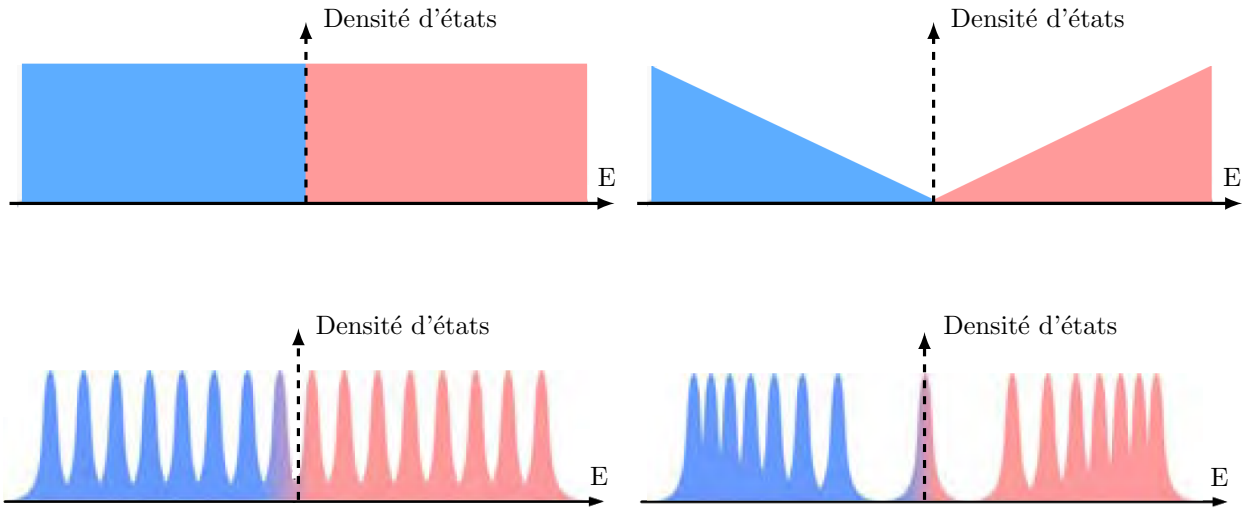

FIGURE 2.4 – Dépendance en énergie de la densité d'états électroniques dans les régimes classique et quantique. **En haut** : En régime classique, l'énergie des porteurs de charge prend des valeurs continues et la densité d'états est une fonction monotone de l'énergie.—À gauche : Pour les fermions massifs $2D$, la densité d'états est une fonction uniforme de l'énergie.—À droite : Pour les fermions de Dirac $2D$, la densité d'états est proportionnelle à $|E|$.—**En bas** : En régime quantique, l'énergie des porteurs de charge est quantifiée en niveaux de Landau et la densité d'états est une fonction discrète en énergie. La quantification des niveaux de Landau dépend de la nature des porteurs de charge, porteurs massifs ou de Dirac, permettant ainsi leur distinction et leur identification.—À gauche : Pour les fermions massifs, la séquence des niveaux de Landau dans la densité d'états est décrite par $E_n \propto (n + 1/2)B$ avec $n \geq 0$. Les niveaux occupés sont équidistants et il n'y a pas de niveau d'énergie nulle, ce qui correspond à une phase de Berry égale à 0.—À droite : Pour les fermions de Dirac, la séquence des niveaux de Landau dans la densité d'états est décrite par $E_n \propto \sqrt{nB}$ avec $n \geq 0$. Les niveaux occupés sont de plus en plus resserrés et le niveau d'énergie nulle est occupé, ce qui correspond à une phase de Berry égale à π. (*Images reproduites et adaptées de* [29]).

théoriques prédisent l'apparition d'une phase de Berry dans la condition de quantification semi-classique des niveaux de Landau des porteurs de charge, cette phase - acquise durant leur orbite cyclotron - pouvant être non nulle dans certains cas particuliers [16, 72]. En 2005, une étude expérimentale réalisée sur du graphène a montré que, contrairement au cas des fermions massifs dont la phase de Berry est nulle, la phase de Berry des fermions de Dirac est non nulle et égale à π [145] [10], confirmant ainsi cette prédiction théorique.

Expérimentalement, la signature des différentes formes de densités d'états de porteurs de charge présentées Figure 2.4 peut être observée par des mesures de transport électronique. En effet, sous un champ magnétique B faible, les trajectoires des porteurs de charge ne sont quasiment pas perturbées et suivent des lignes droites. La résistance longitudinale alors mesurée, la magnétorésistance, est constante en fonction du champ B et son signal apparaît plat comme on peut le voir sur la Figure 2.5. Lorsque l'intensité du champ magnétique appliqué

10. La phase de Berry n'est pas nécessairement quantifiée et peut prendre des valeurs continues, comprises entre 0 et π dans le cas de structures de bandes plus complexes [140, 33].

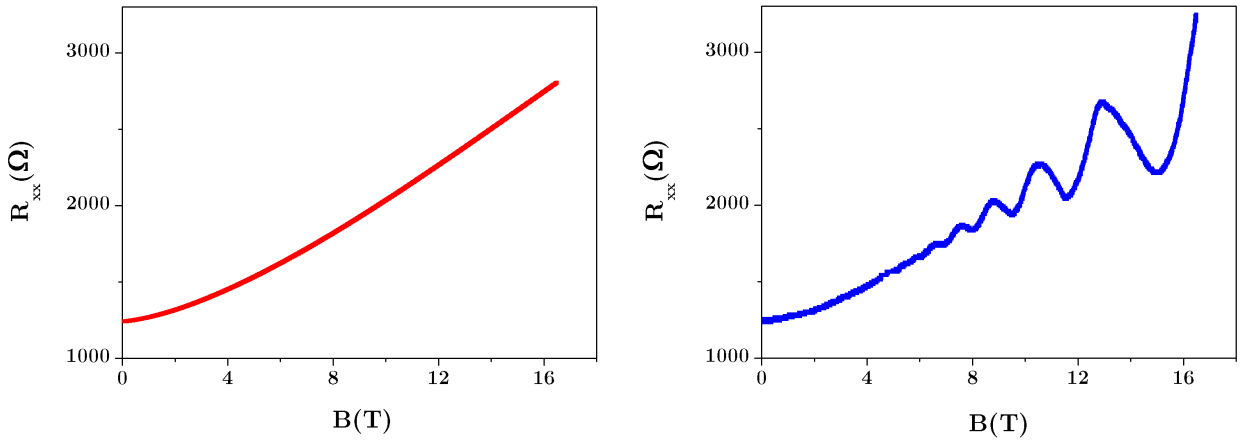

FIGURE 2.5 – Signature des comportements classique et quantique des porteurs de charge *via* des mesures de transport électronique sous champ magnétique réalisées dans un échantillon de graphène (il fait partie du lot d'échantillons utilisés dans l'article [79]). **À gauche** : En régime classique ($T = 4\,\mathrm{K}$), la résistance mesurée augmente avec le champ magnétique de façon monotone, en suivant une loi parabolique.—**À droite** : L'émergence du régime quantique ($T = 100\,\mathrm{mK}$) est matérialisée par l'apparition d'oscillations, dites « de Shubnikov–de Haas », qui modulent le signal porteur classique. Ces oscillations témoignent du début de la formation des niveaux de Landau, elles ont la propriété d'être périodiques en $1/B$ et leur phase à l'origine est reliée à la phase de Berry.

augmente, les trajectoires des porteurs de charge sont progressivement courbées, freinant ainsi leur déplacement. Cette limitation se traduit par l'augmentation de la magnétorésistance qui, en régime classique, suit une loi monotone parabolique en fonction du champ magnétique B appliqué (cf. Figure 2.5). Cependant, en régime quantique, un phénomène oscillatoire émerge et module le signal porteur de la contribution parabolique classique de la magnétorésistance (voir Figure 2.5).

Ces oscillations quantiques de la magnétorésistance sont communément appelées « oscillations de Shubnikov–de Haas » pour une raison historique : elles ont été observées pour la première fois en 1930 à Leiden (Pays-Bas) par Lev Shubnikov et Wander Johannes de Haas alors qu'ils étudiaient le transport longitudinal des porteurs de charge d'un film de bismuth, à très basses températures et sous un champ magnétique transverse [114]. C'est bien plus tard que l'on a compris que ces oscillations, qui apparaissent dans la magnétorésistance d'un matériau à basses températures, sont dues au croisement des niveaux quantiques de Landau et du niveau de Fermi du matériau. En effet, à chaque fois qu'un niveau de Landau coïncide avec le niveau de Fermi, la densité d'état du matériau est maximale, ce qui se traduit par une magnétoconductance et une magnétorésistance maximales. À l'opposé, la magnétoconductance et la magnétorésistance sont minimales lorsque que le niveau de Fermi se situe entre deux niveaux de Landau consécutifs [11][5, 16, 32, 11].

11. Les extrema de la magnétoconductance G et de la magnétorésistance R coïncident car, comme le calcul le montre, leur partie oscillante a la même structure : G_{xx}, $R_{xx} \propto \cos(2\pi F/B + \pi + \varphi)$ [16]. Si ce résultat peut paraître de prime abord paradoxal, il s'explique par le caractère tensoriel de G et de R, en particulier les grandeurs G_{xx} et R_{xx} sont liées mathématiquement par : $R_{xx} = G_{xx}/\left(G_{xx}^2 + G_{xy}^2\right)$.

Les oscillations de Shubnikov–de Haas, signature à l'échelle macroscopique des prémices d'un comportement quantique en témoignant du début de la formation des niveaux discrets de Landau - qui à ce stade sont relativement élargis [12] -, ont la propriété d'être périodiques en $1/B$. Ainsi, conformément au formalisme usuel, on peut approcher la partie oscillante semi-classique de la magnétorésistance par son fondamental qui, à température fixée, s'écrit comme suit [113] :

$$\Delta R_{\mathrm{xx}}(B) = A(B)\cos\left(2\pi F/B + \pi + \varphi\right), \tag{2.6}$$

où F correspond à la fréquence magnétique des oscillations en $1/B$ et où φ est la phase à l'origine des oscillations, associée à la phase de Berry et dont la valeur dépend ainsi de la nature des porteurs de charge impliqués dans les oscillations [13].

2.2.2 L'obtention expérimentale des oscillations quantiques dans le α-(BEDT-TTF)$_2$I$_3$

Premières oscillations quantiques observées ($B_{\mathrm{max}} = 7\,\mathrm{T}$)

En 2013, les mesures de transport électronique réalisées en régime quantique par N. Tajima *et al.* dans la phase de Dirac du α-(BEDT-TTF)$_2$I$_3$, à $P = 1,7\,\mathrm{GPa}$, révèlent l'apparition d'oscillations dans la magnétorésistance du composé organique (voir Figure 2.6) [132]. Ce sont les premières oscillations quantiques observées dans ce matériau organique. Elles sont mesurées sur des cristaux fins de α-(BEDT-TTF)$_2$I$_3$, d'une épaisseur de 100 nm environ, qui sont déposés sur un substrat de polynaphthalate d'éthylène (PEN). Le champ magnétique B est appliqué dans la direction perpendiculaire aux plans conducteurs des molécules organiques de BEDT-TTF jusqu'à la valeur maximale de $B_{\mathrm{max}} = 7\,\mathrm{T}$.

Comme on peut le voir sur la Figure 2.6 - droite, ces oscillations quantiques ont la propriété d'être périodiques en $1/B$ dans toute la gamme expérimentale du champ magnétique manipulé : ce sont des oscillations de Shubnikov–de Haas. Plus précisément, l'analyse par transformée de Fourier du signal de la magnétorésistance indique l'existence de deux familles d'oscillations distinctes qui émergent successivement lorsque l'intensité du champ magnétique B augmente (cf. Figure 2.6 - gauche). La première famille d'oscillations est visible dans la région de très bas champs magnétiques comprise entre $B = 0,5\,\mathrm{T}$ et $B = 1,5\,\mathrm{T}$ et est caractérisée par la fréquence magnétique $F = 1,4\,\mathrm{T}$. La deuxième famille d'oscillations apparaît

12. Dans la théorie des oscillations de Shubnikov–de Haas, chaque niveau de Landau élargi est décrit par l'intermédiaire d'une fonction lorentzienne dont la largeur Γ est égale à $\Gamma = \frac{\hbar}{2\tau}$, où τ représente le temps élastique moyen séparant deux collisions élastiques successives [16].

13. De façon plus générale, l'amplitude de la partie oscillante de la magnétorésistance dépend à la fois du champ magnétique B et de la température T. L'écriture complète de ΔR_{xx} (en se limitant à sa première harmonique) est alors donnée par la formule de Lifshitz-Kosevich [62, 63, 16] :

$$\Delta R_{\mathrm{xx}}(B) = \underbrace{4R_0 \times \frac{\frac{2\pi^2 k_B T}{\hbar\omega_c}}{\sinh\left(\frac{2\pi^2 k_B T}{\hbar\omega_c}\right)} \times \exp\left(-\frac{\pi}{\omega_c\tau}\right)}_{A(B,T)} \times \cos\left(2\pi F/B + \pi + \varphi\right),$$

avec $R_0 = R(B = 0)$, ω_c la pulsation cyclotron et τ le temps élastique moyen. Je reviens sur cette expression à la fin du chapitre.

à partir de la valeur du champ magnétique $B = 2\,\mathrm{T}$ et est associée à la fréquence magnétique $F = 9,2\,\mathrm{T}$. Étant donné que dans le composé organique α-(BEDT-TTF)$_2$I$_3$ les couches conductrices de molécules organiques de BEDT-TTF sont encadrées par des plans isolants de triiode (I$_3$) et peuvent donc être considérées comme indépendantes les unes des autres du point de vue du transport électronique, N. Tajima *et al.* attribuent chacune de ces deux familles d'oscillations à une couche de BEDT-TTF différente [132].

La Figure 2.6 - droite montre, par ailleurs, que les phases à l'origine de ces deux séries d'oscillations quantiques, coïncidant avec la phase de Berry des porteurs de charge y étant impliqués[14], sont identiques et égales à π. N. Tajima *et al.* en concluent que ce sont les porteurs de Dirac qui sont à l'origine des oscillations quantiques mesurées dans la phase de Dirac du α-(BEDT-TTF)$_2$I$_3$ [132].

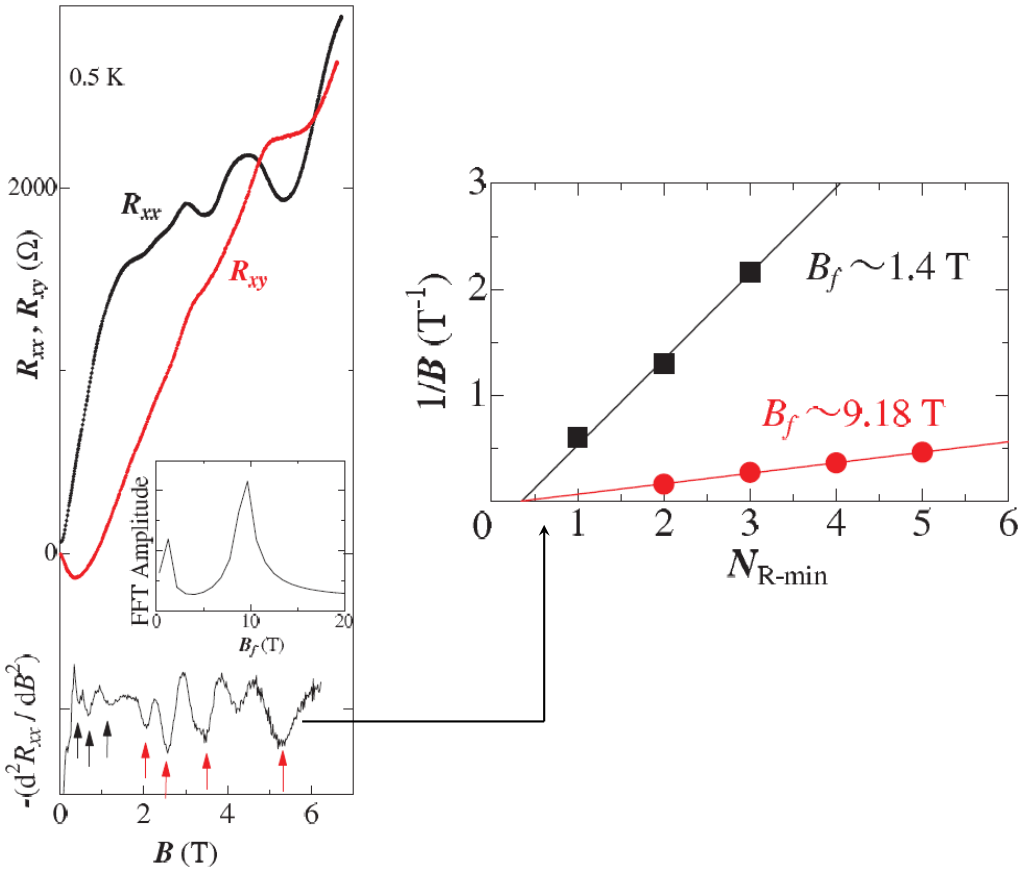

FIGURE 2.6 – Premières oscillations quantiques mesurées dans le composé organique α-(BEDT-TTF)$_2$I$_3$, à $P = 1,7\,\mathrm{GPa}$ et à $T = 500\,\mathrm{mK}$, jusqu'à une valeur de champ magnétique $B_{\max} = 7\,\mathrm{T}$. Ce sont des oscillations de Shubnikov–de Haas, périodiques en $1/B$, et leur phase à l'origine est égale à π, signature caractéristique des porteurs de Dirac [132]. À noter que B_f dénote ici la fréquence magnétique des oscillations quantiques en $1/B$, désignée par F dans l'ensemble de ce manuscrit.

14. Les méthodes d'analyse des oscillations quantiques sont détaillées dans la suite de ce chapitre, au paragraphe 2.2.3.

Oscillations quantiques mesurées à plus fort champ magnétique ($B_{\max} = 14\,\mathrm{T}$)

Au cours de mon travail de thèse, j'ai complété ces premières mesures d'oscillations quantiques dans le composé organique α-(BEDT-TTF)$_2$I$_3$ en allant plus loin dans la gamme de champ magnétique manipulé, jusqu'à la valeur maximale $B_{\max} = 14\,\mathrm{T}$.

Pour cela, je me suis intéressée à deux espèces différentes d'échantillons de α-(BEDT-TTF)$_2$I$_3$, tous étant fabriqués par les techniques de croissance d'électrocristallisation présentées et décrites au chapitre 1. La première, des cristaux épais de α-(BEDT-TTF)$_2$I$_3$ synthétisés à l'Université d'Angers, qui appartiennent à un même lot d'échantillons et dont certains ont été utilisés dans la publication [78] pour mettre expérimentalement en évidence la coexistence de porteurs de charge massifs et de Dirac dans la phase de Dirac du α-(BEDT-TTF)$_2$I$_3$ sous fortes pressions hydrostatiques ($P > 1,5\,\mathrm{GPa}$, voir paragraphe 1.6). La deuxième, des cristaux fins de α-(BEDT-TTF)$_2$I$_3$, déposés sur un substrat de polynaphthalate d'éthylène (PEN) et réalisés à l'Université de Toho (Japon) [15]. La figure 2.7 montre les photographies d'un échantillon épais et d'un échantillon fin mesurés. La taille typique de ces échantillons est de l'ordre de quelques mm^2 dans le plan cristallin ($a - b$) avec une épaisseur dans la direction cristalline c d'une dizaine de μm et d'une centaine de nm pour les échantillons, respectivement, épais et fins.

Afin d'étudier le transport électronique en régime quantique dans la phase de Dirac de chacun de ces échantillons, j'ai utilisé le dispositif expérimental, décrit au paragraphe 2.1.2, dans une gamme de pressions hydrostatiques comprises entre $1,6\,\mathrm{GPa}$ et $3\,\mathrm{GPa}$, atteintes

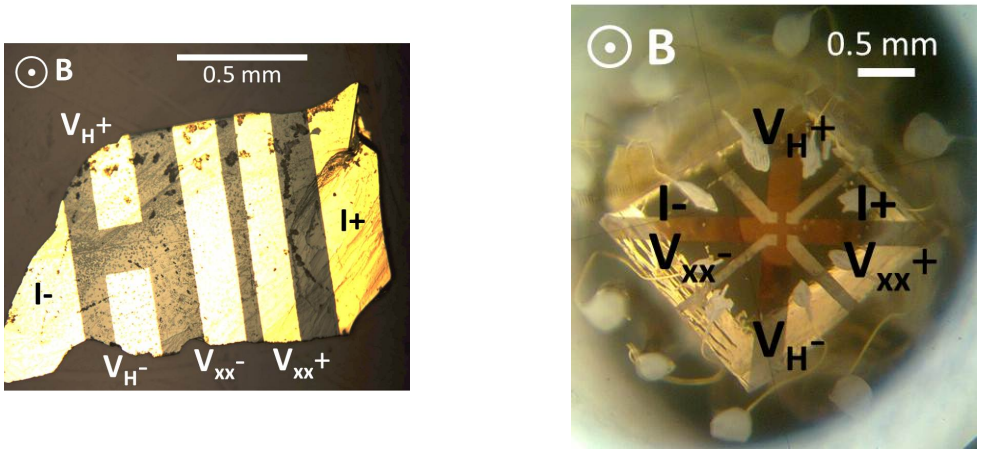

FIGURE 2.7 – Photographies de monocristaux de α-(BEDT-TTF)$_2$I$_3$ observés à la loupe binoculaire avant d'être mesurés. Leur surface a une taille typique de quelques mm^2. **À gauche** : Échantillon épais d'épaisseur environ 10 μm. Les mesures de magnéto-transport s'effectuent *via* six contacts d'or déposés par évaporation thermique sous vide.—**À droite** : Échantillon fin fixé sur un substrat de polynaphthalate d'éthylène (PEN) d'épaisseur environ 100 nm. Les mesures de magnéto-transport sont réalisées *via* une croix de Hall gravée par un faisceau laser pulsé de longueur d'onde $\lambda = 532\,\mathrm{nm}$.

15. C'est le type d'échantillons sur lequel a été effectuée la mesure des premières oscillations quantiques dans le α-(BEDT-TTF)$_2$I$_3$.

avec la cellule de pression artisanale en NiCrAl présentée chapitre 1. À une pression donnée, j'ai travaillé dans une gamme de températures comprises entre 100 mK et 4 K et, à pression et température fixées, fait varier l'intensité d'un champ magnétique $\vec{B}$ de -14 T à 14 T, celui-ci étant orienté dans la direction c perpendiculaire aux plans conducteurs des molécules organiques de (BEDT-TTF) des cristaux de α-(BEDT-TTF)$_2$I$_3$. Pour chaque échantillon, j'ai simultanément mesuré *via* un amplificateur à détection synchrone basse fréquence (modèle Lock-in SR830 de Stanford Research Systems) la magnétorésistance, composante longitudinale de la résistance symétrique en champ magnétique B, et l'effet Hall, composante transversale de la résistance antisymétrique en B, en utilisant deux géométries de contacts distinctes, propres à chaque type d'échantillons. Dans le cas des cristaux épais, six contacts d'or ont été déposés sur leurs deux faces par la technique d'évaporation thermique sous vide, dite « évaporation par effet Joule » [16] et, dans le cas des échantillons fins, une croix de Hall dotée de huit contacts électriques a été gravée par un faisceau laser pulsé de longueur d'onde $\lambda = 532$ nm, après le dépôt des contacts d'or par évaporation par effet Joule (cf. Figure 2.7). Je précise que les géométries de contacts des échantillons ont été choisies en respectant la méthode de mesure de résistance dite « à quatre points », qui permet de s'affranchir de la résistance des contacts électriques. Les fils de mesure en or ont été collés à la laque d'argent, à une extrémité, sur ces contacts, à l'autre extrémité, aux fils de cuivre ou de manganin qui traversent l'obturateur de la cellule de pression. Le transport électronique a été mesuré dans les différents échantillons de α-(BEDT-TTF)$_2$I$_3$ en injectant un courant alternatif variant entre $0,1\,\mu$A et $10\,\mu$A selon les valeurs de résistance de chacun.

Au cours de ces expérimentations, j'ai remarqué que l'obtention d'oscillations quantiques est particulièrement délicate sur les cristaux épais de α-(BEDT-TTF)$_2$I$_3$ puisqu'un seul sur l'ensemble des échantillons mesurés a présenté des oscillations, celui dont la photographie est donnée Figure 2.7. Or, pour observer l'apparition d'oscillations quantiques dans la magnétorésistance des échantillons manipulés, il faut que les conditions suivantes soient réunies [15] :

$$\hbar\omega_c > k_B T \text{ et } \mu B = \omega_c \tau^\star > 1, \tag{2.7}$$

où $\omega_c = eB/m_c$ est la pulsation cyclotron, m_c la masse cyclotron, $\tau^\star$ le temps de transport [17] et μ la mobilité de l'échantillon [18]. La première inégalité, introduite au début de ce chapitre dans le paragraphe 2.1.1, formalise la limite forts champs/basses températures nécessaire pour atteindre le régime quantique. Elle porte donc sur le dispositif expérimental utilisé.

16. La préparation des contacts électriques *via* la technique d'évaporation par effet Joule s'effectue dans une enceinte en verre fermée dans laquelle un vide poussé est réalisé. La substance à évaporer, ici l'or, est placée dans une nacelle en métal réfractaire (tungstène) à travers laquelle on fait passer un courant électrique élevé, de l'ordre de quelques centaines d'Ampère. S'opère alors un chauffage par effet Joule conduisant à la sublimation de l'or, qui se dépose et se condense sur l'échantillon placé en vis à vis, sur lequel on a au préalable fixé un masque de sorte que se dessine la géométrie de contacts voulue.

17. Lors de collisions entre particules, le temps de transport $\tau^\star$ quantifie la durée nécessaire à la perte de mémoire de la direction incidente[3]. Il n'est pas à confondre avec le temps élastique moyen τ défini précédemment au paragraphe 2.6. Pour des collisions isotropes, $\tau = \tau^\star$; pour des collisions anisotropes, $\tau < \tau^\star$ [3]. Dans la plupart des matériaux, τ et $\tau^\star$ sont du même ordre de grandeur. À titre d'exemple, on peut citer le cas du graphène pour lequel $\tau^\star/\tau \approx 1,7$ [79].

18. Bien que ces relations soient présentées pour le cas des porteurs massifs dans des bandes paraboliques, elles sont également applicables aux fermions non massifs dans des matériaux de Dirac, si on remplace la masse cyclotron m_c par E_F/v^2 avec E_F l'énergie de Fermi et v la vitesse des cônes.

En revanche, la deuxième inégalité impose une condition sur la qualité de l'échantillon mesuré : sa mobilité doit être suffisamment grande, étant donnée l'intensité maximale du champ magnétique B manipulé. En outre, la température de Fermi T_F, ou de manière équivalente la densité des porteurs de charge de l'échantillon mesuré, doit également être suffisamment élevée pour que les oscillations soient visibles dans la fenêtre du champ magnétique B dont on dispose expérimentalement.

Dans le cas des cristaux épais de α-(BEDT-TTF)$_2$I$_3$, les deux premières conditions données par l'équation (2.7) sont remplies au moins pour leurs porteurs de Dirac [19] dont la mobilité est de l'ordre de $\mu_D \approx 2 \times 10^5\,\mathrm{cm}^2/(\mathrm{V.s})$ [78]. Les oscillations quantiques devraient alors être observables à partir de $B \approx 0,05\,\mathrm{T}$, ce qui n'est pas le cas dans la plupart des cristaux épais de α-(BEDT-TTF)$_2$I$_3$ mesurés. La limitation observée ne provient donc pas de la qualité et de la propreté des échantillons manipulés, mais du fait qu'ils présentent une température de Fermi très basse [78], soit une densité de porteurs de charge très faible, comme indiqué au chapitre 1, ces deux dernières grandeurs étant, pour rappel, fixées durant le processus de croissance des cristaux de α-(BEDT-TTF)$_2$I$_3$ [132]. Par conséquent, un dopage des cristaux de α-(BEDT-TTF)$_2$I$_3$ est indispensable pour tenter de visualiser des oscillations quantiques dans le signal de leur transport électronique.

Cependant, comme également signalé au chapitre 1, contrairement au cas du graphène pour lequel les contrôle et réglage expérimentaux du niveau de Fermi se font aisément par l'application d'une tension de grille, ce procédé est délicat à mettre en œuvre sur les cristaux de α-(BEDT-TTF)$_2$I$_3$ en raison de leur structure lamellaire parce qu'il est alors impossible d'en connaître l'effet avec précision, notamment sur le nombre de couches conductrices de BEDT-TTF qui seraient effectivement dopées. Dans le cas de l'unique échantillon épais de α-(BEDT-TTF)$_2$I$_3$ qui a présenté des oscillations quantiques, son niveau de Fermi était plus important que celui des autres échantillons du même lot. L'origine de ce dopage plus élevé n'est pas connue mais pourrait être liée à la réalisation des contacts électriques en or par évaporation thermique sous vide [144]. En effet, comme le montrent les courbes de la Figure 2.8, le recuit d'un échantillon de α-(BEDT-TTF)$_2$I$_3$ entraîne un effet de dopage qui modifie de façon non négligeable sa densité de porteurs de charge et ainsi son transport électronique [20]. On remarque que plus la durée du recuit est longue, plus les modifications qui en résultent sont importantes (voir Figure 2.8).

Pour augmenter de manière plus contrôlée et répétée la température de Fermi T_F des échantillons de α-(BEDT-TTF)$_2$I$_3$ et, de surcroît, leur densité de porteurs de charge, il est possible d'avoir recours à un dopage indirect, induit par un substrat. C'est ce qui a été mis en œuvre par N. Tajima *et al.* qui ont fixé des cristaux fins de α-(BEDT-TTF)$_2$I$_3$ sur un

19. Comme on l'a vu au paragraphe 1.3.1 du chapitre 1, les propriétés électroniques varient d'un échantillon de α-(BEDT-TTF)$_2$I$_3$ à un autre. En particulier, j'ai pu constater que la mobilité des porteurs massifs de l'échantillon épais sur lequel j'ai mesuré des oscillations quantiques est mauvaise, la deuxième chute de sa magnétoconductance classique n'apparaissant pas dans la gamme de champ magnétique manipulé ($B_{\max} = 14\,\mathrm{T}$), contrairement aux échantillons du même lot utilisés dans la publication [78]. Je reviens sur ce point à la fin du paragraphe.

20. Pour précision, lors de la préparation des contacts électriques par évaporation thermique sous vide, le chauffage n'excède pas la température $T = 75^\circ\mathrm{C}$ à laquelle s'opère une transition de phase cristalline de la phase α vers la phase β du (BEDT-TTF)$_2$I$_3$ [97].

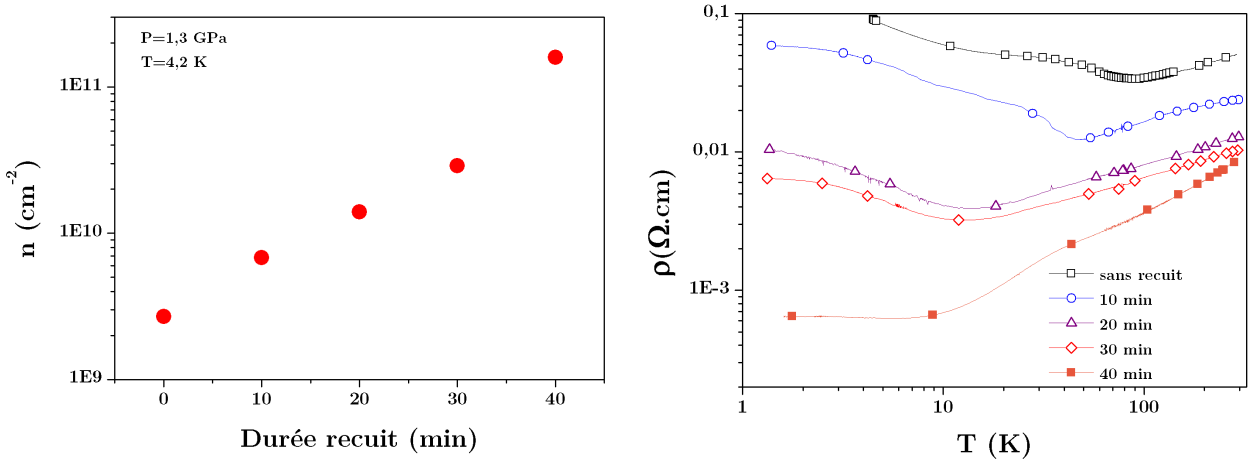

FIGURE 2.8 – Mise en évidence des effets d'un recuit, réalisé à une pression $P = 10^{-3}$ Pa et à une température $T = 70\,°$C, sur des cristaux de α-(BEDT-TTF)$_2$I$_3$ [74, 122]. **À gauche** : Modification de la densité des porteurs de charge par un dopage induit en électrons. L'effet de dopage est d'autant plus important que la durée du recuit est longue. Des dépendances similaires ont été mesurées dans le cas d'échantillons de α-(BEDT-TTF)$_2$I$_3$ dopés en trous.—**À droite** : Modification du transport électronique des cristaux de α-(BEDT-TTF)$_2$I$_3$.

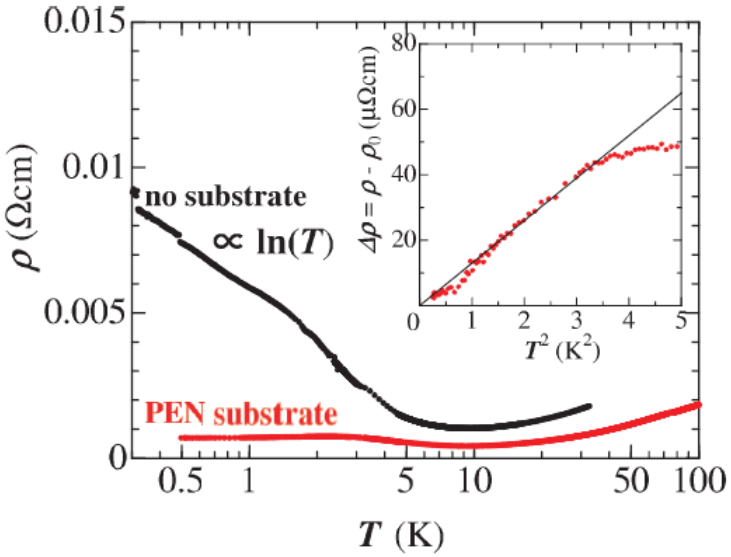

FIGURE 2.9 – Mise en évidence de l'effet de dopage induit par un substrat de polynaphthalate d'éthylène (PEN) sur des cristaux fins de α-(BEDT-TTF)$_2$I$_3$ par des mesures de transport électronique sous forte pression hydrostatique $P = 1,7$ GPa. La résistance du α-(BEDT-TTF)$_2$I$_3$ mesurée en présence du substrat est plus faible qu'en son absence. Cet abaissement témoigne d'une injection de porteurs de charge dans le matériau organique [132].

substrat de polynaphthalate d'éthylène (PEN) (cf. Figure 2.9) leur permettant de mesurer les premières oscillations quantiques jusqu'à 7 T dans le matériau organique [132], présentées au début de ce paragraphe. C'est aussi la raison pour laquelle, au cours de mon travail de thèse, j'ai étudié deux espèces différentes d'échantillons de α-(BEDT-TTF)$_2$I$_3$, des cristaux épais et des cristaux fins déposés sur du PEN, chacune ayant un niveau de dopage propre. Pour tous les échantillons fins de α-(BEDT-TTF)$_2$I$_3$ sur du PEN manipulés, j'ai obtenu des oscillations quantiques reproductibles et en accord avec celles rapportées par N. Tajima *et al.* [132].

La Figure 2.10 montre les résultats typiques des mesures de magnéto-transport en régime quantique recueillis sur les échantillons épais et fins déposés sur un substrat de polynaphthalate d'éthylène (PEN) dans leur phase de Dirac, c'est-à-dire sous une pression hydrostatique $P > 1,5$ GPa. Afin de corriger les défauts d'alignement des contacts sur les échantillons, j'ai symétrisé et anti-symétrisé, respectivement, la magnétorésistance et l'effet Hall par rapport au champ magnétique B [21]. Des oscillations quantiques apparaissent clairement sur la contribution parabolique classique de la magnétorésistance des cristaux de α-(BEDT-TTF)$_2$I$_3$ manipulés (cf. Figure 2.10).

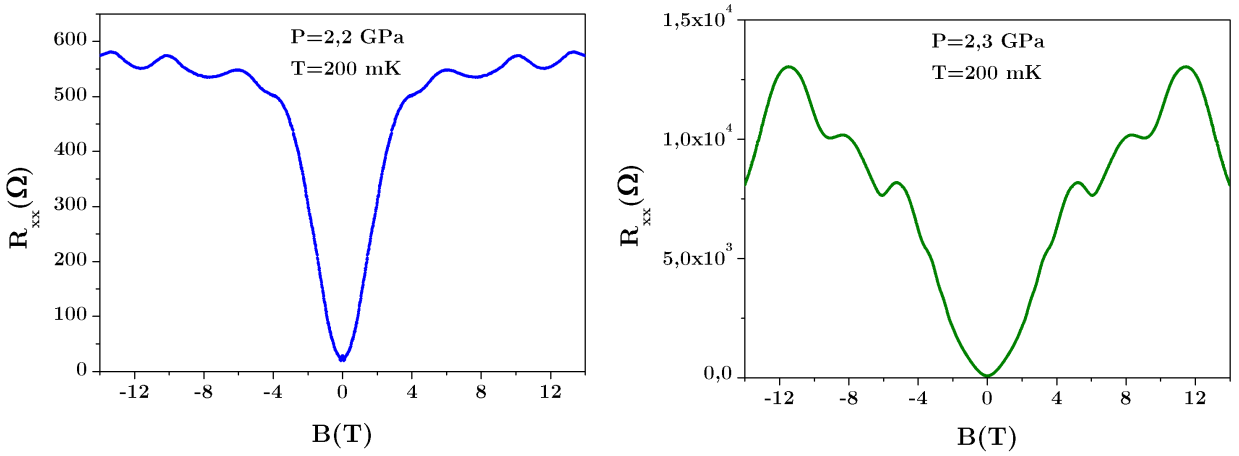

FIGURE 2.10 – Courbes typiques de la magnétorésistance mesurée en régime quantique sur deux espèces différentes d'échantillons de α-(BEDT-TTF)$_2$I$_3$ dans leur phase de Dirac ($P > 1,5$ GPa), après symétrisation par rapport au champ magnétique B. Pour chacun de ces deux types d'échantillons, avec des niveaux de dopage distincts, des oscillations quantiques apparaissent sur la contribution parabolique classique du signal de leur magnétorésistance. **À gauche** : Cristal épais de α-(BEDT-TTF)$_2$I$_3$.—**À droite** : Cristal fin de α-(BEDT-TTF)$_2$I$_3$ déposé sur un substrat de polynaphthalate d'éthylène (PEN).

À ce stade, on peut se demander si ces oscillations quantiques sont des oscillations de Shubnikov–de Haas, c'est-à-dire périodiques en $1/B$ comme prévu par la théorie usuelle associée (cf. équation (2.6)).

21. Des précisions sur le traitement des données expérimentales sont données en Annexe 1. J'ai estimé que l'effet des corrections de symétrisation et d'anti-symétrisation est faible, autour de 3%.

Par ailleurs, au chapitre 1, j'ai présenté le composé organique α-(BEDT-TTF)$_2$I$_3$ en insistant sur l'une de ses particularités : la coexistence de deux types de porteurs de charge, porteurs de Dirac et porteurs massifs, dans sa phase de Dirac sous pression hydrostatique. Ce qui conduit également à s'interroger sur le type de porteurs de charge à l'origine des oscillations mesurées dans la magnétorésistance du α-(BEDT-TTF)$_2$I$_3$ sous fortes pressions hydrostatiques. Est-ce que ce sont les fermions de Dirac, comme cela a été rapporté récemment par la publication des premières oscillations quantiques obtenues dans le α-(BEDT-TTF)$_2$I$_3$ sur des cristaux fins déposés sur du polynaphthalate d'éthylène (PEN) [132] ?

Le développement qui suit tente d'y apporter des réponses.

2.2.3 À bas champs magnétiques : les porteurs de Dirac, à l'origine des oscillations mesurées

Afin de répondre aux questions précédentes, j'ai étudié les signaux de la magnétorésistance mesurés dans les deux types de cristaux de α-(BEDT-TTF)$_2$I$_3$ et présentés Figure 2.10. L'analyse, basée sur la détermination de la position en champ magnétique B des pics de la partie oscillante de la magnétorésistance, est semblable à celle habituellement utilisée dans le traitement des oscillations quantiques [22]. On la retrouve dans la référence [132], où sont publiées les premières oscillations quantiques obtenues sur le composé organique α-(BEDT-TTF)$_2$I$_3$.

Pour déterminer correctement ces positions en champ magnétique, j'ai eu recours à deux méthodes d'analyse distinctes. Dans la première, j'ai repéré la position des pics des oscillations après avoir isolé la partie oscillante ΔR_{xx} de la magnétorésistance en éliminant sa composante classique, directement donnée par le signal de magnéto-transport à $T = 4\,\mathrm{K}$ ou préalablement déterminée par ajustement. Dans la deuxième, j'ai pointé la position des pics des oscillations en calculant la dérivée seconde du signal de la magnétorésistance R_{xx} [23]. Ces deux méthodes d'analyse ont donné des résultats cohérents, confrontés et discutés Annexe 1. Une fois les positions en champ magnétique connues, j'ai numéroté les pics des oscillations de la magnétorésistance avec un index $\tilde{n}$, en choisissant la convention suivante : $\tilde{n}$ entier pour un minimum et $\tilde{n}$ demi-entier pour un maximum, la numérotation étant arbitrairement définie à un entier près. Puis, j'ai représenté cette numérotation en fonction de l'inverse des positions en champ magnétique B des pics des oscillations et ai finalement obtenu les graphes dits « de Landau » pour les deux types de cristaux de α-(BEDT-TTF)$_2$I$_3$ mesurés (voir Figure 2.11). On remarque alors que, dans la gamme de pression dans laquelle j'ai travaillé ($2,0\,\mathrm{GPa} < P < 2,6\,\mathrm{GPa}$), l'effet de celle-ci est négligeable (cf. Figure 2.11 - droite). C'est d'ailleurs la raison pour laquelle, par la suite, j'ai travaillé plus systématiquement autour d'une pression fixée à $P = 2,2 - 2,3\,\mathrm{GPa}$, de manière à être à la fois dans le régime de Dirac du α-(BEDT-TTF)$_2$I$_3$ ($P > 1,5\,\mathrm{GPa}$) et au-dessus de la pression de la solidification de l'huile

22. L'analyse des oscillations par transformée de Fourier est ici inadaptée aux résultats expérimentaux obtenus car le nombre d'oscillations est insuffisant pour résoudre correctement un pic et déterminer la fréquence magnétique des oscillations mesurées.

23. Il faut être attentif au fait que le calcul de la dérivée seconde de la fonction circulaire cosinus redonne la fonction de départ à un signe négatif près. Les extrema de la fonction d'origine sont donc inversés par rapport à ceux de la dérivée seconde (voir Annexe 1).

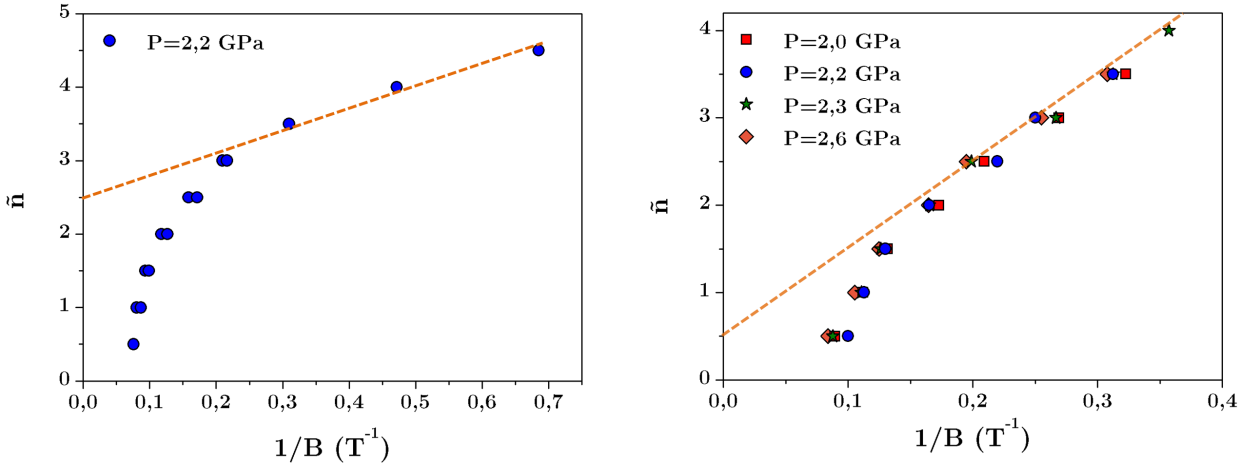

FIGURE 2.11 – Construction des graphes dits « de Landau » (représentant la numérotation $\tilde{n}$ des pics des oscillations de la magnétorésistance en fonction de l'inverse de leur position en champ magnétique) à partir de l'analyse des oscillations quantiques observées sur les deux types de cristaux de α-(BEDT-TTF)$_2$I$_3$ mesurés. À bas champs magnétiques, les oscillations sont périodiques en $1/B$: ce sont des oscillations de Shubnikov–de Haas. La détermination de leur phase à l'origine, reliée à la phase de Berry, indique que les fermions de Dirac sont à l'origine des oscillations mesurées. **À gauche** : Cristal épais de α-(BEDT-TTF)$_2$I$_3$.—**À droite** : Cristal fin de α-(BEDT-TTF)$_2$I$_3$ déposé sur un substrat de polynaphthalate d'éthylène (PEN).

de silicone transmettrice de la pression ($P > 2,0\,\text{GPa}$) afin d'éviter, à température ambiante, le décollement des contacts électriques sur les échantillons (cf. Figure 2.11 - gauche).

Sur les graphes de Landau de la Figure 2.11, les points expérimentaux sont tous alignés sur l'extrapolation linéaire tracée en pointillés dans la région droite des graphiques, c'est-à-dire à bas champs magnétiques. Cela signifie que dans cette région des bas champs magnétiques, les oscillations quantiques mesurées sont périodiques en $1/B$ et sont donc des oscillations de Shubnikov–de Haas. J'ai ainsi pu appliquer la théorie usuelle qui leur est associée et dont je rappelle la formule principale (voir paragraphe 2.2.1) : $\Delta R_{\text{xx}}(B) = A(B)\cos(2\pi F/B + \pi + \varphi)$, avec F la fréquence magnétique des oscillations et φ leur phase à l'origine liée à la phase de Berry, qui est égale à 0 pour les porteurs massifs et à π pour les porteurs de Dirac [16, 145]. Avec la convention de numérotation des pics des oscillations de la magnétorésistance choisie précédemment ($\tilde{n}$ entier pour un minimum et $\tilde{n}$ demi-entier pour un maximum), l'ordonnée à l'origine de l'extrapolation linéaire sur le graphe de Landau $\tilde{n}_0$ indique directement la phase à l'origine des oscillations avec la relation suivante : $\varphi = 2\pi\tilde{n}_0$ [24]. Les extrapolations linéaires réalisées dans la région des bas champs magnétiques des graphes de Landau construits à partir des données expérimentales obtenues sur

24. Avec le choix de convention de numéroter les minima des oscillations de la magnétorésistance par un $\tilde{n}$ entier, on a la relation suivante d'après l'équation (2.6) : $2\pi F/B + \pi + \varphi = (2\tilde{n}+1)\pi$. Cette expression se simplifie aisément comme suit : $2\pi F/B + \cancel{\pi} + \varphi = 2\pi\tilde{n} + \cancel{\pi}$, et se réécrit finalement sous la forme compacte :

$$\tilde{n} = F/B + \tilde{n}_0 \text{ avec } \tilde{n}_0 = \varphi/2\pi.$$

C'est la structure mathématique du graphe de Landau, son ordonnée à l'origine $\tilde{n}_0$ donne la valeur de la phase de Berry φ.

les échantillons de α-(BEDT-TTF)$_2$I$_3$ donnent un $\tilde{n}_0$ demi-entier, soit une phase de Berry égale à π pour les deux types de cristaux de α-(BEDT-TTF)$_2$I$_3$ manipulés. Ce sont donc les porteurs de Dirac qui sont impliqués dans les oscillations quantiques mesurées, en accord avec les résultats précédemment rapportés dans la littérature [132].

L'analyse à bas champs magnétiques des graphes de Landau permet également de déterminer la fréquence magnétique F des oscillations quantiques mesurées dans les deux types de cristaux de α-(BEDT-TTF)$_2$I$_3$. En effet, les fréquences magnétiques propres aux oscillations de chaque famille d'échantillons sont données par la pente des extrapolations linéaires représentées en pointillés sur les graphes de Landau de la Figure 2.11. Par un ajustement linéaire, j'ai obtenu une fréquence magnétique F respectivement égale à 2 T et à $8,5$ T pour les échantillons épais et fins de α-(BEDT-TTF)$_2$I$_3$. La donnée de la fréquence magnétique F est une autre signature importante des caractéristiques des porteurs de charge impliqués dans les oscillations observées, soit ici des porteurs de Dirac, dans la mesure où elle est directement reliée à la valeur de leur densité surfacique, n_{2D}, par la relation mathématique suivante [113, 27] :

$$F = (\phi_0/d) \times n_{2D}, \tag{2.8}$$

où $\phi_0 = h/e = 4.14 \times 10^{-15}\,\mathrm{Tm}^2$ est le quantum de flux et d dénote la dégénérescence. Dans le cas des porteurs de Dirac du composé organique α-(BEDT-TTF)$_2$I$_3$, la dégénérescence $d = 4$ provient de la prise en compte des dégénérescence de spin et de vallée, cette dernière étant due au fait que les cônes de Dirac apparaissent, par deux, en des points inéquivalents dans la première zone de Brillouin du matériau organique [30]. En appliquant cette formule, on trouve respectivement une densité surfacique des porteurs de Dirac de l'ordre de $n_{2D} \approx 2 \times 10^{11}\,\mathrm{cm}^{-2}$ et $n_{2D} \approx 8 \times 10^{11}\,\mathrm{cm}^{-2}$ dans les échantillons épais et fins de α-(BEDT-TTF)$_2$I$_3$ manipulés.

Ces valeurs sont cohérentes entre elles puisqu'elles mettent clairement en évidence le fait que les cristaux fins de α-(BEDT-TTF)$_2$I$_3$ déposés sur un substrat de polynaphthalate d'éthylène (PEN) sont davantage dopés. Elles sont aussi en accord avec les valeurs de densité surfacique précédemment rapportées sur des cristaux épais de α-(BEDT-TTF)$_2$I$_3$ non dopés [129] et sur des cristaux fins de α-(BEDT-TTF)$_2$I$_3$ dopés [132]. Cependant, on ne les confronte pas aux valeurs de densité surfacique n_{2D} des porteurs de charge extraites de l'analyse des signaux d'effet Hall mesurés sur les deux familles d'échantillons de α-(BEDT-TTF)$_2$I$_3$ manipulés. Cela, d'une part, en raison de la coexistence des porteurs de charge de type Dirac et de type massif, d'autre part, du fait de la présence de canaux de conduction parallèles, liés à la structure lamellaire du système organique. En effet, les oscillations quantiques sont uniquement la signature des porteurs les plus mobiles - les fermions de Dirac - dans les premières couches conductrices de BEDT-TTF, proches de la surface dopante [25] [132] ; alors que l'effet Hall résulte des contributions de l'ensemble des porteurs de charge dans tout le volume du matériau organique. À titre d'exemple, dans des échantillons de Cd_3As_2 - semi-conducteur de Dirac tridimensionnel - la densité de porteurs de charge estimée à partir des oscillations de Shubnikov–de Haas peut être de 2 à 10 fois plus faible que celle estimée à partir de l'effet Hall [61, 146]. Aussi, la discussion des signaux d'effet Hall

25. On entend ici par surface dopante, soit la surface qui présente des défauts d'iode dans le cas du cristal épais de α-(BEDT-TTF)$_2$I$_3$, soit le substrat de PEN dans le cas des cristaux fins.

sera-t-elle menée de manière qualitative dans la suite de ce chapitre.

Par ailleurs, en comparant le résultat de n_{2D} obtenu dans le cas du cristal épais de α-(BEDT-TTF)$_2$I$_3$ par rapport aux densités surfaciques des fermions massifs et de Dirac déterminées dans les échantillons épais de α-(BEDT-TTF)$_2$I$_3$ non dopés, utilisés pour mettre en évidence la coexistence des deux types de porteurs de charge dans la phase de Dirac sous pression hydrostatique du α-(BEDT-TTF)$_2$I$_3$ [78] et qui appartiennent au même lot de fabrication d'échantillons, on constate des différences. La densité surfacique n_{2D} des porteurs de Dirac mis en jeu dans les oscillations quantiques mesurées dans le cristal épais est plus proche de la densité surfacique des fermions massifs ($n_{2D} = 8 \times 10^9\,\mathrm{cm}^{-2}$) que de celle des fermions de Dirac ($n_{2D} = 2 \times 10^8\,\mathrm{cm}^{-2}$) avec laquelle elle diffère de trois ordres de grandeur, d'après les valeurs publiées dans [78] et indiquées au paragraphe 1.2.2 du chapitre 1. À première vue, cela semble contradictoire et remettre en question l'affirmation que les fermions de Dirac sont à l'origine des oscillations observées dans la magnétorésistance de l'échantillon épais de α-(BEDT-TTF)$_2$I$_3$ manipulé. En réalité, il n'en est rien. D'abord, parce que nécessairement, le seul échantillon qui a présenté des oscillations quantiques doit être plus dopé que les échantillons du même lot qui n'en ont pas montré. Ensuite, parce que, comme signalé à plusieurs reprises, chaque cristal de α-(BEDT-TTF)$_2$I$_3$ est différent et possède des valeurs de mobilité μ et de densité de porteurs de charge n_{2D} propres qui sont fixées pendant la croissance cristalline. Ce que montre la courbe de la Figure 2.12 représentant la magnétoconductance de l'échantillon épais de α-(BEDT-TTF)$_2$I$_3$ pour lequel j'ai obtenu

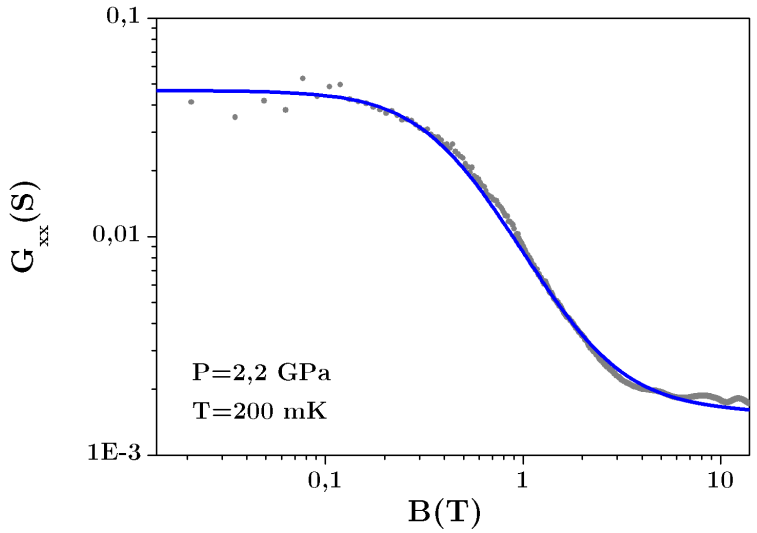

FIGURE 2.12 – Magnétoconductance de l'échantillon épais de α-(BEDT-TTF)$_2$I$_3$ qui a présenté des oscillations quantiques (la courbe est donnée avec des échelles logarithmiques), dans sa phase de Dirac ($P > 1,5\,\mathrm{GPa}$). Comme sur la Figure 1.7 du chapitre 1, on observe deux plateaux caractéristiques de la coexistence des deux types de porteurs de charge, porteurs de Dirac et porteurs massifs. Cependant, l'ajustement par l'expression usuelle (équation (2.9)) de la magnétoconductance à deux types de porteurs de charge (courbe bleue) des points expérimentaux (en gris) montre que les porteurs sont ici moins mobiles, d'un ordre de grandeur environ. En particulier, dans la fenêtre de champ magnétique manipulé ($B_{\max} = 14\,\mathrm{T}$), on ne visualise pas la deuxième chute de la magnétoconductance liée aux porteurs massifs.

des oscillations. Comme sur la Figure 1.7 tirée de la publication [78] (cf. paragraphe 1.2.2 du chapitre 1), on observe deux plateaux qui témoignent de la coexistence des deux types de porteurs de charge, porteurs de Dirac et porteurs massifs. Toutefois, sur la Figure 2.12, la première chute de la magnétoconductance, qui caractérise la signature des fermions de Dirac, a lieu à une valeur en champ magnétique B plus élevée et on ne visualise pas la deuxième chute due aux fermions massifs. Celle-ci apparaît plus tardivement, à des valeurs du champ magnétique B plus élevées et supérieures à 14 T. Les porteurs de charge, à la fois de Dirac et massifs, de l'échantillon épais de α-(BEDT-TTF)$_2$I$_3$ qui a montré des oscillations quantiques sont donc moins mobiles que les porteurs de charge des échantillons épais du même lot, mesurés dans la publication [78]. Cette observation qualitative de la diminution de la mobilité μ des porteurs de charge peut être évaluée de manière quantitative à partir de l'expression de la magnétoconductance, qui en présence de fermions de Dirac et de fermions massifs, s'écrit [78] :

$$G_{xx}(B) = \frac{G_{xx}^{D}(B=0)}{1+(\mu_D B)^2} + \frac{G_{xx}^{M}(B=0)}{1+(\mu_M B)^2}\,, \tag{2.9}$$

avec $G_{xx}^{D}(B=0)$ et $G_{xx}^{M}(B=0)$ les contributions respectives des porteurs de Dirac et des porteurs massifs à champ nul ; μ_D et μ_M les mobilités associées respectivement aux porteurs de Dirac et aux porteurs massifs. L'ajustement des points expérimentaux de la Figure 2.12 par cette formule (équation (2.9)) indique une valeur de mobilité pour les porteurs de Dirac de $\mu_D \approx 2,4 \times 10^4\,\mathrm{cm}^2/(\mathrm{V.s})$ et une valeur de mobilité pour les porteurs massifs de $\mu_M \approx 10^2\,\mathrm{cm}^2/(\mathrm{V.s})$. Ainsi, les porteurs de charge, de type Dirac et de type massif, de l'échantillon épais de α-(BEDT-TTF)$_2$I$_3$ qui a montré des oscillations quantiques sont moins mobiles - environ d'un ordre de grandeur - que ceux des échantillons épais du même lot, pour lesquels on rappelle que $\mu_D \approx 2 \times 10^5\,\mathrm{cm}^2/(\mathrm{V.s})$ et $\mu_M \approx 2 \times 10^3\,\mathrm{cm}^2/(\mathrm{V.s})$ [78] (cf. paragraphe 1.2.2, chapitre 1). Ce qui corrobore les résultats issus de l'analyse des oscillations quantiques.

Quant à la magnétoconductance des échantillons fins de α-(BEDT-TTF)$_2$I$_3$ fixés sur un substrat de polynaphthalate d'éthylène (PEN), la Figure 2.13 montre qu'elle ne suit pas la loi de la magnétoconductance de l'équation (2.9). En effet, on ne visualise pas les deux chutes caractéristiques de la coexistence des deux types de porteurs de charge et on constate une dépendance en champ magnétique de la chute de la magnétoconductance non pas en $1/B^2$ mais en $1/B$; ce qui semble être le résultat d'un continuum de valeurs de mobilité μ, variant progressivement d'une couche conductrice de BEDT-TTF à l'autre, quand on se déplace de la surface accolée au substrat de PEN à la profondeur du matériau. Cette forme particulière de magnétoconductance [26] ne permet pas d'accéder à la valeur de la mobilité μ des porteurs de charge des échantillons fins de α-(BEDT-TTF)$_2$I$_3$ déposés sur un substrat de polynaphthalate d'éthylène (PEN). Néanmoins, il est possible d'en estimer une valeur à partir de la donnée de la position en champ magnétique de la première oscillation quantique, que l'on note B_1. Celle-ci est difficile à déterminer précisément *via* les deux méthodes d'analyse utilisées dans le traitement des oscillations quantiques - suppression de la composante continue de R_{xx} et calcul de la dérivée seconde de R_{xx} - car elles ont tendance à amplifier les signaux parasites à très bas champs magnétiques, qui peuvent alors être confondus avec les pics des

26. Une telle forme de magnétoconductance a déjà été observée sur des échantillons d'isolants topologiques, systèmes tridimensionnels [*conversation privée de M. Marsi et M. Monteverde*].

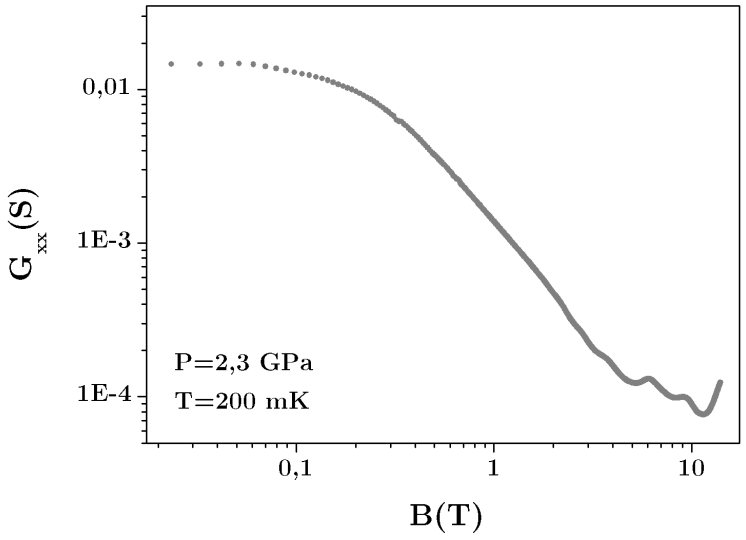

FIGURE 2.13 – Magnétoconductance typique des échantillons fins de α-(BEDT-TTF)$_2$I$_3$ déposés sur un substrat de polynaphthalate d'éthylène (PEN) (la courbe est donnée avec des échelles logarithmiques), dans leur phase de Dirac ($P > 1,5\,$GPa). Contrairement à la magnétoconductance des cristaux épais de α-(BEDT-TTF)$_2$I$_3$, d'une part, on n'observe pas les deux plateaux caractéristiques de la coexistence des deux types de porteurs de charge - porteurs de Dirac et porteurs massifs et, d'autre part, la chute de la magnétoconductance se comporte en $1/B$, possible signature d'un continuum de valeurs de mobilité μ dans les différents canaux de conduction des couches de molécules organiques de BEDT-TTF, lorsque l'on s'éloigne du substrat de PEN.

oscillations quantiques. En particulier, si le premier signe oscillatoire semble commencer à apparaître autour de $B_1 \approx 1\,$T dans le cas des cristaux fins de α-(BEDT-TTF)$_2$I$_3$ déposés sur un substrat de PEN (voir Annexe 1), sa position en champ magnétique est différente suivant la méthode d'analyse considérée et son caractère est modifié, à savoir un maximum dans le cas de la suppression de la composante continue de R_{xx} et un minimum dans le cas du calcul de la dérivée seconde de R_{xx}. Aussi c'est la raison pour laquelle, d'une part, les graphes de Landau, présentés Figure 2.11, ont été construits à partir de $B_1 \approx 2\,$T, où les extrema des oscillations coïncident *via* les deux méthodes de traitement et sont donc connus sans indétermination, d'autre part, on indique seulement un ordre de grandeur de la mobilité μ_D des porteurs de Dirac impliqués dans les oscillations quantiques mesurées sur les échantillons fins de α-(BEDT-TTF)$_2$I$_3$ déposés sur du PEN : $\mu_D \approx 5 \times 10^3 - 1 \times 10^4\,\mathrm{cm}^2/(\mathrm{V.s})$, sachant que $B_1 \approx 1 - 2\,$T. Parallèlement, l'effet du substrat de PEN induit probablement un continuum de valeurs des densités surfaciques n_{2D} des porteurs de charge dans les différents plans conducteurs de α-(BEDT-TTF)$_2$I$_3$, comme observé sur des échantillons de graphène multi-couche épitaxié à partir de la décomposition thermique de la face carbonique d'un substrat de carbure de Silicium (SiC) [119].

En résumé, les mesures d'oscillations quantiques dans les cristaux de α-(BEDT-TTF)$_2$I$_3$ sondent la contribution des porteurs de charge les plus mobiles - les fermions de Dirac - des premières couches conductrices de molécules organiques de BEDT-TTF à l'intérieur desquelles ils sont les plus densément présents, soit, pour l'échantillon épais de α-(BEDT-TTF)$_2$I$_3$, les couches conductrices proches de la surface où les défauts iodiques apparaissent

et, pour les échantillons fins, celles proches du substrat de polynaphthalate d'éthylène (PEN).

2.2.4 À forts champs magnétiques : la perte de la périodicité des oscillations mesurées

Dans le paragraphe précédent, j'ai montré que, dans le régime des bas champs magnétiques, les oscillations quantiques observées dans la magnétorésistance des deux types de cristaux de α-(BEDT-TTF)$_2$I$_3$ manipulés sont des oscillations de Shubnikov–de Haas typiques - périodiques en $1/B$ -, comme rapporté lors des premières mesures des oscillations quantiques jusqu'à 7 T sur des échantillons fins de α-(BEDT-TTF)$_2$I$_3$ dopés [132].

Cependant, la particularité la plus intéressante des données expérimentales que j'ai recueillies lors des mesures de magnétotransport apparaît au-delà de ce comportement standard des oscillations de Shubnikov–de Haas. En effet, à des valeurs de champ magnétique plus élevées ($B > 7$ T), les oscillations quantiques deviennent anormales et présentent une dérive de leur périodicité caractéristique en $1/B$ et cela, pour les deux espèces d'échantillons de α-(BEDT-TTF)$_2$I$_3$ sur lesquelles j'ai travaillé, le cristal épais et les cristaux fins déposés sur un substrat de polynaphthalate d'éthylène (PEN). Cette anomalie se matérialise sur les deux graphes de Landau de la Figure 2.11 par la perte de leur linéarité usuelle dans la région des forts champs magnétiques, marquée par l'apparition d'une courbure.

Si ce type de comportement singulier a été observé très récemment pour des états surfaciques d'isolants topologiques tridimensionnel [100, 101, 140], l'effet mesuré dans les

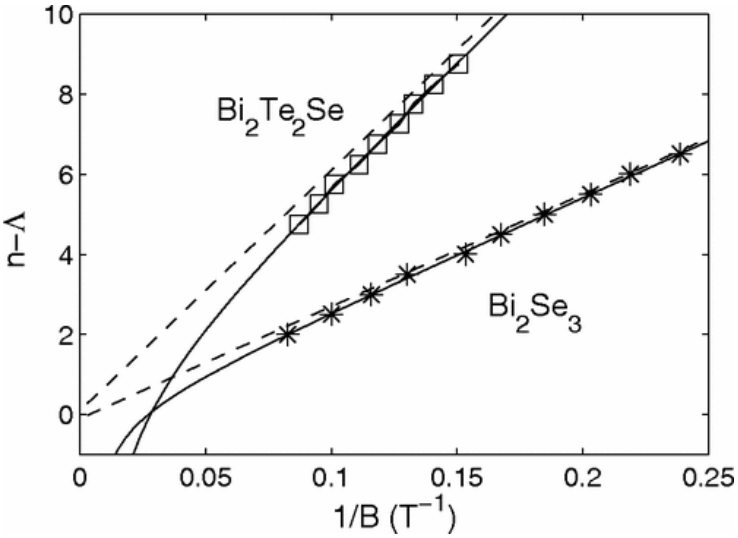

FIGURE 2.14 – Perte de la périodicité en $1/B$ à forts champs magnétiques pour les oscillations quantiques mesurées dans les états de surface d'échantillons d'isolants topologiques [140]. La même anomalie est observée dans le composé organique α-(BEDT-TTF)$_2$I$_3$, pour différents niveaux de dopage. Cependant, l'effet est plus marqué dans ce dernier et son investigation est ainsi plus aisée, notamment à des valeurs de champ magnétique accessibles en laboratoire.

cristaux de α-(BEDT-TTF)$_2$I$_3$ est davantage prononcé [27] (cf. Figure 2.14). Le matériau α-(BEDT-TTF)$_2$I$_3$ apparaît ainsi être un excellent candidat à l'investigation de ce phénomène exotique, notamment parce qu'il est accessible à des valeurs de champ magnétique raisonnables et atteignables en laboratoire.

L'interprétation théorique de cette dérive de la périodicité en $1/B$ à forts champs magnétiques fait l'objet de la section qui suit.

2.3 Une interprétation théorique de l'apériodicité des oscillations de Shubnikov–de Haas mesurées

Plusieurs explications théoriques peuvent être envisagées pour expliquer la perte de périodicité en $1/B$ observée à forts champs magnétiques dans les cristaux de α-(BEDT-TTF)$_2$I$_3$.

La première : on peut penser attacher une fréquence magnétique à un type de porteurs de charge donné, dépendant de la valeur du champ magnétique B, de la même manière que ce qui a été fait dans une analyse récente des oscillations des Shubnikov–de Haas mesurées dans des échantillons d'isolant topologique [137]. Dans le cas du α-(BEDT-TTF)$_2$I$_3$, on aurait alors une première fréquence magnétique attribuée aux porteurs de Dirac et une seconde attribuée aux porteurs massifs. Cette hypothèse est à éliminer car le changement de périodicité mesuré sur les deux types d'échantillons de α-(BEDT-TTF)$_2$I$_3$ varie lentement (voir Figure 2.10) et est ainsi incompatible avec l'apparition d'un second type de porteurs de charge impliqué dans les oscillations à une valeur précise en champ magnétique. De plus, comme je l'ai montré dans le paragraphe précédent, seuls les porteurs de Dirac interviennent dans les oscillations quantiques de la magnétorésistance mesurées jusqu'à 14 T dans les cristaux de α-(BEDT-TTF)$_2$I$_3$, car la mobilité des porteurs massifs est trop faible pour vérifier la condition $\mu B > 1$ dans la gamme de champ magnétique manipulé (cf. Figure 2.12), condition nécessaire à l'obtention des oscillations quantiques (voir équation (2.7)).

La deuxième : on peut considérer la dérive de la périodicité en $1/B$ comme un effet direct de l'inclinaison du cône de Dirac du α-(BEDT-TTF)$_2$I$_3$. Toutefois, de précédents travaux théoriques ont montré que la seule prise en compte de cette spécificité du α-(BEDT-TTF)$_2$I$_3$ conduit à la même structure de niveaux de Landau que celle du graphène avec une renormalisation de la vitesse du cône de la forme $v \to v\,(1-\beta^2)^{3/4}$, où β est un paramètre adimensionné caractérisant le degré d'inclinaison du cône de Dirac du α-(BEDT-TTF)$_2$I$_3$ et prenant une valeur typique comprise entre $0,3$ et $0,8$ [28] [30, 31, 83, 84, 99, 105]. La seule contribution de l'inclinaison du cône du α-(BEDT-TTF)$_2$I$_3$ préserve alors la périodicité des oscillations quantiques en $1/B$ et ce, pour n'importe quelle valeur de champ magnétique. Elle ne permet donc pas d'expliquer les résultats expérimentaux exotiques obtenus à forts

27. Pour rappel, comme dans le cas du système organique α-(BEDT-TTF)$_2$I$_3$, dans les isolants topologiques, il y a coexistence de porteurs de Dirac et de porteurs massifs mais les porteurs de Dirac sont surfaciques et les porteurs massifs, volumiques.

28. La valeur précise du paramètre d'inclinaison β est actuellement en débat et n'a pas été clairement déterminée. On y revient au chapitre 3.

champs magnétiques sur les deux espèces de cristaux de α-(BEDT-TTF)$_2$I$_3$.

Pour tenter d'interpréter ces résultats particuliers, en collaboration avec Jean-Noël Fuchs du Laboratoire de Physique Théorique de la Matière Condensée (Université Pierre et Marie Curie, Paris) et Mark-Oliver Goerbig du groupe « Théorie » de mon laboratoire, j'ai testé trois modèles phénoménologiques et, à chaque fois, les ai confrontés aux résultats expérimentaux recueillis sur les deux familles d'échantillons de α-(BEDT-TTF)$_2$I$_3$ manipulés. Je les présente et les discute ici dans le détail. Pour précision : dans les calculs qui suivent, l'inclinaison du cône de Dirac du α-(BEDT-TTF)$_2$I$_3$ est traitée en première approximation *via* la renormalisation de la vitesse du cône, telle que $v \to v\,(1-\beta^2)^{3/4}$.

2.3.1 La discussion d'un effet Zeeman

S'il est vrai qu'en première approximation l'effet Zeeman est négligeable dans le matériau organique α-(BEDT-TTF)$_2$I$_3$ en raison du facteur de Landé g qui y est faible, voisin de 2 [51] [29], il n'en est pas moins naturel d'interroger ses éventuelles conséquences sur le comportement des porteurs de charge du α-(BEDT-TTF)$_2$I$_3$, lorsque ce dernier est soumis à un champ magnétique en régime quantique, d'autant que l'on sait que son impact est davantage marqué dans la limite des forts champs magnétiques. C'est l'objet de ce paragraphe qui explore la répercussion d'un effet Zeeman, seul, sur la dynamique des fermions de Dirac [30] du matériau α-(BEDT-TTF)$_2$I$_3$.

Le système étudié est le gaz bidimensionnel d'électrons relativistes à l'intérieur des plans conducteurs des molécules organiques de BEDT-TTF du composé α-(BEDT-TTF)$_2$I$_3$, lorsque ce dernier est soumis à une pression hydrostatique $P > 1,5\,\mathrm{GPa}$. En présence d'un champ magnétique extérieur $\vec{B}$, appliqué dans la direction z perpendiculaire aux plans conducteurs du α-(BEDT-TTF)$_2$I$_3$, le gaz d'électrons de Dirac dans le plan $(x-y)$ peut être décrit, pour une vallée donnée et en prenant en compte un effet Zeeman, par l'hamiltonien suivant :

$$H = v\,(\Pi_x\sigma_x + \Pi_y\sigma_y) - \frac{g\mu_B B}{2}\tau_z, \tag{2.10}$$

où $v \approx 3.5 \times 10^4\mathrm{m/s}$ correspond à la vitesse renormalisée du cône qui absorbe l'inclinaison du cône de Dirac du α-(BEDT-TTF)$_2$I$_3$, $\vec{\Pi} = \vec{p} + e\vec{A}(\vec{r})$ dénote l'impulsion invariante de jauge [31], $\mu_B = \frac{e\hbar}{2m_e}$ est le magnéton de Bohr, σ_i $(i = x, y)$ sont les matrices de Pauli décrivant un pseudo-spin de sous-réseau et τ_z est la matrice de Pauli associée au véritable spin.

29. La discussion du caractère négligeable de l'effet Zeeman dans le matériau α-(BEDT-TTF)$_2$I$_3$ est proprement conduite au paragraphe 2.3.2.

30. D'après l'analyse à bas champs magnétiques détaillée dans le paragraphe 2.2.3, les porteurs de Dirac sont à l'origine des oscillations quantiques pour les deux espèces de cristaux de α-(BEDT-TTF)$_2$I$_3$ mesurées. Dans les considérations théoriques qui suivent, on s'intéresse donc uniquement à la dynamique des fermions de Dirac, en omettant les porteurs massifs très faiblement mobiles.

31. Une substitution usuelle de Peierls sous champ magnétique, $p_i \to \Pi_i = p_i + eA_i$, est prise en compte de manière implicite. Elle est valable lorsque le paramètre de maille, égal à 1 nm environ pour le α-(BEDT-TTF)$_2$I$_3$, est plus petit que la longueur magnétique $l_B = \hbar/(\sqrt{eB}) = 26/\sqrt{B(T)}\,\mathrm{nm}$ [31]. Ce qui est le cas ici avec $l_B \approx 7\,\mathrm{nm}$ pour $B_{\max} = 14\,\mathrm{T}$.

On modélise les fermions de Dirac des plans conducteurs du système organique α-(BEDT-TTF)$_2$I$_3$ par un gaz parfait d'électrons relativistes, sans interactions. Si en première approximation c'est toujours le choix qui est fait, on se propose de le discuter par des arguments à la fois qualitatifs et quantitatifs, en prenant le graphène comme référence.

D'un point de vue qualitatif, la question est difficile à trancher car deux phénomènes compensatoires entrent en compétition dans le α-(BEDT-TTF)$_2$I$_3$: d'une part c'est un système plus corrélé que le graphène, d'autre part un écrantage électronique important s'y opère en raison de sa structure cristalline lamellaire.

D'un point de vue quantitatif, la donnée du paramètre d'interactions r_s, défini comme le rapport de l'énergie moyenne de Coulomb et de l'énergie de Fermi [21], permet d'obtenir davantage d'informations. Pour le graphène comme pour le α-(BEDT-TTF)$_2$I$_3$, r_s est indépendant de la densité de porteurs de charge et se calcule selon l'expression suivante : $r_s = e^2/(\hbar\varepsilon v_F)$, où ε est la constante diélectrique du matériau [21]. Les valeurs de ε dans le graphène et dans le α-(BEDT-TTF)$_2$I$_3$ étant toujours sujet à débat, on raisonne en ordre de grandeur. Dans ce cas, on a $v_F = 10^6$ m/s et $\varepsilon \sim 10\,\varepsilon_0$ pour le graphène [104, 25] ; $v_F = 10^5$ m/s et $\varepsilon \sim 100\,\varepsilon_0$ pour le α-(BEDT-TTF)$_2$I$_3$ [68], avec ε_0 la permittivité du vide. Ainsi, les effets des corrélations et de l'écrantage s'équilibrent dans le composé organique et, pour les deux matériaux, on obtient $r_s \approx 3$. Comme la description du graphène en terme de fermions sans interactions est considérée raisonnable à cette valeur de r_s intermédiaire, on se place dans la même approximation de gaz parfait pour décrire le α-(BEDT-TTF)$_2$I$_3$. À titre d'exemple, dans le gaz bidimensionnel de GaAs, $r_s \approx 13$ pour les électrons et $r_s \approx 50$ pour les trous, lorsque la densité de porteurs de charge totale est égale à $10^9\,\mathrm{cm}^{-2}$ [21].

Le premier terme de l'hamiltonien (2.10), qui décrit les porteurs de Dirac usuels comme dans le cas du graphène, et le second terme - la contribution Zeeman - agissent dans deux espaces de Hilbert distincts. Les énergies propres - niveaux de Landau - associées à l'hamiltonien (2.10) s'écrivent ainsi directement comme la somme des énergies propres de Dirac et de Zeeman, soit :

$$E_n = \sqrt{(\hbar\omega_v)^2\, n} \mp \frac{g\mu_B B}{2} \tag{2.11}$$

avec n entier et en posant $\omega_v = \sqrt{2ev^2B/\hbar}$.

Afin de pouvoir interpréter les résultats des mesures de magnéto-transport développés au paragraphe précédent, à savoir le comportement particulier à forts champs magnétiques des oscillations quantiques obtenues sur les cristaux de α-(BEDT-TTF)$_2$I$_3$, on impose la condition du croisement des niveaux de Landau avec le niveau de Fermi, à laquelle les maxima de la magnétoconductance - qui correspondent aux pics dans la densité d'états - sont atteints (cf. paragraphe 2.6) [5, 16]. Alors, l'inversion de la relation (2.11) évaluée à $E_n = E_F$, E_F désignant l'énergie de Fermi, permet d'exprimer, en fonction du champ magnétique B, la numérotation n des niveaux de Landau qui croisent le niveau de Fermi et ainsi de retrouver la structure des graphes de Landau (n en fonction de $1/B$) construits au paragraphe 2.2.3. Pour rappel : les maxima de la magnétoconductance et ceux de la magnétorésistance coïncident (voir paragraphe 2.6) [16]. Il y a donc un décalage entre la convention théorique d'indexation des niveaux de Landau n - qui numérote les maxima de la magnétocondutance et de la magnétorésistance par un n entier - et le $\tilde{n}$ expérimental usuel employé précédemment dans l'analyse des oscillations quantiques du α-(BEDT-TTF)$_2$I$_3$ - qui repère les minima de la magnétorésistance par un $\tilde{n}$ entier. Les deux numérotations sont reliées par : $\tilde{n} = n + 1/2$.

Comme l'énergie de Fermi E_F est un paramètre fixé durant la croissance cristalline du α-(BEDT-TTF)$_2$I$_3$, la numérotation n des niveaux de Landau est uniquement une fonction du champ magnétique B de la forme :

$$n(B) = \frac{(E_F \pm g\mu_B B/2)^2}{(\hbar\omega_v)^2} = \frac{E_F^2}{2\hbar e v^2} \times \frac{1}{B} + \xi_s \frac{g\mu_B E_F}{2\hbar e v^2} + \frac{(g\mu_B)^2}{8\hbar e v^2} \times B, \tag{2.12}$$

$\xi_s = \pm$ désignant l'orientation du spin, que l'on peut réécrire de la manière compacte suivante :

$$n(B) = F \times \frac{1}{B} + n_0 \times B^0 + C \times B \tag{2.13}$$

avec

$$\begin{cases} F &= \frac{E_F^2}{2\hbar e v^2} \\ n_0 &= \xi_s \frac{g\mu_B E_F}{2\hbar e v^2} \\ C &= \frac{(g\mu_B)^2}{8\hbar e v^2} \end{cases} . \tag{2.14}$$

Les deux premiers termes de l'équation (2.13) correspondent à la théorie usuelle de Shubnikov–de Haas, F étant la fréquence magnétique responsable de la dépendance en $1/B$ des oscillations et n_0 la phase à l'origine[32], liée à la phase de Berry φ par la relation mathématique : $\tilde{n}_0 = n_0 + 1/2 = \frac{\varphi}{2\pi}$. Le troisième terme de cette équation (2.13) apporte une

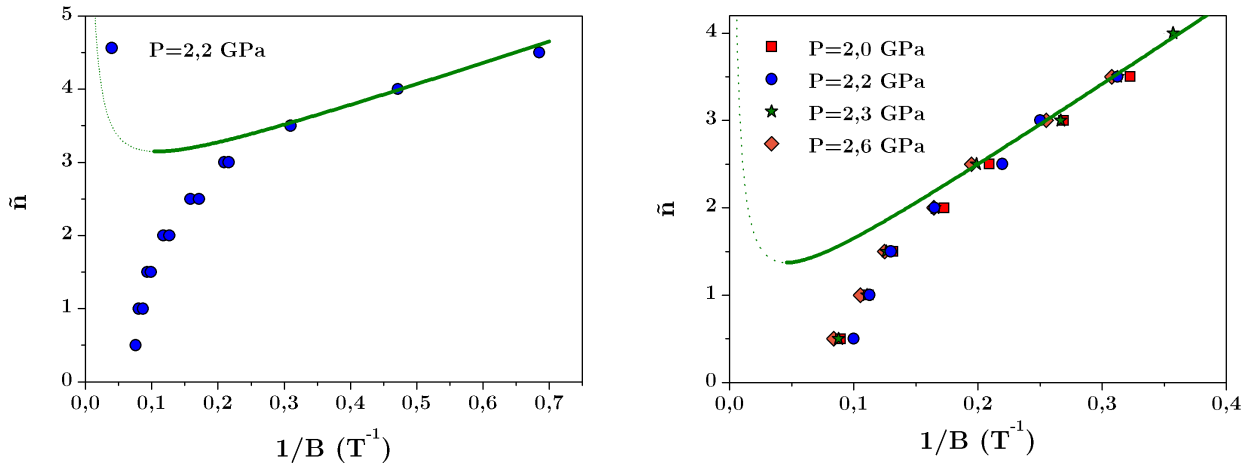

FIGURE 2.15 – L'hypothèse d'un effet Zeeman (courbe verte) ne permet pas d'expliquer la perte de périodicité en $1/B$ observée à forts champs magnétiques dans les cristaux de α-(BEDT-TTF)$_2$I$_3$ mesurés car elle conduit à l'apparition d'une courbure des graphes de Landau qui présente une concavité opposée à celle des résultats expérimentaux (voir Figure 2.11, paragraphe 2.2.3). À noter qu'à forts champs magnétiques (en pointillés), la courbe verte perd son caractère physique en associant deux solutions possibles à une même valeur de $\tilde{n}$.

32. Dans ce modèle d'effet Zeeman seul, on note que la phase à l'origine n_0 dépend de l'orientation du spin $\xi_s = \pm$ (voir équation (2.13)). Bien qu'en principe cela donne lieu à deux familles d'oscillations quantiques différentes ayant la même fréquence magnétique, celles-ci ne sont pas résolues dans le cas des mesures de magnéto-transport réalisées sur les deux types d'échantillons de α-(BEDT-TTF)$_2$I$_3$, en raison de la faiblesse relative de l'effet Zeeman.

correction à la théorie usuelle de Shubnikov–de Haas, la courbure C représentant une dérive à la dépendance en $1/B$, soit une dérive à la périodicité en $1/B$ ou dérive à la linéarité des graphes de Landau.

Par la seule prise en compte d'un effet Zeeman, on remarque que les paramètres F et C sont toujours positifs d'après leurs expressions respectives indiquées dans l'équation (2.14). Cela signifie que la correction introduite par ce modèle entraîne une augmentation progressive de l'espacement en $1/B$ des niveaux de Landau vers les forts champs magnétiques. Dans ce cas, la numérotation n des niveaux de Landau en fonction de $1/B$ développe une courbure de type concave (cf. Figure 2.15), opposée à celle obtenue à partir des résultats expérimentaux recueillis sur les échantillons de α-(BEDT-TTF)$_2$I$_3$ (voir Figure 2.11, paragraphe 2.2.3). On en conclut que l'effet Zeeman ne permet pas d'interpréter correctement la perte de la périodicité en $1/B$ des oscillations quantiques, mesurée à forts champs magnétiques dans le composé organique α-(BEDT-TTF)$_2$I$_3$.

2.3.2 La prise en compte de la distorsion des cônes de Dirac du α-(BEDT-TTF)$_2$I$_3$

Les résultats expérimentaux obtenus sur les échantillons de α-(BEDT-TTF)$_2$I$_3$ et précédemment décrits au paragraphe 2.2.3 indiquent que c'est un comportement propre à la structure de bandes du matériau organique qui est sondé à forts champs magnétiques. En effet, pour les deux espèces de cristaux de α-(BEDT-TTF)$_2$I$_3$ manipulées, l'un épais et les autres fins déposés sur un substrat de polynaphthalate d'éthylène (PEN), qui présentent des niveaux de dopage différents, on observe la même dérive qualitative par rapport à la théorie usuelle des oscillations de Shubnikov–de Haas. L'origine de ce comportement inhabituel est à rechercher dans une des propriétés intrinsèques du α-(BEDT-TTF)$_2$I$_3$: contrairement à un cône linéaire idéal, le cône de Dirac du composé organique apparaît distordu sur sa structure de bandes calculée sous forte pression hydrostatique [4].

Rôle d'un terme de courbure asymétrique en électron-trou

Dans le but d'explorer le rôle de la structure de bandes particulière du α-(BEDT-TTF)$_2$I$_3$ sur ses oscillations quantiques et une possible dérive à leur périodicité en $1/B$, la distorsion du cône de Dirac du système organique est prise en compte par l'intermédiaire d'un terme de correction parabolique phénoménologique qui brise la symétrie électron-trou. Ce choix s'appuie sur les résultats, présentés paragraphe 1.3.1 chapitre 1, des mesures de transport électronique réalisées sur des cristaux de α-(BEDT-TTF)$_2$I$_3$ dopés en électrons et qui témoignent d'une asymétrie entre la bande de conduction et la bande de valence du composé organique à l'endroit de son cône de Dirac [126, 122]. L'hamiltonien correspondant s'écrit alors, pour une vallée et une projection de spin données, de la manière suivante :

$$H = v\left(\Pi_x\sigma_x + \Pi_y\sigma_y\right) + \frac{\vec{\Pi}^2}{2m}\sigma_0, \tag{2.15}$$

avec $v \approx 3,5\times10^4$m/s la vitesse renormalisée du cône de Dirac incliné du α-(BEDT-TTF)$_2$I$_3$, $\Pi_i = -i\hbar\nabla_i + eA_i$ l'impulsion invariante de jauge, σ_i $(i = x, y)$ les matrices de Pauli décrivant

un pseudo-spin de sous-réseau et σ_0 la matrice identité[33]. Le premier terme de l'hamiltonien (2.15), qui décrit les porteurs de Dirac usuels comme dans le cas du graphène, est maintenant complété par un terme de courbure asymétrique caractérisé par un paramètre de masse m. Sans perte de généralité, on suppose que la vitesse v est toujours positive ; par ailleurs, le paramètre de masse m peut être positif ou négatif selon la concavité de la distorsion du cône de Dirac, comme le montre la Figure 2.16.

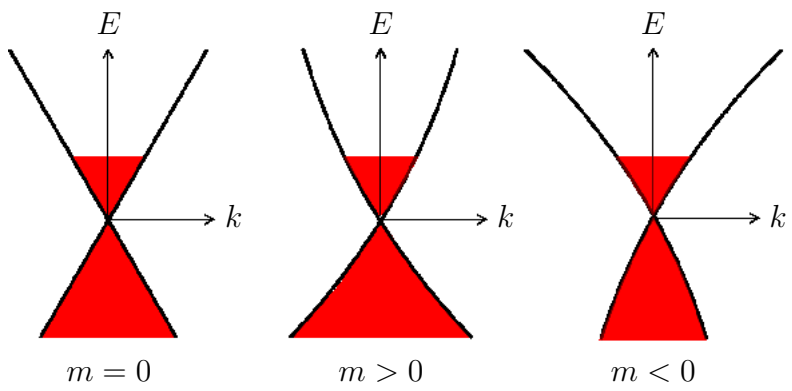

FIGURE 2.16 – La description théorique de la distorsion du cône de Dirac du α-(BEDT-TTF)$_2$I$_3$ se fait par un terme de courbure qui brise la symétrie électron-trou. À ce terme de courbure est associé un paramètre de masse m, dont le signe est relié à la concavité de la correction parabolique. **À gauche** : Cône de Dirac linéaire, comme dans le cas du graphène.—**Au milieu** : Cône de Dirac distordu ($m > 0$).—**À droite** : Cône de Dirac distordu ($m < 0$).

Quel que soit le choix de jauge, l'hamiltonien (2.15) peut être réécrit en fonction des opérateurs d'échelle $a = \frac{l_B}{\sqrt{2}\hbar}(\Pi_x - i\Pi_y)$ et $a^\dagger = \frac{l_B}{\sqrt{2}\hbar}(\Pi_x + i\Pi_y)$, qui satisfont la relation usuelle de commutation $\left[a, a^\dagger\right] = 1$, comme suit :

$$H = \begin{pmatrix} \frac{\hbar^2}{2ml_B^2}\left(2a^\dagger a + 1\right) & \frac{\sqrt{2}\hbar v}{l_B} a \\ \frac{\sqrt{2}\hbar v}{l_B} a^\dagger & \frac{\hbar^2}{2ml_B^2}\left(2a^\dagger a + 1\right) \end{pmatrix}, \tag{2.16}$$

où $l_B = \sqrt{\hbar/(eB)}$ désigne la longueur magnétique.

La résolution de l'équation de Schrödinger stationnaire $H\left|\psi\right\rangle = E\left|\psi\right\rangle$, H étant l'hamiltonien défini par l'équation (2.16), s'effectue au moyen de l'ansatz $\left|\psi\right\rangle \propto \begin{pmatrix} \left|n-1\right\rangle \\ \left|n\right\rangle \end{pmatrix}$ et les niveaux de Landau - énergies propres de l'hamiltonien H - sont de la forme :

$$E_n = \hbar\omega_m n \pm \sqrt{(\hbar\omega_v)^2 n + \left(\frac{\hbar\omega_m}{2}\right)^2}, \tag{2.17}$$

avec $n \geq 1$ et en posant $\omega_m = eB/m$, $\omega_v = \sqrt{2ev^2B/\hbar}$ (pour $n = 0$, $E_0 = +\frac{\hbar\omega_m}{2}$ indépendamment de la vallée). La partie positive de l'équation (2.17) correspond à la contribution

33. L'hamiltonien (2.15) a été utilisé pour décrire le graphène dans la référence [120] et est très proche du modèle de Rashba [13, 27].

de la bande de conduction et la partie négative, à la contribution de la bande de valence.

En suivant la démarche développée précédemment dans l'étude de l'effet Zeeman sur la dynamique des porteurs de Dirac du α-(BEDT-TTF)$_2$I$_3$, on cherche maintenant à déterminer l'expression de la numérotation n des niveaux de Landau en fonction du champ magnétique B, de sorte à retrouver la structure des graphes de Landau et ainsi à confronter ce deuxième modèle phénoménologique aux résultats expérimentaux obtenus sur les cristaux de α-(BEDT-TTF)$_2$I$_3$. Pour cela, on inverse l'écriture des niveaux de Landau (équation (2.17)) évaluée à $E_n = E_F$: $(E_F - \hbar\omega_m n)^2 = (\hbar\omega_v)^2 n + \left(\frac{\hbar\omega_m}{2}\right)^2$ et on aboutit à une équation polynomiale du second degré en n :

$$(\hbar\omega_m)^2 n^2 - \left(2\hbar\omega_m E_F + (\hbar\omega_v)^2\right) n + E_F^2 - \left(\frac{\hbar\omega_m}{2}\right)^2 = 0\,. \tag{2.18}$$

Le discriminant Δ associé à cette équation polynomiale (2.18) est égal à : $\Delta = (\hbar\omega_v)^4 + 4\,(\hbar\omega_m)\,(\hbar\omega_v)^2\,E_F + (\hbar\omega_m)^4$ et la numérotation n des niveaux de Landau se calcule facilement [34] :

$$n(B) = \frac{\frac{m^2v^2}{\hbar e} + \frac{mE_F}{\hbar e} - \sqrt{\left(\frac{m^2v^2}{\hbar e}\right)^2 + 2\frac{mE_F}{\hbar e}\frac{m^2v^2}{\hbar e} + B^2/4}}{B}\,. \tag{2.19}$$

$n(B)$ est une fonction du champ magnétique B uniquement et dépend du paramètre de l'énergie de Fermi E_F qui, suivant la nature du dopage induit par les conditions expérimentales lors de la croissance cristalline des échantillons α-(BEDT-TTF)$_2$I$_3$, est soit positif, soit négatif (voir paragraphe 1.3.1, chapitre 1). Pour tenir compte du signe de E_F ainsi que de celui du paramètre de masse m lié à la correction parabolique qui modélise la distorsion du cône de Dirac du composé organique, on introduit un nouveau paramètre : $s = \mathrm{sign}(E_F)\,\mathrm{sign}(m)$ et l'expression de $n(B)$ (équation (2.19)) se réécrit de la manière suivante :

$$n(B) = \frac{\frac{|m|^2v^2}{\hbar e} + s\frac{|m||E_F|}{\hbar e} - \sqrt{\left(\frac{|m|^2v^2}{\hbar e}\right)^2 + 2s\frac{|m||E_F|}{\hbar e}\frac{|m|^2v^2}{\hbar e} + B^2/4}}{B}\,. \tag{2.20}$$

Sachant que le terme de distorsion parabolique de l'hamiltonien (2.15) est une correction comparée au terme du cône de Dirac, on effectue un développement en puissances de B, c'est-à-dire à $1/m$ petit, de l'équation (2.20) et on obtient une expression approchée compacte de la numérotation n des niveaux de Landau en fonction du champ magnétique B :

$$n(B) \approx F \times \frac{1}{B} + n_0 \times B^0 + C \times B + \mathcal{O}(B^3) \tag{2.21}$$

avec

$$\begin{cases} F &= \frac{m^2v^2}{\hbar e}\left(1 + \frac{E_F}{mv^2} - \sqrt{1 + 2\frac{E_F}{mv^2}}\right) = \frac{|m|^2v^2}{\hbar e}\left(1 + s\frac{|E_F|}{|m|v^2} - \sqrt{1 + 2s\frac{|E_F|}{|m|v^2}}\right) \\ n_0 &= 0 \\ C &= -\frac{\hbar e}{8m^2v^2}\frac{1}{\sqrt{1+2\frac{E_F}{mv^2}}} = -\frac{\hbar e}{8|m|^2v^2}\frac{1}{\sqrt{1+2s\frac{|E_F|}{|m|v^2}}} \end{cases}\,. \tag{2.22}$$

34. On sélectionne la racine négative, c'est-à-dire le signe négatif devant la racine carrée, afin de retrouver le résultat usuel $n = \frac{E_F^2}{(\hbar\omega_v)^2} = \frac{E_F^2}{2\hbar e v^2 B}$ dans la limite où $\omega_m = \frac{eB}{m} \to 0$.

On remarque alors que la phase à l'origine n_0 est nulle, ce qui correspond à la signature des porteurs de Dirac dans la convention théorique d'indexation des niveaux de Landau. En outre, la fréquence magnétique F et la courbure C sont des paramètres respectivement toujours positif et négatif (cf. équation (2.22)). Ce qui se traduit par le fait que la prise en compte d'une distorsion du cône de Dirac du α-(BEDT-TTF)$_2$I$_3$ *via* un terme de courbure parabolique asymétrique en électron-trou induit une correction qui entraîne une diminution progressive de l'espacement en $1/B$ des niveaux de Landau vers les forts champs magnétiques. En conséquence, la numérotation n des niveaux de Landau en fonction de $1/B$ développe une courbure de type convexe (voir Figure 2.17), pareillement à celle des graphes de Landau tracés à partir des oscillations quantiques mesurées dans le α-(BEDT-TTF)$_2$I$_3$ (voir Figure 2.11, paragraphe 2.2.3).

Bien que ce deuxième modèle phénoménologique semble qualitativement décrire correctement les résultats expérimentaux, on le teste quantitativement en l'appliquant aux mesures de magnéto-transport recueillies sur les deux familles de cristaux de α-(BEDT-TTF)$_2$I$_3$ manipulées ; l'ajustement des données expérimentales pour les deux types d'échantillons de α-(BEDT-TTF)$_2$I$_3$ mesurés est présenté sur la Figure 2.17. Lors de cet ajustement, la valeur de $\tilde{n}_0$ est fixée à sa valeur de Dirac [35] demi-entière - ce qui correspond à un n_0 entier -, et les deux autres paramètres d'ajustement F et C sont laissés libres d'évoluer. Les valeurs de F et de C issues de l'ajustement sont indiquées dans la Table 2.1, avec leurs incertitudes respectives. Celles-ci signalent que l'expression approchée de la numérotation n des niveaux de Landau en fonction du champ magnétique B de l'équation (2.21) est valable jusqu'à $B < \sqrt{F/|C|} \approx 5\,\mathrm{T}$, soit $1/B > 0,2\,\mathrm{T}^{-1}$ pour les deux familles d'échantillons manipulées. On rappelle ici que l'hamiltonien de départ (2.15) est tronqué à l'ordre p^2.

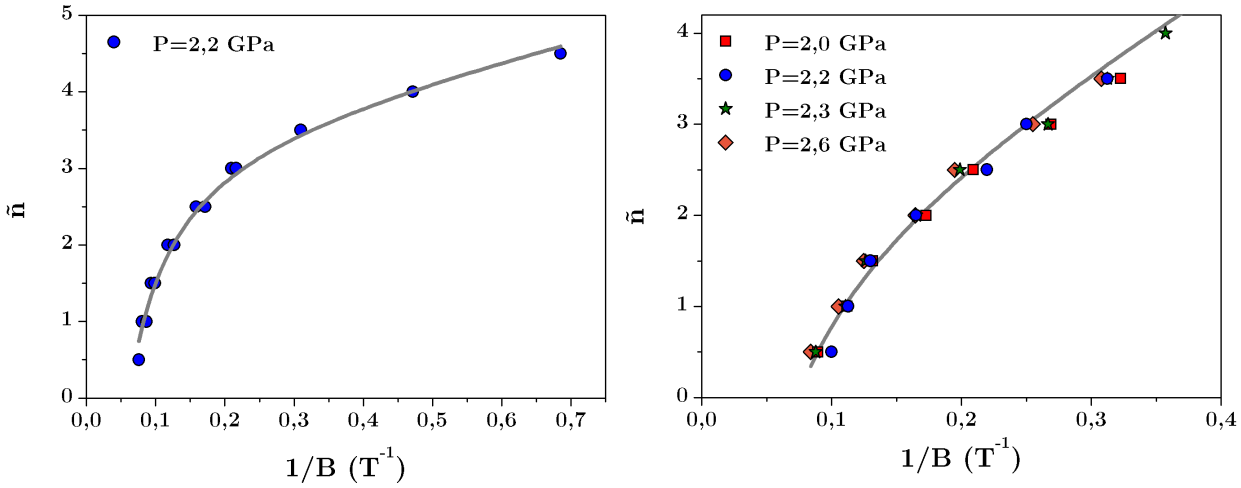

FIGURE 2.17 – Résultat de l'ajustement des points expérimentaux (courbe grise), obtenus sur les deux familles d'échantillons de α-(BEDT-TTF)$_2$I$_3$ manipulées, par le modèle théorique prenant en compte la distorsion du cône de Dirac du α-(BEDT-TTF)$_2$I$_3$ *via* un terme de courbure asymétrique en électron-trou. Pour les deux types d'échantillons mesurés, l'accord entre expérience et théorie est correct.

35. La valeur de $\tilde{n}_0$, ou de manière équivalente celle de n_0, a été déterminée lors de l'analyse à bas champs magnétiques des oscillations quantiques observées dans la magnétorésistance des cristaux de α-(BEDT-TTF)$_2$I$_3$ mesurés (voir paragraphe 2.2.3).

À partir de la détermination des paramètres F et C, deux couples de solution (E_F, m) [36] sont possibles pour chacune des deux espèces d'échantillons de α-(BEDT-TTF)$_2$I$_3$ mesurées selon la valeur de $s = \pm 1$, qui dépend du signe relatif entre le paramètre de masse m de la correction parabolique et l'énergie de Fermi E_F [37]. L'analyse des différentes solutions des couples (E_F, m) conduit au choix $s = +1$, de manière à obtenir des valeurs semblables du paramètre de masse m pour les deux types d'échantillons de α-(BEDT-TTF)$_2$I$_3$ et ainsi à conserver la nature intrinsèque de ce dernier dans la mesure où, par définition, le paramètre de masse m quantifie la distorsion du cône de Dirac du matériau organique. Cela impose que l'énergie de Fermi E_F soit du même signe que le paramètre de masse m et ce, pour les deux familles d'échantillons de α-(BEDT-TTF)$_2$I$_3$ manipulées, l'échantillon épais et les échantillons fins déposés sur un substrat de polynaphthalate d'éthylène (PEN). En d'autres termes, les deux types d'échantillons doivent nécessairement avoir la même nature de dopage avec $E_F > 0$ pour un dopage en électrons et $E_F < 0$ pour un dopage en trous. Ce qui est le cas d'après les mesures d'effet Hall obtenues sur les deux espèces de cristaux de α-(BEDT-TTF)$_2$I$_3$, les deux signaux d'effet Hall ayant la même forme avec la particularité d'un changement de signe de leur pente dans la fenêtre expérimentale du champ magnétique manipulé (cf. Figure 2.18). Plus précisément, à bas champs magnétiques, là où la conduction est dominée par les porteurs de charges très mobiles [46] - les porteurs de Dirac -, la pente de l'effet Hall est négative. Les fermions de Dirac présentent donc un caractère électronique :

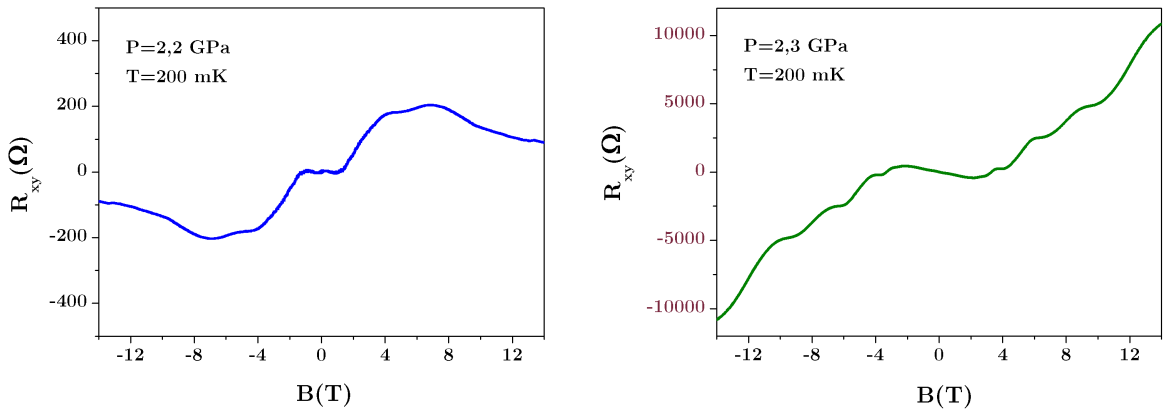

FIGURE 2.18 – Signaux typiques de l'effet Hall mesurés pour les deux familles d'échantillons de α-(BEDT-TTF)$_2$I$_3$ manipulés dans leur phase de Dirac ($P > 1,5$ GPa), après antisymétrisation par rapport au champ magnétique B. Pour chacune de ces deux espèces d'échantillons, avec des niveaux de dopage différents, on observe un changement de signe de la pente de l'effet Hall, qui témoigne de la coexistence de plusieurs types de porteurs de charge. À bas champs magnétiques, les porteurs de charges les plus mobiles dominent le signal de l'effet Hall dont la pente est négative : les fermions de Dirac ont un caractère électronique et les deux espèces d'échantillons de α-(BEDT-TTF)$_2$I$_3$ sont dopés en électrons, soit $E_F > 0$. **À gauche** : Cristal épais de α-(BEDT-TTF)$_2$I$_3$.—**À droite** : Cristal fin de α-(BEDT-TTF)$_2$I$_3$ déposé sur un substrat de polynaphthalate d'éthylène (PEN).

36. Comme les grandeurs E_F et T_F sont reliées par la formule $E_F = k_B \times T_F$, on les emploie de manière équivalente.

37. La densité surfacique des porteurs de charge, n_{2D}, est déterminée sans ambiguïté à partir de la valeur de la fréquence magnétique F *via* la relation usuelle de l'équation (2.8) (cf. paragraphe 2.2.3).

les deux familles d'échantillons de α-(BEDT-TTF)$_2$I$_3$ sont dopés en électrons ($E_F > 0$), ce qui, de surcroît, conditionne le signe du paramètre de masse m : $m > 0$.

TABLE 2.1 – Paramètres obtenus à partir du résultat de l'ajustement théorique pour les deux types d'échantillons de α-(BEDT-TTF)$_2$I$_3$ mesurés dans le cas où $s = +1$, pour lequel l'énergie de Fermi E_F et le paramètre de masse m ont le même signe, à savoir positifs. On précise que m_e dénote la masse élémentaire de l'électron et que $v \approx 3,5 \times 10^4$m/s [127].

Quantité	Echantillon épais	Echantillons fins
F (T)	$2,5 \pm 0,5$	$8,5 \pm 0,5$
C (T^{-1})	$-0,22 \pm 0,02$	$-0,17 \pm 0,03$
n_{2D} (cm^{-2})	$(2,4 \pm 0,5) \times 10^{11}$	$(8,3 \pm 0,5) \times 10^{11}$
T_F (K)	140 ± 44	570 ± 130
m (m_e)	$0,030 \pm 0,005$	$0,022 \pm 0,005$

Comme on peut le voir Figure 2.17, l'accord entre l'ajustement théorique et les points expérimentaux est correct. De plus, bien que l'on sorte du domaine de validité de l'approximation utilisée, les paramètres d'ajustement obtenus sont raisonnables et cohérents (cf. Table 2.1). En effet, l'ajustement donne des valeurs de fréquences magnétiques F qui, pour les deux types d'échantillons de α-(BEDT-TTF)$_2$I$_3$ manipulés, coïncident avec celles déterminées précédemment *via* la pente des extrapolations linéaires des graphes de Landau lors de l'analyse à bas champs magnétiques des oscillations quantiques mesurées (cf. Table 2.1 et paragraphe 2.2.3). Par ailleurs, le paramètre de masse m, qui décrit la distorsion intrinsèque du cône de Dirac du α-(BEDT-TTF)$_2$I$_3$, ne dépend pas, aux incertitudes d'ajustement près, des deux types d'échantillons de α-(BEDT-TTF)$_2$I$_3$ mesurés, qui ont chacun un niveau de Fermi propre. On obtient finalement que la température de Fermi T_F des échantillons fins est plus élevée que celle de l'échantillon épais, ce qui est cohérent avec le fait que le dopage, induit par le substrat de polynaphthalate d'éthylène (PEN) sur lequel les échantillons fins sont déposés, y est volontairement plus important.

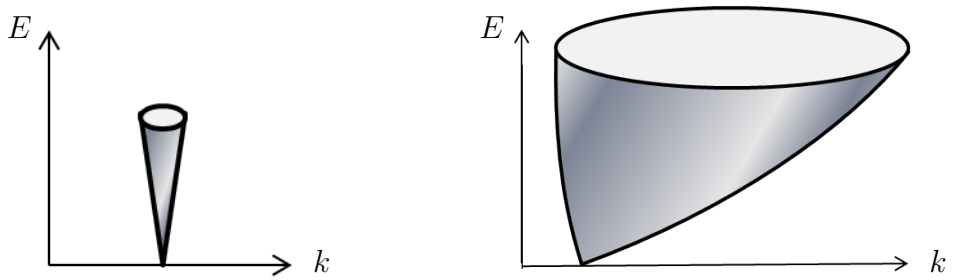

FIGURE 2.19 – Contrairement au cône de Dirac du graphène, le cône de Dirac du composé organique α-(BEDT-TTF)$_2$I$_3$ sous forte pression hydrostatique ($P > 1,5$ GPa) est incliné et distordu. Cette distorsion peut être décrite par un terme de courbure parabolique associé à un paramètre de masse m et sa concavité est telle que $m > 0$. **À gauche** : Modélisation du cône de Dirac du graphène.—**À droite** : Modélisation du cône de Dirac du matériau organique α-(BEDT-TTF)$_2$I$_3$.

En conclusion, la prise en compte d'une distorsion du cône de Dirac du composé organique α-(BEDT-TTF)$_2$I$_3$, brisant la symétrie électron-trou, permet d'apporter une description correcte de la perte de périodicité à forts champs magnétiques des oscillations quantiques mesurées dans le matériau organique. Ainsi, contrairement au cas du graphène, le cône de Dirac du système organique α-(BEDT-TTF)$_2$I$_3$ est non seulement incliné mais aussi distordu avec une concavité telle que $m > 0$. La Figure 2.19 présente une modélisation de ces deux types de cônes de Dirac, cône de Dirac du graphène et cône de Dirac du α-(BEDT-TTF)$_2$I$_3$, et permet de visualiser leur structure respective.

Discutons à présent la prise en compte à la fois de la courbure parabolique asymétrique en électron-trou et de l'effet Zeeman. L'hamiltonien complet s'écrit alors comme suit :

$$H = v\left(\Pi_x\sigma_x + \Pi_y\sigma_y\right) + \frac{\vec{\Pi}^2}{2m}\sigma_0 - \frac{g\mu_B B}{2}\tau_z\,, \tag{2.23}$$

où tous les termes ont été introduits et explicités précédemment, et les niveaux de Landau associés sont de la forme :

$$E_n = \hbar\omega_m n \pm \sqrt{(\hbar\omega_v)^2 n + \left(\frac{\hbar\omega_m}{2}\right)^2} \mp \frac{g\mu_B B}{2}, \tag{2.24}$$

avec n entier et en posant $\omega_m = eB/m$ et $\omega_v = \sqrt{2ev^2B/\hbar}$. D'après les valeurs du paramètre de masse m indiquées Table 2.1, on peut noter que $g/2 \ll m_e/m$, ce qui signifie que l'écartement Zeeman $g\mu_B B/2$ est faible, comparé au terme de courbure correctif quantifié en énergie par $\hbar\omega_m$.

À partir de l'inversion de l'expression des niveaux de Landau (équation(2.24)) évaluée à $E_n = E_F$:

$$\left[\left(E_F \pm \frac{g\mu_B B}{2}\right) - \hbar\omega_m n\right]^2 = \left(\hbar\omega_v\right)^2 n + \left(\frac{\hbar\omega_m}{2}\right)^2,$$

on obtient l'équation polynomiale du second degré en n suivante :

$$\left(\hbar\omega_m\right)^2 n^2 - \left[2\hbar\omega_m\left(E_F \pm \frac{g\mu_B B}{2}\right) + \left(\hbar\omega_v\right)^2\right] n + \left(E_F \pm \frac{g\mu_B B}{2}\right)^2 + \left(\frac{\hbar\omega_m}{2}\right)^2 = 0. \tag{2.25}$$

En remarquant que la transformation $E_F \to \tilde{E}_F = E_F \pm \frac{g\mu_B B}{2}$ permet de retrouver exactement la structure de l'équation (2.18) du traitement de la correction parabolique asymétrique en électron-trou :

$$\left(\hbar\omega_m\right)^2 n^2 - \left[2\hbar\omega_m\tilde{E}_F + \left(\hbar\omega_v\right)^2\right] n + \tilde{E}_F^2 - \left(\frac{\hbar\omega_m}{2}\right)^2 = 0\,, \tag{2.26}$$

la solution de l'équation (2.26) s'obtient immédiatement [38] :

$$n(B) = \frac{\frac{m^2v^2}{\hbar e} + \frac{m\tilde{E}_F}{\hbar e} - \sqrt{\left(\frac{m^2v^2}{\hbar e}\right)^2 + 2\frac{m\tilde{E}_F}{\hbar e}\frac{m^2v^2}{\hbar e} + B^2/4}}{B}\,. \tag{2.27}$$

Le développement à bas champs magnétiques de l'équation (2.27) conduit à une expression compacte approchée de la numérotation n des niveaux de Landau en fonction du champ magnétique B :

$$n(B) \approx F \times \frac{1}{B} + n_0 \times B^0 + C \times B + \mathcal{O}(B^3) \tag{2.28}$$

38. On choisit la racine négative, pour le même argument que précédemment.

avec

$$\begin{cases} F &= \frac{m^2v^2}{\hbar e}\left(1+\frac{E_F}{mv^2}-\sqrt{1+2\frac{E_F}{mv^2}}\right) \\ C &= -\frac{\hbar e}{8m^2v^2}\frac{1}{\sqrt{1+2\frac{E_F}{mv^2}}}\left(1-\frac{\left(g\mu_B\frac{m}{\hbar e}\right)^2}{1+2\frac{E_F}{mv^2}}\right) \\ n_0 &= \xi_s\left(1-\frac{1}{\sqrt{1+2\frac{E_F}{mv^2}}}\right)\frac{m}{\hbar e}\frac{g\mu_B}{2} \end{cases} . \tag{2.29}$$

On observe alors que le paramètre F est le même, avec ou sans la contribution de l'effet Zeeman, ce qui n'est pas le cas du paramètre C qui est modifié par la prise en compte de l'effet Zeeman. En effet, celui-ci conduit à une diminution de C, c'est-à-dire à une diminution de la déviation à la périodicité en $1/B$. Ainsi, même si l'espacement des niveaux de Landau est qualitativement modifié de la même manière que dans le cas du modèle de la courbure asymétrique développé précédemment, donc comme dans celui des résultats expérimentaux, quantitativement cette correction est beaucoup moins prononcée et ne permet pas d'ajuster correctement les résultats expérimentaux.

Rôle d'un terme de courbure symétrique en électron-trou

Bien que la prise en compte d'une distorsion asymétrique en électron-trou décrive de façon satisfaisante les oscillations quantiques mesurées sur les cristaux de α-(BEDT-TTF)$_2$I$_3$, on s'intéresse maintenant à la description de la distorsion du cône de Dirac du matériau organique *via* un terme de courbure parabolique symétrique en électron-trou. Dans ce cas, le nouvel hamiltonien s'écrit, pour une vallée et une projection de spin données [39], de la manière suivante :

$$H = v\left(\Pi_x\sigma_x + \Pi_y\sigma_y\right) + \frac{\vec{\Pi}^2}{2M}\sigma_z, \tag{2.30}$$

où $v \approx 3,5\times10^4$m/s est toujours la vitesse du cône renormalisée absorbant l'inclinaison du cône de Dirac du α-(BEDT-TTF)$_2$I$_3$, $\Pi_i = -i\hbar\nabla_i + eA_i$ dénote l'impulsion invariante de jauge, σ_i $(i = x, y, z)$ sont les matrices de Pauli décrivant un pseudo-spin de sous-réseau et M le paramètre de masse caractérisant la correction parabolique symétrique en particule-trou.

Comme dans le cas précédent du traitement analytique de la courbure asymétrique en électron-trou, quel que soit le choix de jauge, l'hamiltonien (2.30) peut être réécrit comme suit, en fonction de la longueur magnétique l_B et des opérateurs d'échelle, a et $a^\dagger$, définis précédemment :

$$H = \begin{pmatrix} \frac{\hbar^2}{2Ml_B^2}\left(2a^\dagger a+1\right) & \frac{\sqrt{2}\hbar v}{l_B}a \\ \frac{\sqrt{2}\hbar v}{l_B}a^\dagger & -\frac{\hbar^2}{2Ml_B^2}\left(2a^\dagger a+1\right) \end{pmatrix} . \tag{2.31}$$

Toujours en utilisant l'ansatz $|\psi\rangle \propto \begin{pmatrix} |n-1\rangle \\ |n\rangle \end{pmatrix}$, les niveaux de Landau associés à l'hamiltonien (2.31) se calculent et sont de la forme :

$$E_n = -\frac{\hbar\omega_M}{2} \pm \sqrt{\left(\hbar\omega_v\right)^2 n + \left(\hbar\omega_M\right)^2 n^2}\,, \tag{2.32}$$

39. L'hamiltonien pour l'autre vallée peut être obtenu en remplaçant $\Pi_x \to -\Pi_x$.

avec n entier et en posant $\omega_M = eB/M$ et $\omega_v = \sqrt{2ev^2B/\hbar}$.

L'inversion de l'écriture des niveaux de Landau (équation (2.32)) évaluée à $E_n = E_F$ pour retrouver la structure des graphes de Landau (n en fonction de $1/B$) donne : $\left(E_F + \frac{\hbar\omega_M}{2}\right)^2 = (\hbar\omega_v)^2 n + (\hbar\omega_M)^2 n^2$, qui se réécrit sous l'équation polynomiale du second degré en n suivante :

$$(\hbar\omega_M)^2 n^2 + (\hbar\omega_v)^2 n - \left(E_F + \frac{\hbar\omega_M}{2}\right)^2 = 0. \tag{2.33}$$

Le discriminant Δ associé à cette équation (2.33) polynomiale est égal à $\Delta = (\hbar\omega_v)^4 + 4(\hbar\omega_M)^2 E^2 + 4(\hbar\omega_M)^3 E_F + (\hbar\omega_M)^4$ et la numérotation n des niveaux de Landau s'exprime en fonction du champ magnétique B [40] :

$$n(B) = \frac{-\frac{M^2v^2}{\hbar e} + \sqrt{\left(\frac{M^2v^2}{\hbar e}\right)^2 + \left(\frac{ME_F}{\hbar e}\right)^2 + \frac{ME_F}{\hbar e}B + B^2/4}}{B}. \tag{2.34}$$

Sachant que le terme de distorsion parabolique de l'hamiltonien (2.30) est une correction comparée au terme du cône de Dirac, le développement asymptotique en puissances de B, c'est-à-dire à $1/M$ petit, de l'équation (2.34) conduit à une expression approchée de la numérotation n des niveaux de Landau en fonction du champ magnétique B :

$$\begin{aligned} n(B) &= \frac{-\frac{M^2v^2}{\hbar e}+\sqrt{\left(\frac{M^2v^2}{\hbar e}\right)^2+\left(\frac{ME_F}{\hbar e}\right)^2}}{B} + \frac{\xi\frac{ME_F}{2\hbar e}}{\sqrt{\left(\frac{M^2v^2}{\hbar e}\right)^2+\left(\frac{ME_F}{\hbar e}\right)^2}} + \frac{1-\left(\frac{ME_F}{\hbar e}\right)^2/\left(\left(\frac{M^2v^2}{\hbar e}\right)^2+\left(\frac{ME_F}{\hbar e}\right)^2\right)}{8\sqrt{\left(\frac{M^2v^2}{\hbar e}\right)^2+\left(\frac{ME_F}{\hbar e}\right)^2}}B \\ &+ \mathcal{O}(B^3), \end{aligned} \tag{2.35}$$

$\xi = \pm$ dénotant la vallée [41], que l'on peut finalement réécrire de manière compacte comme suit :

$$n(B) \approx F \times \frac{1}{B} + n_0 \times B^0 + C \times B + \mathcal{O}(B^3) \tag{2.36}$$

avec

$$\begin{cases} F &= \frac{M^2v^2}{\hbar e}\left(-1 + \sqrt{1 + \left(\frac{E_F}{Mv^2}\right)^2}\right) \\ C &= \frac{\hbar e}{8M^2v^2}\frac{1}{\sqrt{1+\left(\frac{E_F}{Mv^2}\right)^2}}\left[1 - \frac{E_F^2}{(Mv^2)^2+E_F^2}\right] \\ n_0 &= \frac{1}{2}\frac{\xi E_F}{\sqrt{(Mv^2)^2+E_F^2}} \end{cases}. \tag{2.37}$$

On remarque que les paramètres F et C donnés par l'équation (2.37) sont tous les deux toujours positifs, comme dans le cas de la prise en compte d'un effet Zeeman seul [42]. Cette

40. Seule la racine positive est une solution physique car l'index n doit nécessairement être un nombre entier positif.

41. L'hamiltonien (2.30) est donné par la vallée $\xi = +$. L'étude de l'autre vallée ($\xi = -$) revient à remplacer Π_x par $-\Pi_x$.

42. On note également que la phase à l'origine n_0 dépend de l'index de vallée $\xi = \pm$ (cf. équation (2.37)). Cette dépendance peut être interprétée comme un effet de vallée de Zeeman, qui donnerait lieu à deux familles d'oscillations décalées en champ magnétique, chacune correspondant à une vallée propre.

description théorique de la distorsion du cône de Dirac du α-(BEDT-TTF)$_2$I$_3$, par l'intermédiaire d'une correction parabolique symétrique en électron-trou, induit une augmentation progressive de l'espacement en $1/B$ des niveaux de Landau vers les forts champs magnétiques. Ce qui se traduit par le fait que la numérotation n des niveaux de Landau en fonction de $1/B$ développe une courbure de type concave (voir Figure 2.20), contrairement à ce qui est observé pour les deux familles d'échantillons de α-(BEDT-TTF)$_2$I$_3$ sondés (cf. Figure 2.11, paragraphe 2.2.3). Ce modèle phénoménologique est donc lui aussi inadapté à l'interprétation des résultats expérimentaux obtenus sur les cristaux de α-(BEDT-TTF)$_2$I$_3$ et apporte une confirmation supplémentaire de l'asymétrie entre les bandes de conduction et de valence du matériau organique au voisinage de ses cônes de Dirac, révélée par les mesures d'effet Hall sur des cristaux de α-(BEDT-TTF)$_2$I$_3$ dopés en électrons [126, 122] (voir paragraphe 1.3.1, chapitre 1).

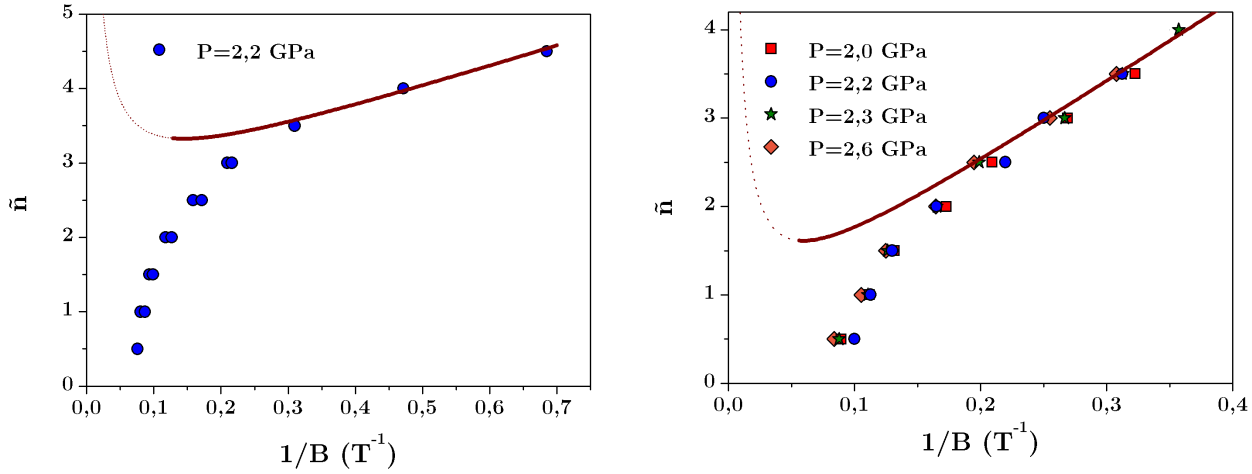

FIGURE 2.20 – Comme dans le cas de l'effet Zeeman seul, la prise en compte de la distorsion du cône de Dirac du α-(BEDT-TTF)$_2$I$_3$ *via* un terme de courbure parabolique symétrique en électron-trou (courbe marron) développe une courbure concave sur les graphes de Landau, contrairement à ce qui est observé pour les échantillons de α-(BEDT-TTF)$_2$I$_3$ mesurés. Cela met en évidence l'asymétrie des cônes de Dirac du système organique et vient confirmer de précédents résultats de transport électronique recueillis sur des échantillons de α-(BEDT-TTF)$_2$I$_3$ dopés en électrons [126, 122]. À noter qu'à forts champs magnétiques (en pointillés), la courbe marron perd son caractère physique en associant deux solutions possibles à une même valeur de $\tilde{n}$.

2.4 Un test expérimental du modèle théorique phénoménologique

Si le modèle théorique phénoménologique - qui prend en compte une distorsion asymétrique du cône de Dirac du composé organique α-(BEDT-TTF)$_2$I$_3$ lorsque l'on s'éloigne de son point de Dirac - semble apporter une interprétation correcte de la perte de la périodicité en $1/B$ des oscillations quantiques mesurées à forts champs magnétiques jusqu'à 14 T dans différents échantillons du matériau organique dotés de niveaux de dopage propres, il n'en est pas moins nécessaire de le vérifier en le confrontant à d'autres résultats obtenus de manière

indépendante sur le système organique. Pour cela, on songe dans un premier temps à comparer la forme particulière de la distorsion du cône de Dirac du composé organique émergeant de l'analyse des oscillations quantiques (voir Figure 2.19) aux prédictions des calculs *ab initio* de structure de bandes du α-(BEDT-TTF)$_2$I$_3$ sous fortes pressions hydrostatiques. Mais, comme la distorsion apparaît à des énergies relativement faibles - de l'ordre de la dizaine de meV [43] -, ce type de calculs ne dispose pas de la résolution en énergie suffisante (voir Figure 1.6, chapitre 1) pour valider le modèle phénoménologique développé. On décide alors de le tester à des valeurs de champ magnétique plus élevées *via* des mesures de magnéto-transport à très forts champs magnétiques effectuées au Laboratoire National des Champs Magnétiques Intenses (LNCMI) de Grenoble, en collaboration avec B. Piot. Ces mesures font l'objet du paragraphe qui suit et qui clôt le chapitre 2.

2.4.1 Les oscillations quantiques dans le α-(BEDT-TTF)$_2$I$_3$ à très forts champs magnétiques ($B_{\max} = 29\,\mathrm{T}$)

Le transport électronique dans la phase de Dirac du composé organique α-(BEDT-TTF)$_2$I$_3$ a été sondé en régime quantique au Laboratoire National des Champs Magnétiques Intenses (LNCMI) de Grenoble dans les conditions expérimentales suivantes : sous un champ magnétique B statique tel que $B_{\max} = 29\,\mathrm{T}$, à très basses températures comprises entre 380 mK et 4 K et sous une pression hydrostatique fixée à $P = 2,2\,\mathrm{GPa}$. L'ensemble de ces conditions expérimentales a été obtenu par l'intermédiaire d'un dispositif spécifique, différent de celui manipulé dans le groupe « Corrélations Électroniques et Hautes Pressions » du Laboratoire de Physique des Solides d'Orsay. On le décrit maintenant, tout en précisant les adaptations qu'il a nécessitées.

Le champ magnétique B statique, d'intensité maximale $B_{\max} = 29\,\mathrm{T}$, a été généré par une bobine résistive de 50 mm de diamètre intérieur, constituée d'un arrangement d'hélices en cuivre concentriques. Ce type de bobine est appelé « bobine polyhélice » et on en donne une modélisation Figure 2.21. L'alimentation de la bobine se fait par l'intermédiaire de quatre convertisseurs de courant alternatif (AC) en courant continu (DC), dont le fonctionnement repose sur des thyristors [44] qui fournissent individuellement à la bobine un courant de l'ordre de 15 000 A. On précise que chaque convertisseur délivre une puissance de 6 MW et que la puissance totale de la bobine s'élève ainsi à 24 MW. Étant données les valeurs élevées du courant qui traverse la bobine, un système de refroidissement adapté est indispensable à son bon fonctionnement. Ce système est assuré par une installation hydraulique composée de deux circuits de circulation d'eau indépendants [45] (voir Figure 2.21). Le premier, un circuit fermé, fonctionnant avec une eau déminéralisée pauvre en oxygène à un débit typique

43. L'analyse des oscillations quantiques du composé organique α-(BEDT-TTF)$_2$I$_3$ à partir de la correction parabolique asymétrique en électron-trou conduit à des énergies de Fermi des échantillons fin et épais respectivement égales environ à 140 K et 570 K (voir Table 2.1, paragraphe 2.3.2), soit à 15 meV et à 50 meV environ.

44. Un thyristor est un interrupteur électronique semi-conducteur constitué de quatre couches de silicium alternativement dopées N et P.

45. Le système de refroidissement des bobines polyhélices du LNCMI de Grenoble est particulièrement performant si bien qu'en théorie on peut se maintenir à la valeur maximale du champ magnétique pendant une durée illimitée. Néanmoins, en pratique, on cherche toujours à la réduire au maximum.

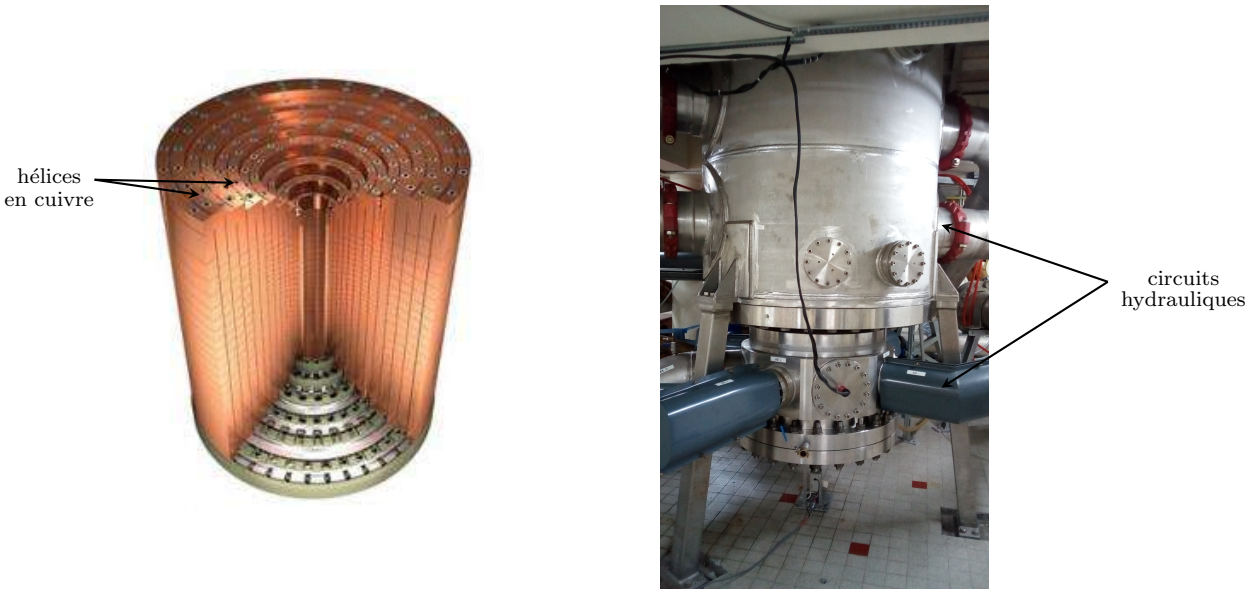

FIGURE 2.21 – Dispositif expérimental de très forts champs magnétiques au Laboratoire National des Champs Magnétiques Intenses (LNCMI) de Grenoble, utilisé pour mesurer le transport électronique en régime quantique dans la phase de Dirac du composé organique α-(BEDT-TTF)$_2$I$_3$ jusqu'à $B_{\max} = 29\,\mathrm{T}$. **À gauche** : Modélisation d'une bobine résistive de type « polyhélice », formée d'un ensemble d'hélices en cuivre.—**À droite** : Photographie de l'enceinte extérieure du système de refroidissement de la bobine polyhélice installée au sous-sol du LNCMI de Grenoble. Son fonctionnement repose sur deux circulations d'eau indépendantes dont l'une, ouverte, communique avec le Drac.

de $1000\,\mathrm{m}^3/\mathrm{h}$. Le second, un circuit ouvert, évacuant le surplus d'énergie thermique *via* un échangeur à plaques refroidi par le Drac, la rivière voisine avec laquelle il communique. Le contrôle du champ magnétique B s'effectue au moyen d'un ordinateur de commande qui permet notamment de régler les vitesses de ses balayages. En pratique, le choix de ces vitesses est conditionné par l'optimisation du compromis entre, d'une part, la variation du champ magnétique suffisamment lente afin de minimiser les effets de chauffage indésirables, d'autre part, la durée du créneau d'expérimentation dont on dispose. Dans notre cas, la montée en champ magnétique a été réalisée à la vitesse de $0,2\,\mathrm{T}/\mathrm{min}$ aux températures les plus basses ($T = 380\,\mathrm{mK}$, $T = 450\,\mathrm{mK}$ et $T = 590\,\mathrm{mK}$) et à celle de $0,5\,\mathrm{T}/\mathrm{min}$ aux températures les plus élevées ($T = 1,3\,\mathrm{K}$, $T = 1,8\,\mathrm{K}$ et $T = 4\,\mathrm{K}$) ; la descente a été effectuée respectivement à $0,5\,\mathrm{T}/\mathrm{min}$ et à $1\,\mathrm{T}/\mathrm{min}$ [46]. À chaque changement de polarité du champ magnétique, un temps d'arrêt a été observé dans le but de diminuer au maximum le pic de chauffage caractéristique du passage du zéro en champ magnétique.

Par ailleurs, la température a été réglée par un réfrigérateur à hélium 3 (^{3}He). Ce système de réfrigération n'est quasiment plus utilisé aujourd'hui et est bien souvent remplacé par un réfrigérateur à dilution, du fait notamment du coût élevé de le ^{3}He [136]. Néanmoins,

46. En raison de l'abandon du groupe de chercheurs avec lequel on partageait l'accès au champ magnétique, le temps d'une journée, nous avons pu bénéficier du double du créneau horaire qui nous était attribué et ainsi réaliser un aller-retour en champ magnétique très lent, à la vitesse de $0,1\,\mathrm{T}/\mathrm{min}$, pour la température minimale de $T = 380\,\mathrm{mK}$.

son principe de fonctionnement est particulièrement simple [136]. En effet, le réfrigérateur à ^{3}He est uniquement constitué d'une canne à l'intérieur de laquelle est placé l'échantillon à mesurer. Cette canne est insérée dans un vase à double paroi placé dans un bain d'hélium 4 (^{4}He), l'ensemble composant le cryostat à ^{4}He (cf. Figure 2.22). Au démarrage du processus de refroidissement, on pompe le bain de ^{4}He afin d'atteindre la température $T = 1,3\,\mathrm{K}$, puis, on injecte le ^{3}He dans le vase où se trouve la canne du réfrigérateur. Le ^{3}He est alors refroidi et se condense par thermalisation avec le bain de ^{4}He ; la thermalisation est assurée efficacement par de ^{4}He gazeux dans la double paroi du vase. Dans l'étape suivante, dans le but de descendre à plus basses températures, on fait le vide dans la double paroi du vase, de manière à isoler le ^{3}He de le ^{4}He, puis on pompe le ^{3}He progressivement à différentes vitesses régulées par un système de vannes : lorsque toutes les vannes sont ouvertes, la température minimale est atteinte. Avec le réfrigérateur à ^{3}He du LNCMI de Grenoble, doté d'une capacité en ^{3}He de $12\,\ell$, on est parvenu à $T_{\mathrm{min}} = 380\,\mathrm{mK}$ [47]. Les autres valeurs de température choisies pour les balayages en champ magnétique l'ont été en raison de leur stabilité : $T = 4\,\mathrm{K}$, température du bain de ^{4}He ; $T = 1,3\,\mathrm{K}$, température à l'injection de ^{3}He dans la canne du réfrigérateur ; $T = 590\,\mathrm{mK}$ et $T = 450\,\mathrm{mK}$, températures en butée de vannes du système de réfrigération [48].

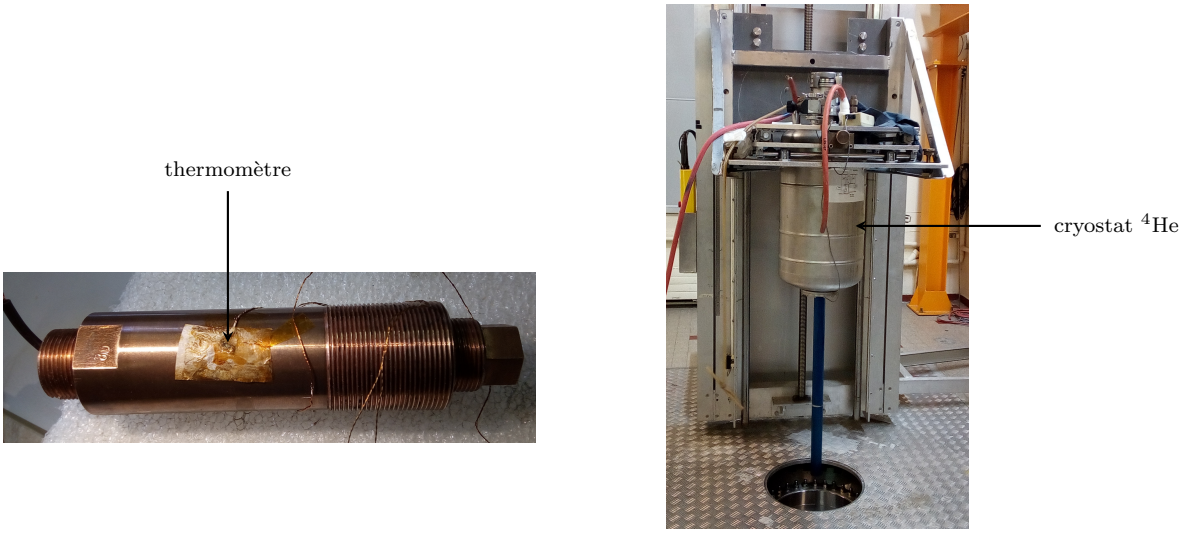

FIGURE 2.22 – Dispositif expérimental de très fortes pressions hydrostatiques et de très basses températures, manipulé au Laboratoire National des Champs Magnétiques Intenses (LNCMI) de Grenoble pour mesurer le transport électronique en régime quantique dans la phase de Dirac du composé organique α-(BEDT-TTF)$_2$I$_3$ jusqu'à $B_{\mathrm{max}} = 29\,\mathrm{T}$. **À gauche** : Deux thermomètres, Cernox et RuO_2, sont collés au vernis sur le corps de la cellule de pression EasyLab PCell 15/30. Du papier à cigarettes assure l'isolation électrique.—**À droite** : Photographie du cryostat à ^{4}He dans lequel la canne du réfrigérateur à ^{3}He est insérée. Cet ensemble permet d'atteindre la température minimale de $T_{\mathrm{min}} = 380\,\mathrm{mK}$. Pendant les expérimentations, il est placé au niveau du sol ; l'échantillon se retrouve alors au centre de la bobine polyhélice 29 T de 50 mm de diamètre intérieur, installée au sous-sol du LNCMI de Grenoble.

47. Contrairement au réfrigérateur à dilution, il n'y a pas de circulation de ^{3}He dans le réfrigérateur à ^{3}He. Lorsque la totalité de le ^{3}He est pompée, il faut redémarrer le cycle de réfrigération en recondensant le ^{3}He. Lors de notre séjour au LNCMI de Grenoble, nous n'avons pas eu à gérer l'aspect cryogénique, entièrement pris en charge par l'équipe technique et B. Piot.

Ce sont deux thermomètres directement collés au vernis sur la paroi de la cellule de pression qui ont permis de suivre l'évolution de la température[49] (voir Figure 2.22). Le premier, un thermomètre de type Cernox lu par un contrôleur de température LakeShore 370 ; le second, un thermomètre RuO_2 relié à un amplificateur à détection synchrone basse fréquence (modèle Lock-in SR830 de Stanford Research Systems). Les valeurs de températures délivrées par le thermomètre RuO_2 étant corrigées en tenant compte de sa magnétorésistance, les deux thermomètres indiquent des valeurs en températures extrêmement proches.

La durée du créneau d'expérimentation au Laboratoire National des Champs Magnétiques Intenses (LNCMI) de Grenoble étant limitée, un seul échantillon de α-(BEDT-TTF)$_2$I$_3$ a pu être sondé sous très forts champs magnétiques : un de ceux du lot de cristaux fins fixés sur du polynaphthalate d'éthylène (PEN). On rappelle que pour ces derniers les mesures de transport électronique se font par l'intermédiaire d'une croix de Hall gravée par un faisceau laser pulsé de longueur d'onde $\lambda = 532\,\text{nm}$, après le dépôt des contacts en or par évaporation par effet Joule (cf. paragraphe 2.2.2). La Figure 2.23 montre une photographie de l'échantillon mesuré ainsi que la représentation schématique de la configuration de ses contacts électroniques. Comme on peut le voir sur cette Figure 2.23 - gauche, l'échantillon de α-(BEDT-TTF)$_2$I$_3$ a été partiellement découpé sur l'un de ses bords, de sorte qu'il puisse

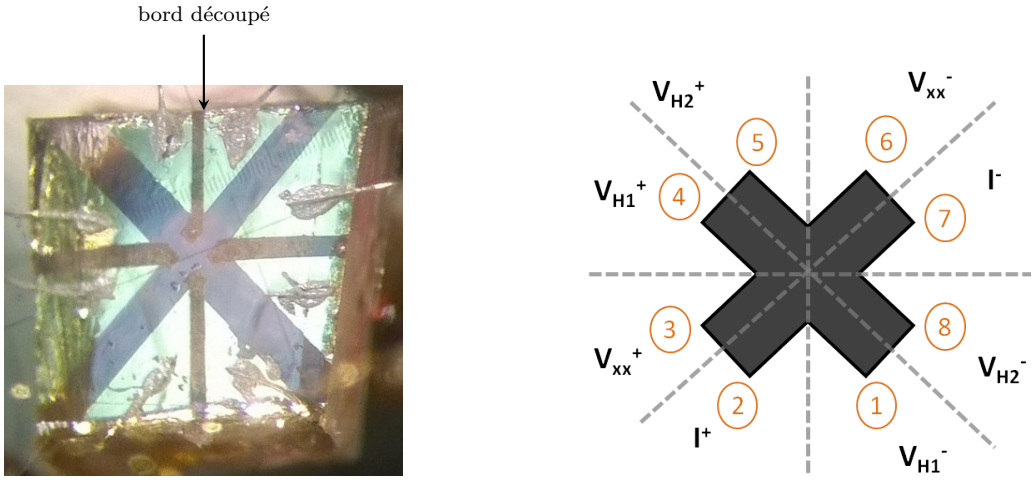

FIGURE 2.23 – Cristal fin de α-(BEDT-TTF)$_2$I$_3$ fixé sur un substrat de polynaphthalate d'éthylène (PEN), mesuré à très forts champs magnétiques au Laboratoire National des Champs Magnétiques Intenses (LNCMI) de Grenoble jusqu'à $B_{\text{max}} = 29\,\text{T}$. **À gauche** : Photographie de l'échantillon observé à la loupe binoculaire avant d'être mesuré. L'un des bords de l'échantillon a été rogné afin de l'insérer dans la cellule de pression EasyLab Pcell 15/30, dont le diamètre intérieur est plus petit que celui de la cellule de pression artisanale en NiCrAl.—**À droite** : Représentation schématique de la géométrie de mesures du transport électronique dans l'échantillon. La croix de Hall à huit contacts électriques est gravée par un faisceau laser pulsé de longueur d'onde $\lambda = 532\,\text{nm}$.

48. La température $T = 1,8\,\text{K}$ a été obtenue et maintenue stable par l'installation d'un régulateur de débit de le ^{3}He. Cette technique s'est révélée plus performante du point de vue de la stabilisation en température que l'utilisation d'un chauffage contrôlé manuellement par un boîtier LakeShore 370.

49. L'isolation électrique des deux thermomètres collés sur le corps de la cellule de pression est assurée par du papier à cigarettes (cf. Figure 2.22).

être inséré à l'intérieur de la cellule de pression EasyLab modèle Pcell 15/30 (cf. Figure 1.10, chapitre 1) dont le diamètre intérieur est de $2,9$ mm, alors que le diamètre de la cellule de pression artisanale en NiCrAl, utilisée lors des mesures des oscillations quantiques décrites précédemment, est de 4 mm [50]. Le recours à la cellule EasyLab a été imposé par la réduction de l'encombrement de la cellule de pression, soumis à la contrainte du diamètre intérieur de 28 mm du cryostat du LNCMI de Grenoble, lui-même adapté au diamètre intérieur de 50 mm de la bobine polyhélice [51]. L'échantillon de α-(BEDT-TTF)$_2$I$_3$ à l'intérieur de la cellule de pression EasyLab a alors été contraint à une pression hydrostatique de $2,2$ GPa et la reproductibilité des oscillations quantiques a été testée lors du changement de cellule de pression en vérifiant la conservation des positions des pics des oscillations en champ magnétique.

La Figure 2.24 présente le résultat des mesures de magnéto-transport obtenues au Laboratoire National des Champs Magnétiques Intenses (LNCMI) de Grenoble sur l'échantillon fin de α-(BEDT-TTF)$_2$I$_3$ fixé sur du PEN jusqu'à $B_{\max} = 29$ T, le champ magnétique $\vec{B}$ étant

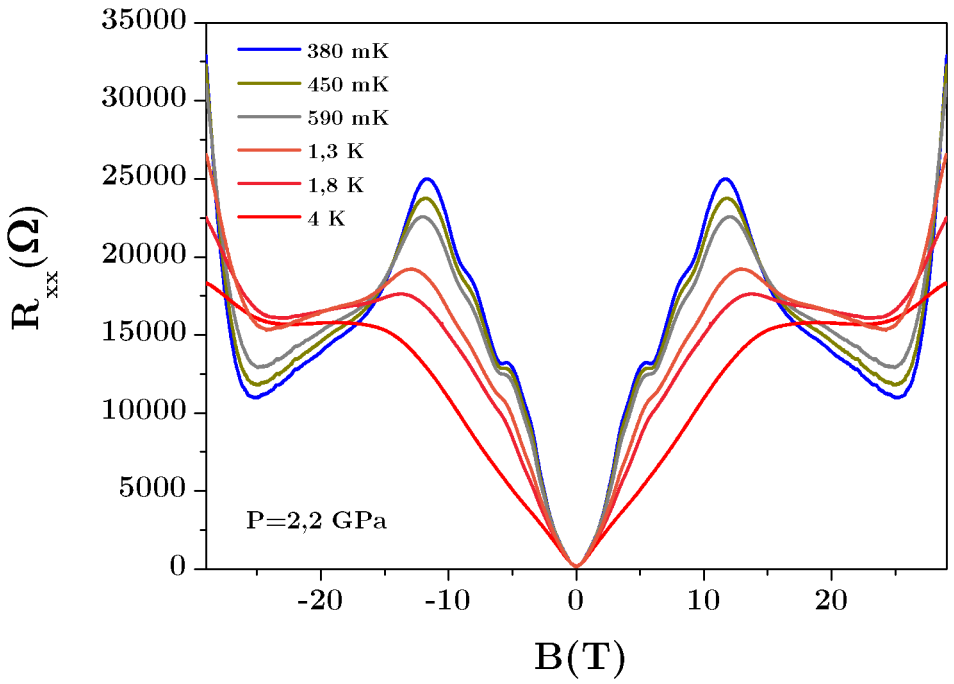

FIGURE 2.24 – Magnétorésistance mesurée au Laboratoire National des Champs Magnétiques Intenses (LNCMI) de Grenoble jusqu'à $B_{\max} = 29$ T dans la phase de Dirac ($P = 2,2$ GPa) d'un cristal fin de α-(BEDT-TTF)$_2$I$_3$ fixé sur du polynaphthalate d'éthylène (PEN) pour différentes valeurs de températures de 380 mK à 4 K. Les signaux de magnétorésistance ont été symétrisés par rapport au champ magnétique B et la fenêtre expérimentale de champ magnétique manipulé est, ici, deux fois plus large que celle du groupe « Corrélations Électroniques et Hautes Pressions » du Laboratoire de Physique des Solides d'Orsay.

50. L'échantillon de α-(BEDT-TTF)$_2$I$_3$ doit être positionné à l'horizontale dans la cellule de pression, de sorte que le champ magnétique $\vec{B}$ soit appliqué dans la direction perpendiculaire aux plans conducteurs de molécules organiques de BEDT-TTF.

51. L'utilisation du dispositif de refroidissement du LNCMI de Grenoble a nécessité la fabrication d'un support de fixation de la cellule de pression EasyLab adapté à la canne du réfrigérateur à hélium 3 (^{3}He).

orienté perpendiculairement aux plans conducteurs des molécules organiques de BEDT-TTF de l'échantillon. Les signaux de transport électronique ont été mesurés *via* un amplificateur à détection synchrone basse fréquence (modèle Lock-in SR830 de Stanford Research Systems), associé à un pré-amplificateur de fréquence de coupure 1 kHz et de gain $\times 100$, pour un courant alternatif injecté dans l'échantillon de $I = 0,01\,\mu$A. On précise que les courbes de magnétorésistance données Figure 2.24 ont été symétrisées par rapport au champ magnétique B de manière à corriger d'éventuels défauts d'alignement des contacts électriques sur l'échantillon. On souligne enfin que la plage de champ magnétique accessible au LNCMI de Grenoble est doublée par rapport à celle du groupe « Corrélations Électroniques et Hautes Pressions » du Laboratoire de Physique des Solides d'Orsay ($B_{\max} = 14\,$T).

2.4.2 Vers la limite quantique du α-(BEDT-TTF)$_2$I$_3$

De manière qualitative, le résultat des mesures de transport électronique en régime quantique réalisées au Laboratoire National des Champs Magnétiques Intenses (LNCMI) de Grenoble jusqu'à $B_{\max} = 29\,$T dans la phase de Dirac de l'échantillon fin de α-(BEDT-TTF)$_2$I$_3$ déposé sur un substrat de polynaphthalate d'éthylène (PEN) montre que les oscillations quantiques, qui modulent la composante classique de la magnétorésistance du matériau organique, disparaissent autour de $B \approx 15\,$T (voir Figure 2.24). On peut noter que cette valeur de champ magnétique est très proche de celle de 14 T, limite de la fenêtre expérimentale de champ magnétique accessible dans le groupe « Corrélations Électroniques et Hautes Pressions » du Laboratoire de Physique des Solides d'Orsay. En outre, sur la Figure 2.24, on observe une montée rapide des signaux de la magnétorésistance à basse température ($380\,\text{mK} < T < 1,3\,$K) qui démarre aux alentours de 25 T et s'accompagne d'un croisement des isothermes en un même point d'abscisse $B \approx 28\,$T. Ces différents comportements caractéristiques tendent à indiquer que la limite quantique de l'échantillon manipulé est atteinte dans la gamme de champ magnétique du LNCMI de Grenoble, c'est-à-dire que tous ses porteurs de charge occupent un seul niveau de Landau, le niveau fondamental E_0 [113, 1, 2]. Ce qui, pour la première fois, est mis en évidence sur un cristal de α-(BEDT-TTF)$_2$I$_3$.

De manière quantitative, sachant que le niveau de Landau fondamental E_0 est à moitié rempli dans un système à cônes de Dirac [26], la condition d'obtention de la limite quantique dans le composé organique α-(BEDT-TTF)$_2$I$_3$ sous fortes pressions hydrostatiques se traduit par l'inégalité suivante [1, 2] :

$$n_{2D} \leq \frac{d}{2} \times \frac{B}{\phi_0}\,, \tag{2.38}$$

où n_{2D} correspond à la densité surfacique des porteurs de charge, d désigne la dégénérescence et $\phi_0 = \frac{h}{e}$ est le quantum de flux ; le rapport $\frac{dB}{2\phi_0}$ déterminant la densité surfacique maximale des porteurs de charge qui peuvent peupler la moitié restante du niveau de Landau fondamental E_0. Pour rappel : dans le système organique, $d = 4$ et $n_{2D} = \frac{4}{\phi_0} \times F$ (cf. équation (2.8), paragraphe 2.2.3), après simplification de la contribution du quantum de flux ϕ_0, la condition de la réalisation de la limite quantique (équation (2.38)) dans le matériau organique se réécrit comme suit :

$$B \geq 2 \times F\,. \tag{2.39}$$

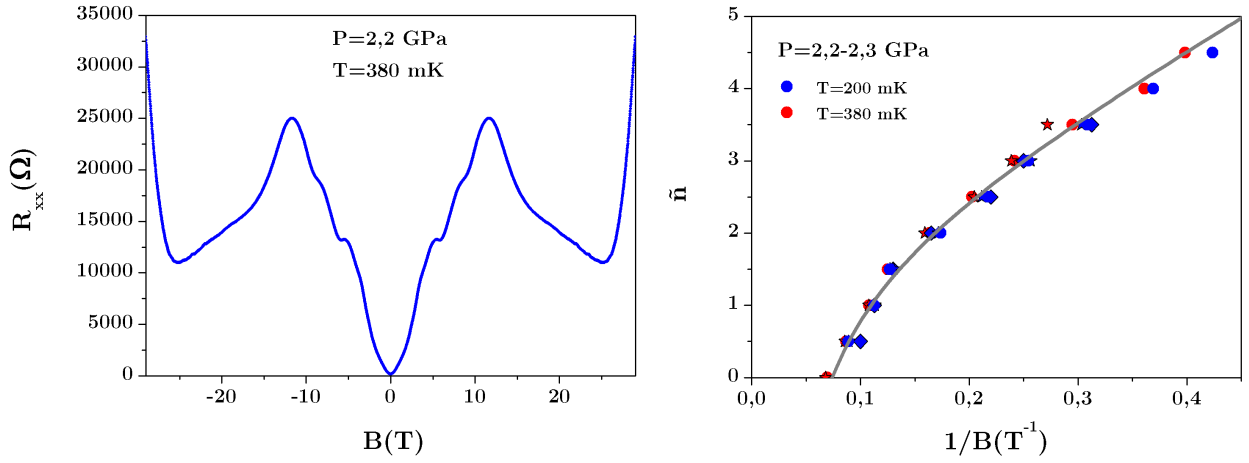

FIGURE 2.25 – Analyse des oscillations quantiques mesurées à $T_{min} = 380\,\mathrm{mK}$ dans la phase de Dirac ($P = 2,2\,\mathrm{GPa}$) de l'échantillon fin de α-(BEDT-TTF)$_2$I$_3$ déposé sur un substrat de PEN au Laboratoire National des Champs Magnétiques Intenses (LNCMI) de Grenoble (cf. Figure 2.23). **À gauche** : Signal de la magnétorésistance, symétrisé par rapport au champ magnétique B. Le pic qui apparaît à $B \approx 12\,\mathrm{T}$ correspond à la dernière oscillation, la limite quantique étant atteinte dans l'échantillon de α-(BEDT-TTF)$_2$I$_3$ vers $B_{\ell im} \sim 16-18\,\mathrm{T}$.—**À droite** : Graphe de Landau construit à partir du signal de la magnétorésistance recueilli au LNCMI de Grenoble avec la cellule de pression EasyLab (points rouges), qui reproduit celui obtenu dans le groupe « Corrélations Électroniques et Hautes Pression » du LPS d'Orsay avec la cellule de pression artisanale en NiCrAl (points bleus). Le modèle phénoménologique prenant en compte une distorsion parabolique asymétrique en électron-trou du cône de Dirac du α-(BEDT-TTF)$_2$I$_3$ (courbe grise) ajuste correctement les points expérimentaux sur toute la gamme de champ magnétique d'existence des oscillations quantiques.

Or, d'après l'étude précédente des oscillations quantiques (voir paragraphe 2.2.3), la fréquence magnétique F est de l'ordre de $F = 8 - 9\,\mathrm{T}$ dans le cas des cristaux fins de α-(BEDT-TTF)$_2$I$_3$ déposés sur un substrat de polynaphthalate d'éthylène (PEN). La limite quantique de ce type d'échantillon est donc atteinte autour de $B_{\ell im} = 2 \times F = 16 - 18\,\mathrm{T}$. En particulier, pour le seul échantillon manipulé au LNCMI de Grenoble, le minimum de la dernière oscillation quantique se situe à $B = 14,5\,\mathrm{T}$.

La position de la dernière oscillation quantique étant maintenant connue, on peut désormais correctement numéroter les oscillations quantiques dans l' échantillon de α-(BEDT-TTF)$_2$I$_3$, leur indexation étant jusqu'à présent arbitraire et définie à un entier près. En conservant la même convention de numérotation des pics des oscillations définie et utilisée précédemment ($\tilde{n}$ entier pour les minima et $\tilde{n}$ demi-entier pour les maxima), on obtient le graphe de Landau de la Figure 2.25 à partir de l'analyse de la magnétorésistance mesurée à $T = 380\,\mathrm{mK}$ jusqu'à $B_{\max} = 29\,\mathrm{T}$ sur le cristal fin de α-(BEDT-TTF)$_2$I$_3$ fixé sur un substrat de PEN [52]. On remarque alors que les points expérimentaux sont parfaitement ajustés par la

52. Pareillement aux analyses des oscillations quantiques obtenues sur les deux familles d'échantillons de α-(BEDT-TTF)$_2$I$_3$ jusqu'à $B_{\max} = 14\,\mathrm{T}$, l'extraction des oscillations a été réalisée *via* deux méthodes de traitement différentes : par le calcul de la dérivée seconde de la magnétorésistance et par la suppression de la composante classique de la magnétorésistance qui, ici, en raison de sa forme particulière et complexe, a été isolée par le lissage des signaux originaux sur un grand nombre de points. Ces deux méthodes de traitement des données expérimentales, qui ont abouti à des résultats cohérents, sont présentées en Annexe 1.

courbe théorique du modèle phénoménologique qui prend en compte une distorsion asymétrique en électron-trou du cône de Dirac du matériau organique α-(BEDT-TTF)$_2$I$_3$ et ce, sur la totalité de la plage de champ magnétique sur laquelle elles apparaissent [53]. C'est là, sur un échantillon de α-(BEDT-TTF)$_2$I$_3$, une première confirmation du modèle théorique développé.

Dans le but de poursuivre le test de ce modèle phénoménologique, on s'intéresse maintenant à connaître la valeur de champ magnétique à partir de laquelle l'effet Zeeman devient significatif ; cela, afin de vérifier qu'il n'entre effectivement pas en jeu dans l'interprétation des oscillations quantiques mesurées, comme mis en exergue par les conclusions tirées des tâtonnements théoriques discutés au paragraphe précédent.

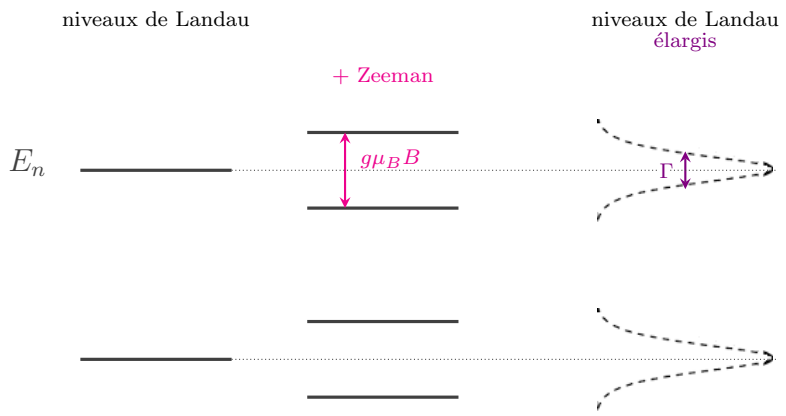

FIGURE 2.26 – Dans le régime des oscillations quantiques, l'effet Zeeman devient manifeste lorsque l'écart en énergie, $g\mu_B B$, entre deux niveaux Zeeman correspondant à un même niveau de Landau est de l'ordre de grandeur de la largeur Γ du niveau de Landau qui est élargi.

Dans le régime des oscillations quantiques, l'effet Zeeman devient significatif lorsque l'écart en énergie entre deux niveaux Zeeman dédoublant un même niveau de Landau est de l'ordre de grandeur de la largeur du niveau de Landau élargi (cf. Figure 2.26), soit [6] :

$$g\mu_B B \geq \Gamma\,, \tag{2.40}$$

avec g le facteur de Landé égal à 2 dans le α-(BEDT-TTF)$_2$I$_3$ [51], $\mu_B = 9,3 \times 10^{-24}$ SI le magnéton de Bohr et $\Gamma = \frac{\hbar}{2\tau}$ la largeur de la fonction lorentzienne modélisant le niveau de Landau élargi [16] (voir paragraphe 2.2.1). Pour le matériau organique α-(BEDT-TTF)$_2$I$_3$, la condition de manifestation de l'effet Zeeman (équation (2.40)) se met alors sous la forme :

$$B \geq \frac{\hbar}{4\,\mu_B} \times \frac{1}{\tau}\,, \tag{2.41}$$

53. Ce modèle recourt à une substitution usuelle de Peierls sous champ magnétique (cf. paragraphe 2.3.2, chapitre 2), qui reste valable dans la gamme de champ magnétique accessible au LNMCI de Grenoble puisque la longueur magnétique, $l_B \approx 5\,\text{nm}$ pour $B_{\max} = 29\,\text{T}$ est supérieure au paramètre de maille du α-(BEDT-TTF)$_2$I$_3$ de l'ordre de 1 nm [31], d'autant qu'on l'applique jusqu'à la dernière oscillation quantique à $B = 15\,\text{T}$, valeur de champ magnétique à laquelle $l_B \approx 7\,\text{nm} > 1\,\text{nm}$.

où τ désigne le temps élastique moyen précédemment défini au paragraphe 2.2.2. Comme dans la plupart des matériaux le temps élastique moyen τ est voisin du temps de transport $\tau^\star$ (cf. paragraphe 2.2.2), on estime la valeur de τ dans les cristaux fins de α-(BEDT-TTF)$_2$I$_3$ déposés sur du PEN par l'intermédiaire de celle de $\tau^\star$ qui est directement liée à l'apparition de la première oscillation quantique pour laquelle $\omega_c\tau^\star = eB/m_c\tau^\star \geq 1$, avec m_c la masse cyclotron des porteurs de charge à l'origine des oscillations (voir équation (2.7), paragraphe 2.2.2). Dans le cas du composé organique α-(BEDT-TTF)$_2$I$_3$, la masse cyclotron m_c des porteurs de Dirac impliqués dans les oscillations quantiques se calcule à partir de l'expression de la fréquence magnétique F des oscillations donnée par le modèle théorique de la courbure parabolique asymétrique en électron-trou (équation (2.22), paragraphe 2.3.2) et :

$$m_c = m\left(1 - \frac{1}{\sqrt{1+\frac{2E_F}{mv^2}}}\right), \tag{2.42}$$

où m représente le paramètre de masse associé à la courbure parabolique qui, d'après l'analyse précédente des oscillations quantiques, est égal à $m = 0,026\,m_e$, m_e désignant la masse élémentaire de l'électron [54] (cf. Table 2.1, paragraphe 2.3.2).

L'inversion de la relation d'Onsager [91], $N_0(E_n) = (n+1/2)\,eB/h$, qui relie la densité d'états intégrée à champ nul évaluée à l'énergie E_n - $N_0(E_N)$ - et la dégénérescence d'un niveau de Landau - eB/h -, conduit à $E_{n+1} - E_n = \hbar eB/m_c = \frac{eB}{h}\frac{\mathrm{d}E}{\mathrm{d}N_0}$. La masse cyclotron m_c peut alors être exprimée par : $m_c = 2\pi\hbar^2\frac{\mathrm{dN_0}}{\mathrm{d}E}$, ou encore par $m_c = \hbar e\frac{\mathrm{d}F}{\mathrm{d}E}$, sachant que $N_0 = \frac{e}{2\pi\hbar}F$, avec F la fréquence magnétique des oscillations quantiques. À partir de $F = \frac{m^2v^2}{\hbar e}\left(1+\frac{E_F}{mv^2} - \sqrt{1+2\frac{E_F}{mv^2}}\right)$ (voir équation (2.22), paragraphe 2.3.2), $\frac{\mathrm{d}F}{\mathrm{d}E} = \frac{m}{\hbar e}\left(1 - \frac{1}{\sqrt{1+\frac{2E_F}{mv^2}}}\right)$ et $m_c = \cancel{\hbar e} \times \frac{m}{\cancel{\hbar e}}\left(1 - \frac{1}{\sqrt{1+\frac{2E_F}{mv^2}}}\right)$, m correspondant au paramètre de masse caractérisant la distorsion parabolique asymétrique du modèle phénoménologique.

Sachant que pour les cristaux organiques fins fixés sur du polynaphthalate d'éthylène (PEN) $E_F = k_BT_F = k_B \times 570\,\mathrm{K}$ (voir Table 2.1, paragraphe 2.3.2), on obtient finalement $m_c = 0,025\,m_e$ en choisissant $v = 3,5\times10^4\,\mathrm{m/s}$ comme valeur de la vitesse renormalisée du cône de Dirac incliné du α-(BEDT-TTF)$_2$I$_3$ [127]. Cette faible valeur de m_c corrobore l'hypothèse de la nature des porteurs de charge à l'origine des oscillations quantiques mesurées dans le composé organique, à savoir des porteurs de type Dirac ; elle est également en accord avec les précédentes estimations, *via* des mesures de transport électronique, de la masse effective des porteurs de charge de la phase de Dirac du α-(BEDT-TTF)$_2$I$_3$: $m \sim 0,02\,m_e$ [131, 130]. En outre, la première oscillation quantique apparaissant à $B_1 \sim 1-2\,\mathrm{T}$ dans les échantillons fins de α-(BEDT-TTF)$_2$I$_3$ déposés sur du PEN (on renvoie à la discussion menée au paragraphe 2.2.2), le temps élastique moyen caractérisant leurs porteurs de charge de Dirac est de l'ordre de $\tau \sim \tau^\star \sim 7,4\times10^{-14} - 1,5\times10^{-13}\,\mathrm{s}$. Pour rappel : $\tau^\star > \tau$ (voir paragraphe 2.2.2), l'effet Zeeman commence à y être marqué à partir d'une valeur en champ magnétique, telle

54. Aux incertitudes d'ajustement près, les valeurs de m communes aux deux types d'échantillons de α-(BEDT-TTF)$_2$I$_3$ manipulés, échantillons épais et fins déposés sur du PEN, sont comprises entre $m = 0,025\,m_e$ et $m = 0,027\,m_e$ (voir Table 2.1, paragraphe 2.3.2). On fait donc le choix de la valeur moyenne : $m = 0,026\,m_e$.

que $B_{Zeeman} \geq 18 - 36\,\mathrm{T}$, c'est-à-dire après la réalisation de la limite quantique. L'effet Zeeman n'est donc pas à prendre en compte dans l'interprétation des oscillations quantiques observées. Ce qui apporte une confirmation supplémentaire du modèle phénoménologique basé sur la prise en compte d'une distorsion des cônes de Dirac du α-(BEDT-TTF)$_2$I$_3$, asymétrique en électron-trou et excluant l'effet Zeeman. Et, ce qui vient conclure l'exploration des oscillations quantiques dans le matériau organique.

Toutefois, avant de passer au chapitre suivant, une remarque sur la masse cyclotron m_c des porteurs de charge de l'échantillon fin de α-(BEDT-TTF)$_2$I$_3$ manipulé au Laboratoire National des Champs Magnétiques Intenses (LNCMI) de Grenoble s'impose. En effet, si la valeur de $m_c = 0,025\,m_e$, déterminée ci-dessus, est cohérente avec les résultats obtenus sur le α-(BEDT-TTF)$_2$I$_3$ [131, 130] ainsi qu'avec ceux obtenus sur le graphène [79], elle ne coïncide pas avec celle extraite de l'étude en température de l'amplitude des oscillations quantiques qui, on le rappelle, vérifient la formule de Lifshitz-Kosevich [62, 63, 16] :

$$\Delta R_{\mathrm{xx}}(B) = 4R_0 \times \frac{\frac{2\pi^2 k_B T}{\hbar\omega_c}}{\sinh\left(\frac{2\pi^2 k_B T}{\hbar\omega_c}\right)} \times \exp\left(-\frac{\pi}{\omega_c\tau}\right) \times \cos\left(2\pi F/B + \pi + \varphi\right) , \tag{2.43}$$

avec $R_0 = R(B = 0)$. En réalité, cette étude ne peut être menée que sur la gamme de champ magnétique pour laquelle les oscillations quantiques dans le composé organique α-(BEDT-TTF)$_2$I$_3$ sont périodiques en $1/B$ et suivent effectivement la loi de Lifshitz-Kosevich, c'est-à-dire jusqu'à $B = 7\,\mathrm{T}$. Cependant, dans cette région, les amplitudes des oscillations sont faibles et leur détermination particulièrement imprécise, avec des barres d'erreur importantes. On discute donc maintenant, seulement de manière qualitative, la valeur de m_c des porteurs de Dirac du α-(BEDT-TTF)$_2$I$_3$ indiquée par l'amplitude des oscillations quantiques mesurées en se basant sur une comparaison avec le graphène, à partir du critère de la saturation de l'amplitude des oscillations. Pour un échantillon de graphène bicouche dont la masse effective des porteurs de charge est de l'ordre de $m \sim 0,035\,m_e$, la saturation de l'amplitude de la première oscillation quantique est observée à partir de la température $T = 4\,\mathrm{K}$ [79]. Or, sur la Figure 2.24, on ne visualise aucune saturation de l'amplitude du premier pic de la magnétorésistance, pas même à la température la plus faible $T_{\min} = 380\,\mathrm{mK}$. Cela signifie que la masse cyclotron m_c des porteurs de charge de l'échantillon fin de α-(BEDT-TTF)$_2$I$_3$ manipulé au LNCMI de Grenoble devrait satisfaire $m_c \gg 0,035\,m_e$.

Si dans un premier temps, cette constatation peut sembler compromettre la cohérence de l'ensemble de l'interprétation des oscillations quantiques mesurées dans les différents échantillons de α-(BEDT-TTF)$_2$I$_3$, en réalité, il n'en est rien. En effet, plusieurs travaux de recherche portant sur l'étude d'oscillations de Shubnikov–de Haas dans d'autres systèmes bidimensionnels [23, 24, 92, 6] ont déjà mentionné que l'amplitude des oscillations quantiques est particulièrement sensible à la présence d'éventuelles impuretés, ces dernières pouvant conduire à un effet d'augmentation artificielle de la masse cyclotron m_c des porteurs de charge impliqués dans les oscillations et donc à une surévaluation de m_c par l'analyse directe de l'amplitude des oscillations quantiques à partir de la formule de Lifshitz-Kosevich (équation (2.43)) [92, 6]. C'est vraisemblablement ce qu'il se passe dans le cas des cristaux fins de α-(BEDT-TTF)$_2$I$_3$ déposés sur du PEN, pour lesquels le transfert sur le substrat a certainement conduit à l'apparition d'impuretés. De surcroît, dans le cas de l'échantillon mesuré sous

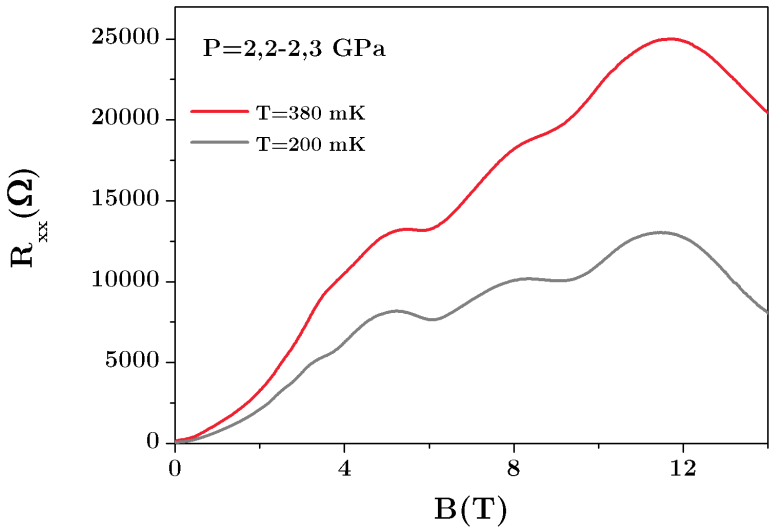

FIGURE 2.27 – Magnétorésistance du cristal fin de α-(BEDT-TTF)$_2$I$_3$ fixé sur un substrat de polynaphthalate d'éthylène (PEN), mesurée dans la cellule de pression artisanale (courbre grise) et dans la cellule de pression EasyLab (courbe rouge). Le changement de cellule de pression entraîne une nette augmentation de la résistance de l'échantillon de α-(BEDT-TTF)$_2$I$_3$, probablement liée à la dégradation des contacts électriques.

très forts champs magnétiques au Laboratoire National des Champs Magnétiques (LNCMI) de Grenoble, comme on peut le constater sur la Figure 2.27, la valeur de sa résistance a fortement augmenté entre les premières mesures réalisées dans la cellule de pression artisanale en NiCrAl et les suivantes effectuées dans la cellule de pression EasyLab. En particulier, à champ nul, la résistance est passée de $R_{\mathrm{xx}}(B = 0\,\mathrm{T}) \approx 70\,\Omega$ (cellule de pression artisanale en NiCrAl, $P = 2,3\,\mathrm{GPa}$ et $T = 200\,\mathrm{mK}$) à $R_{\mathrm{xx}}(B = 0\,\mathrm{T}) \approx 150\,\Omega$ (cellule de pression EasyLab, $P = 2,2\,\mathrm{GPa}$ et $T = 380\,\mathrm{mK}$), soit est environ doublée. Or, comme ni la position de la première oscillation quantique, ni la fréquence magnétique F des oscillations n'ont été modifiées lors du changement de cellule de pression (cf. Figure 2.25), la mobilité μ et la densité n_{2D} des porteurs de Dirac de l'échantillon, impliqués dans les oscillations quantiques, restent par conséquent inchangées. L'augmentation significative de la résistance est probablement due à une détérioration des contacts électriques [55], l'échantillon de α-(BEDT-TTF)$_2$I$_3$ ayant été stocké de manière prolongée à l'intérieur de la cellule de pression, plongée dans un bidon d'azote liquide en attendant le créneau d'expérimentation au Laboratoire National des Champs Magnétiques Intenses (LNCMI) de Grenoble. À noter que l'augmentation de la résistance des contacts électriques rend encore plus imprécise la détermination de l'amplitude des oscillations quantiques à bas champs magnétiques et augmente ainsi l'incertitude sur la valeur de la masse cyclotron m_c obtenue par ce biais.

55. La découpe de l'un des bords de l'échantillon de α-(BEDT-TTF)$_2$I$_3$ (voir paragraphe 2.4.1) a certes induit une modification de son facteur géométrique mais son incidence sur la valeur de la résistance de l'échantillon est faible.

— 3 —

Dans la phase de Dirac du α-(BEDT-TTF)$_2$I$_3$: les effets de l'inclinaison des cônes sur le transport électronique

Développée au chapitre 2, l'interprétation de la perte, à forts champs magnétiques ($B > 7\,\mathrm{T}$), de la périodicité usuelle en $1/B$ des oscillations quantiques observées dans le transport électronique du composé organique α-(BEDT-TTF)$_2$I$_3$ mesuré dans sa phase de Dirac ($P > 1,5\,\mathrm{GPa}$) repose sur la prise en compte d'une distorsion des cônes de Dirac du système organique lorsque l'on s'éloigne de son point de Dirac. Comme on a pu le constater au chapitre 2, la modélisation de cette distorsion par un terme phénoménologique de courbure parabolique, qui brise la symétrie entre la bande de conduction et la bande de valence formant les cônes de Dirac du α-(BEDT-TTF)$_2$I$_3$, apporte une description satisfaisante de l'anomalie révélée par les résultats expérimentaux. Néanmoins, l'inclinaison des cônes de Dirac du α-(BEDT-TTF)$_2$I$_3$, l'une des spécificités majeures du matériau organique qui différencie en partie la physique de Dirac de ce dernier par rapport à celle du graphène, y est traitée en première approximation par l'intermédiaire d'une renormalisation phénoménologique de la vitesse moyenne v des cônes.

Ce dernier chapitre tente d'y remédier, en se concentrant sur les effets induits par l'inclinaison des cônes de Dirac sur le transport électronique du composé organique α-(BEDT-TTF)$_2$I$_3$ à partir du traitement théorique explicite de la contribution de l'inclinaison. Ces effets sont discutés en régime quantique et en régime classique.

3.1 Les effets en régime quantique

3.1.1 La prise en compte seule de l'inclinaison des cônes de Dirac du α-(BEDT-TTF)$_2$I$_3$

Avant de s'intéresser à la correction apportée par la prise en compte explicite de la contribution de l'inclinaison des cônes de Dirac du matériau organique α-(BEDT-TTF)$_2$I$_3$ sur ses oscillations quantiques, c'est-à-dire à une éventuelle modification de l'expression des niveaux de Landau occupés par les porteurs de Dirac du système organique, calculée au chapitre 2 *via* le modèle phénoménologique asymétrique en électron-trou (voir équation (2.17), paragraphe 2.3.2), on étudie maintenant l'effet de l'inclinaison, seule, sur le transport électronique du composé organique α-(BEDT-TTF)$_2$I$_3$ en régime quantique. Ce qui servira notamment de support au traitement analytique complet, tenant compte à la fois de l'inclinaison et de la distorsion des cônes de Dirac du matériau organique, détaillé par la suite.

Le système considéré est le gaz bidimensionnel de fermions de Dirac à l'intérieur des plans conducteurs des molécules de BEDT-TTF du composé organique α-(BEDT-TTF)$_2$I$_3$, ce dernier étant soumis à une pression hydrostatique $P > 1,5\,\mathrm{GPa}$. Sous l'application d'un champ magnétique $\vec{B}$ orienté dans la direction z perpendiculaire aux plans conducteurs, soit $\vec{B} = B\vec{e}_z$, le gaz de fermions dans le plan $(x-y)$ est régi par l'hamiltonien suivant, écrit pour une vallée et une projection de spin données :

$$H = v\,(\Pi_x\sigma_x + \Pi_y\sigma_y) + v_0\,\Pi_x\sigma_0\,, \tag{3.1}$$

où v correspond à la vitesse du cône et v_0 à celle liée à son l'inclinaison, $\Pi_i = -i\hbar\nabla_i + eA_i$ dénote l'impulsion invariante de jauge, σ_i $(i = x, y)$ représentent les matrices de Pauli décrivant un pseudo-spin de sous-réseau et σ_0 est la matrice identité. Le premier terme de l'hamiltonien H, décrivant les porteurs de Dirac usuels comme dans le graphène, est complété par un terme d'inclinaison dont la forme particulière est conditionnée par le système de coordonnées choisi afin que la direction d'inclinaison du cône coïncide avec celle de l'axe k_x (voir Figure 3.1). On précise que l'écriture de l'hamilonien H donnée ci-dessus (équation (3.1)) suppose que les cônes de Dirac du α-(BEDT-TTF)$_2$I$_3$ sont isotropes, à savoir que $v_x = v_y = v$, et qu'alors l'anisotropie produite par la présence des cônes dans le transport électronique du matériau organique provient uniquement de leur inclinaison [1].

L'introduction du terme d'inclinaison complique la résolution de l'équation de Schrödinger stationnaire, $H\psi = E_n\psi$, où H est l'hamiltonien défini par l'équation (3.1) et en particulier la détermination des niveaux de Landau E_n, énergies propres de H, pour laquelle on ne peut plus recourir à la technique de calcul utilisée précédemment au paragraphe 2.3.2

1. Cette hypothèse d'isotropie des cônes de Dirac du composé organique α-(BEDT-TTF)$_2$I$_3$ est envisagée dans les références [54, 84, 121, 99]. Dans un cas plus général, l'anisotropie intrinsèque des cônes de Dirac du système organique est décrite par un jeu de deux vitesses différentes selon la direction considérée : $v_x \neq v_y$ [30, 31, 49, 105, 36].

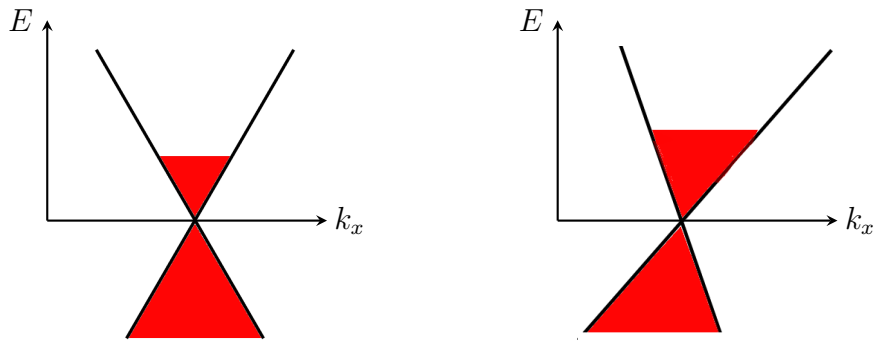

FIGURE 3.1 – Contrairement au cas du graphène, les deux cônes de Dirac qui émergent dans la structure de bandes du composé organique α-(BEDT-TTF)$_2$I$_3$ sous fortes pressions hydrostatiques ($P > 1,5$GPa) sont inclinés [130]. **À gauche** : Représentation schématique des cônes de Dirac du graphène.—**À droite** : Représentation schématique des cônes de Dirac du α-(BEDT-TTF)$_2$I$_3$, prenant uniquement en compte leur inclinaison. On fait le choix d'un système de coordonnées dans lequel l'axe d'inclinaison des cônes est dans la direction de l'axe k_x de l'espace réciproque. La contribution analytique de l'inclinaison est alors donnée par le terme $v_0\, p_x \sigma_0$, où σ_0 représente la matrice identité.

du chapitre 2. Le traitement purement quantique de l'hamiltonien H (équation (3.1)) nécessite donc de s'affranchir du terme d'inclinaison, soit d'une manière artificielle par l'intermédiaire d'une astuce de calculs, soit d'une manière plus reproductible par l'intermédiaire d'une transformation mathématique de H reliée à un changement de référentiel [2].

Élimination du terme d'inclinaison par des manipulations matricielles astucieuses

On présente ici une première méthode de résolution de l'hamiltonien H défini par l'équation (3.1), basée sur l'article de T. Morinari *et al.* [84]. Pour des raisons de cohérence, le calcul développé ci-dessous a été adapté à partir de l'original afin de conserver l'axe d'inclinaison des cônes de Dirac du système organique α-(BEDT-TTF)$_2$I$_3$ selon la direction k_x de l'espace réciproque.

En effectuant la substitution usuelle de Peierls sous champ magnétique $p_i \to \Pi_i = p_i + eA_i$ dans la jauge de Landau $\vec{A} = (-By, 0, 0)$, soit $\Pi_x = p_x - eBy$ et $\Pi_y = p_y$, l'hamiltonien H (équation (3.1)) devient :

$$H = v\left(\left(p_x - eBy\right)\sigma_x + p_y\sigma_y + \beta\left(p_x - eBy\right)\sigma_0\right), \tag{3.2}$$

où l'on a introduit le paramètre adimensionné $\beta = v_0/v$ qui caractérise le degré d'inclinaison des cônes de Dirac du α-(BEDT-TTF)$_2$I$_3$, ce dernier vérifiant nécessairement $0 < \beta < 1$ par

2. Un traitement semi-classique de l'hamiltonien H, donné à l'équation (3.1), peut également être envisagé à partir de la relation d'Onsager [91] afin d'approcher la structure des niveaux de Landau E_n associés ; c'est ce qui est fait dans les références [30, 31].

des arguments physiques[3] [30, 31]. L'écriture matricielle de H (équation (3.2)) est alors la suivante :

$$H = v \begin{pmatrix} \beta\left(p_x - eBy\right) & \left(p_x - eBy\right) - ip_y \\ \left(p_x - eBy\right) + ip_y & \beta\left(p_x - eBy\right) \end{pmatrix} . \tag{3.3}$$

Sachant que la coordonnée x commute avec l'hamiltonien H, H étant défini de manière équivalente par les équations (3.2) et (3.4), on recherche les fonctions propres $\psi(x,y)$ de H - solutions de l'équation de Schrödinger stationnaire $H\psi(x,y) = E\psi(x,y)$ - sous la forme du produit d'une onde plane selon la composante x et d'une fonction arbitraire de y selon la composante y, soit : $\psi(x,y) = \frac{1}{\sqrt{L_x}} \exp\left(ikx\right)\phi(y)$, où L_x est une constante de normalisation de $\psi(x,y)$. L'équation de Schrödinger stationnaire $H\psi(x,y) = E\psi(x,y)$ s'écrit alors comme suit :

$$\hbar v \begin{pmatrix} \beta\left(k - \frac{eBy}{\hbar}\right) & \left(k - \frac{eBy}{\hbar}\right) - \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}y} \\ \left(k - \frac{eBy}{\hbar}\right) + \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}y} & \beta\left(k - \frac{eBy}{\hbar}\right) \end{pmatrix} \phi(y) = E\phi(y) . \tag{3.4}$$

Par l'intermédiaire du changement de variable $Y = l_B k - y/l_B$ avec $l_B = \sqrt{\frac{\hbar}{eB}}$ la longueur magnétique, qui donne $\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}y} = -\frac{1}{l_B}\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}Y}$ et $\left(k - \frac{eBy}{\hbar}\right) = \sqrt{\frac{eB}{\hbar}}\left(\sqrt{\frac{\hbar}{eB}}k - \sqrt{\frac{eB}{\hbar}}y\right) = \frac{1}{l_B}\left(l_B k - \frac{y}{l_B}\right) = \frac{Y}{l_B}$, l'équation de Schrödinger stationnaire $H\psi(x,y) = E\psi(x,y)$, ci-dessus (équation (3.4)), se réécrit en factorisant par l_B :

$$\frac{\hbar v}{l_B} \begin{pmatrix} \beta Y & Y + \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}Y} \\ Y - \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}Y} & \beta Y \end{pmatrix} \tilde{\phi}(Y) = E\tilde{\phi}(Y) . \tag{3.5}$$

Finalement, la séparation de la contribution de l'inclinaison $\beta Y \mathbb{1}$ conduit à l'écriture compacte suivante de l'équation (3.5), faisant apparaître la matrice M hors-diagonale :

$$\left(M + \beta Y \mathbb{1}\right) \tilde{\phi}(Y) = \varepsilon \tilde{\phi}(Y) , \tag{3.6}$$

avec

$$\begin{cases} M &= \begin{pmatrix} 0 & Y + \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}Y} \\ Y - \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}Y} & 0 \end{pmatrix} . \\ \varepsilon &= \frac{l_B}{\hbar v} E \end{cases} \tag{3.7}$$

3. Dans le cas on l'on considère les cônes de Dirac du composé organique α-(BEDT-TTF)$_2$I$_3$ comme anisotropes, la définition du paramètre β de degré d'inclinaison des cônes est la suivante : $\beta = \sqrt{\left(\frac{v_{0x}}{v_x}\right)^2 + \left(\frac{v_{0y}}{v_y}\right)^2}$ avec $v_x \neq v_y$ et $v_{0x} \neq v_{0y}$ [30, 31, 105].

Afin d'éliminer le terme d'inclinaison $\beta Y \mathbb{1}$, on le soustrait, de part et d'autre, de l'équation (3.6), soit : $M\tilde{\phi}(Y) = (\varepsilon - \beta Y)\,\tilde{\phi}(Y)$ puis, en multipliant par M les deux membres de cette dernière égalité, on obtient :

$$\begin{aligned} M^2\tilde{\phi}(Y) &= M\,(\varepsilon - \beta Y)\,\tilde{\phi}(Y) = \varepsilon M\tilde{\phi}(Y) - \beta M Y\tilde{\phi}(Y) \\ &= \varepsilon M\tilde{\phi}(Y) - \beta\,([M,Y] + YM)\,\tilde{\phi}(Y) \\ &= (\varepsilon - \beta Y)\,M\tilde{\phi}(Y) - \beta\,[M,Y]\,\tilde{\phi}(Y)\,. \end{aligned} \tag{3.8}$$

En remarquant que $M\tilde{\phi}(Y)$ est donnée par l'expression $M\tilde{\phi}(Y) = (\varepsilon - \beta Y)\,\tilde{\phi}(Y)$ ci-dessus, l'équation (3.8) se met sous la forme :

$$M^2\tilde{\phi}(Y) = (\varepsilon - \beta Y)^2\,\tilde{\phi}(Y) - \beta\,[M,Y]\,\tilde{\phi}(Y)\,. \tag{3.9}$$

La résolution de l'équation de Schrödinger (3.6), réécriture de l'équation de Schrödinger initiale (3.4) dans le nouveau système de coordonnées $(y,E) \to (Y,\varepsilon)$, passe alors par la résolution de l'équation (3.9) qui nécessite la détermination du carré de la matrice M et du commutateur $[M,Y]$. Le calcul de chacun de ces deux éléments s'effectue de la manière suivante et aboutit à des relations particulièrement simples :

$$\begin{aligned} M^2\tilde{\phi}(Y) &= \begin{pmatrix} \left(Y + \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{dY}}\right)\left(Y\tilde{\phi}(Y) - \frac{\mathrm{d}\tilde{\phi}(Y)}{\mathrm{dY}}\right) & 0 \\ 0 & \left(Y - \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{dY}}\right)\left(Y\tilde{\phi}(Y) + \frac{\mathrm{d}\tilde{\phi}(Y)}{\mathrm{dY}}\right) \end{pmatrix} \\ &= \left(\left(-\frac{\mathrm{d}^2}{\mathrm{d}Y^2} + Y^2\right)\mathbb{1} + \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}\right)\tilde{\phi}(Y) \end{aligned} \tag{3.10}$$

et

$$\begin{aligned} [M,Y]\,\tilde{\phi}(Y) &= M\left(Y\tilde{\phi}(Y)\right) - YM\tilde{\phi}(Y) \\ &= \begin{pmatrix} 0 & Y^2\tilde{\phi}(Y) + \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{dY}}\left(Y\tilde{\phi}(y)\right) \\ Y^2\tilde{\phi}(Y) - \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{dY}}\left(Y\tilde{\phi}(Y)\right) & 0 \end{pmatrix} \\ &- Y\begin{pmatrix} 0 & Y\tilde{\phi}(Y) + \frac{\mathrm{d}\tilde{\phi}(Y)}{\mathrm{dY}} \\ Y\tilde{\phi}(Y) - \frac{\mathrm{d}\tilde{\phi}(Y)}{\mathrm{d}Y} & 0 \end{pmatrix} \\ &= \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ -1 & 0 \end{pmatrix}\tilde{\phi}(Y) \end{aligned} \tag{3.11}$$

qui, injectées dans l'équation (3.9), permettent d'obtenir :

$$\left(\left(-\frac{\mathrm{d}^2}{\mathrm{d}Y^2} + Y^2\right)\mathbb{1} + \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}\right)\tilde{\phi}(Y) = (\varepsilon - \beta Y)^2\,\tilde{\phi}(Y) + \begin{pmatrix} 0 & -\beta \\ \beta & 0 \end{pmatrix}\tilde{\phi}(Y)\,. \tag{3.12}$$

La réorganisation des différents termes de l'équation (3.9), en regroupant tous ceux qui dépendent de la coordonnée Y dans le membre de gauche de l'égalité, conduit à cette nouvelle équation de Schrödinger :

$$\left(-\frac{\mathrm{d}^2}{\mathrm{d}Y^2}+(1-\beta^2)\left(Y+\frac{\varepsilon\beta}{1-\beta^2}\right)^2\right)\mathbb{1}\,\tilde{\phi}(Y)=\begin{pmatrix}\frac{\varepsilon^2}{1-\beta^2}-1 & -\beta\\ \beta & \frac{\varepsilon^2}{1-\beta^2}+1\end{pmatrix}\tilde{\phi}(Y)\,, \tag{3.13}$$

dont, en posant $\tilde{Y}=Y+\frac{\varepsilon\beta}{1-\beta^2}$, l'hamiltonien associé - défini par le membre de gauche de l'équation ci-dessous - est celui d'un oscillateur harmonique :

$$\left(-\frac{\mathrm{d}^2}{\mathrm{d}\tilde{Y}^2}+(1-\beta^2)\tilde{Y}^2\right)\mathbb{1}\,\tilde{\phi}(\tilde{Y})=\begin{pmatrix}\frac{\varepsilon^2}{1-\beta^2}-1 & -\beta\\ \beta & \frac{\varepsilon^2}{1-\beta^2}+1\end{pmatrix}\tilde{\phi}(\tilde{Y})\,. \tag{3.14}$$

Connaissant les valeurs propres caractéristiques de cet oscillateur harmonique, qui sont égales à $(2n+1)\lambda$ avec n entier et $\lambda=\sqrt{1-\beta^2}$, les niveaux de Landau ε_n associés à l'équation de Schrödinger, indiquée équation (3.6), se calculent immédiatement : $\varepsilon_n=\pm\sqrt{2\lambda^3 n}$. Et, *in fine*, les niveaux de Landau E_n associés à l'hamiltonien original (équation (3.1)) et prenant en compte l'inclinaison des cônes de Dirac du composé organique α-(BEDT-TTF)$_2$I$_3$, s'expriment à partir de la relation, donnée équation (3.7), entre les énergies propres E_n et ε_n : $E_n=\frac{\hbar v}{l_B}\varepsilon_n=\sqrt{2\hbar eB\lambda^3 v^2 n}$, ou encore :

$$E_n=\sqrt{2\hbar eB\overline{v}^2 n}\,, \tag{3.15}$$

avec $\overline{v}=\lambda^{3/2}v=(1-\beta^2)^{3/4}\,v$.

Comme on l'a évoqué dans le chapitre 2 (voir paragraphe 2.3), on vérifie ici que la prise en compte de l'inclinaison, seule, des cônes de Dirac du système organique α-(BEDT-TTF)$_2$I$_3$ sous fortes pressions hydrostatiques ($P>1,5\,\mathrm{GPa}$) préserve la structure des niveaux de Landau du graphène avec, toutefois, une renormalisation de la vitesse des cônes telle que : $v\to\overline{v}=(1-\beta^2)^{3/4}\,v$, où l'on rappelle que $\beta=v_0/v$ caractérise le degré d'inclinaison des cônes de Dirac du matériau organique. L'effet de l'inclinaison des cônes est donc de diminuer la vitesse v et ainsi, de réduire l'écart entre les niveaux de Landau occupés par les fermions de Dirac du α-(BEDT-TTF)$_2$I$_3$. En conséquence, le transport électronique en régime quantique des porteurs de charge de Dirac du système organique est modifié, comparé à celui des porteurs de Dirac du graphène : à énergie de Fermi E_F fixée - soit à un niveau de dopage équivalent donné -, la fréquence magnétique F des oscillations quantiques dont les porteurs de Dirac sont à l'origine est augmentée dans le cas du composé organique α-(BEDT-TTF)$_2$I$_3$ par rapport à celle du graphène [4].

4. La condition d'obtention des oscillations quantiques, $E_n=E_F$ (cf. paragraphe 2.2.1, chapitre 2), s'écrit dans le cas des porteurs de Dirac du composé organique α-(BEDT-TTF)$_2$I$_3$ aux cônes de Dirac inclinés : $\sqrt{2\hbar eB\overline{v}^2 n}=E_F$ (voir équation (3.15)). L'inversion de cette dernière relation conduit à la structure du graphe de Landau (n en fonction de $1/B$) : $n(B)=F/B$ avec F la fréquence magnétique des oscillations quantiques, ici, égale à $F=E_F^2/\left(2\hbar e\overline{v}^2\right)$. La vitesse v étant diminuée par la prise en compte de l'inclinaison des cônes, soit $\overline{v}<v$, F est plus importante dans le α-(BEDT-TTF)$_2$I$_3$ que dans le graphène, à niveau de Fermi E_F équivalent.

Élimination du terme d'inclinaison par une transformation de Lorentz adaptée

La première méthode de résolution de l'hamiltonien (3.1) que l'on vient de présenter - prenant en compte l'inclinaison, seule, des cônes de Dirac du composé organique α-(BEDT-TTF)$_2$I$_3$ lorsqu'il est soumis à de fortes pressions hydrostatiques ($P > 1,5\,\mathrm{GPa}$) - repose sur une séparation de la contribution de l'inclinaison qui fait apparaître une matrice hors-diagonale M. Par des manipulations matricielles successives, elle permet de faire émerger une nouvelle équation de Schrödinger dont l'hamiltonien attaché est celui d'un oscillateur harmonique, pour lequel l'extraction des énergies propres est immédiate. Cependant, l'aboutissement de ces différentes manipulations à la structure simple de l'oscillateur harmonique, partant de l'hamiltonien original H (3.1), est rendu possible par la forme particulière de la matrice M (cf. équation (3.7)), elle-même liée à celle de l'hamiltonien H écrit dans le système de coordonnées (Y, ε) (équation (3.6)). Cette méthode est donc difficilement transférable à d'autres types d'hamiltoniens.

On envisage maintenant une deuxième méthode de traitement de l'hamiltonien H (3.1), développée par S. Sari *et al.* [105], qui consiste en un changement de référentiel *via* une transformation de Lorentz permettant le passage du référentiel du laboratoire $\mathcal{R}$ à un autre référentiel $\mathcal{R}'$ dans lequel l'inclinaison disparaît [5]. Ce procédé de calcul revient à éliminer la contribution de l'inclinaison de manière plus systématique. Pour cela, on se propose donc de déterminer la transformation de Lorentz spécifique et adaptée, nécessaire à l'obtention de l'annulation dans $\mathcal{R}'$ de l'inclinaison des cônes de Dirac du système organique α-(BEDT-TTF)$_2$I$_3$ sous fortes pressions hydrostatiques. On effectue alors la même substitution de Peierls que celle utilisée au paragraphe précédent, à savoir $p_i \to \Pi_i = p_i + eA_i$ dans la jauge de Landau $\vec{A} = (-By, 0, 0)$, soit $\Pi_x = p_x - eBy$ et $\Pi_y = p_y$; mais, on écrit l'hamiltonien H (3.1) transformé - équivalent à celui donné équation (3.2) - de la manière suivante :

$$H = v\left(\left(p_x - eBy\right)\sigma_x + p_y\sigma_y\right) + v_0\left(p_x - eBy\right)\sigma_0\,. \tag{3.16}$$

Le terme $v_0 p_x \sigma_0$, qui apparaît alors et qui provient d'une partie de la contribution de l'inclinaison, n'est pas covariant. Toutefois, sachant que la coordonnée x commute avec l'hamiltonien H comme on l'a déjà souligné dans la première méthode de résolution détaillée ci-dessus, ce terme apporte seulement un décalage des énergies propres E de H. On définit donc un nouvel hamiltonien :

$$\begin{aligned} \tilde{H} &= H - v_0 p_x \sigma_0 \\ &= v\left(\left(p_x - eBy\right)\sigma_x + p_y\sigma_y\right) - v_0 eBy\sigma_0 \end{aligned} \tag{3.17}$$

qui, lui, est covariant. Les énergies propres $\tilde{E}$ associées à $\tilde{H}$ sont alors reliées aux énergies propres E de H par la formule suivante : $\tilde{E}_n = E_n - v_0\hbar k$.

5. Ce traitement de l'inclinaison des cônes de Dirac dans le matériau organique α-(BEDT-TTF)$_2$I$_3$ est similaire à celui du graphène soumis, à la fois, à un champ magnétique $\vec{B}$ perpendiculaire et à un champ électrique $\vec{E}$ parallèle [67, 31, 105].

Dans le référentiel $\mathcal{R}'$, on calcule le nouvel hamiltonien $\tilde{H}'$ - transformé de l'hamiltonien $\tilde{H}$ (3.17) qui agit dans le référentiel du laboratoire $\mathcal{R}$ - par l'intermédiaire d'une transformation de Lorentz de type « boost » dans la direction x [6]. Cette dernière est déterminée par la matrice de Lorentz Λ, dont la représentation dans l'espace des matrices de Pauli σ_i est la suivante [105] :

$$S(\Lambda) = \exp\left(\frac{\theta}{2}\sigma_x\right) = \cosh\left(\frac{\theta}{2}\right)\mathbb{1} + \sinh\left(\frac{\theta}{2}\right)\sigma_x\,. \tag{3.18}$$

L'hamiltonien $\tilde{H}'$ est alors obtenu à partir de la relation :

$$\tilde{H}' = S(\Lambda)\tilde{H}S(\Lambda)\,, \tag{3.19}$$

se développant comme suit :

$$\begin{aligned}\tilde{H}' = \;& \left(\cosh\left(\tfrac{\theta}{2}\right)\mathbb{1} + \sinh\left(\tfrac{\theta}{2}\right)\sigma_x\right)\times \\ & \left(v\left(\left(p_x - eBy\right)\sigma_x + p_y\sigma_y\right) - v_0 eBy\sigma_0\right)\times\left(\cosh\left(\tfrac{\theta}{2}\right)\mathbb{1} + \sinh\left(\tfrac{\theta}{2}\right)\sigma_x\right)\end{aligned} \tag{3.20}$$

et la réorganisation des différents termes qui y apparaissent conduit à l'expression de $\tilde{H}'$ ci-dessous [7] :

$$\begin{aligned}\tilde{H}' &= v\cosh(\theta)p_x\sigma_x + vp_y\sigma_y - eBy\left(v\cosh(\theta) - v_0\sinh(\theta)\right)\sigma_x \\ &- eBy\left(v\sinh(\theta) - v_0\cosh(\theta)\right)\sigma_0\,.\end{aligned} \tag{3.21}$$

Pour que la contribution de l'inclinaison des cônes de Dirac du composé organique α-(BEDT-TTF)$_2$I$_3$ sous fortes pressions hydrostatiques disparaisse dans le référentiel $\mathcal{R}'$, il faut nécessairement que le dernier terme de l'hamiltonien $\tilde{H}'$ (3.21), $eBy\left(v\sinh(\theta) - v_0\cosh(\theta)\right)\sigma_0$, s'annule. Cette condition est atteinte lorsque $v\sinh(\theta) - v_0\cosh(\theta) = 0$, ce qui impose la contrainte suivante sur l'angle θ définissant la transformation de Lorentz Λ ($S(\Lambda) = \exp\left(\frac{\theta}{2}\sigma_x\right)$, voir équation (3.18)) :

$$\tanh(\theta) = v_0/v = \beta\,, \tag{3.22}$$

où $\beta < 1$ est toujours le paramètre adimensionné caractérisant le degré d'inclinaison des cônes de Dirac du système organique [30, 31]. Puis, en introduisant le paramètre de Lorentz $\gamma = 1/\sqrt{1-\beta^2} = \cosh(\theta)$ et après quelques réarrangements, l'hamiltonien $\tilde{H}'$ (3.21) se réécrit :

$$\begin{aligned}\tilde{H}' &= v\left(\cosh(\theta)p_x - e\tfrac{B}{\cosh(\theta)}\,y\right)\sigma_x + vp_y\sigma_y \\ &= v\left(\gamma p_x - e\tfrac{B}{\gamma}y\right)\sigma_x + vp_y\sigma_y\,,\end{aligned} \tag{3.23}$$

6. On considère ici un « boost » de Lorentz dans la direction x entre les référentiels $\mathcal{R}$ et $\mathcal{R}'$, c'est-à-dire que les deux référentiels $\mathcal{R}$ et $\mathcal{R}'$ sont en translation rectiligne uniforme, l'un par rapport à l'autre, selon l'axe x.

7. En réalité, il y a également le terme $v\sinh(\theta)p_x\sigma_0$ qui est présent et complète l'expression de $\tilde{H}'$ indiquée équation (3.21). Mais, il entraîne seulement une redéfinition des énergies propres $\tilde{E}'$ de l'hamiltonien $\tilde{H}'$.

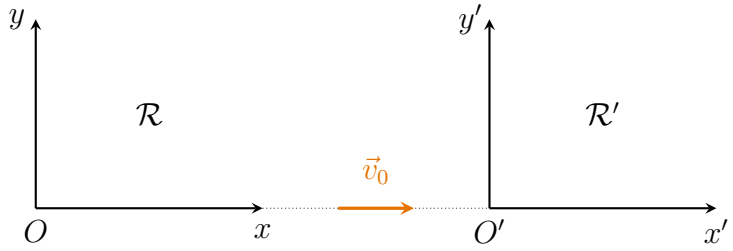

FIGURE 3.2 – La transformation de Lorentz, pilotant le passage du référentiel du laboratoire $\mathcal{R}$ au référentiel $\mathcal{R}'$ dans lequel la contribution de l'inclinaison des cônes de Dirac du composé organique α-(BEDT-TTF)$_2$I$_3$ sous fortes pressions ($P > 1,5\,\text{GPa}$) s'élimine, est celle d'un « boost » de Lorentz dans la direction x à la vitesse de dérive v_0 parallèle à l'axe x, cette dernière étant liée à l'inclinaison des cônes dans la direction de l'axe k_x de l'espace réciproque.

soit dans le système de coordonnées (y', p'_x, p'_y, B') attaché au référentiel $\mathcal{R}'$:

$$\tilde{H}' = v\left(p'_x - eB'y'\right)\sigma_x + vp'_y\sigma_y \tag{3.24}$$

avec :

$$\begin{cases} y' = y \\ p'_x = \gamma p_x \ ; \ p'_y = p_y \\ B' = B/\gamma \end{cases} . \tag{3.25}$$

On précise ici que le changement de système de coordonnées, lors du passage du référentiel $\mathcal{R}$ au référentiel $\mathcal{R}'$, est évalué à partir de la réécriture de l'hamiltonien $\tilde{H}'$ (équation 3.23) qui, on le rappelle, est stationnaire. La coordonnée p_x suit en réalité la transformation complète : $p_x \to p'_x = \gamma\left(p_x + \hbar\omega\frac{\beta}{v}\right)$ avec la pulsation ω qui, elle, est modifiée par : $\omega \to \omega' = \gamma\left(\omega + v_0 k\right)$.

En résumé, la transformation de Lorentz adaptée au passage du référentiel du laboratoire $\mathcal{R}$ au référentiel $\mathcal{R}'$, dans lequel l'inclinaison des cônes de Dirac du système organique α-(BEDT-TTF)$_2$I$_3$ s'élimine, est un « boost » de Lorentz dans la direction x à la vitesse de dérive v_0, vitesse liée à l'inclinaison des cônes [8], la vitesse v jouant le rôle de la vitesse de la lumière c dans les transformations de Lorentz usuelles [9]. Les deux référentiels $\mathcal{R}$ et $\mathcal{R}'$ sont alors en translation rectiligne uniforme, l'un par rapport à l'autre, à la vitesse $\vec{v}_0$, parallèle à l'axe x (voir Figure 3.2).

Dans le système de coordonnées lié au référentiel $\mathcal{R}'$, d'après l'équation (3.24), l'hamiltonien $\tilde{H}'$ est alors de la forme :

$$\tilde{H}' = v\,\vec{\Pi}' \cdot \vec{\sigma}\,, \tag{3.26}$$

8. Dans le cas du graphène soumis à la fois à un champ magnétique $\vec{B}$ perpendiculaire et à un champ électrique $\vec{E}$ parallèle - équivalent dans le traitement à la prise en compte de l'inclinaison des cônes de Dirac du α-(BEDT-TTF)$_2$I$_3$ -, la vitesse de dérive est égale à E/B [31, 105].

9. Le paramètre β caractérisant le degré d'inclinaison des cônes de Dirac du matériau organique α-(BEDT-TTF)$_2$I$_3$ est toujours inférieur à 1, soit de manière équivalente, $v_0/v < 1$. La vitesse v des cônes apparaît donc comme une vitesse limite, pareillement à la vitesse de la lumière c [30, 31].

où $\vec{\Pi}' = \vec{p}' + e\vec{A}'$ correspond à l'impulsion invariante de jauge écrite dans les coordonnées définies à l'équation (3.25). On reconnaît là l'hamiltonien caractéristique qui décrit les fermions de Dirac du graphène et dont l'expression des niveaux de Landau $\tilde{E}'_n$ associés est :

$$\tilde{E}'_n = \hbar\omega' = \sqrt{2\hbar e B' v^2 n}\,, \tag{3.27}$$

avec n entier.

Connaissant les niveaux de Landau $\tilde{E}'_n$ de $\tilde{H}'$ dans le référentiel $\mathcal{R}'$, on accède aux niveaux de Landau $\tilde{E}_n$ de $\tilde{H}$ dans le référentiel $\mathcal{R}$ *via* la transformation de Lorentz inverse à Λ. En particulier, l'inversion de la relation $\omega' = \gamma\,(\omega + v_0 k)$ donne $\omega = \omega'/\gamma - v_0 k$ et :

$$\begin{aligned} \tilde{E}_n &= \hbar\omega = \tilde{E}'_n/\gamma - \hbar v_0 k \\ &= \sqrt{2\hbar e B \gamma^{-3} v^2 n} - \hbar v_0 k\,. \end{aligned} \tag{3.28}$$

Finalement, les niveaux de Landau E_n associés à l'hamiltonien H (3.1) original, décrivant l'inclinaison seule des cônes de Dirac du composé organique α-(BEDT-TTF)$_2$I$_3$ lorsque ce dernier est soumis à de fortes pressions hydrostatiques ($P > 1,5\,\mathrm{GPa}$), s'obtiennent à partir de la relation entre les énergies propres E_n et $\tilde{E}_n$ posée au début de ce paragraphe : $E_n = \tilde{E}_n + \hbar v_0 k = \sqrt{2\hbar e B \gamma^{-3} v^2 n}$, ou encore :

$$E_n = \sqrt{2\hbar e B \overline{v}^2 n}\,, \tag{3.29}$$

avec $\overline{v} = \gamma^{-3/2} v = (1-\beta^2)^{3/4}\, v$. On retrouve logiquement la même expression de E_n que celle obtenue *via* la précédente méthode de résolution de l'hamiltonien (3.1) (cf. équation (3.15)), qui indique que la prise en compte de l'inclinaison des cônes de Dirac du α-(BEDT-TTF)$_2$I$_3$ induit un effet de renormalisation de la vitesse des cônes : $v \to \overline{v} = (1-\beta^2)^{3/4}\, v$.

3.1.2 La prise en compte simultanée de l'inclinaison et de la distorsion des cônes de Dirac du α-(BEDT-TTF)$_2$I$_3$

Comme on vient de le constater dans le paragraphe précédent, la prise en compte de l'inclinaison, seule, des cônes de Dirac qui apparaissent dans la structure de bandes du composé organique α-(BEDT-TTF)$_2$I$_3$ sous fortes pressions hydrostatiques ($P > 1,5\,\mathrm{GPa}$) a pour effet de modifier le transport électronique, en régime quantique, des porteurs de charge de Dirac dans le matériau organique par rapport à celui des fermions de Dirac dans le graphène. En particulier, à niveaux de dopage équivalents, la fréquence magnétique F des oscillations quantiques liées aux porteurs de Dirac est augmentée dans le cas du α-(BEDT-TTF)$_2$I$_3$, comparée à celle du graphène. Cet effet de l'inclinaison est valable dans le système organique à bas champs magnétiques, là où ses oscillations quantiques - dont les porteurs de charge de type Dirac sont à l'origine - ont la même structure que celles du graphène, c'est-à-dire qu'elles sont périodiques en $1/B$ avec une phase à l'origine indiquant une phase de Berry φ égale à π. Mais, qu'en est-il de l'effet de l'inclinaison des cônes de Dirac sur le transport électronique du α-(BEDT-TTF)$_2$I$_3$ à plus forts champs magnétiques, au-delà de $B = 7\,\mathrm{T}$, lorsque les oscillations quantiques mesurées dans le composé organique ne sont plus périodiques en $1/B$ et qu'alors la distorsion parabolique des cônes de Dirac du matériau organique

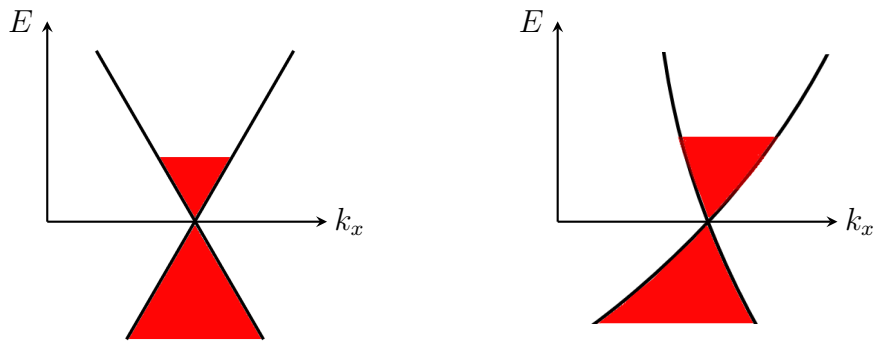

FIGURE 3.3 – Contrairement au cas du graphène, les deux cônes de Dirac du composé organique α-(BEDT-TTF)$_2$I$_3$ sous fortes pressions hydrostatiques ($P > 1,5$GPa) sont inclinés [130] et distordus, d'après l'analyse des oscillations quantiques qui apparaissent dans le transport électronique du matériau organique en régime quantique (chapitre 2). **À gauche** : Représentation schématique des cônes de Dirac du graphène.—**À droite** : Représentation schématique des cônes de Dirac du α-(BEDT-TTF)$_2$I$_3$, prenant en compte leur inclinaison dans la direction de l'axe k_x de l'espace réciproque, ainsi que leur distorsion modélisée par un terme de courbure parabolique dont le paramètre de masse m est positif (cf. paragraphe 2.3.2, chapitre 2).

devient significative ?

Afin de répondre à cette question, dans ce paragraphe, on s'intéresse à la prise en compte, d'un point de vue théorique, à la fois de l'inclinaison des cônes de Dirac du système organique α-(BEDT-TTF)$_2$I$_3$ et de leur distorsion qui apparaît lorsque l'on s'éloigne du point de Dirac du matériau organique. On note que, pareillement au paragraphe précédent, on se place dans le cas de figure où les cônes de Dirac du α-(BEDT-TTF)$_2$I$_3$ sont isotropes ($v_x = v_y = v$) [99, 84] et on fait le choix d'un système de coordonnées, tel que l'axe d'inclinaison des cônes se situe dans la direction de l'axe k_x. Dans ce cas, le gaz bidimensionnel de fermions de Dirac à l'intérieur des plans conducteurs ($x - y$) des molécules organiques de BEDT-TTF du composé organique α-(BEDT-TTF)$_2$I$_3$, lorsque ce dernier est soumis à une pression hydrostatique $P > 1,5\,$GPa et à un champ magnétique $\vec{B}$ orienté perpendiculairement à ses plans conducteurs : $\vec{B} = B\vec{e}_z$, est décrit par l'hamiltonien suivant, pour une vallée et une projection de spin données :

$$H = v\,(\Pi_x\sigma_x + \Pi_y\sigma_y) + \frac{\vec{\Pi}^2}{2m}\sigma_0 + v_0\,\Pi_x\sigma_0\,, \tag{3.30}$$

où v correspond à la vitesse du cône et v_0 à celle liée à son inclinaison, $\Pi_i = -i\hbar\nabla_i + eA_i$ dénote l'impulsion invariante de jauge, σ_i ($i = x, y$) représentent les matrices de Pauli décrivant un pseudo-spin de sous-réseau et σ_0 est la matrice identité. La contribution usuelle des fermions de Dirac est maintenant complétée par deux termes : un terme de courbure parabolique - asymétrique en électron-trou et caractérisé par un paramètre de masse $m > 0$ d'après l'analyse des oscillations quantiques détaillée au chapitre 2 - qui modélise la distorsion des cônes de Dirac du α-(BEDT-TTF)$_2$I$_3$ et le terme $v_0\,\Pi_x\sigma_0$, qui prend en compte l'inclinaison des cônes du matériau organique.

La première méthode de traitement de la contribution de l'inclinaison, seule, des cônes de Dirac du composé organique α-(BEDT-TTF)$_2$I$_3$, développée précédemment et reposant sur des manipulations matricielles astucieuses, n'est pas applicable à l'hamiltonien H (3.30) complet en raison de la présence du terme de courbure $\vec{\Pi}^2/(2m)$ qui conduit à l'émergence de dérivées d'ordre supérieur à 2, ces dernières ne s'annulant pas et ne se réorganisant pas sous la forme d'une équation de Schrödinger stationnaire simple, soluble analytiquement. Dans le but de résoudre l'équation de Schrödinger stationnaire $H\psi = E\psi$, associée à l'hamiltonien H défini par l'équation (3.30), on recourt alors à la deuxième méthode présentée ci-avant, à savoir au passage du référentiel du laboratoire $\mathcal{R}$ au référentiel $\mathcal{R}'$ dans lequel la contribution de l'inclinaison est annulée *via* la transformation de Lorentz adaptée - un « boost » de Lorentz dans la direction x à la vitesse de dérive v_0 - et dont la matrice de Lorentz Λ s'écrit dans la représentation des matrices de Pauli σ_i : $S(\Lambda) = \cosh\left(\frac{\theta}{2}\right)\mathbb{1} + \sinh\left(\frac{\theta}{2}\right)\sigma_x$ avec $\tanh(\theta) = v_0/v = \beta$, où β correspond au paramètre adimensionné caractérisant l'inclinaison des cônes de Dirac du matériau organique α-(BEDT-TTF)$_2$I$_3$.

En faisant le même choix de jauge de Landau que précédemment, c'est-à-dire $\vec{A} = (-By, 0, 0)$, la transformation usuelle de Peierls sous champ magnétique, $p_i \to \Pi_i = p_i + eA_i$, s'écrit $\Pi_x = p_x - eBy$ et $\Pi_y = p_y$, et l'hamiltonien (3.30) devient :

$$H = v\left((p_x - eBy)\,\sigma_x + p_y\sigma_y\right) + \frac{\left((p_x - eBy)^2 + p_y^2\right)}{2m}\,\sigma_0 + v_0\,(p_x - eBy)\,\sigma_0\,. \tag{3.31}$$

L'élimination du terme $v_0 p_x \sigma_0$ non covariant, qui provient d'une partie de la contribution de l'inclinaison, s'effectue en définissant un nouvel hamiltonien :

$$\begin{aligned} \tilde{H} &= H - v_0 p_x \sigma_0 \\ &= v\left((p_x - eBy)\,\sigma_x + p_y\sigma_y\right) + \frac{\left((p_x - eBy)^2 + p_y^2\right)}{2m}\,\sigma_0 - v_0 eBy\sigma_0 \end{aligned} \tag{3.32}$$

qui est covariant. Les énergies propres E de l'hamiltonien H (3.31) sont reliées à celles $\tilde{E}$ de $\tilde{H}$ par l'expression mathématique suivante : $E = \tilde{E} + v_0\hbar k$.

Le changement de référentiel, c'est-à-dire le passage du référentiel du laboratoire $\mathcal{R}$ au référentiel $\mathcal{R}'$, s'opère par le calcul de l'hamiltonien $\tilde{H}'$ - transformé de $\tilde{H}$ (3.32) - *via* l'application de la transformation de Lorentz : $\tilde{H}' = S(\Lambda)\tilde{H}S(\Lambda)$. Plus précisément, on évalue uniquement la transformation sous Λ du terme de courbure parabolique asymétrique en électron-trou qui décrit la distorsion des cônes de Dirac du α-(BEDT-TTF)$_2$I$_3$, puisque celles des autres termes qui composent l'hamiltonien $\tilde{H}$ (3.32) l'ont été dans le développement précédent, soit :

$$\begin{aligned} & S(\Lambda)\left(\frac{\left((p_x - eBy)^2 + p_y^2\right)}{2m}\,\sigma_0\right) S(\Lambda) \\ &= \left(\cosh\left(\frac{\theta}{2}\right)\mathbb{1} + \sinh\left(\frac{\theta}{2}\right)\sigma_x\right)\left(\frac{\left((p_x - eBy)^2 + p_y^2\right)}{2m}\,\sigma_0\right)\left(\cosh\left(\frac{\theta}{2}\right)\mathbb{1} + \sinh\left(\frac{\theta}{2}\right)\sigma_x\right) \\ &= \left(\cosh(\theta)\,\mathbb{1} + \sinh(\theta)\,\sigma_x\right) \times \left(\frac{\left((p_x - eBy)^2 + p_y^2\right)}{2m}\right). \end{aligned} \tag{3.33}$$

On remarque alors que la transformation par la matrice de Lorentz Λ du terme de courbure asymétrique en électron-trou, caractéristique de la distorsion des cônes de Dirac du α-(BEDT-TTF)$_2$I$_3$, conduit à l'apparition d'une contribution hors-diagonale supplémentaire dans l'hamiltonien $\tilde{H}'$ - transformé de $\tilde{H}$ (3.32) dans $\mathcal{R}'$ - qui n'est pas traitable analytiquement. On note également qu'elle ne suit pas le changement de système de coordonnées établi lors du passage du référentiel du laboratoire $\mathcal{R}$ au référentiel $\mathcal{R}'$ pour les autres termes de l'hamiltonien $\tilde{H}$ (3.32), correspondant à la prise en compte de l'inclinaison, seule, des cônes de Dirac du matériau organique (voir équation (3.25)). À ce stade, afin de poursuivre l'exploration analytique des effets simultanés de l'inclinaison et de la distorsion des cônes de Dirac du composé organique α-(BEDT-TTF)$_2$I$_3$ sur son transport électronique, il est donc nécessaire de se placer dans le cadre d'une expression approchée de $\tilde{H}'$ pour laquelle le terme hors-diagonal de l'équation (3.33), de la forme $\sinh(\theta)\sigma_x$, est négligeable devant le terme diagonal de l'équation (3.33), de la forme $\cosh(\theta)\sigma_0$. C'est effectivement le cas lorsque le paramètre adimensionné β est petit ou, de manière équivalente, lorsque l'inclinaison des cônes de Dirac du α-(BEDT-TTF)$_2$I$_3$ est faible.

Si actuellement la valeur du paramètre adimensionné $\beta = v_0/v$ - caractérisant le degré d'inclinaison des cônes de Dirac du système organique α-(BEDT-TTF)$_2$I$_3$ - est un sujet de débats autour d'estimations théoriques basées sur des modèles de type liaisons fortes qui indiquent des valeurs de β comprises entre $0,3$ [30, 31] et $0,8$ [49] [10], une très récente étude expérimentale de mesures de résonance magnétique nucléaire (RMN) réalisées sur ce matériau organique montre que l'effet de l'inclinaison des cônes de Dirac de celui-ci est négligeable au voisinage de son point de Dirac [36] [11]. Or, d'après l'analyse des oscillations quantiques observées dans les deux types d'échantillons de α-(BEDT-TTF)$_2$I$_3$ manipulés - échantillons épais et fins fixés sur un substrat de PEN (chapitre 2) -, l'énergie de Fermi E_F de chacune de ces deux espèces de cristaux organiques est relativement proche du point de Dirac, pris comme référence des énergies, avec $E_F = 15\,\text{meV}$ pour l'échantillon épais et $E_F = 50\,\text{meV}$ pour les échantillons fins (voir paragraphe 2.4, chapitre 2). On fait donc l'hypothèse que $\beta = v_0/v \ll 1$ est de l'ordre de $0,3$. L'angle θ, tel que $\tanh(\theta) = \beta$, peut alors être approché par $\theta \sim \tanh(\theta) \approx 0,3$ et, dans la transformation de Lorentz - *via* l'application de la matrice Λ - de la contribution parabolique modélisant la distorsion des cônes de Dirac du α-(BEDT-TTF)$_2$I$_3$, (équation (3.33)), le terme diagonal, proportionnel à $\cosh(\theta) \approx 1,05$, domine le terme hors-diagonal, proportionnel à $\sinh(\theta) \approx 0,3$, que l'on élimine. Par ailleurs, étant donné le facteur de Lorentz γ, associé à la transformation de Lorentz définie par Λ, $\gamma = 1/\sqrt{1-\beta^2} = \cosh(\theta) \approx 1,05$, on suppose, en première approximation, que le changement de

10. Les travaux théoriques évaluant la valeur du paramètre β supposent des cônes de Dirac du composé organique α-(BEDT-TTF)$_2$I$_3$ anisotropes ($v_x \neq v_y$ et $\neq v_{0x} \neq v_{0y}$) et dans ce cas, comme évoqué au paragraphe précédent, $\beta = \sqrt{\left(\frac{v_{0x}}{v_x}\right)^2 + \left(\frac{v_{0y}}{v_y}\right)^2}$. D'un côté, M.-O. Goerbig *et al.* [30, 31] déterminent les vitesses effectives $v_x = 2,14\,\text{u.a}$, $v_y = 0,22\,\text{u.a}$, $v_{0x} = -0,075\,\text{u.a}$ et $v_{0y} = 0,0074\,\text{u.a}$, soit $\beta \approx 0,33$, en s'appuyant sur le modèle de liaisons fortes à réseau triangulaire anisotrope développé par C. Hotta [37] et sur les intégrales de recouvrement calculées par T. Mori *et al.* [82]. D'un autre côté, S. Katayama *et al.* [49] obtiennent $v_x = 0,052\,\text{u.a}$, $v_y = 0,044\,\text{u.a}$, $v_{0x} = -0,039\,\text{u.a}$ et $v_{0y} = 0,008\,\text{u.a}$, soit $\beta \approx 0,77$, à partir d'un modèle de Hubbard étendu prenant en compte les valeurs d'intégrales de transfert obtenues *via* les calculs *ab initio* sous pression ambiante de H. Kino et T. Miyazaki [50].

11. Un travail de recherche théorique récent signale également que l'effet de l'inclinaison des cônes de Dirac du α-(BEDT-TTF)$_2$I$_3$ est d'autant plus marqué que l'énergie de Fermi E_F est élevée, c'est-à-dire que l'on s'éloigne du point de Dirac du matériau organique [121].

système de coordonnées entre le référentiel du laboratoire $\mathcal{R}$ et le référentiel $\mathcal{R}'$ déterminé précédemment lors du traitement de l'inclinaison seule (cf. équation (3.25)) reste valable. Ainsi, l'écriture approchée de l'hamiltonien $\tilde{H}'$ - transformé de l'hamiltonien $\tilde{H}$ (3.32) - est la suivante :

$$\tilde{H}' = v\,\vec{\Pi}' \cdot \vec{\sigma} + \frac{\vec{\Pi}'^{\,2}}{2m}\,, \tag{3.34}$$

où $\vec{\Pi}' = \vec{p}' + e\vec{A}'$ correspond à l'impulsion invariante de jauge exprimée dans le système de coordonnées lié au référentiel $\mathcal{R}'$ défini équation (3.25).

On reconnaît ici la structure de l'hamiltonien (2.15) introduit au paragraphe 2.3.2 du chapitre 2 et prenant en compte la distorsion des cônes de Dirac du composé organique α-(BEDT-TTF)$_2$I$_3$ par l'intermédiaire d'un terme de courbure parabolique qui brise la symétrie des bandes de conduction et des bandes de valence formant les cônes de Dirac du système organique. Cependant, on note qu'au chapitre 2 le paramètre v désigne la vitesse renormalisée des cônes décrivant leur inclinaison, en première approximation ; ce qui n'est pas le cas dans l'hamiltonien $\tilde{H}'$ (3.34) ci-dessus pour lequel la contribution de l'inclinaison a été traitée de manière explicite et éliminée *via* la transformation de Lorentz Λ. Néanmoins, en se basant sur les résultats du paragraphe 2.3.2 du chapitre 2, on en déduit l'expression des niveaux de Landau $\tilde{E}'_n$ associés à l'hamiltonien $\tilde{H}'$ (3.34) :

$$\tilde{E}'_n = \hbar\omega' = \hbar\frac{eB'}{m}\,n \pm \sqrt{2\hbar eB'v^2 n + \left(\frac{\hbar eB'}{2m}\right)^2}\,, \tag{3.35}$$

avec n entier et $B' = B/\gamma$.

En effectuant la transformation de Lorentz inverse à Λ, pilotant le passage du référentiel $\mathcal{R}'$ au référentiel du laboratoire $\mathcal{R}$, on obtient le spectre des niveaux de Landau $\tilde{E}_n$ de $\tilde{H}$ dans le référentiel $\mathcal{R}$ à partir de la relation $\omega = \omega'/\gamma - v_0 k$ qui donne :

$$\begin{aligned} \tilde{E}_n &= \hbar\omega = \tilde{E}'_n/\gamma - \hbar v_0 k \\ &= \hbar\tfrac{eB}{\gamma^2 m}\,n \pm \sqrt{2\hbar eB\tfrac{v^2}{\gamma^3}\,n + \left(\tfrac{\hbar eB}{2\gamma^2 m}\right)^2} - \hbar v_0 k\,. \end{aligned} \tag{3.36}$$

Finalement, les niveaux de Landau E_n associés à l'hamiltonien H (3.30) complet, qui prend en compte simultanément dans le référentiel du laboratoire $\mathcal{R}$ les contributions explicites de l'inclinaison et de la distorsion des cônes de Dirac du composé organique α-(BEDT-TTF)$_2$I$_3$ sous fortes pressions hydrostatiques ($P > 1,5\,\mathrm{GPa}$), découlent de la relation entre les énergies propres E_n de H et $\tilde{E}_n$ de $\tilde{H}$, à savoir $E_n = \tilde{E}_n + \hbar v_0 k$, et :

$$\begin{aligned} E_n &= \hbar\tfrac{eB}{\gamma^2 m} n \pm \sqrt{2\hbar eB\tfrac{v^2}{\gamma^3}\,n + \left(\tfrac{\hbar eB}{2\gamma^2 m}\right)^2} \\ &= \hbar\tfrac{eB}{\overline{m}} n \pm \sqrt{2\hbar eB\overline{v}^2\,n + \left(\tfrac{\hbar eB}{2\overline{m}}\right)^2}\,, \end{aligned} \tag{3.37}$$

où $\overline{v} = \gamma^{-3/2} v = (1-\beta^2)^{3/4} v$ et $\overline{m} = \gamma^2 m = m/(1-\beta^2)$. L'effet de la prise en compte - explicite - de l'inclinaison des cônes de Dirac dans la description du système organique, tenant compte de la distorsion de ces derniers lorsque l'on s'éloigne du point de Dirac, est donc de renormaliser non seulement la vitesse des cônes, *via* $v \to \overline{v} = (1-\beta^2)^{3/4} v$, mais aussi le paramètre de masse m du terme de courbure parabolique asymétrique en électron-trou qui modélise la distorsion des cônes de Dirac, *via* $m \to \overline{m} = m/(1-\beta^2)$. En conséquence, cette renormalisation des paramètres (v, m), induite par la contribution de l'inclinaison, se fait dans le sens : $\overline{v} < v$ et $\overline{m} > m$.

Par ailleurs, en posant $\overline{\omega}_m = eB/\overline{m}$ et $\overline{\omega}_v = \sqrt{2e\overline{v}^2 B/\hbar}$, l'expression des niveaux de Landau E_n (3.37) ci-dessus se met sous la forme :

$$E_n = \hbar\overline{\omega}_m n \pm \sqrt{(\hbar\overline{\omega}_v)^2 n + \left(\frac{\hbar\overline{\omega}_m}{2}\right)^2}, \tag{3.38}$$

qui coïncide exactement avec celle des niveaux de Landau E_n déterminée au paragraphe 2.3.2 du chapitre 2 (cf. équation (2.17)) à partir de l'hamiltonien H (2.15) - comprenant la distorsion parabolique asymétrique en électron-trou des cônes de Dirac du α-(BEDT-TTF)$_2$I$_3$ sous fortes pressions hydrostatiques -, à cela près que les pulsations $\overline{\omega}_m$ et $\overline{\omega}_v$ sont ici exprimées dans le jeu de paramètres $(\overline{v}, \overline{m})$ renormalisés par la contribution de l'inclinaison des cônes. Ainsi, la structure de l'expression des niveaux de Landau E_n, sur laquelle repose l'analyse des oscillations quantiques anormales observées dans les deux familles d'échantillons de α-(BEDT-TTF)$_2$I$_3$ mesurés, est conservée par la prise en compte explicite de l'inclinaison. Toutefois, cette dernière implique certaines modifications qui supposent une réévaluation de l'interprétation des oscillations quantiques, développée au chapitre 2, ce que l'on discute maintenant.

Si l'on constate que, dans le modèle phénoménologique considéré au chapitre 2, l'effet de l'inclinaison des cônes de Dirac du système organique a correctement été traité sur la vitesse des cônes par l'intermédiaire de l'introduction de la vitesse renormalisée $v \equiv \overline{v} \approx 3,5 \times 10^4$m/s [127] [12], ce n'est pas le cas pour le paramètre de masse m lié à la distorsion des cônes de Dirac. L'expression de la fréquence magnétique F des oscillations quantiques ainsi que celle du terme correctif C à la théorie usuelle des oscillations de Shubnikov–de Haas, qui apparaissent tous les deux dans le développement approché de la numérotation n des niveaux de Landau en fonction du champ magnétique B, sont alors respectivement modifiées en $\overline{F}$ et $\overline{C}$, comme suit :

$$n(B) \approx \overline{F} \times \frac{1}{B} + n_0 \times B^0 + \overline{C} \times B + \mathcal{O}(B^3) \tag{3.39}$$

avec

$$\begin{cases} F \to \overline{F} &= \frac{\overline{m}^2 v^2}{\hbar e}\left(1 + \frac{E_F}{\overline{m}v^2} - \sqrt{1 + 2\frac{E_F}{\overline{m}v^2}}\right) \\ C \to \overline{C} &= -\frac{\hbar e}{8\overline{m}^2 v^2} \frac{1}{\sqrt{1+2\frac{E_F}{\overline{m}v^2}}} \end{cases}. \tag{3.40}$$

12. La vitesse renormalisée $v \approx 3,5 \times 10^4$m/s [127], introduite au chapitre 2 dans le modèle théorique du paragraphe 2.3.2, correspond précisément à la vitesse $\overline{v}$ définie dans ce paragraphe et, de surcroît, la pulsation ω_v employée au chapitre 2 est la même que celle notée ici $\overline{\omega}_v$.

TABLE 3.1 – Paramètres obtenus à partir du résultat de l'ajustement théorique des graphes de Landau *via* l'expression $n(B)$ de l'équation (3.39), pour les deux types d'échantillons de α-(BEDT-TTF)$_2$I$_3$ mesurés. À partir de la valeur de $\overline{m}$ - paramètre de masse renormalisé par la prise en compte explicite de l'inclinaison des cônes de Dirac du α-(BEDT-TTF)$_2$I$_3$ -, on calcule la valeur de m, en prenant $\beta = 0,3$ [30, 31].

Quantité	Echantillon épais	Echantillons fins
$\overline{F}$ (T)	$2,5 \pm 0,5$	$8,5 \pm 0,5$
$\overline{C}$ (T^{-1})	$-0,22 \pm 0,02$	$-0,17 \pm 0,03$
n_{2D} (cm^{-2})	$(2,4 \pm 0,5) \times 10^{11}$	$(8,3 \pm 0,5) \times 10^{11}$
T_F (K)	140 ± 44	570 ± 130
$\overline{m}$ (m_e)	$0,030 \pm 0,005$	$0,022 \pm 0,005$
m (m_e)	$0,027 \pm 0,005$	$0,020 \pm 0,005$

L'ajustement des graphes de Landau, construits au chapitre 2 à partir des données expérimentales obtenues sur les deux types de cristaux de α-(BEDT-TTF)$_2$I$_3$ manipulés - échantillons épais et fins fixés sur un substrat de polynaphthalate d'éthylène (PEN) - (voir Figure 2.11), par la nouvelle écriture de l'indexation n des niveaux de Landau (équation (3.39)) conduit aux valeurs des différents paramètres indiqués Table 3.1. Ces valeurs sont identiques à celles de la Table 2.1 du chapitre 2, notamment les valeurs des énergies de Fermi E_F et en conséquence, la valeur de la masse cyclotron m_c des porteurs de charge de Dirac des cristaux fins déposés sur du PEN - évaluée lors de la discussion de la limite quantique du α-(BEDT-TTF)$_2$I$_3$ menée à la fin du chapitre 2 - sont inchangées [13]. En résumé, toute l'analyse des oscillations quantiques mesurées dans le composé organique α-(BEDT-TTF)$_2$I$_3$, détaillée au chapitre 2, reste valable. Simplement, le paramètre de masse caractérisant la courbure parabolique asymétrique en électron-trou, qui décrit la distorsion des cônes de Dirac du matériau organique sous fortes pressions hydrostatiques ($P > 1,5$ GPa), est réinterprété selon $\overline{m}$, paramètre de masse renormalisé par l'inclinaison des cônes du α-(BEDT-TTF)$_2$I$_3$.

3.2 Les effets en régime classique

L'étude en régime quantique des effets de l'inclinaison des cônes de Dirac du composé organique α-(BEDT-TTF)$_2$I$_3$ sur son transport électronique - plus particulièrement sur les oscillations quantiques dans lesquelles les porteurs de charge de Dirac sont impliqués - a mis en évidence que la caractérisation de l'inclinaison des cônes de Dirac du matériau organique est contenue dans le paramètre adimensionné β, mesurant leur degré d'inclinaison. Dans l'hypothèse d'isotropie des cônes de Dirac du α-(BEDT-TTF)$_2$I$_3$, celui-ci est défini par $\beta = v_0/v$, où v désigne la vitesse isotrope des cônes ($v_x = v_y = v$) et v_0 celle liée à leur inclinaison. Cependant, comme mentionné au paragraphe précédent, la valeur de ce paramètre

13. On rappelle que la masse cyclotron m_c s'obtient à partir de la fréquence magnétique F des oscillations quantiques. Son expression est donc réinterprétée par la prise en compte explicite de la contribution de l'inclinaison des cônes, c'est-à-dire en terme de $\overline{m}$, mais sa valeur numérique, elle, reste la même.

β reste aujourd'hui une question ouverte puisque, si les prédictions théoriques indiquent des valeurs de β comprises entre $0,3$ [30, 31] et $0,8$ [49], elles n'ont pas été confrontées à des tests expérimentaux. L'objectif de ce dernier paragraphe du chapitre 3 est donc de proposer une méthode de détermination expérimentale du degré d'inclinaison β des cônes de Dirac du composé organique α-(BEDT-TTF)$_2$I$_3$ sous fortes pressions hydrostatiques, à partir de mesures de transport électronique réalisées dans le matériau organique en régime classique. Cette méthode repose sur l'exploration théorique, développée par Y. Suzumura *et al.*, des effets de l'inclinaison des cônes de Dirac sur la conductivité du système organique dans ses plans conducteurs de molécules de BEDT-TTF, ces effets se révélant être significatifs, même en l'absence de champ magnétique $\vec{B}$ [121]. Ainsi, on précise que, dans ce paragraphe, aucun champ magnétique $\vec{B}$ n'est appliqué au matériau organique, contrairement à ce qui a pu être envisagé dans les développements précédents.

À champ magnétique nul, le gaz bidimensionnel de fermions de Dirac à l'intérieur des plans conducteurs $(x-y)$ de molécules organiques de BEDT-TTF dans le composé α-(BEDT-TTF)$_2$I$_3$, ce dernier étant soumis à de fortes pressions hydrostatiques ($P > 1,5\,\mathrm{GPa}$), est décrit, pour une vallée et une projection de spin données et en tenant compte de l'inclinaison des cônes de Dirac du système organique, par l'hamiltonien suivant [14] :

$$H = v\,\vec{p}\cdot\vec{\sigma} + v_0\,p_x\sigma_0\,, \tag{3.41}$$

où v correspond à la vitesse du cône, p_i dénote l'impulsion, σ_i $(i = x, y)$ représentent les matrices de Pauli décrivant un pseudo-spin de sous-réseau et σ_0 est la matrice identité. Comme au paragraphe précédent, on suppose les cônes de Dirac du α-(BEDT-TTF)$_2$I$_3$ isotropes [15] et le système de coordonnées utilisé est choisi de manière à ce que la direction de l'axe d'inclinaison des cônes de Dirac coïncide avec celle de l'axe k_x de l'espace réciproque.

À partir de l'hamiltonien (3.41) ci-dessus, on peut évaluer la conductivité électrique σ dans les plans conducteurs $(x-y)$ du composé organique α-(BEDT-TTF)$_2$I$_3$. Pour cela, on se place dans le repère du plan $(x-y)$ lié aux vecteurs de base unitaires $(\vec{e_x}, \vec{e_y})$ tels que le champ électrique $\vec{E}$ est orienté selon $\vec{e_x}$ [16] : $\vec{E} = E_x\vec{e_x}$, et on définit l'angle α comme étant l'angle formé entre le champ électrique $\vec{E}$ et la direction de l'axe d'inclinaison des cônes de Dirac du matériau organique (voir Figure 3.4). Le cas où $\alpha = 0$ correspond à la situation où le champ électrique $\vec{E}$ se trouve dans la direction parallèle à l'axe d'inclinaison des cônes, alors que celui où $\alpha = \pi/2$ correspond à la situation où le champ électrique $\vec{E}$ se trouve dans la direction perpendiculaire à l'axe d'inclinaison des cônes. La conductivité σ du α-(BEDT-

14. L'hamiltonien (3.41) est semblable à l'hamiltonien (3.1) posé au début du paragraphe précédent, à la différence que l'on travaille ici dans les coordonnées d'impulsion p_i et non d'impulsion généralisée Π_i, ces dernières étant introduites par la substitution usuelle de Peierls sous l'application d'un champ magnétique $\vec{B}$.

15. On renvoie au paragraphe précédent pour la justification de cette hypothèse. Par ailleurs, on précise que, dans leur étude théorique, Y. Suzumura *et al.* mènent leurs calculs dans une configuration anisotrope des cônes de Dirac du composé organique α-(BEDT-TTF)$_2$I$_3$ [121]. Toutefois, leur discussion d'une éventuelle application de leurs résultats théoriques à la détermination expérimentale du paramètre β est conduite dans la situation où les cônes de Dirac sont isotropes [121].

16. On peut toujours faire ce choix, quelle que soit la direction d'orientation du champ électrique $\vec{E}$, en adaptant les vecteurs de base $(\vec{e_x}, \vec{e_y})$.

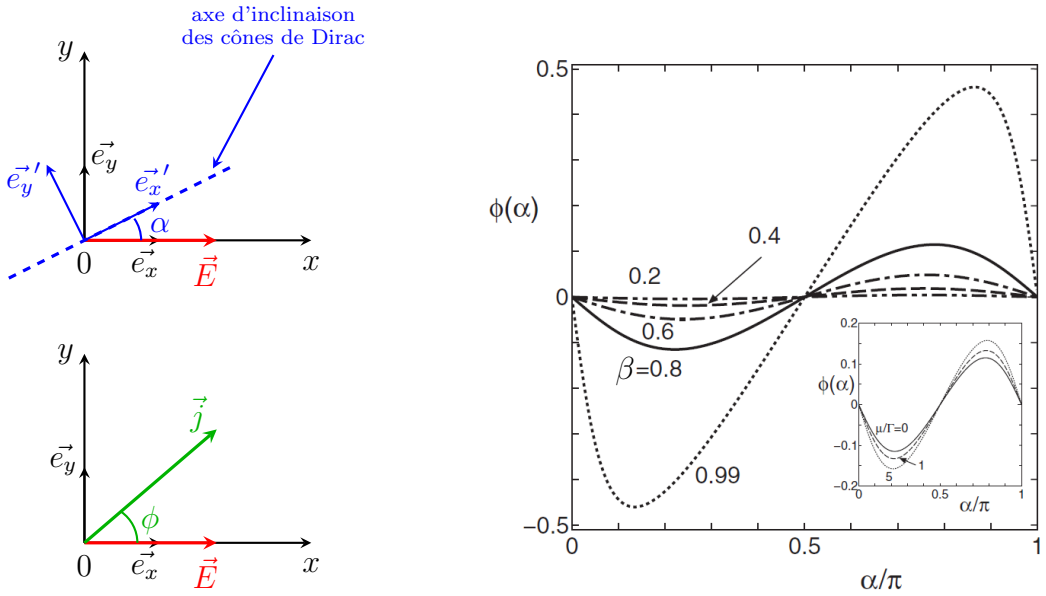

FIGURE 3.4 – Dans l'hypothèse où l'inclinaison des cônes de Dirac est l'unique source d'anisotropie dans le transport électronique en régime classique du composé organique α-(BEDT-TTF)$_2$I$_3$ sous fortes pressions hydrostatiques ($P > 1,5\,$GPa), la détermination de l'angle de déviation ϕ - formé par le vecteur densité de courant $\vec{j}$ et le champ électrique $\vec{E}$ - en fonction de l'angle α - qui repère la direction de l'axe d'inclinaison des cônes par rapport à $\vec{E}$ - donne accès à la valeur du paramètre β de degré d'inclinaison des cônes de Dirac du matériau organique. **À gauche** : Repérage des différents paramètres introduits dans la base $(\vec{e_x}, \vec{e_y})$ des plans conducteurs $(x-y)$ de molécules de BEDT-TTF du composé organique α-(BEDT-TTF)$_2$I$_3$.—**À droite** : Simulations de la fonction $\phi(\alpha\,;\beta)$ pour différentes valeurs du paramètre β à partir de son expression analytique donnée équation (3.46), calculée à $E_F = 0$; Encart : À β constant, en régime classique, l'effet d'anisotropie induit sur le transport électronique du α-(BEDT-TTF)$_2$I$_3$ par l'inclinaison de ses cônes de Dirac est d'autant plus marqué que l'on s'éloigne de son point de Dirac, situé à $E_F = 0$ (*reproduit et adapté de* [121]).

TTF)$_2$I$_3$ est alors fonction à la fois du paramètre $\beta = v_0/v$ de degré d'inclinaison de ses cônes de Dirac et de l'angle α. En particulier, en faisant l'hypothèse que l'énergie de Fermi E_F du matériau organique se situe exactement au niveau de son point de Dirac ($E_F = 0$) - ce qui, on le rappelle, est raisonnable pour les cristaux de α-(BEDT-TTF)$_2$I$_3$ usuels (cf. paragraphe 1.3.1, chapitre 1) -, la conductivité σ s'exprime comme suit [17] [121] :

$$\sigma(\alpha\,;\beta) = \sigma_1(\beta)\cos^2\alpha + \sigma_2(\beta)\sin^2\alpha \tag{3.42}$$

avec

$$\begin{cases} \sigma_1(\beta) = \frac{e^2}{\pi h}\frac{\arcsin\beta}{\beta} \\ \sigma_2(\beta) = \frac{e^2}{\pi h}\frac{1}{\sqrt{1-\beta^2}} \end{cases}, \tag{3.43}$$

17. On confond ici σ et σ_{xx}, la conductivité électrique du α-(BEDT-TTF)$_2$I$_3$ suivant la direction du champ électrique $\vec{E} = E_x\vec{x}$.

$\sigma_1(\beta)$ étant la valeur de la conductivité $\sigma(\alpha\,;\beta)$ lorsque $\alpha = 0$, soit lorsque $\vec{E}$ est parallèle à l'axe d'inclinaison des cônes de Dirac du système organique, et $\sigma_2(\beta)$ la valeur de la conductivité $\sigma(\alpha\,;\beta)$ lorsque $\alpha = \pi/2$, soit lorsque $\vec{E}$ est perpendiculaire à l'axe d'inclinaison des cônes de Dirac. Les deux conductivités, $\sigma_1(\beta)$ et $\sigma_2(\beta)$ vérifiant l'inégalité suivante : $\sigma_1(\beta) < \sigma_2(\beta)$ [121], la conductivité $\sigma(\alpha\,;\beta)$ est minimale à $\alpha = 0$ et maximale à $\alpha = \pi/2$. L'inclinaison des cônes de Dirac du composé organique α-(BEDT-TTF)$_2$I$_3$, sous fortes pressions hydrostatiques, a donc pour effet, en régime classique, d'induire une anisotropie dans le transport électronique de celui-ci et les valeurs prises par la conductivité $\sigma(\alpha\,;\beta)$ du α-(BEDT-TTF)$_2$I$_3$ se répartissent sur une ellipse dont les deux axes principaux sont respectivement situés à l'angle α et à l'angle $\alpha + \pi/2$ de l'axe x. On repère alors les directions de ces deux axes principaux par les vecteurs unitaires $\vec{e_x}' = \cos\alpha\,\vec{e_x} + \sin\alpha\,\vec{e_y}$ et $\vec{e_y}' = -\sin\alpha\,\vec{e_x} + \cos\alpha\,\vec{e_y}$, le vecteur $\vec{e_x}'$ déterminant précisément la direction de l'axe d'inclinaison des cônes de Dirac du système organique α-(BEDT-TTF)$_2$I$_3$ comme indiqué Figure 3.4. Par ailleurs, on remarque, à partir des équations (3.42) et (3.43), que dans le cas où $\beta = 0$, soit en l'absence d'inclinaison des cônes de Dirac, $\sigma_1 = \sigma_2 = e^2/(\pi h)$, la conductivité $\sigma(\alpha\,;\beta)$ est isotrope. Le modèle décrit ici prend donc uniquement en compte l'inclinaison des cônes de Dirac du α-(BEDT-TTF)$_2$I$_3$ comme source d'anisotropie dans le transport électronique du composé organique en régime classique.

À ce stade, le calcul du vecteur de densité de courant $\vec{j}$ s'effectue aisément *via* la relation tensorielle : $j_i = \sigma_{ij}E_j$ $(i, j = x, y)$. En particulier, dans la base $(\vec{e_x}', \vec{e_y}')$ - liée aux axes principaux de l'ellipse de la conductivité $\sigma(\alpha\,;\beta)$ -, le champ électrique $\vec{E}$ s'écrit : $\vec{E} = E'_x\,\vec{e_x}' + E'_y\,\vec{e_y}'$ avec $E'_x = E_x\cos\alpha$ et $E'_y = -E_x\sin\alpha$ [18] et le tenseur σ_{ij} se met sous la forme de la matrice diagonale suivante :

$$\sigma_{ij} = \begin{pmatrix} \sigma_1 & 0 \\ 0 & \sigma_2 \end{pmatrix} . \tag{3.44}$$

On en déduit que $\vec{j} = \sigma_1(\beta)E'_x\,\vec{e_x}' + \sigma_2(\beta)E'_x\,\vec{e_y}' = \sigma_1(\beta)E_x\cos\alpha\,\vec{e_x}' - \sigma_2(\beta)E_x\sin\alpha\,\vec{e_y}'$ et, *in fine*, dans la base $(\vec{e_x}, \vec{e_y})$, le vecteur densité de courant $\vec{j}$ s'exprime comme suit :

$$\vec{j}(\alpha\,;\beta) = \begin{cases} j_x(\alpha\,;\beta) = E_x\left(\sigma_1(\beta)\cos^2\alpha + \sigma_2(\beta)\sin^2\alpha\right) \\ j_y(\alpha\,;\beta) = E_x\left(\sigma_1(\beta) - \sigma_2(\beta)\right)\cos\alpha\sin\alpha \end{cases} . \tag{3.45}$$

L'angle de déviation ϕ qui mesure l'anisotropie effective du transport électronique en régime classique du composé organique α-(BEDT-TTF)$_2$I$_3$, induite par l'inclinaison de ses cônes de Dirac, correspond alors à l'angle formé entre le vecteur densité de courant $\vec{j}$ et le champ électrique $\vec{E}$ et est défini dans la base $(\vec{e_x}, \vec{e_y})$ par $\tan\phi = j_y/j_x$ (voir Figure 3.4), soit : $\phi(\alpha\,;\beta) = \arctan\left(\frac{(\sigma_1(\beta)-\sigma_2(\beta))\cos\alpha\sin\alpha}{\sigma_1(\beta)\cos^2\alpha+\sigma_2(\beta)\sin^2\alpha}\right)$ ou, de manière équivalente [19], :

18. L'expression du champ électrique $\vec{E}$ dans la base $(\vec{e_x}', \vec{e_y}')$ se déduit de celle de $\vec{E}$ dans la base $(\vec{e_x}, \vec{e_y})$, sachant que $\vec{e_x} = \cos\alpha\,\vec{e_x}' - \sin\alpha\,\vec{e_y}'$.

19. Le passage entre les deux expressions de $\phi(\alpha\,;\beta)$ découle de la relation entre les fonctions circulaires réciproques $\arctan(x)$ et $\arcsin(x)$: $\arctan(x) = \arcsin\left(\frac{x}{\sqrt{1+x^2}}\right)$. L'écriture *via* la fonction $\arcsin(x)$ facilite la discussion du signe de la fonction $\phi(\alpha\,;\beta)$ sur $[0\,;\pi]$.

$$\phi(\alpha\,;\beta) = \arcsin\left(\frac{(\tilde{\sigma}_1(\beta) - \tilde{\sigma}_2(\beta))\cos\alpha\sin\alpha}{\sqrt{(\tilde{\sigma}_1(\beta)\cos\alpha)^2 + (\tilde{\sigma}_2(\beta)\sin\alpha)^2}}\right), \tag{3.46}$$

en introduisant les conductivités normalisées $\tilde{\sigma}_1(\beta) = \sigma_1(\beta)/(\frac{e^2}{\pi h})$ et $\tilde{\sigma}_2(\beta) = \sigma_2(\beta)/(\frac{e^2}{\pi h})$.

Des simulations de la fonction $\phi(\alpha\,;\beta)$ sont présentées sur la Figure 3.4 pour différentes valeurs du paramètre β de degré d'inclinaison des cônes de Dirac du α-(BEDT-TTF)$_2$I$_3$ [121]. La fonction $\phi(\alpha\,;\beta)$ est π-périodique et, comme $\sigma_1(\beta) < \sigma_2(\beta)$, $\phi(\alpha\,;\beta) < 0$ sur $[0\,;\pi/2]$ et $\phi(\alpha\,;\beta) > 0$ pour $[\pi/2\,;\pi]$. En outre, la valeur asymptotique $\phi(\alpha\,;\beta) = 0$ est atteinte lorsque $\beta = 0$ puisqu'on envisage l'inclinaison des cônes de Dirac comme seule source d'anisotropie dans le transport électronique du matériau organique en régime classique. Par ailleurs, l'encart de la Figure 3.4 corrobore les résultats des mesures de résonance magnétique nucléaire réalisées récemment sur le α-(BEDT-TTF)$_2$I$_3$ [36] et évoquées au paragraphe précédent, à savoir que l'effet de l'inclinaison des cônes de Dirac du composé organique sur son transport électronique augmente lorsqu'on s'éloigne de son point de Dirac ($E_F = 0$) [20].

En pratique, comme on ne connaît pas la direction de l'axe d'inclinaison des cônes de Dirac du composé organique α-(BEDT-TTF)$_2$I$_3$, il faut repérer les différents angles introduits ci-dessus par rapport à un nouveau système d'axes. Pour cela, on choisit les axes cristallins a et b contenus dans le plan $(x-y)$ des molécules organiques de BEDT-TTF des échantillons de α-(BEDT-TTF)$_2$I$_3$, ces axes étant facilement identifiables par l'intermédiaire de l'application d'une lumière polarisée. Dans ce nouveau repère, on désigne par $\tilde{\alpha}$ l'angle formé par le champ électrique $\vec{E}$ - dont la direction est fixée par la position des contacts de tension sur l'échantillon - et l'axe cristallin a ; l'axe d'inclinaison des cônes de Dirac du α-(BEDT-TTF)$_2$I$_3$ se situant à un certain angle, noté γ, de l'axe cristallin a et à un angle $\alpha = \gamma - \tilde{\alpha}$ du champ électrique $\vec{E}$ (cf. Figure 3.5). L'angle ϕ, caractérisant l'anisotropie dans le transport électronique du matériau organique, désigne toujours l'angle entre le vecteur densité de cou-

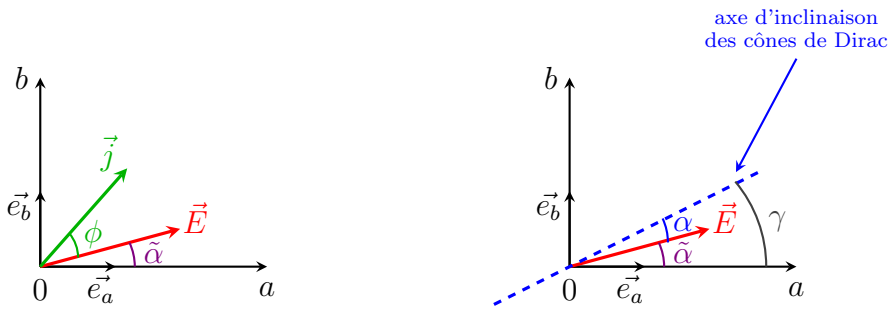

FIGURE 3.5 – Expérimentalement, la direction de l'axe d'inclinaison des cônes de Dirac du composé organique α-(BEDT-TTF)$_2$I$_3$, sous fortes pressions hydrostatiques ($P > 1,5$ GPa), n'est pas connue. Les différents paramètres introduits sont alors repérés dans la base $(\vec{e}_a, \vec{e}_b)$ liée aux axes cristallins des échantillons de α-(BEDT-TTF)$_2$I$_3$, ces axes se situant dans les plans conducteurs $(x-y)$ de molécules organiques de BEDT-TTF et étant déterminés *via* l'application d'une lumière polarisée.

20. Les courbes de $\phi(\alpha\,;\beta)$ représentées dans l'encart de la Figure 3.4 sont tracées à $E_F \neq 0$, soit pour des expressions de $\tilde{\sigma}_1(\beta)$ et $\tilde{\sigma}_2(\beta)$ plus complexes que celles indiquées équation (3.43).

rant $\vec{j}$ - dont la direction est reliée à la position des contacts de courant sur l'échantillon - et le champ électrique $\vec{E}$ (voir Figure 3.5). Ainsi, expérimentalement, en mesurant le transport électronique des échantillons de α-(BEDT-TTF)$_2$I$_3$ manipulés pour différentes positions des contacts de tension par rapport à celles des contacts de courant, soit en faisant varier l'angle $\tilde{\alpha}$, on construit l'ellipse des valeurs de résistance dont les axes principaux sont confondus avec ceux de l'ellipse de conductivité [21]. On a alors accès à la position de l'axe d'inclinaison des cônes de Dirac du α-(BEDT-TTF)$_2$I$_3$ par rapport aux axes cristallins, définie par l'angle γ. Par ailleurs, on détermine les valeurs de l'angle ϕ, d'abord en fonction de l'angle $\tilde{\alpha}$, puis en fonction de l'angle α, sachant que $\alpha = \gamma - \tilde{\alpha}$. L'ajustement de la courbe expérimentale $\phi(\alpha\,;\beta)$ par l'expression théorique de l'équation (3.46) permet ensuite d'accéder au paramètre β du degré d'inclinaison des cônes de Dirac du composé organique α-(BEDT-TTF)$_2$I$_3$. Ce type de mesures d'anisotropie dans le transport électronique, en régime classique, de plusieurs cristaux de α-(BEDT-TTF)$_2$I$_3$ est actuellement en cours au Laboratoire de Physique des Solides d'Orsay, en collaboration avec l'équipe de N. Tajima de l'Université de Toho (Japon).

21. Dans la base principale, la matrice de résistance, inverse de la matrice de conductivité, l'est également.

Conclusion

Mon travail de thèse a porté sur l'étude, en régime quantique, du transport électronique dans la phase de Dirac du composé organique α-(BEDT-TTF)$_2$I$_3$, lorsque celui-ci est soumis à de fortes pressions hydrostatiques ($P > 1,5\,\mathrm{GPa}$). Ce sujet de recherche a émergé de l'observation d'une anomalie dans les oscillations quantiques mesurées sur un cristal épais de α-(BEDT-TTF)$_2$I$_3$ à $P \approx 2\,\mathrm{GPa}$, dans lesquelles les porteurs de Dirac sont impliqués : à forts champs magnétiques, au-delà de $B = 7\,\mathrm{T}$ et jusqu'à $B = 14\,\mathrm{T}$, les oscillations développent une dérive à leur périodicité usuelle en $1/B$ et deviennent apériodiques. Cherchant à comprendre l'origine de cette apériodicité, d'autres échantillons épais du matériau organique, provenant du même lot de fabrication, ont été sondés dans les mêmes conditions expérimentales, sans succès, puisqu'aucune oscillation quantique n'a été observée. Devant cette absence de reproductibilité, un autre type d'échantillons du composé organique a été envisagé : des cristaux fins de α-(BEDT-TTF)$_2$I$_3$ déposés sur un substrat de polynaphthalate d'éthylène (PEN) [22]. Sur chacun de ces échantillons, des oscillations quantiques ont été obtenues et ont toutes présenté la même apériodicité qualitative à partir de 7 T. Ces nouveaux résultats expérimentaux, d'une part, ont abouti à un nouveau questionnement sur la difficulté d'obtenir des oscillations quantiques dans les cristaux épais de α-(BEDT-TTF)$_2$I$_3$, d'autre part, ont contribué à diriger l'axe initial de ma recherche de l'origine des oscillations quantiques vers la signature d'une caractéristique intrinsèque du composé organique. Car, au départ, ce qui semblait être la spécificité d'un échantillon du matériau organique s'est révélé être un trait commun aux différentes espèces de cristaux de α-(BEDT-TTF)$_2$I$_3$ manipulés.

La question de la reproductibilité des oscillations quantiques a été élucidée sous l'angle du dopage. Comme on l'a discuté au chapitre 1, le niveau de Fermi des échantillons de α-(BEDT-TTF)$_2$I$_3$, fixé durant le processus de croissance cristalline, est bas. En particulier, dans la phase de Dirac sous fortes pressions hydrostatiques, il est situé au voisinage du point de Dirac. Aussi, sans un apport extérieur de dopage, la densité des porteurs de charge de Dirac est-elle trop peu élevée pour que les oscillations quantiques, dont ils sont à l'origine, soient visibles dans une fenêtre de champ magnétique raisonnable et accessible expérimentalement en laboratoire. Dans le cas du seul échantillon épais de α-(BEDT-TTF)$_2$I$_3$ qui a présenté des oscillations quantiques, un faible dopage a certainement été induit par des

22. Pour rappel, c'est sur ce type de cristaux que les premières oscillations quantiques ont été obtenues dans le système organique α-(BEDT-TTF)$_2$I$_3$ jusqu'à $B_{\max} = 7\,\mathrm{T}$ [132].

défauts d'iode à la surface de l'échantillon, ceux-ci pouvant conduire à des comportements électroniques variés des cristaux de α-(BEDT-TTF)$_2$I$_3$, voire même à la modification de la dimensionnalité du caractère électronique de leur couche conductrice de BEDT-TTF proche de la surface détériorée, comme on l'a mis en évidence à partir des résultats des expériences de photo-émission réalisées au synchrotron « Elettra » de Trieste (chapitre 1). Dans le cas des échantillons fins de α-(BEDT-TTF)$_2$I$_3$ fixés sur un substrat de polynaphthalate d'éthylène (PEN), celui-ci entraîne un effet de dopage systématique et plus élevé. Quant à l'origine de l'apériodicité des oscillations quantiques semblable, d'un point de vue qualitatif, pour les deux familles différentes d'échantillons de α-(BEDT-TTF)$_2$I$_3$ manipulés et dotés de niveaux de dopage distincts, c'est tout naturellement qu'on en a cherché les raisons dans les deux propriétés propres à la phase de Dirac du α-(BEDT-TTF)$_2$I$_3$, qui la différencient du graphène, à savoir la coexistence de deux types de porteurs de charge - porteurs de type Dirac et de type massif - et l'inclinaison des cônes de Dirac du système organique.

L'incidence des porteurs massifs sur les oscillations quantiques dans la phase de Dirac du α-(BEDT-TTF)$_2$I$_3$ a été écartée. Cela, d'une part, parce que le changement de pente des graphes de Landau - construits à partir des résultats expérimentaux et présentés au chapitre 2 - varie lentement ; d'autre part, parce que la mobilité des porteurs de charge massifs des cristaux organiques sondés est faible. En ce qui concerne l'effet de l'inclinaison des cônes de Dirac du α-(BEDT-TTF)$_2$I$_3$ sous fortes pressions hydrostatiques, celle-ci conduit seulement à une renormalisation de la vitesse des cônes et préserve la structure des niveaux de Landau du graphène, c'est-à-dire la périodicité en $1/B$ des oscillations quantiques. L'origine de l'apériodicité des oscillations quantiques observées dans la phase de Dirac du α-(BEDT-TTF)$_2$I$_3$ est donc à explorer à partir d'une autre propriété intrinsèque du système organique : la distorsion des cônes de Dirac, qui apparaît sur la structure de bandes sous fortes pressions hydrostatiques ($P > 1,5\,\mathrm{GPa}$) du matériau organique lorsqu'on s'éloigne de son point de Dirac. Cette distorsion a été prise en compte théoriquement par un terme phénoménologique de courbure parabolique, caractérisé par un paramètre de masse m dont le signe en détermine la concavité et qui a la particularité de briser la symétrie des bandes de valence et de conduction formant les cônes de Dirac du α-(BEDT-TTF)$_2$I$_3$. Si ce modèle théorique traite l'inclinaison des cônes de Dirac du α-(BEDT-TTF)$_2$I$_3$ en première approximation par une renormalisation de la vitesse des cônes, l'ajustement des résultats expérimentaux par ce modèle théorique est, d'un point de vue qualitatif, correct pour les deux espèces de cristaux de α-(BEDT-TTF)$_2$I$_3$ mesurés et, d'un point de vue quantitatif, il conduit à un paramètre de masse m positif, dont la valeur $m \approx 0,026\,m_e$ est la même - aux incertitudes d'ajustement près - pour les deux types d'échantillons manipulés, aux dopages différents, conformément à la nature intrinsèque de m.

Dans l'étape suivante, le modèle phénoménologique a été testé par l'intermédiaire de mesures de transport électronique réalisées à plus forts champs magnétiques, jusqu'à 29 T, au Laboratoire National des Champs Magnétiques Intenses (LNCMI) de Grenoble. Comme montré au chapitre 2, sur un échantillon fin de α-(BEDT-TTF)$_2$I$_3$ fixé sur un substrat de PEN, d'une part, ce test semble confirmer la validité du modèle théorique développé, d'autre part, il a permis de visualiser certains signes précurseurs de la limite quantique, atteinte pour la première fois sur ce matériau organique. Ce modèle théorique a ensuite été affiné en prenant en compte explicitement la contribution de l'inclinaison des cônes de Dirac du

composé organique α-(BEDT-TTF)$_2$I$_3$ (chapitre 3), ce qui a abouti à une réinterprétation du paramètre de masse m, en terme d'un paramètre de masse $\overline{m}$ renormalisé par l'inclinaison, celle-ci étant contenue dans le paramètre β du degré d'inclinaison des cônes de Dirac du matériau organique et dont la valeur est accessible à partir de la mesure de l'anisotropie qu'elle induit dans le transport électronique du α-(BEDT-TTF)$_2$I$_3$ en régime quantique.

À l'issue de ce parcours de recherche, il m'est finalement possible de conclure en apportant des réponses aux questions qui l'ont jalonné :

Quelle est l'origine de l'apériodicité des oscillations quantiques dans la phase de Dirac du composé organique α-(BEDT-TTF)$_2$I$_3$, liées aux porteurs de Dirac ? L'apériodicité trouve son origine dans une déformation des cônes de Dirac du système organique, cette dernière devenant significative lorsqu'on s'éloigne du point de Dirac du α-(BEDT-TTF)$_2$I$_3$;

Quels sont les effets de la coexistence des deux types de porteurs de charge - Dirac et massifs - et de l'inclinaison des cônes de Dirac sur le transport électronique du α-(BEDT-TTF)$_2$I$_3$ en régime quantique ? La coexistence des deux types de porteurs de charge, en particulier la contribution des porteurs massifs, n'influe pas sur les oscillations quantiques des porteurs de Dirac, liées aux porteurs de Dirac. L'inclinaison des cônes de Dirac du α-(BEDT-TTF)$_2$I$_3$ a pour effet, en régime quantique, de renormaliser la vitesse des cônes ainsi que le paramètre de masse m caractéristique de la déformation parabolique des cônes de Dirac. Par ailleurs, en régime classique, elle induit une anisotropie dans le transport électronique du matériau organique.

Mais, parce qu'une question de recherche en amène une autre ouvrant de nouvelles perspectives, je m'interroge actuellement sur le devenir du transport électronique du α-(BEDT-TTF)$_2$I$_3$ sous plus fortes pressions hydrostatiques. Les premières expérimentations que j'ai menées jusqu'à $P = 20\,\mathrm{GPa}$ à l'Institut Néel de Grenoble, et que je détaille en Annexe 3, semblent indiquer une transition vers un nouveau régime de conduction, de caractère isolant. Peut-être la signature expérimentale de la fusion des cônes de Dirac prédite théoriquement [77] ? Preuve s'il est en que, depuis la synthèse du composé organique α-(BEDT-TTF)$_2$I$_3$, ce dernier n'a pas encore révélé tous ses secrets !

Annexes

Annexe 1 : Traitement des oscillations quantiques mesurées dans la phase de Dirac du composé organique α-(BEDT-TTF)$_2$I$_3$
($1,5\,\mathrm{GPa} < P < 3\,\mathrm{GPa}$)

Annexe 2 : Transport électronique dans un gaz conducteur bidimensionnel à l'interface $AlO_x/SrTiO_3$ (STO) et prise en compte de la géométrie des contacts électriques

Annexe 3 : Transport électronique dans le composé organique α-(BEDT-TTF)$_2$I$_3$ sous très fortes pressions hydrostatiques
(jusqu'à $P_{\mathrm{max}} = 20\,\mathrm{GPa}$)

Annexe 1 :

Traitement des oscillations quantiques mesurées dans la phase de Dirac du composé organique α-(BEDT-TTF)$_2$I$_3$ ($1,5\,\mathrm{GPa} < P < 3\,\mathrm{GPa}$)

Cette première annexe complète le chapitre 2 de ce manuscrit. Elle apporte des précisions sur le traitement des oscillations quantiques mesurées dans la phase de Dirac du composé organique α-(BEDT-TTF)$_2$I$_3$ ($1,5\,\mathrm{GPa} < P < 3\,\mathrm{GPa}$), d'abord sur l'échantillon épais, ensuite sur les échantillons fins déposés sur substrat de polynaphthalate d'éthylène (PEN), sondés jusqu'à $B_{\max} = 14\,\mathrm{T}$ au Laboratoire de Physique des Solides (LPS) d'Orsay, enfin, sur l'échantillon fin exploré jusqu'à $B_{\max} = 29\,\mathrm{T}$ au Laboratoire National des Champs Magnétiques Intenses (LNCMI) de Grenoble.

⋆ Échantillon épais de α-(BEDT-TTF)$_2$I$_3$ ($B_{\max} = 14\,\mathrm{T}$)

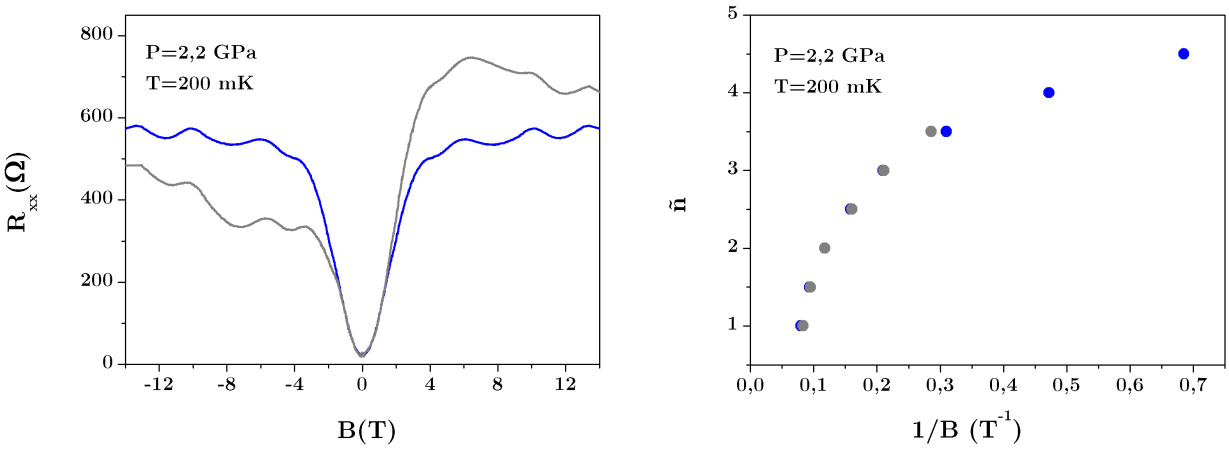

FIGURE 1 – Après une interpolation sur 3000 points, le signal de la magnétorésistance $R_{\mathrm{xx}}(B)$ est symétrisé par rapport au champ magnétique B : $R_{\mathrm{xx}}(B) = \frac{R^{+}_{\mathrm{xx}}(B)+R^{-}_{\mathrm{xx}}(B)}{2}$, où $R^{+}_{\mathrm{xx}}(B)$ et $R^{-}_{\mathrm{xx}}(B)$ désignent respectivement les branches $B > 0$ et $B < 0$ de la magnétorésistance $R_{\mathrm{xx}}(B)$. L'effet de la symétrisation sur le pointage de la position des pics des oscillations est faible, de l'ordre de 3%. **À gauche** : Superposition des signaux de magnétorésistance $R_{\mathrm{xx}}(B)$, mesurés à $P = 2,2\,\mathrm{GPa}$ et $T = 200\,\mathrm{mK}$, avant (courbe grise) et après (courbe bleue) symétrisation.—**À droite** : Construction des graphes de Landau ($\tilde{n}$ en fonction de $1/B$) à partir des signaux de la magnétorésistance $R_{\mathrm{xx}}(B)$, sans (points gris) et avec (points bleus) symétrisation. À noter que les positions des pics des oscillations quantiques ont été déterminées par soustraction de la composante monotone classique de $R_{\mathrm{xx}}(B)$ mesurée à $T = 4\,\mathrm{K}$.

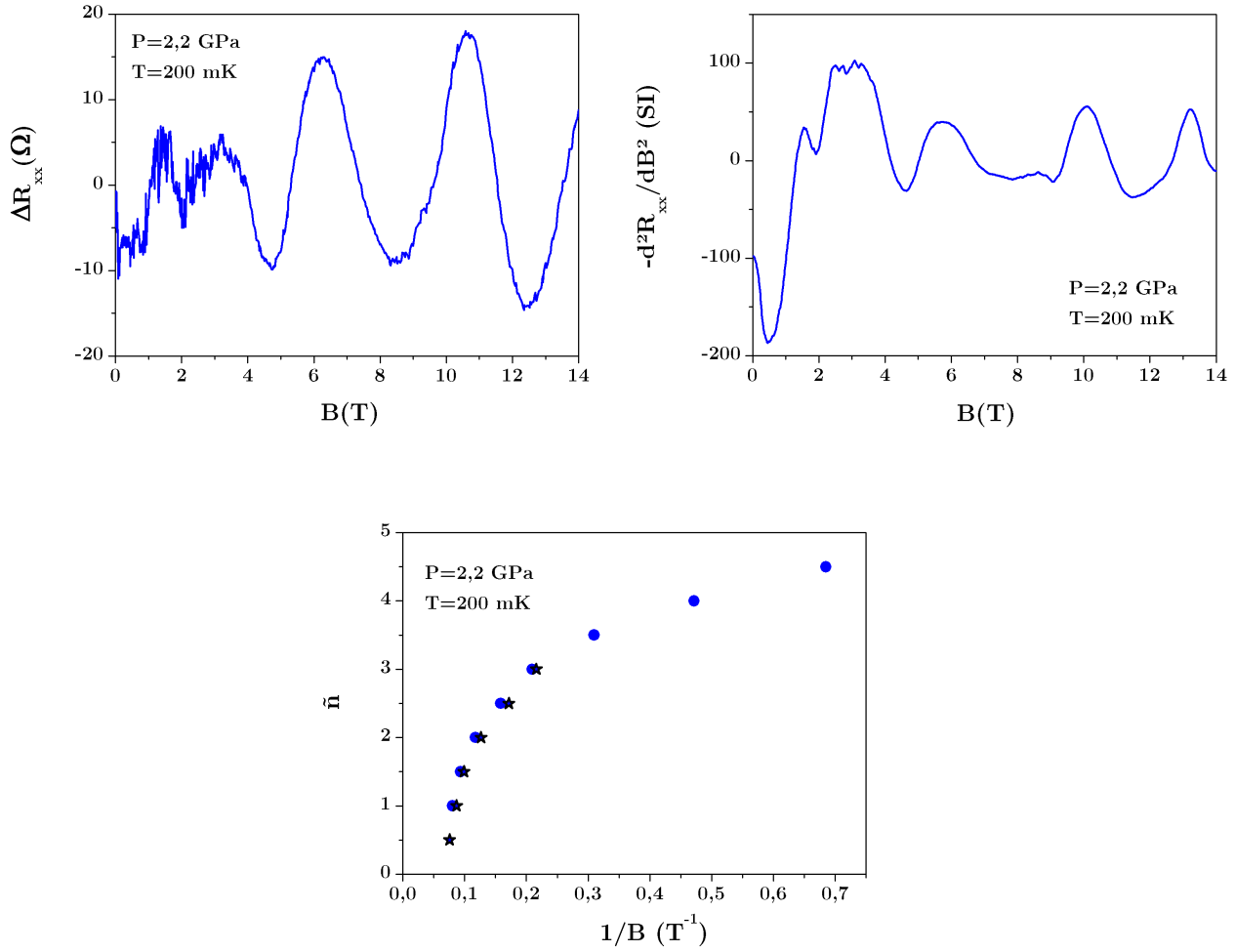

FIGURE 2 – Deux méthodes de traitement de la suppression de la composante monotone classique de la magnétorésistance $R_{\mathrm{xx}}(B)$ symétrisée ont été mises en œuvre dans le pointage des pics des oscillations quantiques observées. La première : la soustraction de la composante monotone classique de la magnétorésistance $R_{\mathrm{xx}}(B)$ symétrisée ; la seconde : le calcul de la dérivée seconde de la magnétorésistance $R_{\mathrm{xx}}(B)$ symétrisée. **En haut** : Élimination de la composante monotone classique de la magnétorésistance $R_{\mathrm{xx}}(B)$ symétrisée ; À gauche : Détermination de la contribution oscillante $\Delta R_{\mathrm{xx}}(B)$ de la magnétorésistance à partir de la soustraction de la composante monotone classique de $R_{\mathrm{xx}}(B)$ mesurée à $T = 4\,\mathrm{K}$; À droite : Courbe résultant du calcul de la dérivée seconde de la magnétorésistance $R_{\mathrm{xx}}(B)$ symétrisée. On précise qu'à chaque étape intermédiaire du calcul, les courbes ont été lissées afin d'éviter une amplification des bruits parasites du signal par le calcul de la dérivée. Par ailleurs, on rappelle que l'on représente $-\mathrm{d}^2R_{\mathrm{xx}}/\mathrm{d}B^2$ en raison de la propriété de la dérivée de la fonction cosinus : $\cos''(x) = -\cos(x)$.— **En bas** : Construction du graphe de Landau ($\tilde{n}$ en fonction de $1/B$) à partir de $\Delta R_{\mathrm{xx}}(B)$ (points ronds) et de $-\mathrm{d}^2R_{\mathrm{xx}}/\mathrm{d}B^2$ (points étoiles).

⋆ Échantillons fins de α-(BEDT-TTF)$_2$I$_3$ déposés sur un substrat de PEN ($B_{\max} = 14\,\mathrm{T}$)

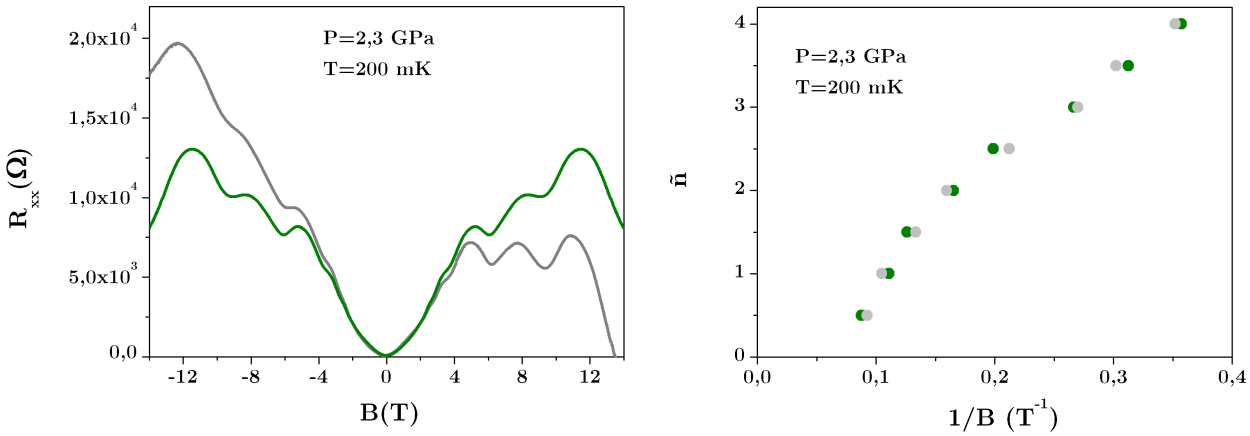

FIGURE 3 – Après une interpolation sur 3000 points, le signal de la magnétorésistance $R_{\mathrm{xx}}(B)$ est symétrisé par rapport au champ magnétique B : $R_{\mathrm{xx}}(B) = \frac{R^{+}_{\mathrm{xx}}(B)+R^{-}_{\mathrm{xx}}(B)}{2}$, où $R^{+}_{\mathrm{xx}}(B)$ et $R^{-}_{\mathrm{xx}}(B)$ désignent respectivement les branches $B > 0$ et $B < 0$ de la magnétorésistance $R_{\mathrm{xx}}(B)$. L'effet de la symétrisation sur le pointage de la position des pics des oscillations est faible, de l'ordre de 3%. **À gauche** : Superposition des signaux de magnétorésistance $R_{\mathrm{xx}}(B)$, mesurés à $P = 2,3\,\mathrm{GPa}$ et $T = 200\,\mathrm{mK}$, avant (courbe grise) et après (courbe verte) symétrisation.—**À droite** : Construction des graphes de Landau ($\tilde{n}$ en fonction de $1/B$) à partir des signaux de la magnétorésistance $R_{\mathrm{xx}}(B)$, sans (points gris) et avec (points verts) symétrisation. À noter que les positions des pics des oscillations quantiques ont été déterminées par soustraction de la composante monotone classique de $R_{\mathrm{xx}}(B)$ mesurée à $T = 4\,\mathrm{K}$.

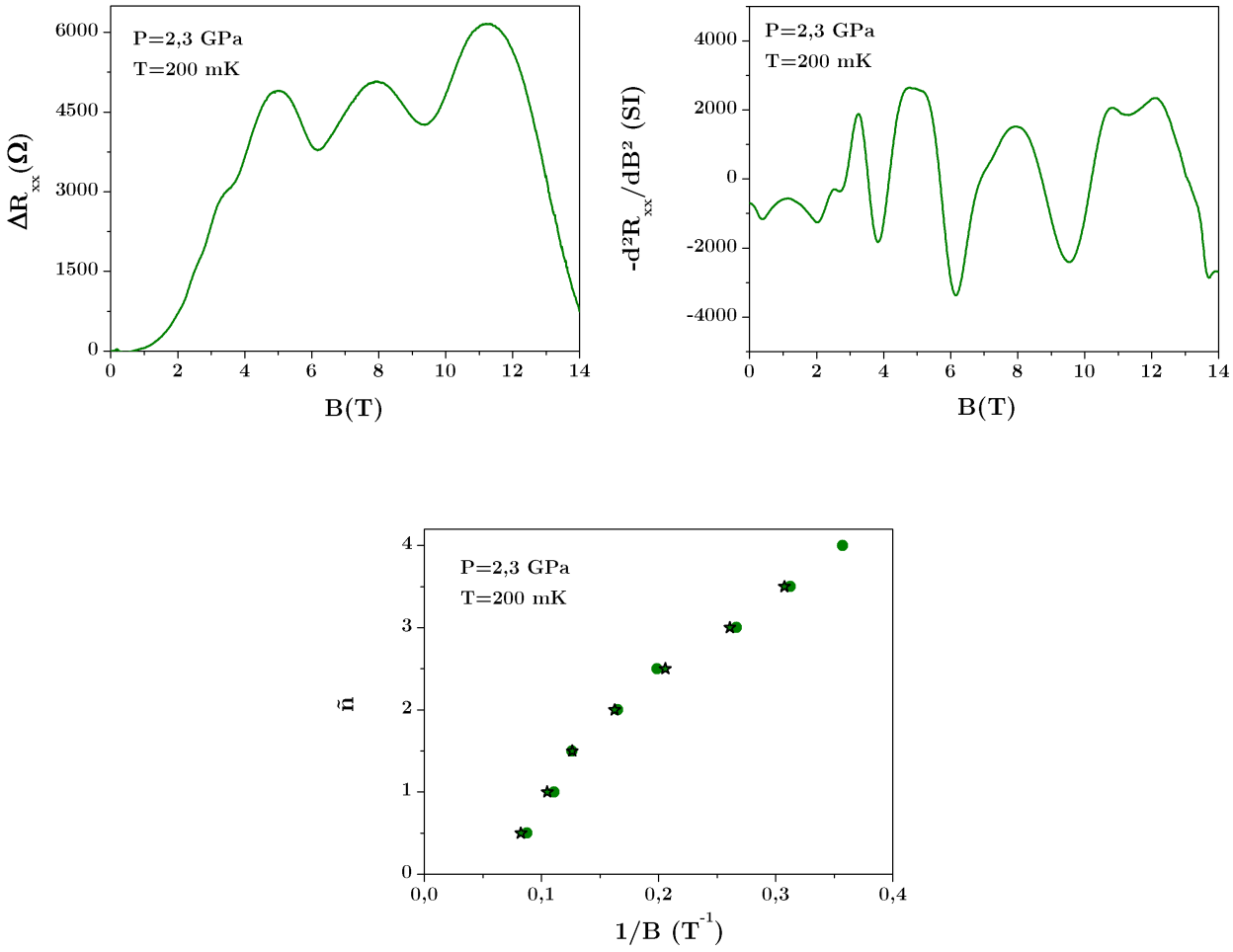

FIGURE 4 – Deux méthodes de traitement de la suppression de la composante monotone classique de la magnétorésistance $R_{\mathrm{xx}}(B)$ symétrisée ont été mises en œuvre dans le pointage des pics des oscillations quantiques observées. La première : la soustraction de la composante monotone classique de la magnétorésistance $R_{\mathrm{xx}}(B)$ symétrisée ; la seconde : le calcul de la dérivée seconde de la magnétorésistance $R_{\mathrm{xx}}(B)$ symétrisée. **En haut** : Élimination de la composante monotone classique de la magnétorésistance $R_{\mathrm{xx}}(B)$ symétrisée ; À gauche : Détermination de la contribution oscillante $\Delta R_{\mathrm{xx}}(B)$ de la magnétorésistance à partir de la soustraction de la composante monotone classique de $R_{\mathrm{xx}}(B)$ mesurée à $T = 4\,\mathrm{K}$; À droite : Courbe résultant du calcul de la dérivée seconde de la magnétorésistance $R_{\mathrm{xx}}(B)$ symétrisée. On précise qu'à chaque étape intermédiaire du calcul, les courbes ont été lissées dans le but d'éviter une amplification des bruits parasites du signal par le calcul de la dérivée.— **En bas** : Construction du graphe de Landau ($\tilde{n}$ en fonction de $1/B$) à partir de $\Delta R_{\mathrm{xx}}(B)$ (points ronds) et de $-\mathrm{d}^2R_{\mathrm{xx}}/\mathrm{d}B^2$ (points étoiles).

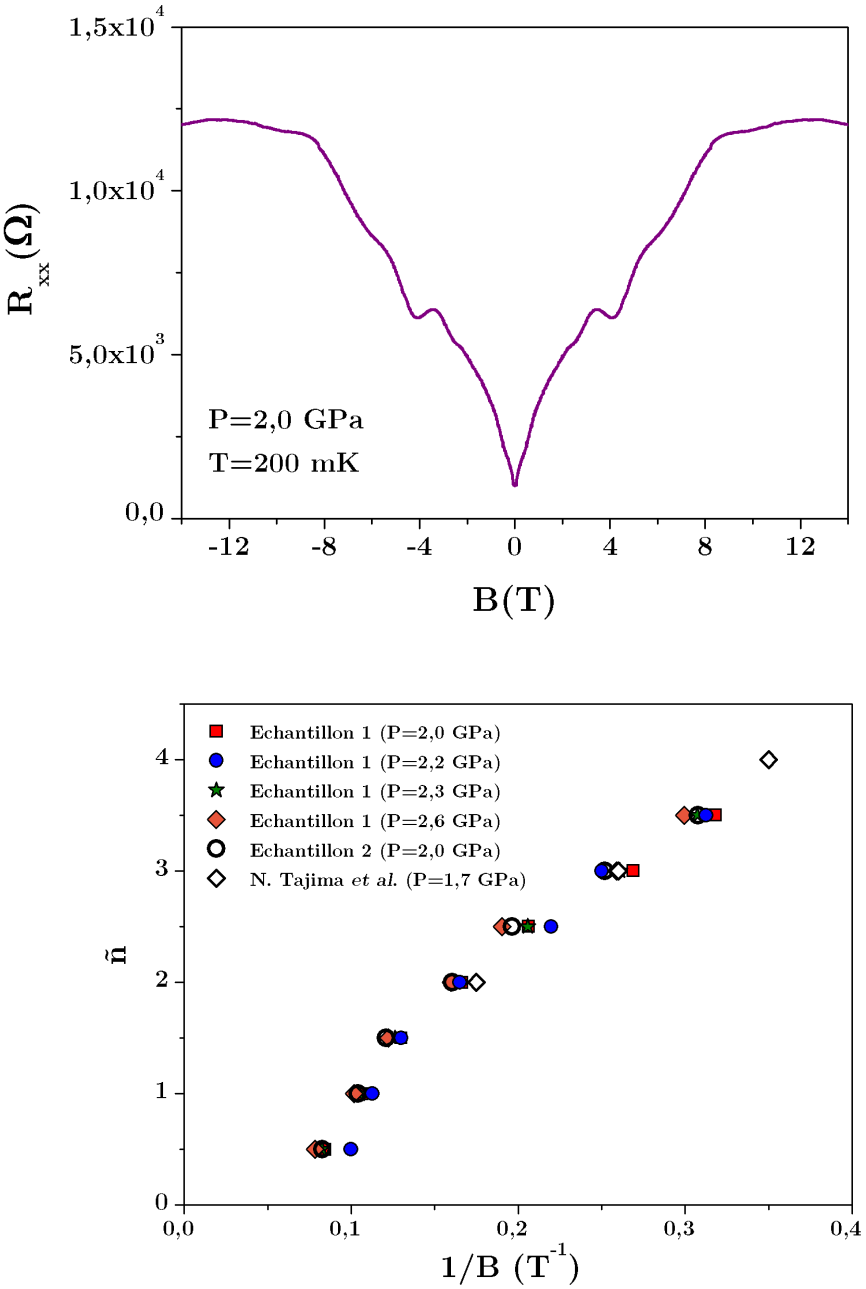

FIGURE 5 – Les oscillations quantiques mesurées sur les cristaux fins de α-(BEDT-TTF)$_2$I$_3$ déposés sur un substrat de polynaphthalate d'éthylène (PEN) sont reproductibles. **En haut** : Courbe de la magnétorésistance $R_{xx}(B)$ obtenue à $P = 2,0\,\mathrm{GPa}$ et $T = 200\,\mathrm{mK}$ sur un autre échantillon fin de α-(BEDT-TTF)$_2$I$_3$ et représentée après symétrisation par rapport au champ magnétique B. On observe des oscillations quantiques sur la composante monotone classique de $R_{xx}(B)$.—**En bas** : Superposition des graphes de Landau ($\tilde{n}$ en fonction de $1/B$) construits à partir des signaux de magnétorésistance recueillis sur les différents échantillons fins de α-(BEDT-TTF)$_2$I$_3$ manipulés. À noter qu'ils concordent avec celui tracé dans la référence [132], dans laquelle l'observation des premières oscillations quantiques sur le composé organique α-(BEDT-TTF)$_2$I$_3$ a été rapportée jusqu'à $B_{\max} = 7\,\mathrm{T}$.

⋆ Échantillon fin de α-(BEDT-TTF)$_2$I$_3$ déposé sur un substrat de PEN ($B_{\max} = 29\,\mathrm{T}$)

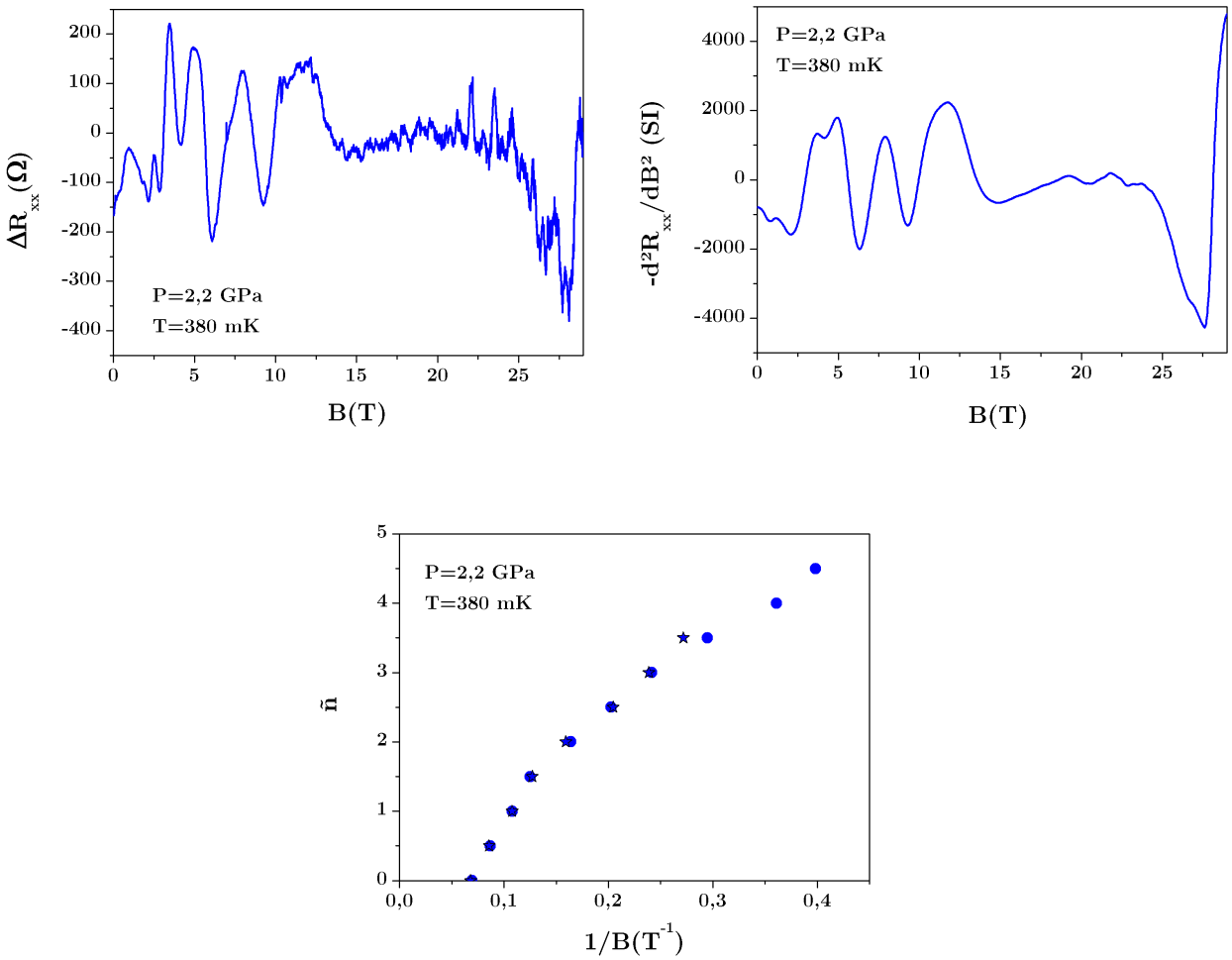

FIGURE 6 – Deux méthodes de traitement de la suppression de la composante monotone classique de la magnétorésistance $R_{\mathrm{xx}}(B)$ symétrisée ont été mises en œuvre dans le pointage des pics des oscillations quantiques observées, à la plus basse température atteinte au LNCMI de Grenoble ($T = 380\,\mathrm{mK}$). La première : la soustraction de la composante monotone classique de la magnétorésistance $R_{\mathrm{xx}}(B)$ symétrisée, après son ajustement ; la seconde : le calcul de la dérivée seconde de la magnétorésistance $R_{\mathrm{xx}}(B)$ symétrisée. **En haut** : Élimination de la composante monotone classique de la magnétorésistance $R_{\mathrm{xx}}(B)$ symétrisée ; À gauche : Détermination de la contribution oscillante $\Delta R_{\mathrm{xx}}(B)$ de la magnétorésistance à partir de la soustraction de la composante monotone classique de $R_{\mathrm{xx}}(B)$, obtenue par le lissage de la courbe originale $R_{\mathrm{xx}}(B)$ sur 60 points ; À droite : Courbe résultant du calcul de la dérivée seconde de la magnétorésistance $R_{\mathrm{xx}}(B)$ symétrisée. On précise qu'à chaque étape intermédiaire du calcul, les courbes ont été lissées afin d'éviter une amplification des bruits parasites du signal par le calcul de la dérivée.— **En bas** : Construction du graphe de Landau ($\tilde{n}$ en fonction de $1/B$) à $T = 380\,\mathrm{mK}$, à partir de $\Delta R_{\mathrm{xx}}(B)$ (points ronds) et de $-\mathrm{d}^2R_{\mathrm{xx}}/\mathrm{d}B^2$ (points étoiles).

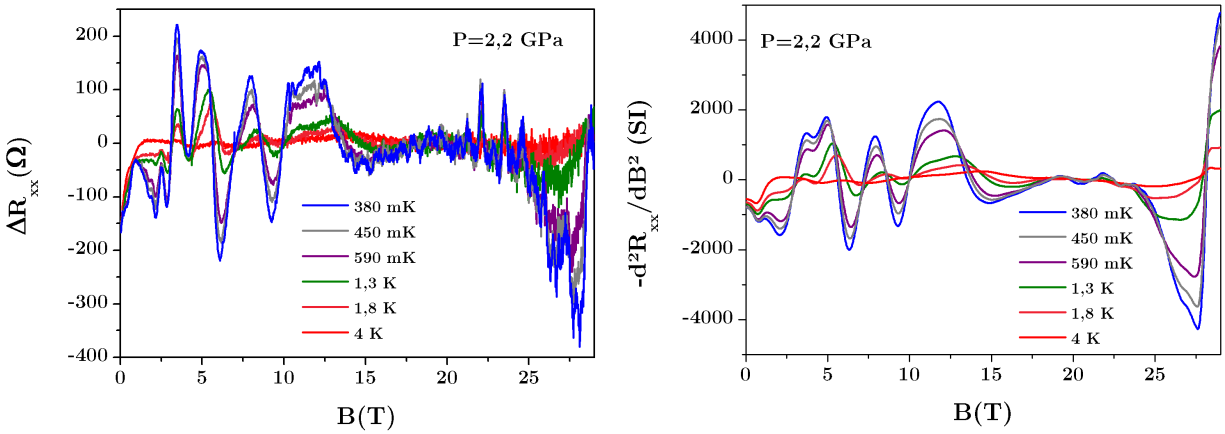

FIGURE 7 – Deux méthodes de traitement du signal de la magnétorésistance $R_{xx}(B)$ symétrisée ont été mises en œuvre lors de l'analyse des oscillations quantiques mesurées au LNCMI de Grenoble, à différentes températures T de balayage du champ magnétique B. La première : la soustraction de la composante monotone classique de la magnétorésistance $R_{xx}(B)$ symétrisée, après son ajustement ; la seconde : le calcul de la dérivée seconde de la magnétorésistance $R_{xx}(B)$ symétrisée. **À gauche** : Détermination de la contribution oscillante $\Delta R_{xx}(B)$ de la magnétorésistance à partir de la soustraction de la composante monotone classique de $R_{xx}(B)$, obtenue par le lissage de la courbe originale $R_{xx}(B)$ sur 60 points, aux différentes valeurs de température T.—**À droite** : Courbe résultant du calcul de la dérivée seconde de la magnétorésistance $R_{xx}(B)$ symétrisée, aux différentes valeurs de température T. On précise qu'à chaque étape intermédiaire du calcul, les courbes ont été lissées dans le but d'éviter une amplification des bruits parasites du signal par le calcul de la dérivée.

Annexe 2 :

Transport électronique dans un gaz conducteur bidimensionnel à l'interface $AlO_x/SrTiO_3$ (STO) et prise en compte de la géométrie des contacts électriques

Au cours de mon travail de thèse, en collaboration avec S. Sengupta du Centre de Sciences Nucléaires et de Sciences de la Matière (CSNSM) d'Orsay, je me suis intéressée au transport électronique dans un autre système bidimensionnel : un gaz d'électrons conducteur qui apparaît à l'interface d'une couche d'alumine AlO_x et de la surface d'un cristal de $SrTiO_3$, tous deux présentant un caractère isolant (cf. Figure 1). Ce gaz $2D$ d'électrons a été fabriqué à partir d'une nouvelle technique expérimentale : sous ultra-vide, par évaporation d'une fine couche métallique d'aluminium (Al) sur la surface d'un cristal de $SrTiO_3$ (STO) [1]. Dans le but de tester cette nouvelle technique de fabrication, les propriétés électroniques du gaz $2D$ produit ont été caractérisées sur différents échantillons. Les valeurs de la densité n_{2D} [2] et de la mobilité μ des porteurs de charge ont été extraites des mesures de transport et étudiées en fonction de la température T. Je présente ici les résultats expérimentaux obtenus sur un seul des échantillons manipulés, dont la photographie est donnée Figure 1. Ils me permettent de discuter les méthodes de traitement et d'analyse des mesures de transport que j'ai mobilisées

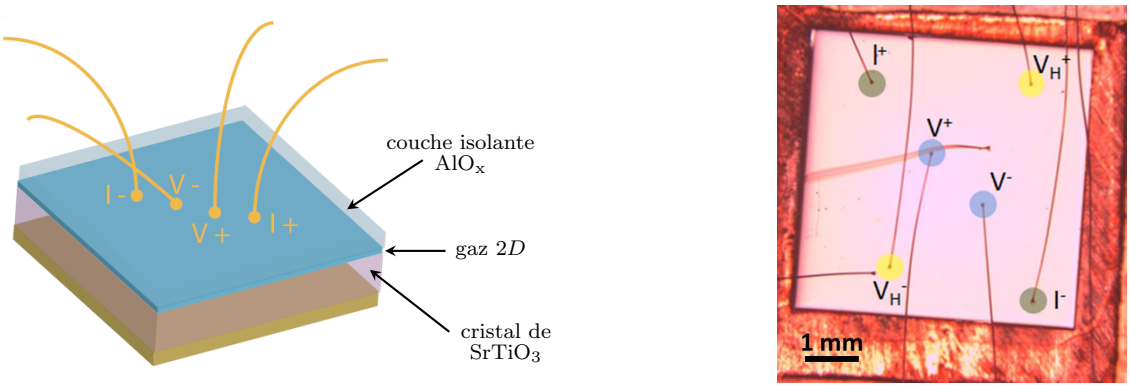

FIGURE 1 – Le transport électronique dans le gaz $2D$ formé à l'interface $AlO_x/SrTiO_3$ (STO) est sondé *via* des contacts électriques collés aux ultrasons par l'intermédiaire d'une micro-soudeuse, celle-ci étant suffisamment puissante pour traverser la fine couche isolante de AlO_x [110]. Leur répartition satisfait la méthode de mesures de résistance dite à « quatre points » : le courant est appliqué entre les contacts I^+ et I^- ; la magnétorésistance R_{xx} est obtenue à partir de $\Delta V = V^+ - V^-$ et l'effet Hall R_{xy} à partir de $\Delta V_H = V_H^+ - V_H^-$ [110]. **À gauche** : Représentation schématique de l'interface $AlO_x/SrTiO_3$ (STO) (*reproduite et adaptée de* [110]).—**À droite** : Photographie de l'échantillon de STO considéré dans cette Annexe 2 et observé au microscope avant d'être mesuré.

1. Pour plus de détails sur le processus de fabrication des échantillons, on renvoie à la publication [110].
2. Étant donné le caractère bidimensionnel du gaz d'électrons à l'interface $AlO_x/SrTiO_3$, la densité des porteurs de charge est exprimée de manière surfacique et notée n_{2D}.

au cours de mon doctorat. L'étude des échantillons de STO a été pour moi l'occasion de me confronter à la prise en compte de la géométrie des contacts électriques qui intervient dans le calcul des valeurs de résistivité à partir des valeurs expérimentales de résistance. Je la développe à la fin de cette Annexe 2.

Les mesures de transport électronique sur les échantillons de STO ont été effectuées au moyen de la plate-forme du « PPMS » (« Physical Properties Measurement System ») au Laboratoire de Physique des Solides d'Orsay. Les signaux de magnétorésistance R_{xx} et d'effet Hall R_{xy} ont été enregistrés, simultanément, à une température T fixée - comprise entre 10 K et 250 K -, pour un courant injecté de $I = 0,1\,\mu$A, sous un champ magnétique variant de -9 T à 9 T. Après avoir interpolé les signaux de transport, le premier traitement a consisté, respectivement, à les symétriser et anti-symétriser par rapport au champ magnétique B. La densité n_{2D} des porteurs de charge a ensuite été calculée à partir de la pente, P_{xy}, de l'effet Hall R_{xy} *via* la relation : $n_{2D} = 1/(P_{\mathrm{xy}} \times e)$, où e désigne la charge élémentaire de l'électron. Dans le cas de l'échantillon de STO Figure 1 - droite, les valeurs de n_{2D} obtenues sont comprises entre $1,6 \times 10^{13}\,\mathrm{cm}^{-2}$ et $3,4 \times 10^{13}\,\mathrm{cm}^{-2}$ dans la fenêtre de températures expérimentale (cf. Figure 2 - gauche). La mobilité μ a pu être déterminée en se basant sur deux méthodes distinctes. La première, qui repose sur la formule de Drude, reliant la mobilité μ à la valeur de la conductivité σ_{xx} à champ magnétique nul : $\sigma_{xx}(B = 0\,\mathrm{T}) = en_{2D}\mu$ (points pleins Figure 2 - droite). La seconde, qui repose sur l'ajustement de la courbe de magnétoconductivité σ_{xx} par son expression analytique [78] : $\sigma_{xx}(B) = \sigma_{xx}(B = 0\,\mathrm{T})/(1 + (\mu B)^2)$ (points vides Figure 2 - droite). Dans le cas de l'échantillon de STO Figure 1 - droite, les valeurs de μ varient

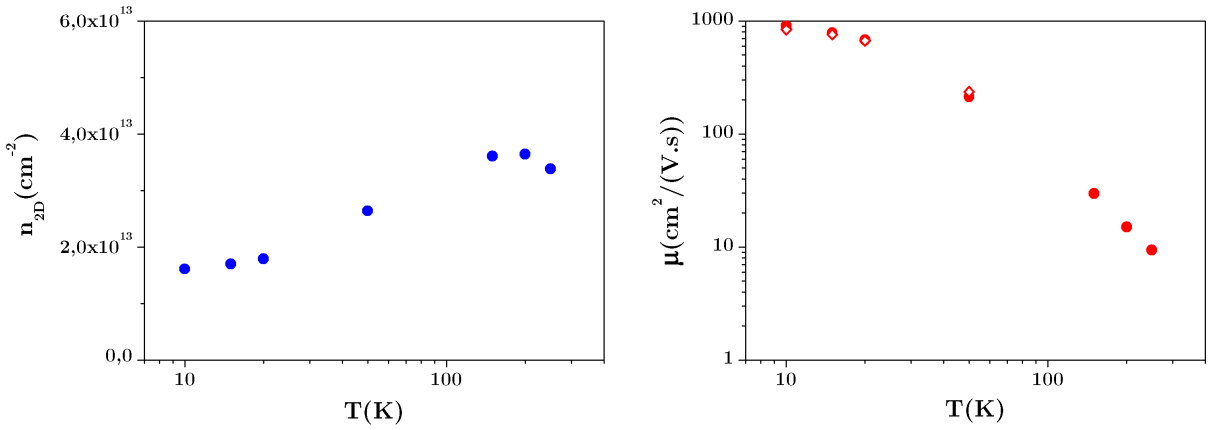

FIGURE 2 – Caractérisation du gaz bidimensionnel d'électrons à l'interface $AlO_x/SrTiO_3$ pour l'échantillon de STO Figure 1 - droite. **À gauche** : Dépendance en température de la densité n_{2D} de ses porteurs de charge, déterminée à partir de la pente de l'effet Hall.—**À droite** : Dépendance en température de la mobilité μ de ses porteurs de charge. Les points pleins sont déterminés *via* la formule de Drude ; les points vides *via* l'ajustement de la magnétoconductivité $\sigma_{xx}(B)$ par son expression analytique. Cette deuxième méthode de détermination de la mobilité μ est moins précise que la première dans la région des hautes températures ($T > 50$ K), où les valeurs de mobilité $\mu < 10^2\,\mathrm{cm}^2/(\mathrm{V.s})$ sont trop faibles compte tenu de l'intensité maximale du champ magnétique manipulé ($B_{\mathrm{max}} = 9$ T).

environ de $10^3\,\mathrm{cm}^2/(\mathrm{V.s})$ à basses températures à $10\,\mathrm{cm}^2/(\mathrm{V.s})$ à hautes températures (cf. Figure 2 - droite). À ces faibles valeurs de la mobilité μ de l'échantillon, $\mu < 10^2\,\mathrm{cm}^2/(\mathrm{V.s})$, obtenues à hautes températures, cette deuxième méthode de détermination de la mobilité μ est moins précise que la première étant donnée l'intensité maximale du champ magnétique manipulé $B_{\mathrm{max}} = 9\,\mathrm{T}$. C'est la raison pour laquelle aucun ajustement de la courbe $\sigma_{\mathrm{xx}}(B)$ par son expression analytique n'a été réalisé pour des températures au-delà de $T = 50\,\mathrm{K}$ (voir Figure 2 - droite). Par ailleurs, Figure 2 - droite, on remarque que les deux méthodes de détermination de la mobilité μ donnent des résultats concordants à basses températures.

Comme on peut le constater, les deux méthodes de détermination de la mobilité μ des porteurs de charge, décrites ci-dessus, requièrent le calcul du coefficient σ_{xx} du tenseur de conductivité, qui s'obtient à partir de l'inversion du tenseur de résistivité : $\sigma_{xx} = \rho_{xx}/(\rho_{xx}^2 + \rho_{xy}^2)$. Ces valeurs de résistivité, ρ_{xx} et ρ_{xy}, sont connues à partir des valeurs expérimentales de résistance, R_{xx} et R_{xy}, par les relations suivantes : $\rho_{xx} = f_{xx} \times R_{\mathrm{xx}}$ et $\rho_{xy} = f_{xy} \times R_{\mathrm{xy}}$, où f_{xx} et f_{xy} sont des facteurs numériques de conversion. Pour les composantes transversales, le facteur de conversion f_{xy} est purement géométrique et dépend de la position des contacts de tension V_H^+ et V_H^- sur les lignes de courant circulaires définies par la position des contacts de courant, I^+ et I^-. Dans le cas de l'échantillon de STO Figure 1 - droite, en comparant la distance entre les courants de tension V_H^+ et V_H^- et celle entre les contacts de courant I^+ et I^- - définissant le diamètre maximal des lignes de courant -, on obtient : $f_{xy} = 0,85$. Pour les composantes longitudinales, le facteur de conversion de référence est égal à $\overline{f}_{xx} = 4,53$: il correspond au cas d'un échantillon conducteur $2D$ de taille infinie, dont les contacts électriques sont parfaitement alignés et régulièrement espacés [135, 115]. Le facteur de conversion réel, f_{xx}, est déterminé à partir du facteur de conversion de référence $\overline{f}_{xx}$, modifié par deux coefficients correctifs, c_{xx1} et c_{xx2}, qui prennent respectivement en compte la distribution réelle des contacts de tension, V^+ et V^-, par rapport aux contacts de courant, I^+ et I^- et les effets induits par la dimension finie de l'échantillon : $f_{xx} = c_{xx1}c_{xx2} \times \overline{f}_{xx} = c_{xx1}c_{xx2} \times 4,53$ [135, 115].

Le premier coefficient correctif c_{xx1} est calculé *via* l'expression analytique du potentiel créé en un point donné d'un plan conducteur infini par un dipôle d'électrostatique, les contacts de courant I^+ et I^- jouant le rôle du dipôle [135, 115] :

$$\rho_{xx} = \underbrace{\frac{2\pi}{\ln\left(\frac{b_{I^+/V^-} + b_{V^+/V^-}}{b_{V^+/I^-}}\right) + \ln\left(\frac{b_{I^-/V^+} + b_{V^+/V^-}}{b_{V^-/I^+}}\right)}}_{= c_{xx1} \times \overline{f}_{xx}} R_{xx}\,, \tag{3.47}$$

où les $b_{V/I}$ désignent les différentes distances entre les contacts de tension V^+/V^- et les contacts de courant I^+/I^-. Pour l'échantillon de STO Figure 1 - droite , on trouve : $c_{xx1} = 1,21$.

Le deuxième coefficient correctif c_{xx2} est tabulé pour des géométries carrée/rectangulaire ou circulaire en fonction de la valeur du rapport entre la taille typique a de l'échantillon et l'espacement moyen b de ses contacts électriques pour une distribution des contacts électriques, telle que celle présentée Figure 3 - gauche [135, 115]. Afin d'approcher au mieux cette disposition des contacts électriques qui diffère de celle des contacts de l'échantillon de STO Figure 1 - droite, le choix de la modélisation de l'échantillon par une géométrie circulaire (cf.

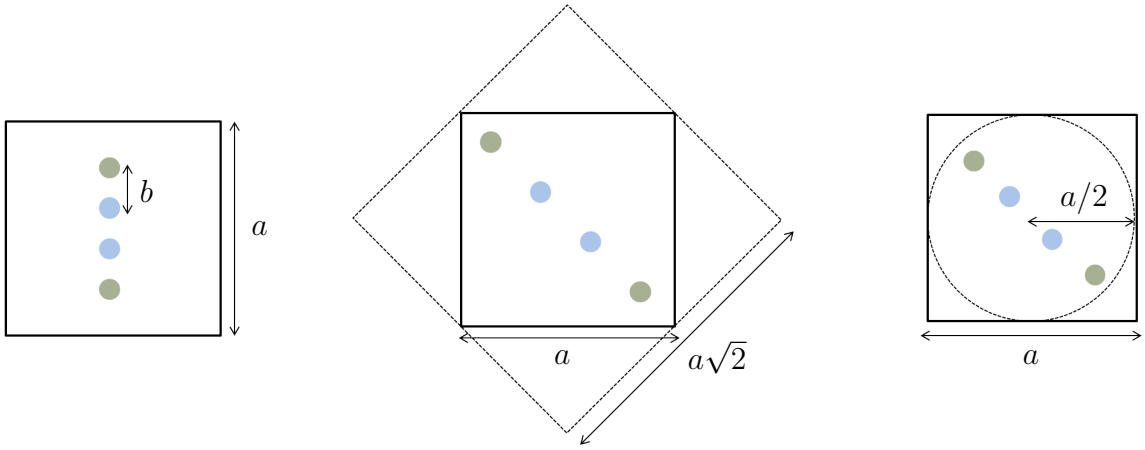

FIGURE 3 – L'obtention des valeurs de résistivité, ρ_{xx} et ρ_{xy}, à partir des valeurs expérimentales de résistance, R_{xx} et R_{xy}, nécessite le calcul des facteurs de conversion f_{xx} et f_{xy}. Le facteur de conversion réel f_{xx} est déterminé à partir du facteur de conversion de référence $\overline{f}_{xx} = 4,53$ - correspondant au cas d'un échantillon conducteur $2D$ de taille infinie, doté de contacts électriques parfaitement alignés et régulièrement espacés - en prenant en compte la distribution des contacts électriques qui respectent la géométrie de mesures à « quatre points » ainsi que les effets de bords dus à la taille finie de l'échantillon [135, 115]. Les points verts représentent les contacts de courant ($\mathrm{I}^+/\mathrm{I}^-$) et les points bleus, les contacts de tension ($\mathrm{V}^+/\mathrm{V}^-$), pareillement à la Figure 1 - droite. **À gauche** : Représentation schématique de la géométrie des contacts électriques, dans le cas d'un échantillon de forme carrée ou rectangulaire, envisagée dans les références [135, 115]. Les effets de bords sont évalués en comparant le rapport entre la taille typique a de l'échantillon et la distance moyenne b entre les contacts de mesure.—**Au centre** : Représentation schématique de la géométrie de contacts de l'échantillon mesuré, en considérant une modélisation rectangulaire de l'échantillon afin d'approcher la configuration des contacts donnée dans les références [135, 115]. La taille de l'échantillon est sur-estimée et les effets de bords, sous-estimés.—**À droite** : Représentation schématique de la géométrie de contacts de l'échantillon mesuré, en considérant une modélisation circulaire afin d'approcher la configuration des contacts donnée dans les références [135, 115]. La description des effets de bords est plus réaliste.

Figure 3 - droite) permet de ne pas surestimer la taille de l'échantillon et ainsi de minimiser les effets de bords sur les mesures de transport, comme c'est le cas d'une modélisation par une géométrie rectangulaire (cf. Figure 3 - milieu). Dans le cas de l'échantillon de STO Figure 1 - droite, le rapport a/b est de l'ordre de 3 et la lecture des tables, données dans les références [135, 115] pour une géométrie circulaire, indique : $c_{xx2} = 0,5$. Finalement, pour l'échantillon de STO considéré, on obtient : $f_{xx} = c_{xx1}c_{xx2} \times \overline{f}_{xx} = 1,21 \times 0,5 \times 4,53 = 2,8$.

Annexe 3 :

Transport électronique dans le composé organique α-(BEDT-TTF)$_2$I$_3$ sous très fortes pressions hydrostatiques (jusqu'à $P_{\max} = 20\,\mathrm{GPa}$)

Cette troisième et dernière annexe présente les résultats préliminaires des mesures de transport électronique réalisées sur le matériau organique α-(BEDT-TTF)$_2$I$_3$ sous très fortes pressions hydrostatiques, jusqu'à $P_{\max} = 20\,\mathrm{GPa}$, à l'Institut Néel de Grenoble. Ils m'ont permis d'apprendre d'autres techniques de pression et ouvrent des perspectives de recherche dans la continuité de mon travail de thèse.

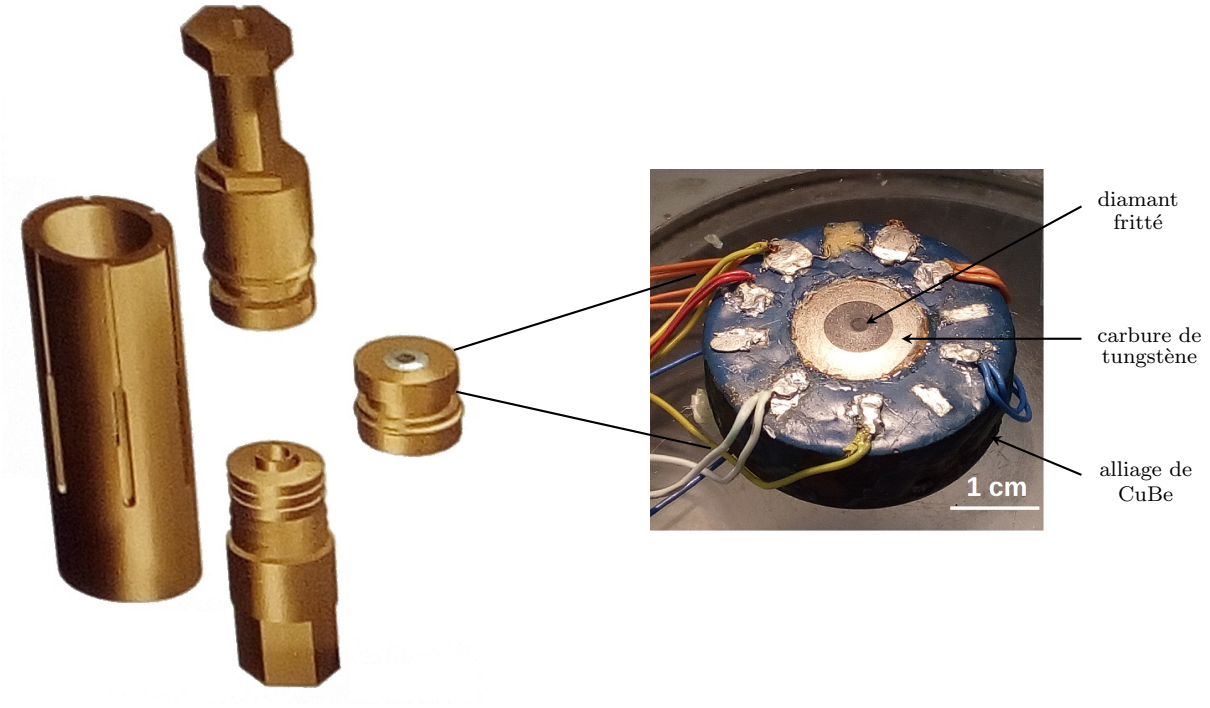

FIGURE 1 – Les techniques de très fortes pressions à l'Institut Néel de Grenoble reposent sur l'utilisation de cellules de pression adaptées, de type « Bridgman », qui permettent d'atteindre une pression maximale de $P_{\max} = 35\,\mathrm{GPa}$. L'échantillon étudié est serré entre les diamants de deux enclumes de carbure de tungstène - enclume inférieure et enclume supérieure - qui se font face à l'intérieur du corps de la cellule de pression. **À gauche** : Modélisation tridimensionnelle d'une cellule de pression de type « Bridgman ».—**À droite** : Photographie d'une enclume de diamant usinée en carbure de tungstène et en alliage de Cuivre-Béryllium (CuBe).

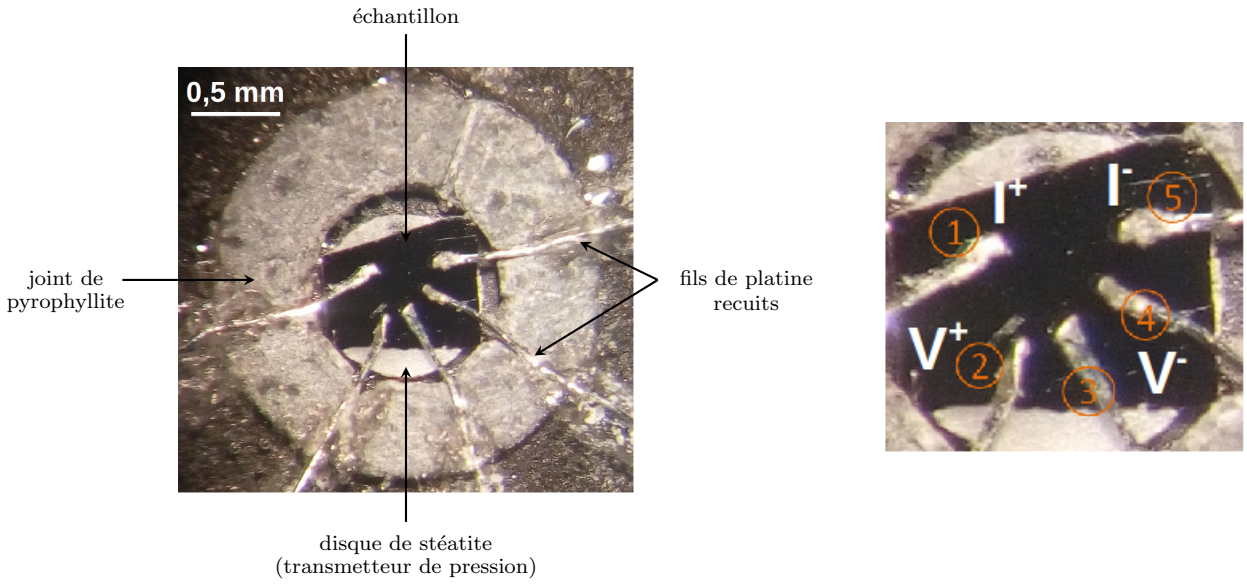

FIGURE 2 – Étude du transport électronique dans le composé organique α-(BEDT-TTF)$_2$I$_3$ sous très fortes pressions hydrostatiques à l'Institut Néel de Grenoble, par l'intermédiaire d'une cellule de pression de type « Bridgman ». L'échantillon de α-(BEDT-TTF)$_2$I$_3$ est positionné au centre de l'enclume inférieure, à l'intérieur d'un joint de pyrophyllite et au-dessus d'un disque de stéatite, celui-ci servant de milieu transmetteur de pression. Le transport électronique dans l'échantillon s'effectue *via* des fils de platine recuits qui, dans un premier temps, sont rabattus en direction de la surface de l'échantillon. Le contact entre les fils de platine recuits et l'échantillon s'opère ensuite lors de la fermeture de la cellule de pression « Bridgman », au début de la mise sous pression. À noter que l'autre extrémité des fils de platine est soudée aux plots macroscopiques de l'enclume (voir Figure 1), où le sont également les fils de cuivre qui traversent la cellule de pression. On précise, par ailleurs, que les différentes valeurs de pression auxquelles sont effectuées les mesures de transport sont connues à partir de la lecture de la calibration pression/force appliquée à la presse. **À gauche** : Photographie de l'échantillon de α-(BEDT-TTF)$_2$I$_3$ sondé sous très fortes pressions, observé à la loupe binoculaire avant d'être mesuré.—**À droite** : Agrandissement de la répartition des contacts électriques sur l'échantillon de α-(BEDT-TTF)$_2$I$_3$. On a utilisé deux configurations de mesure du transport électronique, vérifiant la géométrie dite « à quatre contacts » : un courant, variant entre $I = 0,1\,\mu$A et $I = 10\,\mu$A selon les valeurs de résistance de l'échantillon dépendant de la pression appliquée, a été injecté entre les contacts 1 (I$^+$) et 5 (I$^-$) ; la tension a été mesurée entre les contacts 2 (V$^+$)/3 (V^-) ou 2 (V^+)/4 (V^-).

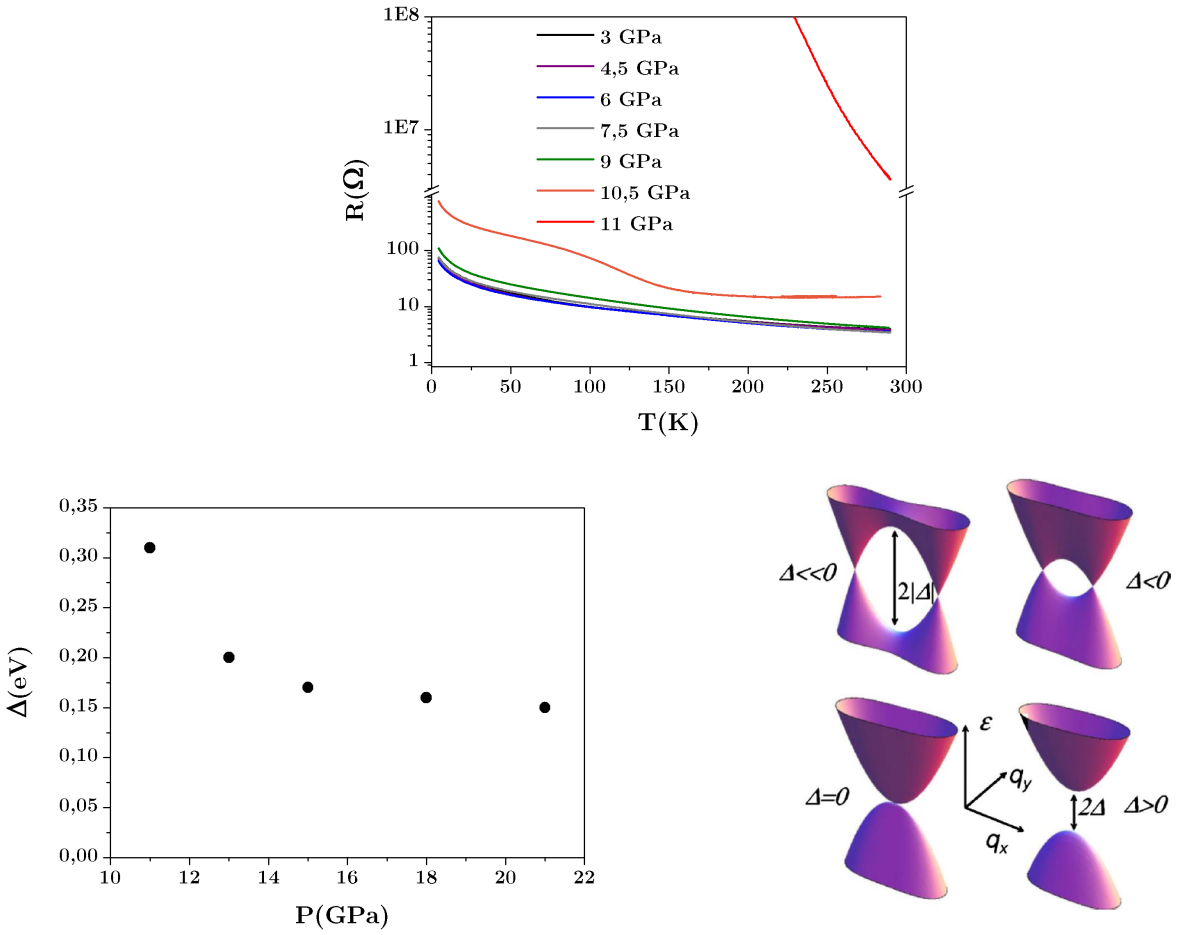

FIGURE 3 – Résultats des mesures de transport électronique réalisées sur l'échantillon de α-(BEDT-TTF)$_2$I$_3$ présenté à la Figure 2. On observe une transition nette dans le comportement électronique de l'échantillon entre les pressions appliquées, $P = 10,5\,\text{GPa}$ et $P = 11\,\text{GPa}$, et le passage vers une phase dotée d'un caractère isolant. Il est possible que ce soit la signature de la fusion des cônes de Dirac du système organique, prédite théoriquement [77]. Toutefois, des mesures complémentaires sur d'autres cristaux de α-(BEDT-TTF)$_2$I$_3$ doivent être menées afin de vérifier la reproductibilité de ces premiers résultats. **En haut** : Évolution de dépendance en température T de la résistance R de l'échantillon de α-(BEDT-TTF)$_2$I$_3$ en fonction de la pression appliquée jusqu'à $P_{\text{max}} = 21\,\text{GPa}$. À pression fixée, la résistance a été mesurée dans la gamme de températures allant de $T = 4\,\text{K}$ à $T = 295\,\text{K}$. Pour des raisons de visibilité, les courbes R(T) sont seulement représentées jusqu'à $P = 11\,\text{GPa}$. À noter que le courant injecté dans l'échantillon a été fixé à $I = 10\,\mu\text{A}$ dans la fenêtre de pressions de $P = 1,5\,\text{GPa}$ à $P = 11\,\text{GPa}$ puis abaissé à $I = 0,1\,\mu\text{A}$ pour des valeurs de pression supérieures.—**En bas** : À partir de $P = 11\,\text{GPa}$, on mesure une phase isolante dans le comportement électronique de l'échantillon de α-(BEDT-TTF)$_2$I$_3$, caractérisée par un gap en énergie Δ ; À gauche : Détermination expérimentale de la valeur de Δ en fonction de la pression appliquée ; À droite : Prédiction théorique de la variation du spectre en énergie lors du déplacement des deux points de Dirac du α-(BEDT-TTF)$_2$I$_3$ dans sa première zone de Brillouin. Ce déplacement est lié à la modification des paramètres de saut, accessible expérimentalement par l'application de la pression. Dans le cas d'une modification suffisamment importante, les deux points de Dirac peuvent fusionner, cette fusion s'accompagnant d'une transition de la phase semi-métallique ($\Delta < 0$) vers une phase isolante ($\Delta > 0$) [77].

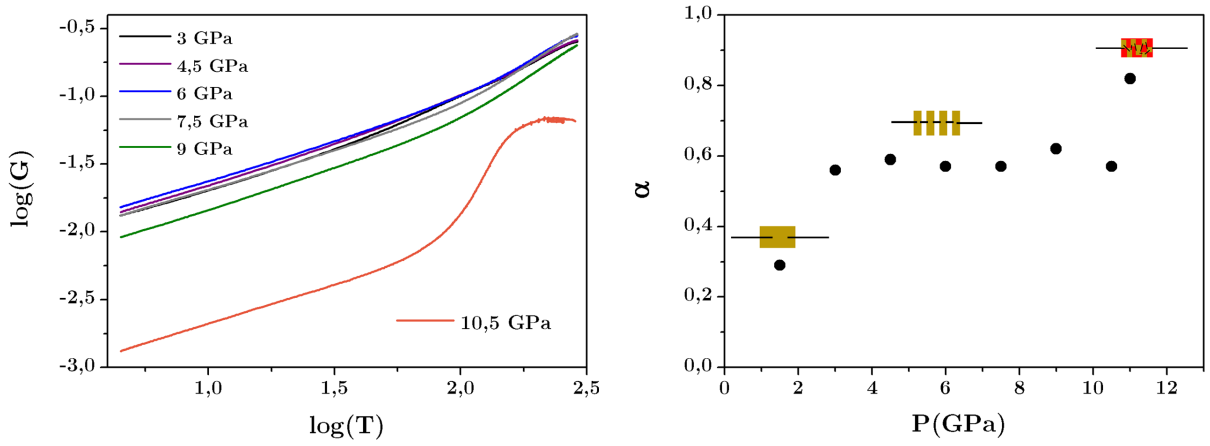

FIGURE 4 – La conductance de l'échantillon de α-(BEDT-TTF)$_2$I$_3$ suit des lois de puissance à basses températures, de la forme $G(T) \propto T^{\alpha}$. En particulier, dans la gamme de pressions comprises entre $P = 3\,\text{GPa}$ et $P = 10,5\,\text{GPa}$, l'exposant α de la loi de puissance est quasi-constant, autour de la valeur $\alpha \approx 0,6$. Ce type de comportement électronique singulier a été observé lors de mesures de transport réalisées sur des nanotubes de carbone et a été interprété sous l'angle d'analyse de la physique d'un liquide de Luttinger [12]. Dans le cas de nanotubes de carbone contactés en volume, il a été trouvé que $\alpha \approx 0,3$, proche de la valeur théorique attendue pour le passage par effet tunnel d'un électron vers le volume d'un liquide de Luttinger : $\alpha_{th} = 0,24$ [12]. Dans le cas de nanotubes de carbone contactés aux extrémités, il a été trouvé que $\alpha \approx 0,6$, proche de la valeur théorique attendue pour le passage par effet tunnel d'un électron vers les extrémités d'un liquide de Luttinger : $\alpha_{th} = 0,65$ [12]. Ces résultats préliminaires mesurés sur un échantillon de α-(BEDT-TTF)$_2$I$_3$ font écho à ceux obtenus par spectroscopie photo-électronique au synchrotron « Elettra » de Trieste et présentés au chapitre 1 de ce manuscrit. Toutefois, afin de les conforter, d'autres cristaux de α-(BEDT-TTF)$_2$I$_3$ doivent être explorés ; en particulier, on peut sonder les courbes $\mathrm{d}I/\mathrm{d}V$ qui, dans le cas d'un comportement électronique lié à la physique d'un liquide de Luttinger, suivent également une loi de puissance : $\mathrm{d}I/\mathrm{d}V \propto V^{\alpha}$, où α est le même exposant que celui défini précédemment [12]. **À gauche** : Dépendance en température de la conductance à des valeurs de pression P fixées entre $P = 3\,\text{GPa}$ et $P = 10,5\,\text{GPa}$ (en échelles logarithmiques). À basses températures, la conductance suit une loi de puissance : $G(T) = T^{\alpha}$ avec $\alpha \approx 0,6$.—**À droite** : Évolution de l'exposant α de la loi de puissance $G(T) = T^{\alpha}$ en fonction de la pression P appliquée. On distingue trois comportements en fonction de la région de pression P : à $P = 1,5\,\text{GPa}$: $\alpha \approx 0,3$; entre $P = 3\,\text{GPa}$ et $10,5\,\text{GPa}$: $\alpha \approx 0,6$ et $P = 11\,\text{GPa}$: $\alpha \approx 0,8$. Cette évolution de l'exposant α peut être reliée à l'apparition de cassures se développant dans l'échantillon sous l'augmentation de la pression appliquée.

Publications

- ⋆ E. Tisserond, N. Nilforoushan, M. Caputo, P. Alemany, E. Canadell, L. Khalil, I. Vobornik, J. Fujii, P. Das Kumar, C. Mézière, P. Batail, C. Pasquier, M. Marsi et M. Monteverde
  « Electronic structure of the α-(BEDT-TTF)$_2$I$_3$ surface by photoelectron spectroscopy »
  Soumis à la revue à comité de lecture *European Physical Journal B*

- ⋆ S. Sengupta, E. Tisserond, F. Linez, M. Monteverde, A. Murani, T. Rodel, P. Lecoeur, T. Maroutian, C. Marrache-Kikuchi, A. Santander-Syro et F. Fortuna
  « A gate-tunable superconductor created by metal layer evaporation »
  Accepté à la revue à comité de lecture *Journal of Applied Physics*

- ⋆ E. Tisserond, J.-N. Fuchs, M.-O. Goerbig, P. Auban-Senzier, C. Mézière, P. Batail, Y. Kawasugi, M. Suda, H.-M. Yamamoto, R. Kato, N. Tajima et M. Monteverde
  « Aperiodic quantum oscillations of particle-hole asymmetric Dirac cones »
  Europhysics Letters **119**, 67001 (2017)

- ⋆ F. Navarin, E. Tisserond, P. Auban-Senzier, C. Mézière, P. Batail, C. Pasquier et M. Monteverde
  « Coexistence of Dirac and massive carriers in α-(BEDT-TTF)$_2$I$_3$ under hydrostatic pressure »
  Physica B **460**, 257 (2014)

EPJ manuscript No.
(will be inserted by the editor)

Electronic structure of the α-(BEDT-TTF)$_2$I$_3$ surface by photoelectron spectroscopy

Émilie Tisserond[1], Niloufar Nilforoushan[1], Marco Caputo[2], Pere Alemany[3], Enric Canadell[4], Lama Khalil[1], Ivana Vobornik[5], Jun Fujii[5], Pranab Das Kumar[5,6], Cécile Mézière[7], Patrick Batail[7], Claude Pasquier[1], Marino Marsi[1], and Miguel Monteverde[1]

[1] Laboratoire de Physique des Solides, CNRS-Université Paris-Sud UMR 8502, 91405 Orsay Cedex, France
[2] Paul Scherrer Institute, WSLA/205, 5232 Villigen PSI, Switzerland
[3] Departament de Ciència de Materials i Química Física and Institut de Química Teórica i Computacional (IQTCUB), Universitat de Barcelona, Martí i Franquès 1, 08028 Barcelona, Spain
[4] Institut de Ciència de Materials de Barcelona (CSIC), Campus UAB, 08193 Bellaterra, Spain
[5] CNR-IOM Laboratorio TASC, I-34149 Trieste, Italy
[6] International Centre for Theoretical Physics (ICTP), I-34151 Trieste, Italy
[7] MOLTECH-Anjou, CNRS-Université d'Angers UMR 6200, Bâtiment K, 49045 Angers Cedex, France

Received: date / Revised version: date

Abstract. We report anomalies in photoelectron spectroscopy measurements performed on α-(BEDT-TTF)$_2$I$_3$ crystals. In particular, above $T = 135\,\mathrm{K}$, we observe the lack of a sharp Fermi edge in contradiction with the metallic transport properties known for this quasi-bidimensional organic material. We interpret these unusual results as a signature of a one-dimensional electronic behavior confirmed by DFT band structure calculations. Using photoelectron spectroscopy we probe a Luttinger liquid with a large correlation parameter ($\alpha > 1$) on the α-(BEDT-TTF)$_2$I$_3$ surface that is formed due to the surface doping effects raised by iodine defects. This new surface system is inaccessible by bulk sensitive measurements of electronic transport techniques.

PACS. PACS-key discribing text of that key – PACS-key discribing text of that key

1 Introduction

For many years, organic materials have been fascinating condensed matter physicists as the basic systems for searching new physics. Particularly, from an electronic point of view, these materials provide a large variety of behaviors, from insulating to superconducting with different dimensionalities. One remarkable example is the (BEDT-TTF)$_2$I$_3$ family, which is well known for being the first group of bidimensional organic metals [1–4]. They consist of two types of alternating layers: conducting layers of BEDT-TTF organic molecules (cationic layer) and insulating layers of I$_3$ molecules (anionic layer). The electronic transport takes place essentially in the BEDT-TTF planes and therefore it is quasi-bidimensional. Several arrangements and orientations of the BEDT-TTF molecules are possible within the conductive planes, giving different crystallographic phases with their own physical behaviors [4–6]. In particular, the α-phase has attracted much attention because of its singular properties.

The α-(BEDT-TTF)$_2$I$_3$ phase crystallizes in a triclinic structure with the following parameters $a = 9.2\,\text{Å}$, $b = 10.8\,\text{Å}$, $c = 17.50\,\text{Å}$, $\alpha = 96.95\,^\circ$, $\beta = 97.97\,^\circ$ and $\gamma = 90.75\,^\circ$ [2,7,8]. Its unit cell is formed by four molecules of BEDT-TTF and two molecules of I$_3$ [8]. At ambient pressure, this organic compound exhibits a metal-insulator transition at $T = 135\,\mathrm{K}$ [1,2,4] induced by charge-ordering along the b-direction perpendicular to the a-axis, the stacking axis of the organic BEDT-TTF molecules [9]. Under uniaxial strain or hydrostatic pressure, this charge-ordering is progressively shifted toward very low temperatures and finally suppressed, leading to an unique metallic behavior with two particular features. The first one, a superconductive state at $T_c \sim 7\,\mathrm{K}$ under strong uniaxial strain along the a-axis ($P_a = 0.1 - 0.5\,\mathrm{GPa}$) [10,11]. The second one, a Dirac system under high hydrostatic pressures ($P > 1.5\,\mathrm{GPa}$) with tilted and anisotropic Dirac cones [12,13].

Knowing that the physical properties in organic materials are strongly related to the crystalline structure, ARPES investigations are a way to explore further and to gain a deeper understanding of these complex systems. However, few ARPES studies have been realized on organic compounds because of experimental difficulties: they are extremely fragile and very sensitive to irradiation, especially to particle bombardement. In the α-(BEDT-TTF)$_2$I$_3$ case, some photoelectron spectroscopy measure-

ments have been performed [14–16]. In particular, Söderholm *et al.* highlighted a lack of a sharp Fermi edge in the α-(BEDT-TTF)$_2$I$_3$ spectra above $T = 135\,$K in spite of the metallic behavior revealed by transport measurements. However, the arguments they put forward to treat this inconsistensy are not conclusive [14].

In this paper, we present new photoelectron spectroscopy measurements on α-(BEDT-TTF)$_2$I$_3$ confirming the lack of a sharp Fermi edge reported in [14], followed by a theoretical analysis that provides a clear explanation for this feature. The measurements carried out show a strong long-range interacting Luttinger liquid behaviour which could be a consequence of crystal surface doping by iodine instabilities. Therefore, we carried out a DFT band structure study to test this explanation. The new surface state in the α-(BEDT-TTF)$_2$I$_3$ physics described here echoes very recent experimental studies on this system which show the importance of surface doping effects on its properties, particularly on its electronic transport in the quantum regime [17,18].

The remainder of the paper is organized as follows. In the first part, we present the experimental setup and the results of photoelectron spectroscopy measurements on α-(BEDT-TTF)$_2$I$_3$ samples, above and below the metal-insulator transition temperature. In the second part, these results are discussed trough the prism of DFT band structure calculations based on a simple modelling of the α-(BEDT-TTF)$_2$I$_3$ system.

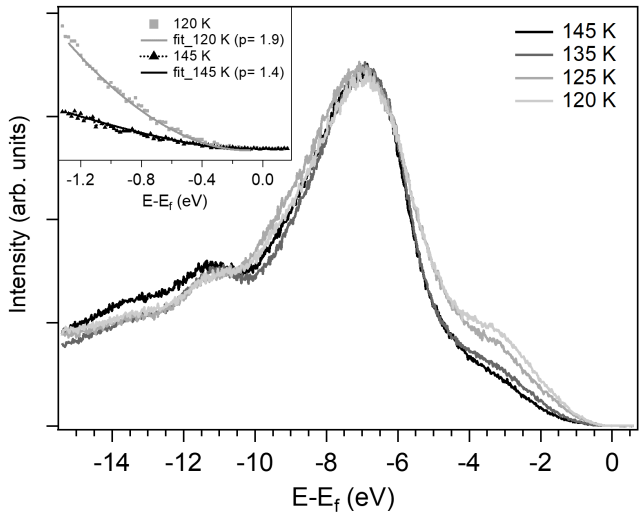

Fig. 1. Photoemission spectra of the α-(BEDT-TTF)$_2$I$_3$ for different temperatures, above and below the metal-insulator transition temperature. All spectra are renormalized with respect to the peak at $-7\,$eV. No Fermi edge is observed in the whole experimental range of temperatures, especially in the metallic phase of the α-(BEDT-TTF)$_2$I$_3$ at $T > 135\,$K. **Inset**: In the vicinity of the Fermi level, the spectral weight behaves as a power law with an exponent $\alpha > 1$, signature of a strong correlated Luttinger liquid (a convolution with experimental resolution of 20 meV has been taken into account).

2 Photoelectron spectroscopy measurements on α-(BEDT-TTF)$_2$I$_3$ crystals

ARPES experiments were performed on the APE beamline at the Elettra synchtrotron light source with the photon energy of 80 eV. The single crystals of α-(BEDT-TTF)$_2$I$_3$ used were synthesized by electrocrystallization as described elsewhere [2,4] and were cleaved *in situ* under UHV conditions at the base pressure of $\sim 10-11\,$mbar. Note that the cleavage occurs on the $(a-b)$ plane between the loosely bonded BEDT-TTF and I$_3$ layers. The data were collected at the end station with a VG-DA30 Scienta hemispherical analyzer, that operates in deflection mode and provides high-resolution two-dimensional (2D) maping of the k-space (for more beamline specifications details see [19, 20]). The total measured energy resolution is $\sim 15\,$meV and the angular resolution is better than $0.2\,^\circ$.

We observe no dispersion, within the experimental resolution, on the $(k_x - k_y)$ plane as it was previously reported [14] and we attribute that to electrons tightly bound to the molecules, a characteristic of organic materials [21]. This allows us both to integrate the angle-resolved spectra with respect to the angle and to study the evolution of the density of states for various temperatures in the entire Brillouin zone. Figure 1 presents the α-(BEDT-TTF)$_2$I$_3$ photoemission spectra for different temperatures, above and below the metal-insulator transition temperature ($T = 135\,$K). The zero binding energy is referenced with respect to the Au Fermi level and all spectra are normalized with respect to the peak at $-7\,$eV.

In Figure 1, we remark the absence of a Fermi edge for the whole experimental window of temperatures, even in the metallic phase of α-(BEDT-TTF)$_2$I$_3$, in agreement with Söderholm *et al.* [14]. This is contrary to the standard behavior expected for usual Fermi liquids and a typical photoemission response of a Luttinger liquid for which the energy-integrated spectral function $D(E)$ vanishes at the Fermi energy according to the asymptotic power law $D(E) \approx |E - E_F|^\alpha$ in the vicinity of E_F [22], where α is the correlation parameter and $\alpha = 0$ corresponds to the non-interacting limit. All spectral function signals measured on α-(BEDT-TTF)$_2$I$_3$ crystals, above and below the metal-insulator transition temperature follow this power law near the Fermi level, which as mentioned is a characteristic of Luttinger liquids (see Inset of Figure 1). The values of the α correlation parameter for the different temperatures are given in Table 1 and are all found to be larger than 1. This is not compatible with a one-dimensional (1D) standard Hubbard model description leading to a maximum value of $\alpha = 1/8$ [22]. The $\alpha > 1$

Table 1. The α correlation exponent and the K_ρ large-range correlation decay parameter as a function of the temperature.

Parameter	$T = 145\,$K	$T = 135-125\,$K	$T = 120\,$K
α	1.45	1.77	1.9
K_ρ	0.13	0.11	0.10

values are accessible from more complex theoretical considerations such as the extended Hubbard model which takes into account strong longer range interactions [22], and $\alpha = 1.25$ has already been reported for a 1D organic material [23]. More precisely, the α correlation exponent can be written as a function of the parameter describing the long-distance decay of Luttinger liquid correlation functions [22,24] $\alpha = 1/4(K_\rho + 1/K_\rho - 2)$ with $\alpha = 0$ and $K_\rho = 1$ for the non-interacting limit. Therefore, having α larger than 1 requires $K_\rho < 3 - \sqrt{8}$ which corresponds exactly to the condition of a stable Luttinger liquid at low temperatures, even in a quasi-1D case [22]. From the fitted α values, K_ρ parameters have been calculated using the relation $K_\rho = 2\alpha + 1 - 2\sqrt{\alpha(\alpha+1)}$ obtained by inverting the previous mathematical expression of $\alpha(K_\rho)$ and the results are presented in Table 1. With the temperature decreasing, the α correlation exponent increases and, equivalently, the K_ρ long-distance correlation decay parameter decreases (see Table 1). This means that, at low temperatures, the charge ordering on the α-(BEDT-TTF)$_2$I$_3$ surface is higher and the surface becomes more insulating across the metal-insulator transition of the bulk.

It can also be noted that this metal-insulator transition comes along with a transfer of spectral weight in the photoemission response. It could be a signature on the α-(BEDT-TTF)$_2$I$_3$ surface of the charge reorganisation which takes place in the bulk during the transition, or also an undesirable consequence of water absorption to the surface (the measurements have been done by cooling).

3 Theoretical interpretation of the new surface physics in α-(BEDT-TTF)$_2$I$_3$ system

The absence of the Fermi edge in metallic phases has been observed and reported in the literature for other organic systems like different (BEDT-TTF)$_2$X salts [25,26], (TMTSF)$_2$PF$_6$ [23], TTF-TCNQ and other TCNQ compounds [27–31]. However, the nature of this inconsistency has remained a subject of debate, ascribed either to an insulating nature of the organic surfaces [14] or to the emergence of a 1D electronic structure on surfaces with strong electron-electron correlations leading to the formation of a Luttinger liquid [32,23]. Based on tight-binding calculations, Söderholm *et al.* proposed that the anomaly for α-(BEDT-TTF)$_2$I$_3$ is due to a too low electronic density to be measurable. This is due to strong correlations or a narrow gap electronic structure [14]. Here, we address the problem from a different perspective using a first-principles density functional theory (DFT) approach, trying to understand the origin of the Luttinger liquid emergence in the quasi-bidimensional α-(BEDT-TTF)$_2$I$_3$ system.

According to the band structure of α-(BEDT-TTF)$_2$I$_3$ presented on Figure 2 [9] (for other DFT and tight-binding band structures sharing most of the features of Fig. 2, see references [34] and [8,35–38], respectively), the upper HOMO band should exhibit a 1D character if its filling is larger than that of a perfectly stoichiometric α-(BEDT-TTF)$_2$I$_3$ crystal (see Figure 2).[39,40] Indeed, when electrons are injected into the α-(BEDT-TTF)$_2$I$_3$ system, it becomes rapidly 1D and keeps this 1D-character for almost all fillings of the upper HOMO band, as shown in Figure 2. Even a small change in the average charge of the BEDT-TTF donors, typically an electron shift about $+0.1e$, is enough to lead to the appearance of this 1D behavior with an open Fermi surface

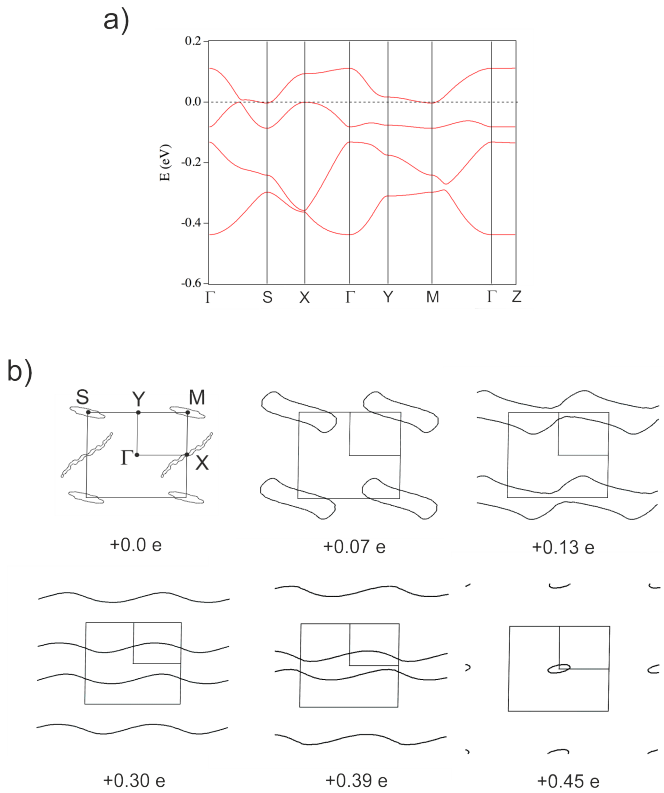

Fig. 2. According to its band structure the α-(BEDT-TTF)$_2$I$_3$ organic metal exhibits a one-dimensional character when electrons are injected into it. **a)**: DFT band structure for α-(BEDT-TTF)$_2$I$_3$ at room temperature. The Fermi level is sert at the zero energy and $\Gamma = (0,0,0)$, $X = (1/2,0,0)$, $Y = (0,1/2,0)$, $Z = (0,0,1/2)$, $M = (1/2,1/2,0)$ and $S = (-1/2,1/2,0)$ in units of the triclinic reciprocal lattice vectors [9]. **b)**: DFT study of the evolution of the Fermi surface of α-(BEDT-TTF)$_2$I$_3$ ($c^\star = 0.0$ section) as a function of electron doping. The doping is described in terms of the average charge of the BEDT-TTF donors: $+0.0e$ corresponds to the situation of a perfectly stoichiometric α-(BEDT-TTF)$_2$I$_3$ crystal.

Now the question is: how can this electronic shift occur to populate the surface bands? In order to elucidate this point we have carried out DFT calculations for different models of the surface of this molecular conductor. In order to avoid any type of inner dipole which could affect the results we have found convenient to use a model with a repeat unit containing three donor layers exactly as in the room temperature crystal structure of α-(BEDT-TTF)$_2$I$_3$ and six zigzag I$_3$ chains, as shown in Figure 3. When the repeat vector of our model along the horizontal axis c' is $3c$, c being the repeat vector along this direction in α-(BEDT-TTF)$_2$I$_3$, the original crystal structure

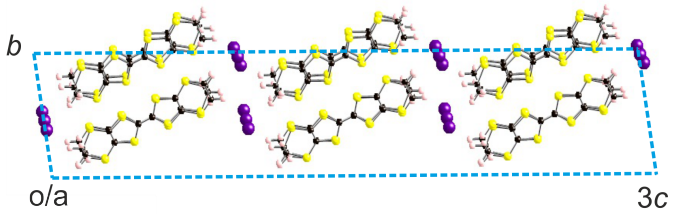

Fig. 3. Repeat unit of the model used to simulate the bands of the surface and bulk of α-(BEDT-TTF)$_2$I$_3$. a, b and c are the repeat vectors of the room temperature crystal structure for α-(BEDT-TTF)$_2$I$_3$. In the calculations for the model all structural details are left unaltered except for the repeat vector along the horizontal direction, c'. When c' is exactly 3c the original crystal structure is obtained. When c' is considerably larger, the central donor layer represents the bulk and the two outer donor layers represent the surfaces.

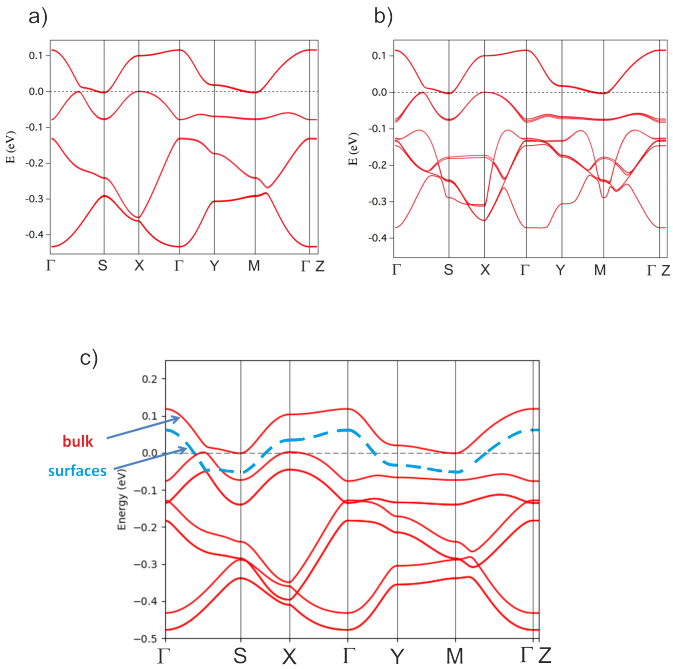

Fig. 4. Illustration of the electron doping at the origin of the 1D-character of α-(BEDT-TTF)$_2$I$_3$ as a result of a defect of I$_3$ units which breaking the stoichiometry. **a)-b)**: DFT calculated band structure for stoichiometric situations of α-(BEDT-TTF)$_2$I$_3$ system at room temperature. The band structure of the bulk [**a)**] and that of the surface of our α-(BEDT-TTF)$_2$I$_3$ model [**b)**] are found to be practically identical. Note that, for the case of the surface, the bottom of the band structure looks a bit different because of the emergence of some I$_3$ bands in that region. **c)**: DFT calculated band structure for α-(BEDT-TTF)$_2$I$_3$ at room temperature modelling the effect of a defect of I$_3$ units (using c'= 5c in our model.

is generated, but when c' is considerably increased (i.e. when the separation between the repeat units of Figure 3 is large enough to avoid unphysical interactions between surfaces), the bands of the surface and bulk are simultaneously generated (the two outer donor layers represent the surface whereas the central one represents the bulk). Although simple, this system should model appropriately the situation for *stoichiometric* surfaces.

The calculated band structure for the bulk with a triple cell along c as well as that for our model with c'= 5c (i.e.representing simultaneously the surface and bulk) are shown in Figure 4a and b, respectively. The band structure of Figure 4a is simply the superposition of three series of identical bands (the dispersion along the interlayer direction for these bands is very weak, of the order of 0.2 meV so that the folding just leads to the superposition of the same bands) and thus represents the bulk bands. As far as the two upper bands are concerned, comparison of Figures 4a and b makes clear that the band structure for a stoichiometric surface is practically identical to that of the bulk. This means that the appearance of 1D bands on the surface must be related to some breaking of the stoichiometry, at least locally, during the sample preparation. This should lead to a doping and subsequent shift of the surface vs bulk levels. Since the defect of I$_3$ units should destabilize holes in the surface, the surface band associated with the upper HOMO band should be slightly lowered in energy to lose some holes with respect to the bulk.

To model this situation we have carried out calculations for two variations of the model in Figure 3: (i) in the first one, the outer I$_3$ zigzag chains are removed (defect of I_3^- units) and (ii) in the second there are two outer zigzag chains at each side (excess of of I_3^- units). The result for the case of I_3^- defects is shown in Figure 4c. The model is admittedly very simplified: use of a larger number of layers should give a better description of the bulk bands, and use of larger cells along the other directions would allow a smaller and more realistic description of the excess/defect concentration of I_3^- units. However our calculations are just used to highlight the trends. As shown in Figure 4c there is a shift of the surface (broken blue band) vs. the bulk upper bands such that the surface band exhibits a filling corresponding to a 1D Fermi surface. The calculation for an excess of I_3^- units leads to just the opposite result: the surface bands are destabilized with respect to the bulk ones and the shift of the holes is in the opposite sense. Consequently, we may conclude that the 1D behavior of the surface occurs when during the sample preparation some I_3^- defects are created. Indeed, the cleavage occurs between the weakly bonded BEDT-TTF$^{+1/2}$ and I_3^- layers and the iodine instability on α-(BEDT-TTF)$_2$I$_3$ crystals [33,41,42] has been already observed by STM or transport measurements. Since the I_3^- units are anionic, these defects should destabilize holes at the surface and the surface band associated with the upper HOMO band should be then slightly lowered in energy to lose some holes with respect to the bulk. This is exactly what emerges from our DFT study.

4 Conclusion

To conclude, we presented photoelectron spectroscopy measurements performed on α-(BEDT-TTF)$_2$I$_3$ crystals for different temperatures above and below the metal-insulator transition temperature. We observed the absence of a sharp Fermi edge in the whole experimental range of temperatures, in particular in the high-temperatures metallic phase of the α-(BEDT-TTF)$_2$I$_3$ system. This anomaly is due to the formation of a strongly correlated Luttinger liquid on the surface of the α-(BEDT-TTF)$_2$I$_3$ crystals, clearly identified from the photoemission spectra. Using DFT band structure calculations for a simple model of the α-(BEDT-TTF)$_2$I$_3$ surface and bulk, we showed that this 1D surface system may be caused by I_3^- defects, which break the stoichiometry of the organic salt and induce an effective electron doping at the surface. These I_3^- defects are probably created by the cleavage process during the samples preparation. This suggestion provides a suitable background to understand this kind of particular experimental results. However, additional work should be carried out to understand more precisely the origin of the spectral weight transfer in the photoemission response across the charge-ordering transition.

Work in Spain was supported by the Spanish Ministerio de Economa y Competitividad (Grants FIS2015-64886-C5-4-P and CTQ2015-64579-C3-3-P) and Generalitat de Catalunya (2017SGR1506, 2017SGR1289 and XRQTC). E.C. acknowledges support of the Spanish MINECO through the Severo Ochoa Centers of Excellence Program under Grant SEV-2015-0496.

References

1. K. Bender, K. Dietz, H. Endres, H. W. Helberg, I. Henning, H. J. Keller, H. W. Schäfer, D. Schweitzer, Mol. Cryst. Liq. Cryst. **107**, 45 (1984)
2. K. Bender, I. Henning, D. Schweitzer, K. Dietz, H. Endres, H. J. Keller, Mol. Cryst. Liq. Cryst. **108**, 359 (1984)
3. E. B. Yagubskii, I. F. Shchegolev, V. N. Laukhin, P. A. Kononovich, M. V. Karatsovnik, A. V. Zvarykina, L. I. Buravov, JETP Lett. **39**, 12 (1984)
4. V. F. Kaminskii, T. G. Prokhorova, R. P. Shibaeva, E. B. Yagubskii, JETP Lett. **39**, 17 (1984)
5. R. P. Shibaeva, V. P. Kaminskii, E. B. Yagubskii, Mol. Cryst. Liq. Cryst. **119**, 361 (1985)
6. H. Kobayashi, R. Kato, A. Kobayashi, Y. Nishio, K. Kajita, W. Sasaki, Chem. Lett. **15**, 833 (1986)
7. E. B. Yagubskii, I. F. Shchegolev, V. N. Laukhin, R. P. Shibaeva, E. E. Kostyuchenko, A. G. Khomenko, Yu. V. Sushko, A. V. Zvarykina, JETP Lett. **40**, 387 (1984)
8. R. Kondo, S. Kagoshima, N. Tajima, R. Kato, J. Phys. Soc. Jpn **78**, 114714 (2009)
9. P. Alemany, J. P. Pouget, E. Canadell, Phys. Rev. B **85**, 195118 (2012)
10. M. Maesato, Y. Kaga, R. Kondo, S. Kagoshima, Rev. Sci. Instrum. **71**, 176 (2000)
11. N. Tajima, A. Ebina-Tajima, M. Tamura, Y. Nishio, K. Kajita, J. Phys. Soc. Jpn **71**, 1832 (2002)
12. N. Tajima, S. Sugawara, Y. Nishio, K. Kajita, J. Phys. Soc. Jpn, **75**, 051010 (2006)
13. N. Tajima, S. Sugawara, M. Tamura, R. Kato, Y. Nishio, K. Kajita, Europhys. Lett. **80**, 47002 (2007)
14. S. Söderholm, R. T. Girard, D. Schweitzer, Phys. Rev. B **55**, 4267 (1997)
15. S. Söderholm, P. R. Varekamp, D. Schweitzer, Phys. Rev. B **52**, 9629 (1995)
16. S. Söderholm, B. Loppinet, D. Schweitzer, Synth. Met. **62**, 187 (1994)
17. E. Tisserond, J.-N. Fuchs, M.-O. Goerbig, P. Auban-Senzier, C. Mézière, P. Batail, Y. Kawasugi, M. Suda, H.-M. Yamamoto, R. Kato, N. Tajima, M. Monteverde, Europhys. Lett. **119**, 67001 (2017)
18. N. Tajima, Crystals **8**, 126 (2018)
19. G. Panaccione, I. Vobornik, J. Fujii, D. Krizmancic, E. Annese, L. Giovanelli, F. Maccherozzi, F. Salvador, A. De Luisa, D. Benedetti, A. Gruden, P. Bertoch, F. Polack, D. Cocco, G. Sostero, B. Diviacco, M. Hochstrasser, U. Maier, D. Pescia, C. H. Back, T. Greber, J. Osterwalder, M. Galaktionov, M. Sancrotti, G. Rossi, Rev. Sci. Instrum. **80**, 043105 (2009)
20. C. Bigi, P. K. Das, D. Benedetti, F. Salvador, D. Krizmancic, R. Sergo, A. Martin, G. Panaccione, G. Rossi, J. Fujii, I. Vobornikb, J. Shynchroton Radiat. **24**, 750 (2017)
21. T. Mishima, T. Ojiro, K. Kajita, Y. Nishio, Y. Iye, Synth. Metals **70**, 771 (1995)
22. H. J. Schulz, Int. J. Mod. Phys. **5**, 57 (1991)
23. B. Dardel, D. Malterre, M. Grioni, P. Weibel, Y. Baer, J. Voit, D. Jérôme, Europhys. Lett. **24**, 687 (1993)
24. H. J. Schulz, Phys. Rev. Lett. **64**, 2831 (1990)
25. R. Liu, H. Ding, J. C. Campuzano, H. H. Wang, J. M. Williams, K. D. Carlson, Phys. Rev. B (Rapid Comm.) **51**, 6155 (1995)
26. R. Liu, H. Ding, J. C. Campuzano, H. H. Wang, J. M. Williams, K. D. Carlson, Phys. Rev. B **51**, 13000 (1995)
27. W. D. Grobman, R. A. Pollak, D. E. Eastman, E. T. Maas, Jr., B. A. Scott, Phys. Rev. Lett. **32**, 534 (1974)
28. P. Nielsen, D. J. Sandman, A. J. Epstein, Solid State Commun. **17**, 1067 (1975)
29. F. Zwick, D. Jérome, G. Margaritondo, M. Onellion, J. Voit, G. Grioni, Phys. Rev. Lett. **81**, 2974 (1998)
30. N. Sato, H. Inokuchi, I. Shirotani, Chem. Phys. **60**, 327 (1981)
31. P. Nielsen, A. J. Epstein, D. J. Sandman, Solid State Commun. **15**, 53 (1974)
32. B. Dardel, D. Malterre, M. Grioni, P. Weibel, Y. Baer, F. Lévy, Phys. Rev. Lett. **67**, 3144 (1991)
33. Y. F. Miura, A. Kasai, T. Nakamura, H. Komizu, M. Matsumoto, Y. Kawabata, Mol. Cryst. Liq. Cryst. **196**, 161 (1991)
34. S. Ishibashi, T. Tamura, M. Kohyama, K. Terakura, J. Phys. Soc. Jpn. **75**,015005 (2006)
35. N. Tajima, J. Fujisawa, N. Kada, T.Ishihara, R. Kato, Y. Nishio, K. Kajita, J. Phys. Soc. Jpn. **74**,551 (2005)
36. T. Mori, A. Kobayashi, Y. Sasaki, H. Kobayashi, G. Saito, H. Inokuchi, Chem. Lett. **13**, 1957 (1984)
37. R. Kondo, S. Kagoshima, J. Phys. IV **114**, 523 (2004)
38. S. Katayama, A. Kobayashi, Y. Suzumura, J. Phys. Soc. Jpn. **75**, 054705 (2009)
39. The origin of the 1D behaviour for most of the fillings of this band was discussed in: R. Rousseau, M. L. Doublet, E. Canadell, R. P. Shibaeva, S. S. Khasanov, L. P. Rozenberg, N. D. Kushch, E. B. Yagubskii, J. Phys. I, **6**, 1527 (1996)

40. J.-P. Pouget, P. Alemany, E. Canadell, Mater. Horizons **5**, 590 (2018)
41. N. Tajima, R. Kato, S. Sugawara, Y. Nishio, K. Kajita, Phys. Rev. B **85**, 033401 (2012)
42. N. Tajima, Y. Nishio, K. Kajita, Crystals **2**, 643 (2012)

Gate-tunable superconductivity at $SrTiO_3$ surface realized by Al layer evaporation

Shamashis Sengupta,[1,*] Emilie Tisserond,[2,†] Florence Linez,[3,†] Miguel Monteverde,[2] Anil Murani,[2] Tobias Rödel,[1] Philippe Lecoeur,[3] Thomas Maroutian,[3] Claire Marrache-Kikuchi,[1] Andrés Santander-Syro,[1] and Franck Fortuna[1]

[1] *Centre de Sciences Nucléaires et de Sciences de la Matiére, CNRS/IN2P3, Univ. Paris-Sud, Université Paris-Saclay, 91405 Orsay, France*

[2] *Laboratoire de Physique des Solides, CNRS, Univ. Paris-Sud, Université Paris-Saclay, 91405 Orsay, France*

[3] *Centre de Nanosciences et de Nanotechnologies, CNRS, Univ. Paris-Sud, Université Paris-Saclay, 91405 Orsay, France*

(Dated: November 1, 2017)

Electronic properties of low dimensional superconductors are determined by many-body-effects. This physics has been studied traditionally with superconducting thin films, and in recent times with two-dimensional electron gases (2DEGs) at oxide interfaces. In this work, we show that a superconducting 2DEG can be generated by simply evaporating a thin layer of metallic Al under ultra-high vacuum on a $SrTiO_3$ crystal, whereby Al oxidizes into amorphous insulating alumina, doping the $SrTiO_3$ surface with oxygen vacancies. The superconducting critical temperature of the resulting 2DEG is found to be tunable with a gate voltage with a maximum value of 360 mK. A gate-induced switching between superconducting and resistive states is demonstrated. Compared to conventionally-used pulsed-laser deposition (PLD), our work simplifies to a large extent the process of fabricating oxide-based superconducting 2DEGs. It will make such systems accessible to a broad range of experimental techniques useful to understand low-dimensional phase transitions and complex many-body-phenomena in electronic systems.

Low dimensional conductors exhibiting superconductivity at sufficiently low temperatures are ideal platforms for studying a variety of physical phenomena like quantum phase transitions, competing orders and several types of many-body effects [1, 2]. Research in this area has been conducted mostly with thin films of superconductors [3, 4]. The recent discovery of superconductivity in two-dimensional electron gases (2DEGs) in oxide-based heterostructures [5] has enabled researchers to control the carrier density in the same sample with a gate voltage and observe the ensuing evolution of electronic properties. These 2DEGs display a 'superconducting dome' [6–11] in the variation of critical temperature as a function of carrier density, reminiscent of the phase diagram of high temperature superconductor cuprate compounds [12]. Other findings include the signature of pairing states without superconductivity [13] and pseudogap-like features in the spectral density-of-states [14]. These results have projected these 2DEGs as model systems to study complex many-body-effects and different aspects of electronic correlations in low dimensions. The objective of this paper is to demonstrate a very simple and accessible method of realizing a two-dimensional electron gas (2DEG) at the surface of the oxide compound $SrTiO_3$, and the characterization of its superconducting properties, tunable with gate voltage.

Contrary to atomically thin crystalline solids [15–18] which require an ionic liquid dielectric for gating of superconduting properties, oxide-based 2DEGs are compatible with a solid-state dielectric, making them easier to operate for reproducible features. The conventional method of fabricating an oxide-based superconducting 2DEG (with a solid-state dielectric for gating applications) requires depositing a capping layer of binary (e.g. Al_2O_3 [19]) or tertiary (e.g. $LaAlO_3$ [5, 6], $LaTiO_3$ [20]) oxide on $SrTiO_3$ surface using pulsed laser deposition (PLD). In this paper, we will briefly recapitulate a comparatively simpler process for creating such a gas, using the deposition of an aluminium layer (instead of a complex oxide) on top of $SrTiO_3$ [21]. We will then examine how the transport characteristics of the 2DEG thus created at the interface depend upon gate voltage. It will be shown that the system can be made to switch between superconducting and resistive states upon the continuous variation of gate voltage.

In any $SrTiO_3$-based heterostructure (the most studied example of this kind being $LaAlO_3/SrTiO_3$), the conducting 2DEG is created on the $SrTiO_3$-side of the interface, populating the bands [22] arising from Ti 3d orbitals. The role of the capping layer is to support the electrostatic environment for free electrons to be doped into the Ti 3d bands, either by the polar catastrophe mechanism [5, 6, 23] or by the maintenance of oxygen vacancies [11, 24, 25]. The latter principle is used in our experiments. As reported by Rödel et al. [21], evaporation of 0.2 nm of Al on $SrTiO_3$ creates a conducting 2DEG, the existence of which was confirmed by angle resolved photoemission spectroscopy (ARPES) experiments. Al pumps O atoms from the surface of the $SrTiO_3$ substrate, in turn getting oxidized to form a capping layer of insulating AlO_x. The oxygen vacancies at the surface of $SrTiO_3$ lead to the doping of conduction states arising from Ti 3d levels, resulting in a 2DEG. The typical carrier density that is then obtained is 2×10^{14} cm^{-2}.

Here we follow a similar principle for fabricating the samples. However, modifications from the parameters

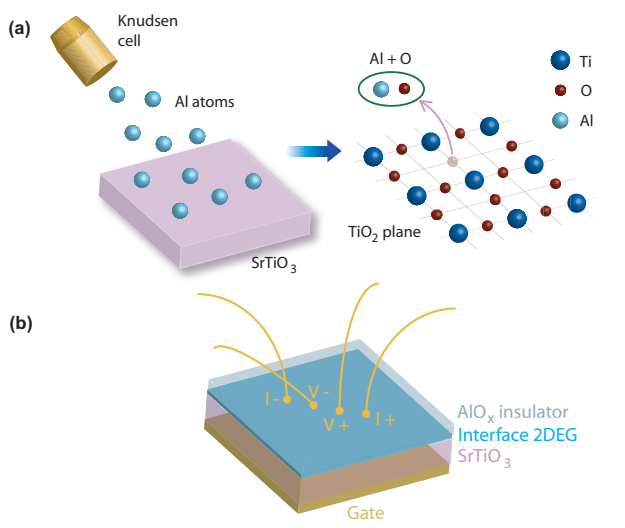

FIG. 1. **Schematic of the process for realizing an $AlO_x/SrTiO_3$ heterostructure for transport measurements.** (a) Al is thermally evaporated on the surface of TiO_2-terminated (001)-oriented crystal of $SrTiO_3$. Vacancies are created at the surface of $SrTiO_3$ by a redox reaction between Al and O atoms forming an insulating capping layer of AlO_x. The oxygen vacancies thus created dope electrons into Ti 3d bands realizing the 2DEG. (b) The 2DEG is electrically contacted by ultrasonic bonding for transport measurements in four-probe configuration.

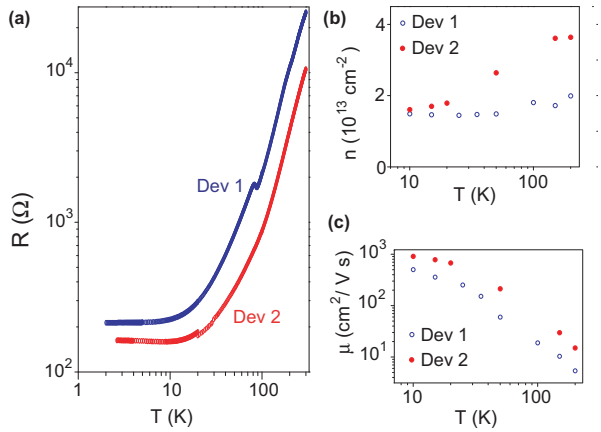

FIG. 2. **Characterization of carrier density and mobility.** (a) Resistance (R) as a function of temperature (T) is measured for Dev1 and Dev2. (b,c) Estimated carrier density (n) and mobility (μ) of the 2DEG are plotted as a function of temperature.

described in Ref. [21] are necessary for two main reasons. First, the typical carrier density of supercoducting gate-tunable 2DEGs (realized by PLD) on $SrTiO_3$ [5–11] is of the order of 2-5$\times10^{13}$ cm^{-2}. Secondly, as we need to take our samples out of the vacuum chamber for transport measurements, a thicker layer of Al has to be deposited to prevent oxygen atoms of air from percolating through the capping layer and filling in the oxygen vacancies, hence destroying the 2DEG. The fabrication procedure was therefore modified as follows.

TiO_2-terminated crystals of $SrTiO_3$ (5 mm $\times$ 5 mm $\times$ 0.5 mm) with (001) orientation were introduced into the ulta-high vacuum (UHV) deposition chamber. (See Supporting Informating for details of the surface cleaning procedure [26].) Al was evaporated using a Knudsen cell at a rate of 0.002 nm/s. Fig. 1a shows a schematic of the process. A total thickness of 2 nm of Al is deposited. A fraction of this thickness (approximately 0.2 nm) is oxidized by pumping oxygen [21] from $SrTiO_3$ under UHV, and is instrumental in creating the 2DEG. The rest is oxidized by exposure of the sample to air once taken out of the deposition chamber. The 2 nm of amorphous insulating AlO_x protects the 2DEG against oxygen percolation from air. The interface 2DEG in this $AlO_x/SrTiO_3$ heterostructure is then electrically contacted (Fig. 1b) by ultrasonic bonding. Finally, a metallic electrode is realized at the lower surface of $SrTiO_3$ by gluing the sample on a Cu plate with silver paint, to serve as gate electrode in the transport measurements. In this Letter, we will present the result of transport experiments on three different samples, to be referred to as Dev1, Dev2 and Dev3.

The resistance of two samples, Dev1 and Dev2, were measured (without any applied gate voltage) down to 4 K (Fig. 2a) using a PPMS (physical property measurement system). We measured resistance under an applied magnetic field, in order to extract two characteristics of the charge carriers: the carrier density (n) and the mobility (μ). The variation of resistance, measured over a range of -9 T to +9 T in magnetic field (B), was decomposed into symmetric (R_{xx}, even function of B) and anti-symmetric (R_{xy}, odd function of B) parts to fit expressions for estimating n and μ. R_{xy} is the Hall resistance, from which the carrier density is retrieved (n=$-B/eR_{xy}$). Fig. 2b shows the corresponding results obtained. The mobility μ was determined (Fig. 2c) using the Drude-Boltzmann expression for resistivity ρ (at zero magnetic field): $\rho = 1/en\mu$ [27]. Both samples, Dev1 and Dev2, show a trend of reduction in n as the temperature is lowered (Fig. 2b). A likely cause of the carrier freeze-out is the localization of electrons in charge trap states at low temperatures [25, 28]. The typical carrier density observed in our samples at low temperatures (Fig. 2b) is 2$\times10^{13}$ cm^{-2}. This is similar to the carrier densities for which superconductivity has been observed in PLD-grown $SrTiO_3$-based heterostructures [5–11]. This low carrier density makes the 2DEG suitable for gate voltage control.

Investigations of the transport properties of the $AlO_x/SrTiO_3$ 2DEG were carried out at lower temper-

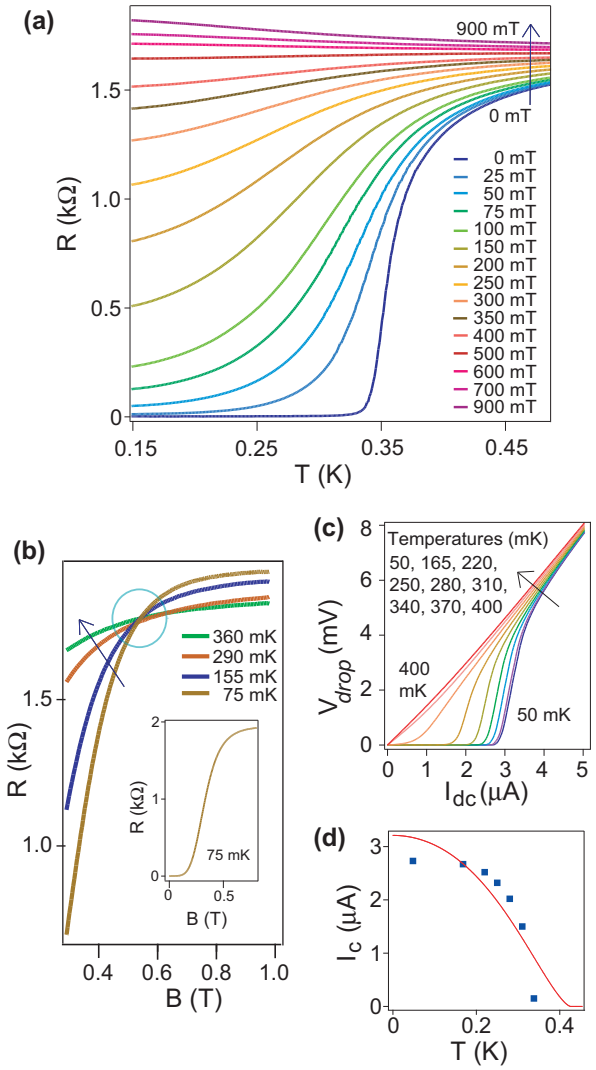

FIG. 3. **Superconducting properties of the 2DEG.** (a) The variation of resistance (R) as a function of temperature (T) at different magnetic fields (measured on Dev3) shows evidence of a superconducting state at low field values. No gate voltage was applied during this measurement. The dc current applied was 100 nA. (b) The resistance (R) is measured as a function of magnetic field (B) at different temperatures. The dc current applied was 50 nA. (c) Voltage drop (V_{drop}) is measured between the voltage probes as a function of dc current (I_{dc}) at different temperatures. (d) Critical current (I_c) is plotted as a function of temperature - experimental data (discrete points) and theoretical fit based on mean-field result for uniform thin films.

atures on samples Dev2 and Dev3, using a dilution refrigerator with a base temperature of 40 mK. Fig. 3a shows the variation of resistance R as a function of temperature (T) of Dev3, at different values of the magnetic field (B), without any applied gate voltage. (The sheet resistivity for Dev3 is given by $R_s = 3.2R$, where the factor 3.2 arises due to the geometry of the contacts. Data of Dev2 is presented in the Supporting Information [26].) At zero field, Dev3 is superconducting with a critical temperature T_c (defined as the temperature at which $\partial R/\partial T$ is maximum) of 360 mK. When a magnetic field is applied, superconductivity is progessively weakened, with an increasingly large transition width, as is usual for 2D superconductors [29].

For magnetic field values exceeding 500 mT, the 2DEG starts to show an insulating behaviour (Fig. 3a), when the resistance increases at lower temperatures (negative $\partial R/\partial T$). As can be seen in Fig. 3b, there is a critical field value of 550 mT for which the resistance is constant at all fields for temperatures below 360 mK. This is a signature of a magnetic field-induced superconductor-to-insulator quantum phase transition, as observed in several 2D superconductors [1, 4, 6, 10, 32]. The data on magnetoresistance (inset of Fig. 3b) allows us to estimate the superconducting coherence length (ξ). We define the critical magnetic field (B_c) as the value of B such that $R(B_c)$ =0.1R_N, where R_N denotes the resistance measured in the normal state at B=1 T. This criterion gives B_c=210 mT. From the relation $B_c = \Phi_0/2\pi\xi^2$, (Φ_0 is the flux quantum) we arrive at an estimate of ξ=40 nm. We should note here that the calculation of ξ depends upon the criterion adopted to define B_c - if we define the critical magnetic field as $R(B_c)$=0.9R_N, we get ξ =25 nm. However, in all cases, ξ is larger than the thickness (t) of the 2DEG. Indeed, one can estimate t from the energy separation between subbands observed in ARPES studies of an oxygen-vacancy-engineered 2DEG on $SrTiO_3$ (created either by removing oxygen atoms with synchrotron radiation [22] or by depositing 0.2 nm of Al [21]). These systems, with carrier densitites around 2×10^{14} cm^{-2}, have a thickness of 2 nm (4-5 unit cells). Due to a different thermal treatment, the $AlO_x/SrTiO_3$ 2DEG used in this work has a carrier density (as determined from magnetotransport) an order of magnitude lesser. This would imply a 2DEG of width smaller than 2 nm (assuming the confining potential well profile is independent of the number of electrons), although it is difficult to ascertain the value without a direct observation [30]. In reality, the potential well profile is affected by the electron density. Biscaras et al. [20] studied this relation in oxide heterostructures by solving coupled Schrödinger and Poisson equations self-consistently. For superconducting $LaTiO_3/SrTiO_3$ systems, they estimated a 2DEG width of 3 nm for a sheet carrier density of 4×10^{13} cm^{-2}. Copie et al. reported a confinement width of approximately 10 nm at the $LaAlO_3/SrTiO_3$ interface using atomic force microscopy [31]. It is therefore reasonable to assume that the 2DEG thickness in our samples is limited to a few nanometres, so that $\xi > t$ and the 2DEG can be classified as a two-dimensional superconductor.

Fig. 3c shows the evolution of superconducting features with the application of large currents. The voltage drop (V_{drop}) is measured across the $V+$,$V-$ con-

tacts (Fig. 1b) as a function of dc current (I_{dc}) injected through the current leads $I+$,$I-$. A critical current of 2.7 μA is observed at 50 mK. Ginzburg-Landau mean-field theory predicts that the critical current (I_c) should vary with temperature [33] according to the relation: $I_c \propto (1 - T^2/T_c^2)^{3/2}(1 + T^2/T_c^2)^{1/2}$. The theoretical fit (Fig. 3d) captures the trend of the experimental data to a certain extent, but it is not a perfect match. Deviation from mean-field results may arise because the 2DEG can be spatially inhomogeneous [34] with the individual superconducting islands showing a distribution of critical current densities. Multiple experiments have provided evidence that the superconducting 2DEG at $SrTiO_3$-based interfaces have inhomogeneous electronic structure [10, 11, 35]. Scopigno et al. [36] have proposed from theoretical considerations that spatial inhomogeneity is an intrinsic consequence of the two-dimensionality of the 2DEG. It is also possible that the amorphous alumina capping layer in our heterostructures induce inhomogeneities in the superconducting 2DEG. These factors may account for the deviations from the behaviour expected of homogeneous superconducting thin films seen in our critical current measurements.

We now proceed to the topic of gate-tunability of the superconducting 2DEG. The evolution of the superconducting transition temperature (T_c) is mapped by varying the gate voltage (or equivalently, the carrier density). The variation is observed (Fig. 4a) to be non-monotonic, reproducing the feature of a superconducting dome. To acquire this data set, the gate voltage was swept from positive to negative voltages. At every 10 V interval of V_g, the resistance (R) was measured as a function of temperature (T). The maximum of T_c occurs for V_g=-30 V. The most famous systems showing the feature of a superconducting dome are the cuprate compounds [12]. However, before the cuprates were discovered, this feature had been found in bulk-doped crystals of $SrTiO_3$ (which are band insulators in the absence of doping), with the maximum T_c being 450 mK. [37] The nature of the pairing interaction in this system still remains an unsettled question. [38] A question naturally arises: is there a similarty between the superconducting phenomena in bulk-doped crystals of $SrTiO_3$ and in the quantum-confined 2DEGs at $SrTiO_3$-based interfaces? Comparison of the superconducting domes of bulk crystals and the 2DEG at $LaAlO_3/SrTiO_3$ (001) interface from experiments conducted by different research groups [20, 38, 39] show that superconductivity in the latter system occurs over a much narrower range of carrier concentrations. This issue needs further investigations in the future. A second question is: are there similarities (and if so, what is the reason) between the superconducting dome features in diverse types of materials? In the case of high-T_c cuprates, the dome was thought to be associated with competing orders. But in recent times the same feature has been found to exist in ultrathin MoS_2 (for which carrier density is tuned with an electrolytic gate) [15] where no competing order is expected. There is a renewed motivation to study the superconducting phase diagram of two-dimensional systems to understand these problems. For future research on such questions, the $AlO_x/SrTiO_3$ heterostructure introduced here can serve as a model system.

In Fig. 4b, we show the evolution of four-probe voltage drop as a function of dc current at different values of V_g at the base temperature of the dilution refrigerator. For certain values of dc current (I_{dc}), the system may reside either in the superconducting state or in a resistive state, depending upon the applied V_g. This regime was further investigated by setting I_{dc} at a constant value of 3.2 μA and continuously changing the gate voltage. The resistance (Fig. 4c) switches from the superconducting to the resistive state with a hysteresis depending upon the direction of gate voltage sweep. The possible factors giving rise to hysteresis maybe the presence of charge trap states at the heterostructure interface [25, 28] or the gate-voltage dependence of the confining potential width [20, 28]. Further studies are required to understand this phenomena better and to identify the causes which contribute to it, since the gate-induced transition between superconducting and resistive states can find potential applications in switching devices.

In conclusion, we have developed a method, not requiring complex oxide deposition, for the realization of a superconducting 2DEG in an $AlO_x/SrTiO_3$ heterostructure and demonstrated that the superconducting critical parameters can be tuned by the application of an electrostatic gate voltage. This 2DEG reproduces several transport signatures known to exist in $SrTiO_3$-based 2DEGs like $LaAlO_3/SrTiO_3$ and $LaTiO_3/SrTiO_3$. Since the process developed by us for realizing a superconducting 2DEG is simpler compared to conventional methods used for oxide-based systems, it is encouraging for research spanning a wide range of questions in solid state physics. Transport measurements indicate that $AlO_x/SrTiO_3$ is a model system for studying phenomena related to electronic correlations in low dimensions, e.g., the development of macroscopic phase coherence in the superconducting state, origin of a superconducting dome in the phase diagram and electric and magnetic field-induced quantum critical behaviour. Furthermore, there have been efforts in recent years to explore oxide-based 2DEGs as a platform for nanoelectronic devices [40–42] both for applications and developing basic understanding of electronic phenomena at play. Our work demonstrates a simple route to researchers involved in such transport experiments to realize 2DEG heterostructures.

We are grateful to R. Deblock, H. Bouchiat and S. Guéron for help during the measurements with the dilution refrigerator, and valuable comments on the manuscript. We thank N. Bergeal and M. Gabay for interesting discussions; and P. Senzier for help with the

PPMS.

* shamashis.sengupta@csnsm.in2p3.fr
† These two authors contributed equally

[1] V. F. Gantmakher and V. T. Dolgopolov, *Phys.-Usp.* **53**, 1 (2010).
[2] S. L. Sondhi, S. M. Girvin, J. P. Carini and D. Shahar, *Rev. Mod. Phys.* **69**, 315 (1997).
[3] A. F. Hebard and M. A. Paalanen, *Phys. Rev. Lett.* **65**, 927 (1990).
[4] D. B. Haviland, Y. Liu and A. M. Goldman, *Phys. Rev. Lett.* **62**, 2180 (1989).
[5] N. Reyren, S. Thiel, A. D. Caviglia, L. F. Kourkoutis et al., *Science* **317**, 1196 (2007).
[6] A. D. Caviglia, S. Gariglio, N. Reyren, D. Jaccard et al., *Nature* **456**, 624 (2008).
[7] C. Bell, S. Harashima, Y. Kozuka, M. Kim et al., *Phys. Rev. Lett.* **103**, 226802 (2009).
[8] A. Joshua, S. Pecker, J. Ruhman, E. Altman et al., *Nature Communications* **3**, 1129 (2012).
[9] D. A. Dikin, M. Mehta, C.W. Bark, C. M. Folkman et al., *Phys. Rev. Lett.* **107**, 056802 (2011).
[10] J. Biscaras, N. Bergeal, S. Hurand, C. Feuillet-Palma et al., *Nature Mater.* **12**, 542 (2013).
[11] G. E. D. K. Prawiroatmodjo, F. Trier, D. V. Christensen, Y. Chen et al., *Phys. Rev. B* **93**, 184504 (2016).
[12] B. Keimer, S. A. Kivelson, M. R. Norman, S. Uchida et al., *Nature* **518**, 179 (2015).
[13] G. Cheng, M. Tomczyk, S. Lu, J. P. Veazey et al., *Nature* **521**, 196 (2015).
[14] C. Richter, H. Boschker, W. Dietsche, E. Fillis-Tsirakis et al., *Nature* **502**, 528 (2013).
[15] J. T. Ye, Y. J. Zhang, R. Akashi, M. S. Bahramy et al., *Science* **338**, 1193 (2012).
[16] D. Costanzo, S. Jo, H. Berger, and A. F. Morpurgo, *Nature Nanotechnol.* **11**, 339 (2016).
[17] L. J. Li, E. C. T. O'Farrell, K. P. Loh, G. Eda et al., *Nature* **529**, 185 (2016).
[18] X. Xi, H. Berger, L. Forró, J. Shan et al., *Phys. Rev. Lett.* **117**, 106801 (2016).
[19] D. Fuchs, R. Schafer, A. Sleem, R. Schneider et al., *Appl. Phys. Lett.* **105**, 092602 (2014).
[20] J. Biscaras, N. Bergeal, S. Hurand, C. Grossetête et al., *Phys. Rev. Lett.* **108**, 247004 (2012).
[21] T. C. Rödel , F. Fortuna , S. Sengupta , E. Frantzeskakis et al., *Adv. Mater.* **28**, 1976 (2016).
[22] A. F. Santander-Syro, O. Copie, T. Kondo, F. Fortuna et al., *Nature* **469**, 189 (2011).
[23] Z. S. Popovic, S. Satpathy and R. M. Martin, *Phys. Rev. Lett.* **101**, 256801 (2008).
[24] Y. Chen, N. Pryds, J. E. Kleibeuker, G. Koster et al., *Nano Lett.* **11**, 3774 (2011).
[25] Z. Q. Liu, C. J. Li, W. M. Lu, X. H. Huang et al., *Phys. Rev. X* **3**, 021010 (2013).
[26] See Supporting Information.
[27] We measure resistance in four-probe configuation (Fig. 1b). Two probes are used for current leads (I+,I-) and two others for voltage leads (V+,V-). These four contacts are positioned in an approximately linear geometry. The sheet resistivity is calculated by multiplying the measured resistance with a geometrical factor, typically of the order of unity. The geometrical factor is estimated following the procedure prescribed in F. M. Smits, Bell System Technical Journal 37, 711 (1958) and L. B. Valdes, Proceedings of the IRE 42, 420 (1954). The contact resistance is usually a few kiloOhms at room temperature and a few hundred Ohms at 4 K.
[28] J. Biscaras, S. Hurand, C. Feuillet-Palma, A. Rastogi et al., *Scientific Reports* **4**, 6788 (2014).
[29] M. Steiner and A. Kapitulnik, *Physica C* **422**, 16 (2005).
[30] ARPES experiments on the exactly same $AlO_x/SrTiO_3$ heterostructures studied in our transport measurements are not possible because the capping layer of 2 nm is too thick to allow photoemmision studies of the underlying 2DEG.
[31] O. Copie, V. Garcia, C. Bodefeld, C. Carretero et al. *Phys. Rev. Lett.* **102**, 216804 (2009).
[32] M. M. Mehta, D.A. Dikin, C.W. Bark, S. Ryu et al., *Nature Communications* **3**, 955 (2012).
[33] W. Skocpol, M. Beasley and M. Tinkham, *J. Appl. Phys.* **45**, 4054 (1974).
[34] S. Caprara, M. Grilli, L. Benfatto, and C. Castellani, *Phys. Rev. B* **84**, 014514 (2011).
[35] J. A. Bert, B. Kalisky, C. Bell, M. Kim et al., *Nature Phys.* **7**, 767 (2011).
[36] N. Scopigno, D. Bucheli, S. Caprara, J. Biscaras et al., *Phys. Rev. Lett.* **116**, 026804 (2016).
[37] J. F. Schooley, W. R. Hosler, E. Ambler, J. H. Becker et al., *Phys. Rev. Lett.* **14**, 305 (1965).
[38] X. Lin, G. Bridoux, A. Gourgout, G. Seyfarth et al., *Phys. Rev. Lett.* **112**, 207002 (2014).
[39] S. Gariglio, M. Gabay, and J.-M. Triscone *APL Materials* **4**, 060701 (2016).
[40] Y. Xie, C. Bell, T. Yajima, Y. Hikita et al., *Nano Lett.* **10**, 2588 (2010)
[41] S. Goswami, E. Mulazimoglu, L. M. K. Vandersypen, and A. D. Caviglia, *Nano Lett.* **15**, 2627 (2015)
[42] S. Goswami, E. Mulazimoglu, A. M. Monteiro, R. Wölbing et al., *Nature Nanotechnol.* **11**, 861 (2016)

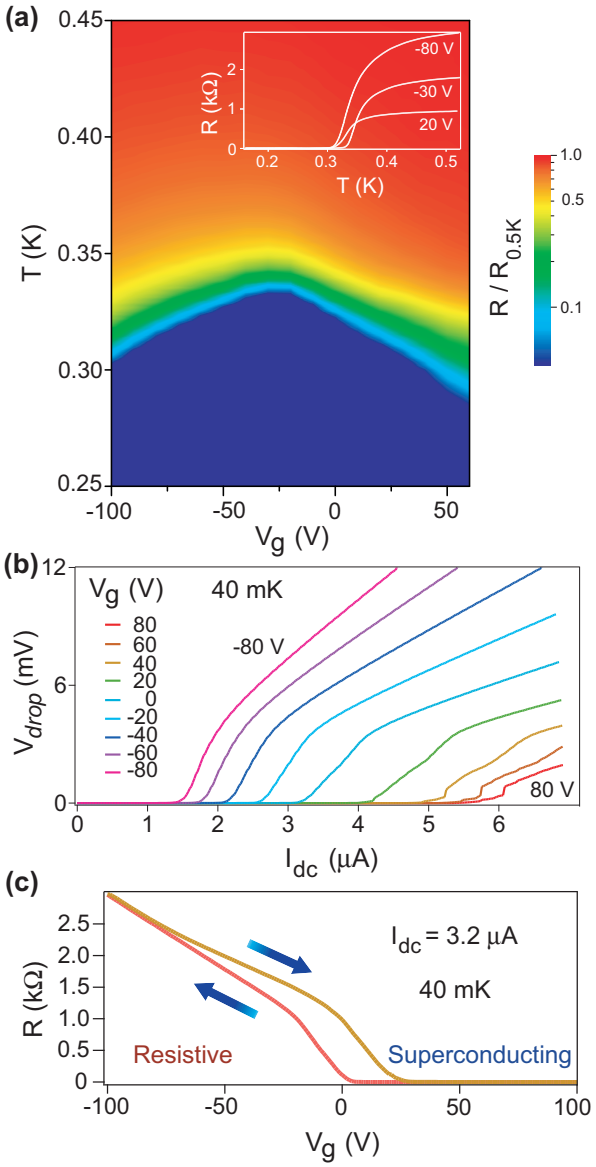

FIG. 4. **Tuning of superconducting features with a gate voltage.** (a) Resistance (R) is measured as a function of temperature (T) at different gate voltage (V_g) values. (The colourscale indicates the ratio $R(T)/R_{0.5K}$, where $R_{0.5K}$ is the resistance at 0.5 K for each value of V_g.) The critical temperature varies with V_g in the shape of a superconducting dome. (Inset: A few curves at selected gate voltages are shown.) (b) Voltage drop (V_{drop}) is measured across the voltage probes as a function of dc current (I_{dc}) for different gate voltages. (c) The resistance (R) of the 2DEG can be made to switch between superconducting and resistive states by controlling the gate voltage at a fixed I_{dc}.

A Letters Journal Exploring the Frontiers of Physics

September 2017

EPL, **119** (2017) 67001
doi: 10.1209/0295-5075/119/67001

www.epljournal.org

Aperiodic quantum oscillations of particle-hole asymmetric Dirac cones

E. Tisserond[1], J. N. Fuchs[1,2], M. O. Goerbig[1], P. Auban-Senzier[1], C. Mézière[3], P. Batail[3], Y. Kawasugi[4], M. Suda[5], H. M. Yamamoto[5], R. Kato[4], N. Tajima[4,5,6] and M. Monteverde[1]

[1] *Laboratoire de Physique des Solides, CNRS UMR 8502 - Université Paris-Sud - 91405 Orsay Cedex, France*
[2] *Laboratoire de Physique Théorique de la Matière Condensée, CNRS UMR 7600 - Université Pierre et Marie Curie 4 Place Jussieu, 75252 Paris Cedex 05, France*
[3] *MOLTECH-Anjou, CNRS UMR 6200 - Université d'Angers - Bâtiment K, 49045 Angers Cedex, France*
[4] *RIKEN - Hirosawa 2-1, Wako, Saitama 351-0198, Japan*
[5] *Institute for Molecular Science - Okazaki, Aichi 444-8585, Japan*
[6] *Department of Physics, Toho University - Miyama 2-2-1, Funabashi, Chiba 274-8510, Japan*

received on 31 October 2017; accepted by M. Potemski on 7 November 2017
published online 29 November 2017

PACS 75.47.-m – Magnetotransport phenomena; materials for magnetotransport
PACS 73.43.Qt – Quantum Hall effects; Magnetoresistance
PACS 72.80.Le – Polymers; organic compounds (including organic semiconductors)

Abstract – We report experimental measurements and theoretical analysis of Shubnikov-de Haas (SdH) oscillations in a Dirac cone system: the α-(BEDT-TTF)$_2$I$_3$ organic metal under hydrostatic pressure. The measured SdH oscillations reveal anomalies at high magnetic fields B where the $1/B$ oscillations periodicity is lost above 7 T. We interpret these unusual results within a theoretical model that takes into account intrinsic distortions of the α-(BEDT-TTF)$_2$I$_3$ Dirac cones such as a parabolic particle-hole asymmetric correction. Others possible causes, such as a cone tilting or a Zeeman effect, are carefully ruled out. The observations are consistent among α-(BEDT-TTF)$_2$I$_3$ samples with different Fermi levels.

Copyright © EPLA, 2017

Introduction. – The isolation of graphene in 2004 [1,2] opened a new field of research for condensed-matter physicists, called Dirac physics that continues to fascinate today. Belonging to the family of the first synthesized quasi-2D organic conductors, the α-(BEDT-TTF)$_2$I$_3$ (=αI$_3$) material, which consists of an alternation of insulating planes (iodine planes) and conductive planes (BEDT-TTF planes), has been known and studied since the 1980s [3–7]. However, a renewed interest in this salt has followed the highlighting of Dirac charge carriers emerging under hydrostatic pressure [8]. Indeed, band structure calculations and magnetotransport experiments have revealed the presence of Dirac fermions under high pressure ($P > 1.5$ GPa) in αI$_3$. However, Dirac physics in αI$_3$ differs from that in graphene by several aspects. First of all, the Dirac cones in αI$_3$ are tilted leading to a renormalization of the cone velocity, which is one order of magnitude smaller than in graphene [8–11], due also to a larger lattice spacing. Then, contrary to the case of graphene, its three-dimensional layered structure renders an experimental control in αI$_3$ of the homogenous Fermi level, *e.g.*, by the application of a gate voltage, extremely difficult. Finally, in terms of charge carriers, the αI$_3$ physical properties are more complicated than in graphene due to a coexistence between Dirac and massive fermions in the vicinity of the Fermi level. This coexistence of different carrier types, theoretically predicted by *ab initio* band structure calculations [12], has recently been verified experimentally by electronic transport measurements, performed in the classical regime [13,14].

In this paper, we present magnetotransport measurements of two types of αI$_3$ crystals under high hydrostatic pressure ($P > 1.5$ GPa), that is in the presence of Dirac fermions, and in the quantum regime. At low magnetic fields, we observe typical SdH oscillations in the αI$_3$ magnetoresistance, as already reported in the literature [15]. Beyond this standard behavior of the SdH oscillations, we show that, at higher magnetic fields ($B > 7$ T), these measured quantum oscillations become unusual with a deviation from their $1/B$ periodicity. This means that the usual Landau plot (*i.e.*, the index $\tilde{n}$ of minima in the magnetoresistance as a function of $1/B$) is no longer linear in

the high field limit. This kind of particular behavior has very recently been seen for surface states of 3D topological insulator samples [16–18]. However, here we show that the effect is much stronger in αI_3 than in topological insulators.

The remainder of the paper is organized as follows. In the first part, we present the experimental setup and the results of the magnetotransport measurements, performed in the quantum regime. In the second part, in order to interpret these particular experimental results, we develop a theoretical model based on the specificity of the αI_3 band structure.

Experimental transport measurements in the quantum regime. – Single crystals of $\alpha I3$ were synthesized by electrocrystallisation. In this study, two kinds of sample have been measured: a thick crystal (sample A) and thin crystals fixed onto a polyethylene naphthalate (PEN) substrate (samples B). Their typical size is $1\,\mathrm{mm}^2$ in the $(a,\ b)$-plane with a thickness (c-direction) of $10\,\mu$m and 100 nm for the samples A and B, respectively. The temperature has been controlled by means of a dilution fridge. The magnetoresistance (longitudinal signal) and the Hall resistance (transverse signal) have been measured under a magnetic field B oriented along the c-direction, perpendicular to the αI_3 conductive planes. The magnetic field was swept between $-14\,\mathrm{T}$ and $14\,\mathrm{T}$, at fixed temperature around 200 mK and under high hydrostatic pressure between 2.2 GPa and 2.6 GPa. The resistance measurements have been performed simultaneously, using a low-frequency ac lock-in technique, with different types of contacts geometry. For the sample A, we used six gold contacts deposited by Joule evaporation on both sides of the sample and, for the samples B, a Hall cross with eight electrical contacts. The insets of fig. 1 show the images of the measured sample A and one measured sample B. The hydrostatic pressure was applied at room temperature in a NiCrAl clamp cell using Daphne 7373 silicone oil as pressure-transmitting medium and was determined at room temperature by a manganine resistance gauge in the pressure cell, close to the sample.

Typical results of the magnetotransport measurements in the quantum regime are presented in fig. 1. To correct the alignment mismatch of the patterned contacts, the longitudinal resistance has been symmetrized with respect to the magnetic field B. We observe clearly the appearance of quantum oscillations on the classical parabolic contribution of the αI_3 magnetoresistance (see fig. 1). Are these measured quantum oscillations $1/B$ periodic, as usual SdH oscillations? Are Dirac carriers at the origin of these oscillations? To answer these two questions, our analysis is based on the study of the magnetoresistance signal and is similar to the one presented in ref. [15]. We plotted the index of the oscillations peaks $\tilde{n}$ (integer for the minima and half-integer for the maxima) as a function of the inverse of their magnetic-field-B position and we obtained the Landau plots, for both αI_3 crystal types, presented in

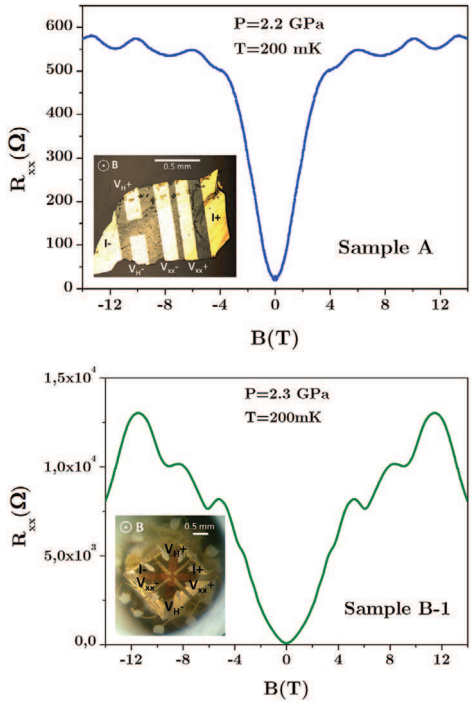

Fig. 1: (Colour online) Typical curves of αI_3 magnetoresistance measurements in quantum regime. Quantum oscillations appear on the parabolic classical contribution of the magnetoresistance signal. Top: thick αI_3 crystal. Bottom: thin αI_3 crystal fixed onto a PEN substrate (for details on samples and SdH oscillations, see the supplementary material `Supplementarymaterial.pdf`, part 1). Insets: photographs of measured samples.

fig. 2. In the range of the studied pressure, the effect of the latter is negligible (see fig. 2, bottom).

At low magnetic fields, the data points are aligned on the Landau plots, and the measured quantum oscillations are thus indeed $1/B$-periodic SdH oscillations. Using the usual associated theory [19], the main harmonic of the oscillating part of the magnetoresistance can be written as

$$\Delta R_{xx} = A(B)\cos\left(2\pi F/B + \pi + \varphi\right), \qquad (1)$$

where F is the magnetic frequency of the oscillations and φ is the phase offset associated with the Berry phase, which is 0 for massive fermions and π for Dirac fermions [2,20]. Notice furthermore that φ is not necessarily quantized and can take a continuous value between 0 and π in the case of more complex band structures [18,21]. With the previous choice for the index of the oscillations peaks, the intercept of the Landau plot $\tilde{n}_0$ indicates directly the phase offset ($\varphi = 2\pi\tilde{n}_0$). The linear extrapolations of our data in the low-magnetic-field region of the Landau plots give a half-integer $\tilde{n}_0$, namely a Berry phase equal to π, for both measured αI_3 crystal types. So, Dirac fermions are involved in the measured quantum oscillations in agreement with the previous reported results [15]. Moreover, the magnetic frequency F —the slope of the linear fit— is equal to 2 T and to 8.5 T for sample A and the B-type

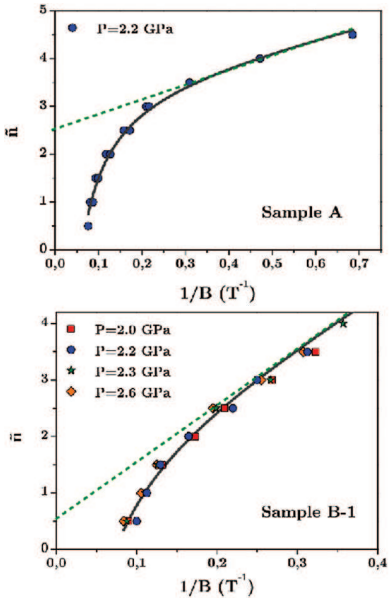

Fig. 2: (Colour online) Construction of Landau plots (*i.e.*, $\tilde{n}$ as a function of $1/B$) from the analysis of the measured quantum oscillations in αI_3. At low magnetic fields, the oscillations are $1/B$ periodic: they are SdH oscillations. The determination of their phase offset, connected to the Berry phase, indicates that the Dirac charge carriers are involved in the measured oscillations. At higher magnetic fields, we observe a loss of the $1/B$ periodicity. (dark grey line: theoretical fit of the experimental data points.)

samples, respectively. Also, this magnetic frequency F is an intrinsic signature of the $2D$ charge carriers density, n_{2D}. Indeed, these two quantities are related by the following mathematical expression: $F = (\phi_0/4) \times n_{2D}$, where $\phi_0 = h/e = 4.14 \times 10^{-15}\,\mathrm{Tm}^2$ is the flux quantum and the numerical factor 4 comes from the fourfold valley and spin degeneracy. By applying this formula, we find $n_{2D} \approx 2 \times 10^{11}\,\mathrm{cm}^{-2}$ for sample A, which corresponds to a value well within previous experimental studies of undoped thick crystals [5,13] and doped thin crystals [15]. Meanwhile, for the B-type samples, we find $n_{2D} \approx 8 \times 10^{11}\,\mathrm{cm}^{-2}$ in agreement with ref. [15].

The most salient feature in our magnetotransport data in fig. 2 is the deviation from the linear behavior at high magnetic fields ($B > 7\,\mathrm{T}$), where the SdH oscillations are no longer $1/B$-periodic. The theoretical explanation of this deviation is the object of the following section.

Theoretical interpretation of the measured SdH oscillations. – Several theoretical explanations can be invoked to explain the loss of $1/B$ periodicity at high magnetic fields. First, we could think of identifying a magnetic frequency to a given charge carrier type depending on B, similarly, for example, to a recent analysis of SdH oscillations measured in some topological insulator samples [22]. In the αI_3 case, we would have then a first magnetic frequency due to the Dirac carriers and a second one due to the massive carriers. We can dismiss this hypothesis because the smooth change of periodicity that we have measured (see fig. 2) is not compatible with the appearance of a second charge carriers type involved in the oscillations at a precise magnetic-field value.

Secondly, we could envision a modification of the $1/B$ periodicity due to a cone tilting effect. Previous theoretical works showed that taking into account only the αI_3 Dirac cone tilt gives the same Landau levels structure as in the graphene case with a mere renormalization of the cone velocity ($v \to v(1-\beta^2)^{3/4}$, where β is the dimensionless tilt parameter of typical value in the range of $0.3 \ldots 0.8$ (see footnote [1])) [9–11]. This means that the cone tilting alone preserves the $1/B$ periodicity of the quantum oscillations for any field values and does not allow one to explain the experimental results.

In a third scenario, we could consider a Zeeman effet. In a first approximation, in αI_3, this effect is negligible as the g-factor is close to 2 [23] (see also part 2 of the supplementary material `Supplementarymaterial.pdf` (SM)). Moreover, theoretical calculations show that the effect of taking into account this Zeeman contribution leads to a correction of the Landau plot which has the opposite curvature compared to measurements (for more calculation details, see the SM, part 2). This third hypothesis is therefore not satisfactory either.

The experimental results described above indicate that it is a behavior proper to the band structure of αI_3 which was probed at high magnetic fields. Indeed, in two different αI_3 crystal types, one thick (sample A) and the other thin ones fixed onto a PEN substrate (samples B), the same qualitative deviation from the usual SdH theory appears. The origin of this unusual behavior resides then in the intrinsic properties of the αI_3: contrary to the case of an ideal linear cone, the Dirac cone is distorted in the αI_3 band structure under pressure [12]. In order to investigate the role of the particular band structure of αI_3 on its quantum oscillations and a possible deviation from their $1/B$ periodicity, let us consider the following Hamiltonian (for a given valley and spin projection):

$$H = v\left(\Pi_x \sigma_x + \Pi_y \sigma_y\right) + \frac{\vec{\Pi}^2}{2m}\sigma_0, \qquad (2)$$

where $v \approx 3.5 \times 10^4\,\mathrm{m/s}$ [24] is directly the renormalized cone velocity and $\vec{\Pi} = \vec{p} + e\vec{A}(\vec{r})$ is the gauge-invariant kinetic momentum. For simplicity, we neglect here the explicit role of the Dirac cone tilt and absorb it into the renormalized velocity. The first term of eq. (2), which describes the usual Dirac carriers such as in graphene, is completed by a curvature term which formalizes the distortion of the αI_3 Dirac cone. The mass parameter m of this curvature term can be positive or negative, depending on the curvature concavity as presented in fig. 3. Note that this Hamiltonian breaks particle-hole symmetry, in agreement with previous published results [25,26]

[1] The precise value for the tilt parameter is yet under debate and, to the best of our knowledge, has not been clearly determined.

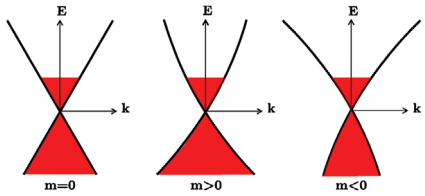

Fig. 3: (Colour online) We describe theoretically the distorsion of the Dirac cone in αI_3 by a curvature term with a mass parameter m. Left: linear Dirac cone, as in the case of the graphene; middle: distorted Dirac cone ($m > 0$); right: distorted Dirac cone ($m < 0$).

(the possibility of a $(\vec{\Pi}^2/2m)\sigma_z$ term in our phenomenological model, which preserves particle-hole symmetry, has been ruled out because it gives a curvature of the Landau plot with a wrong concavity as compared to the experimental results —see part 2 of the SM). The Hamiltonian (2) was also used to describe graphene in [27] and is very close to the Rashba model [28]. Here, we only consider the inner —and neglect the outer— Fermi surface, as done for surface states of 3D topological insulators and contary to the Rashba model, see discusion and fig. 2 in [18].

From eq. (2), the Landau levels E_n can readily be calculated [21,27–29],

$$E_n = \hbar\omega_m n \pm \sqrt{(\hbar\omega_v)^2 n + \left(\frac{\hbar\omega_m}{2}\right)^2}, \qquad (3)$$

where $\omega_m = eB/m$, $\omega_v = \sqrt{2ev^2B/\hbar}$ and the Landau level index n is a positive integer such as $n \geq 1$ (for $n = 0$, $E_0 = +\frac{\hbar\omega_m}{2}$ independently of the valley, see part 2 of the SM for more details). The positive part of eq. (3) corresponds to the conduction band contribution and, the negative part, to that of the valence band. We remind that the maxima of both the magnetoconductance and the magnetoresistance correspond to half-filled Landau levels, *i.e.*, to peaks in the density of states [20,30]. They appear when $E_F = E_n$, where E_F is the Fermi energy. So, we have the following relation between the usual experimental $\tilde{n}$ and theoretical n Landau level index convention: $\tilde{n} = n + 1/2$.

By inverting eq. (3), the index n is rewritten as a function of the Fermi energy E_F and the magnetic field B. In the case of the αI_3, the energy parameter E_F is fixed during the crystals growth and can be positive or negative, depending on the natural doping induced by the samples fabrication methods. The Landau level index n is then only a function of the magnetic field B:

$$n(B) = \left(\frac{m^2v^2}{\hbar e} + \frac{mE_F}{\hbar e}\right)\Big/B - \left(\sqrt{\left(\frac{m^2v^2}{\hbar e}\right)^2 + 2\frac{mE_F}{\hbar e}\frac{m^2v^2}{\hbar e} + \left(\frac{B}{2}\right)^2}\right)\Big/B$$

Table 1: Parameters for both αI_3 sample types in the case of $s = +1$, for which the Fermi energy E_F and the mass parameter m have the same sign. We denote as m_e the bare electron mass and we recall that we have taken $v \approx 3.5 \times 10^4$ m/s [24].

Quantity	Sample A	Samples B
F (T)	2.5 ± 0.5	8.5 ± 0.5
C (T^{-1})	-0.22 ± 0.02	-0.17 ± 0.03
n_{2D} (cm^{-2})	$(2.4 \pm 0.5) \times 10^{11}$	$(8.3 \pm 0.5) \times 10^{11}$
T_F (K)	140 ± 44	570 ± 130
$\lvert m\rvert$ (m_e)	0.030 ± 0.005	0.022 ± 0.005

$$= \left(\frac{|m|^2 v^2}{\hbar e} + s\frac{|m|\,|E_F|}{\hbar e}\right)\Big/B - \sqrt{\left(\frac{|m|^2 v^2}{\hbar e}\right)^2 + 2s\frac{|m|\,|E_F|}{\hbar e}\frac{|m|^2 v^2}{\hbar e} + \left(\frac{B}{2}\right)^2}\Big/B, \qquad (4)$$

with $s = \mathrm{sign}(E_F)\mathrm{sign}(m)$.

Finally, knowing that the parabolic distortion term of the Hamiltonian (2) is a correction compared to the Dirac cone term, we performed an expansion in powers of B (*i.e.*, at small $1/m$) of eq. (4) and we obtained an approximate expression of the Landau level index n as a function of the magnetic field B, with two fitting parameters F and C:

$$n(B) \approx F \times \frac{1}{B} + n_0 \times B^0 + C \times B + \mathcal{O}(B^3), \qquad (5)$$

with

$$\begin{cases} F = \dfrac{|m|^2 v^2}{\hbar e}\left(1 + s\dfrac{|E_F|}{|m|\,v^2} - \sqrt{1 + 2s\dfrac{|E_F|}{|m|\,v^2}}\right), \\ C = -\dfrac{\hbar e}{8\,|m|^2 v^2}\dfrac{1}{\sqrt{1 + 2s\frac{|E_F|}{|m|v^2}}}. \end{cases} \qquad (6)$$

The first term of eq. (5) is the magnetic frequency F responsible for the usual SdH theory dependence on $1/B$, while the second term C is the curvature which represents the deviation from this $1/B$ dependence, and therefore the $1/B$ periodicity. Notice furthermore that the constant, B-field–independent, offset (proportional to B^0) is $n_0 = 0$ here, in agreement with Dirac carriers.

We applied this phenomenological model to our magnetotransport measurements and the result of the fit is presented in fig. 2 for both measured αI_3 crystal types. There is a good agreement between the theoretical fit and the experimental data (see fig. 2), moreover the obtained F value is in agreement with the low-field linear slope. In table 1 are listed the quantities n_{2D}, T_F and m deduced from the two fitting parameters. The mass parameter m, which describes the intrinsic distortion of the αI_3 Dirac cone is well found to be roughly the same (within the fitting uncertainty) for both types of αI_3 samples (see table 1) by choosing $s = +1$ (for details of the fitting, see the SM,

part 3). Then, E_F and m have the same sign and the nature of the doping (hole or electron doping) is also the same for both measured αI_3 crystal types. The Fermi temperature T_F in the case of the samples B is higher than that of the sample A, which indicates a more important doping in the B-type samples. This is a consequence of the PEN substrate as had been stated elsewhere [15].

Conclusion. – To conclude, we presented αI_3 magnetotransport measurements performed on two different sample types, in the quantum regime and under high hydrostatic pressure. We mesured quantum SdH oscillations in the αI_3 magnetoresistance and unveil an unusual behavior under high magnetic fields with a loss of the characteristic $1/B$ periodicity above 7 T. We show, within a theoretical model that takes into account deviations from the linear shape of the αI_3 Dirac cones, that this anomaly can be attributed to a parabolic band correction breaking particle-hole symmetry. For both measured αI_3 sample types, there is a good agreement between the experimental data and the theoretical fit, which gives reasonable and consistent fit parameters. Indeed, we find a curvature parameter m independent (within the fitting uncertainty) of the measured αI_3 sample type with different Fermi levels. The proposed interpretation then provides a suitable background to understand these unusual experimental results. We can also note that the distortion of the band structure Dirac cones is at quite low energies which would be a challenge for an independent comparison with *ab initio* band structure calculations.

* * *

We acknowledge G. Montambaux, A. Murani, F. Piéchon, S. Tchoumakov and L. Veyrat for fruitful discussions. This work was partly supported by Grants-in-Aid for Scientific Research (No. 25287089, No. 15H02108 and No. 16H06346) from the Ministry of Education, Culture, Sports, Science and Technology, Japan and Nanotechnology Platform Program (Molecule and Material Synthesis) of the Ministry od Education, Culture, Sports, Science and Technology (MEXT), Japan.

REFERENCES

[1] Novoselov K. S., Geim A. K., Morosov S. V., Jiang D., Katsnelson M. I., Grigorieva I. V., Dubonos S. V. and Firsov A. A., *Nature (London)*, **438** (2005) 197.
[2] Zhang Y., Tan Y. W., Stormer H. and Kim P., *Nature (London)*, **438** (2005) 201.
[3] Mishima T., Ojiro T., Kajita K., Nishio Y. and Iye Y., *Synth. Met.*, **70** (1995) 771.
[4] Tajima N., Tamura M., Nishio Y., Kajita K. and Iye Y., *J. Phys. Soc. Jpn.*, **69** (2000) 543.
[5] Tajima N., Sugawara S., Nishio Y. and Kajita K., *J. Phys. Soc. Jpn.*, **75** (2006) 051010.
[6] Tajima N., Sugawara S., Kato R., Nishio Y. and Kajita K., *Phys. Rev. Lett.*, **102** (2009) 176403.
[7] Kino H. and Miyazaki T., *J. Phys. Soc. Jpn.*, **75** (2006) 034704.
[8] Kobayashi A., Katayama S., Suzumura Y. and Fukuyama H., *J. Phys. Soc. Jpn.*, **76** (2007) 034711.
[9] Goerbig M. O., Fuchs J. N., Montambaux G. and Piéchon F., *Phys. Rev. B*, **78** (2008) 045415.
[10] Goerbig M. O., Fuchs J. N., Montambaux G. and Piéchon F., *EPL*, **85** (2009) 57005.
[11] Proskurin I., Ogata M. and Suzumura Y., *Phys. Rev. B*, **91** (2015) 195413.
[12] Alemany P., Pouget J. P. and Canadell E., *Phys. Rev. B*, **85** (2012) 195118.
[13] Monteverde M., Goerbig M. O., Auban-Senzier P., Navarin F., Henck H., Pasquier C. R., Mézière C. and Batail P., *Phys. Rev. B*, **87** (2013) 245110.
[14] Navarin F., Tisserond E., Auban-Senzier P., Mézière C., Batail P., Pasquier C. and Monteverde M., *Physica B*, **460** (2014) 257.
[15] Tajima N., Yamauchi T., Yamaguchi T., Suda M., Kawasugi Y., Yamamoto H. M., Kato R., Nishio Y. and Kajita K., *Phys. Rev. B*, **88** (2013) 075315.
[16] Qu D. X., Hor Y. S., Xiong J., Cava R. J. and Ong N. P., *Science*, **329** (2010) 821.
[17] Ren Z., Taskin A. A., Sasaki S., Segawa K. and Ando Y., *Phys. Rev. B*, **82** (2010) 241306.
[18] Wright A. R. and McKenzie R. H., *Phys. Rev. B*, **87** (2013) 085411.
[19] Shoenberg D., *Magnetic Oscillations in Metals, Cambridge Monographs on Physics* (Cambridge University Press, New York) 1984.
[20] Coleridge P. T. and Stoner R., *Phys. Rev. B*, **39** (1989) 1120.
[21] Goerbig M. O., Montambaux G. and Piéchon F., *EPL*, **105** (2014) 57005.
[22] Veyrat L., Iacovella F., Dufouleur J., Nowka C., Funke H., Yang M., Escoffier W., Goiran M., Eichler B., Schmidt O. G., Büchner B., Hampel S. and Giraud R., *Nano Lett.*, **15** (2015) 7503.
[23] Kinoshita N., Tokumoto M., Anzai H. and Saito G., *J. Phys. Soc. Jpn.*, **54** (1985) 4498.
[24] Tajima N., Sato M., Sugawara S., Kato R., Nishio Y. and Kajita K., *Phys. Rev. B*, **82** (2010) 121420.
[25] Tajima N., Sugawara S., Tamura M., Kato R., Nishio Y. and Kajita K., *EPL*, **80** (2007) 47002.
[26] Tajima N., Nishio Y. and Kajita K., *Crystals*, **2** (2012) 643.
[27] Suprunenko Y. F., Gorbar E. V., Loktev V. M. and Sharapov S. G., *Low Temp. Phys.*, **34** (2008) 812.
[28] Bychkov Yu. A. and Rashba E. I., *JETP Lett*, **39** (1984) 78.
[29] Wang Z., Fu Z.-G., Wang S.-X. and Zhang P., *Phys. Rev. B*, **82** (2010) 085429.
[30] Ando T., *J. Phys. Soc. Jpn.*, **37** (1974) 622.

ARTICLE IN PRESS

Physica B ∎ (∎∎∎∎) ∎∎∎–∎∎∎

Contents lists available at ScienceDirect

Physica B

journal homepage: www.elsevier.com/locate/physb

Coexistence of Dirac and massive carriers in α-(BEDT-TTF)$_2$I$_3$ under hydrostatic pressure

Fabien Navarin [a], Emilie Tisserond [a], Pascale Auban-Senzier [a,*], Cécile Mézière [b], Patrick Batail [b], Claude Pasquier [a], Miguel Monteverde [a]

[a] Laboratoire de Physique des Solides, UMR 8502, CNRS-Université Paris-Sud, Orsay F-91405, France
[b] MOLTECH-Anjou, UMR 6200, CNRS-Université d'Angers, Bat. K, Angers F-49045, France

ARTICLE INFO

Keywords:
Dirac cones
Magnetotransport
Hall effect

ABSTRACT

We present magnetotransport measurements of α-(BEDT-TTF)$_2$I$_3$ crystals under hydrostatic pressure larger than 1.5 GPa where Dirac carriers are present. We show not only the existence of high-mobility Dirac carriers but we also prove experimentally the presence of low-mobility massive carriers, in agreement with band-structure calculations.

© 2014 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

The layered organic material α-(BEDT-TTF)$_2$I$_3$ (aI3), which has been studied since the 1980s, has recently attracted renewed interest because it reveals low-energy massless Dirac fermions under hydrostatic pressure ($P > 1.5$ GPa) [1,2]. Compared to graphene or electronic states at the surface of three-dimensional topological insulators, aI3 is strikingly different in several respects. Apart from the tilt of the Dirac cones and the anisotropy in the Fermi surface [1], its average Fermi velocity is roughly one order of magnitude smaller than that in graphene [3]. This, together with an experimentally identified low-temperature charge-ordered phase at ambient pressure [4], indicates the relevance of electronic correlations. Therefore, correlations are expected to be ten times larger in aI3 than in graphene, thus aI3 opens the exciting prospective to study strongly-correlated Dirac fermions that are beyond the scope of graphene electrons.

Here we present measurements of the longitudinal conductivity and Hall effect on aI3 single crystals under hydrostatic pressure. These measurements are analyzed as a two carriers system in which carrier mobilities and carrier densities differ significantly.

2. Results and discussion

Fig. 1 shows the longitudinal 2D conductance up to 14 T measured on an aI3 crystal under 2.3 GPa for different temperatures down to 1.5 K. Two kinks on the conductance versus magnetic field curves can be observed. This is a signature of the contribution to the conductance of two types of carriers. Their respective mobilities can be obtained as the inverse of the magnetic field for each kink. It can be noticed that these mobilities (called μ_A and μ_B) differ by several orders of magnitude and their values evolve with temperature, as mobility is expected to increase when temperature is reduced. The longitudinal conductance of a two carriers system (A and B) is given by [5]

$$\sigma_{xx}(H) = \frac{\sigma_{xxA}(0)}{1 + (\mu_A H)^2} + \frac{\sigma_{xxB}(0)}{1 + (\mu_B H)^2} \tag{1}$$

Also, the carrier densities can be estimated from their partial contribution to the conductance as

$$n_i = \frac{\sigma_{xxi}(0)}{e\mu_i} \tag{2}$$

In Fig. 2, top, we present the Hall effect measurements ($\rho_{xy}(H)$) under a pressure of 1.6 GPa at different temperatures. The non-monotonic behavior of the Hall effect as a function of magnetic field as well as the change of sign are evidences of the different nature of these two types of carriers. The Hall coefficient of a two carriers system is given by

$$R_H(H) = \frac{\mu_A K_A + \mu_B K_B}{(K_A + K_B)^2 + (\mu_A K_A + \mu_B K_B)^2 H^2} \tag{3}$$

$$K_i = \frac{n_i e \mu_i}{1 + (\mu_i H)^2} \tag{4}$$

These expressions can be simplified considerably when $\mu_A \gg \mu_B$, in the limiting cases of $H \to 0$ and $H \to \infty$

* Corresponding author. Fax: +33 1 69156086.
E-mail address: pascale.senzier@u-psud.fr (P. Auban-Senzier).

http://dx.doi.org/10.1016/j.physb.2014.11.084
0921-4526/© 2014 Elsevier B.V. All rights reserved.

Please cite this article as: F. Navarin, et al., Physica B (2014), http://dx.doi.org/10.1016/j.physb.2014.11.084

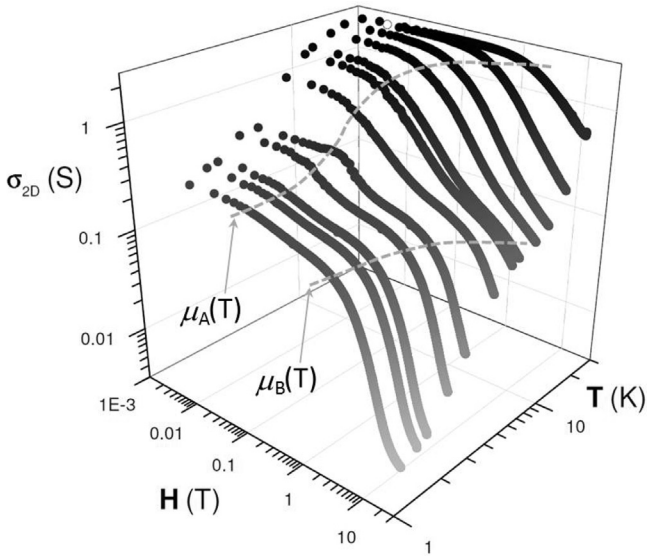

Fig. 1. 2D longitudinal magnetoconductance of a single crystal of aI3 measured at different temperatures under a pressure of 2.3 GPa. The presence of two kinks on each curve can be noticed, giving two different carrier mobilities μ_A and μ_B (dashed lines).

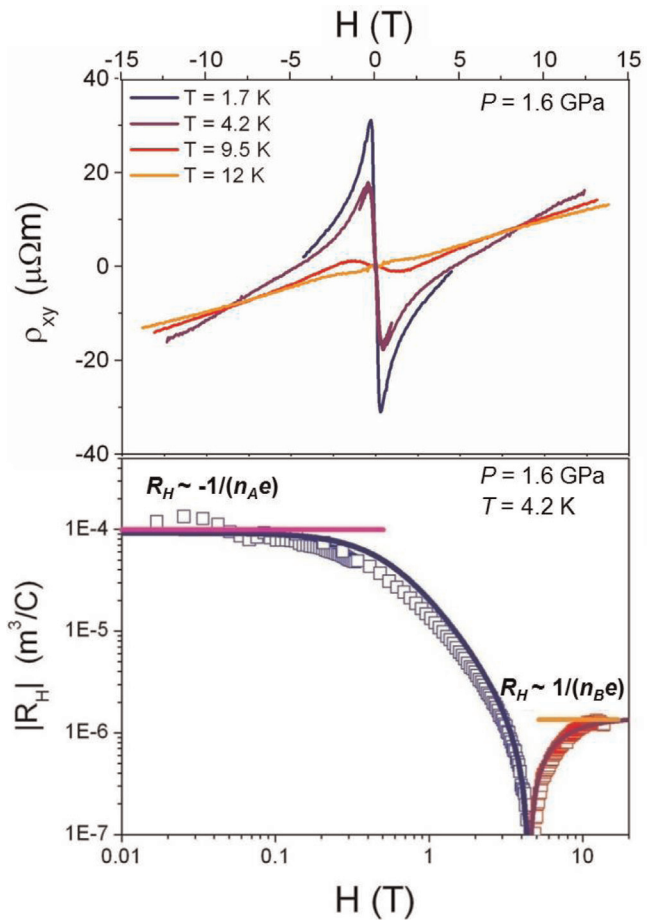

Fig. 2. (Top) Hall resistivity of a single crystal of aI3 under a pressure of 1.6 GPa for different temperatures. (Bottom) Absolute value of the Hall coefficient as a function of magnetic field on a log–log plot for T=4.2 K. The two limit behaviors at $H \to 0$ and $H \to \infty$ are shown. The continuous line shows the expected Hall effect for a two carriers system deduced from expression (3).

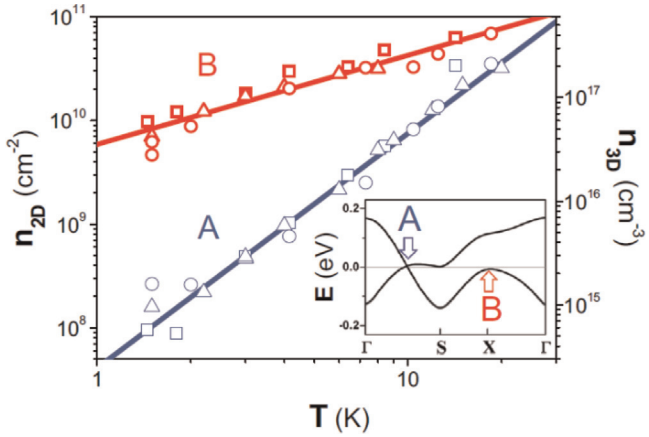

Fig. 3. A and B carrier densities as a function of temperature at three different pressures (circles: 1.6 GPa, triangles: 2.3 GPa, squares: 3.0 GPa). The lines represent power-law fits with exponents 2.2 (A: Dirac carriers) and 0.9 (B: massive carriers) [7]. Inset: band structure calculations showing the two types of carriers [8].

$$R_H(H \to 0) \approx \frac{1}{n_A e} \tag{5}$$

$$R_H(H \to \infty) \approx \frac{1}{(n_A + n_B)e} \tag{6}$$

Expression (6) can be further simplified in the limit of $n_B \gg n_A$:

$$R_H(H \to \infty) \approx \frac{1}{n_B e} \tag{7}$$

The sign of n_A (n_B) will indicate the nature of the A (B) carriers (negative for electrons and positive for holes). Using expressions (5) and (7), we can obtain the nature of each type of carrier as well as the carrier density. Then we can generate the expected Hall effect as a function of magnetic field using expression (3), which has been plotted in Fig. 2, bottom (continuous line).

The magnetoconductance and Hall effect analyses presented here strongly suggest a two carriers scenario. Furthermore, they indicate that one type of carriers (A) are electrons in low quantities but with a very important mobility, up to $\mu_A \approx 10^5$ cm^2/V s (in agreement with mobility values determined for Dirac carriers in Ref. [6]) while the other type of carriers (B) are holes with a much larger density as well as a much lower mobility ($\mu_B \approx 500$ cm^2/V s). A further analysis of this two carriers scenario by studying the carrier densities as a function of temperature (obtained from expressions (1) and (2)) can lead to the type of fermions involved (Dirac or massive).

This is shown in Fig. 3 (adapted from Ref. [7]). A quadratic (linear) temperature dependence of the carrier density is expected for Dirac (massive) fermions when the temperature is greater than the Fermi temperature ($T_F < 1.5$ K). Thus, carrier A can be identified as a Dirac fermion while carrier B as a massive fermion (for details of this analysis see [7]). As shown in the inset of Fig. 3, band structure calculations performed at 1.7 GPa [8] show that both a Dirac cone and a parabolic band cross the Fermi level which is also in good agreement with our results.

References

[1] S. Katayama, A. Kobayashi, Y. Suzumura, J. Phys. Soc. Jpn. 75 (2006) 054705; N. Tajima, S. Sugawara, M. Tamura, Y. Nishio, K. Kajita, J. Phys. Soc. Jpn. 75 (2006) 051010.

[2] For a recent review on aI3 see: K. Kajita, Y. Nishio, N. Tajima, Y. Suzumura, A. Kobayashi, J. Phys. Soc. Jpn. 83 (2014) 072002.

Please cite this article as: F. Navarin, et al., Physica B (2014), http://dx.doi.org/10.1016/j.physb.2014.11.084

[3] M.O. Goerbig, J.-N. Fuchs, G. Montambaux, F. Piéchon, Phys. Rev. B 78 (2008) 045415.
[4] Y. Takano, K. Hiraki, H.M. Yamamoto, T. Nakamura, T. Takahashi, J. Phys. Chem. Solids 62 (2001) 393;
T. Kakiuchi, Y. Wakabayashi, H. Sawa, T. Takahashi, T. Nakamura, J. Phys. Soc. Jpn. 76 (2007) 113702.
[5] J.S. Kim, D.G. Seiler, W.F. Tseng, J. Appl. Phys. 73 (1993) 8324.
[6] N. Tajima, M. Tamura, Y. Nishio, K. Kajita, Y. Iye, J. Phys. Soc. Jpn. 69 (2000) 543.
[7] M. Monteverde, M.O. Goerbig, P. Auban-Senzier, F. Navarin, H. Henck, C. R. Pasquier, C. Mézière, P. Batail, Phys. Rev. B 87 (2013) 245110.
[8] P. Alemany, J.-P. Pouget, E. Canadell, Phys. Rev. B 85 (2012) 195118.

Please cite this article as: F. Navarin, et al., Physica B (2014), http://dx.doi.org/10.1016/j.physb.2014.11.084

Bibliographie

[1] A. A. Abrikosov
« Galvanomagnetic phenomena in metals in the quantum limit »
Journal of Experimental and Theoretical Physics **29**, 746 (1969)

[2] A. A. Abrikosov
« Quantum magnetoresistance »
Physical Review B **58**, 2788 (1998)

[3] E. Akkermans et G. Montambaux
« Physique mésoscopique des électrons et des photons »
Savoirs actuels, EDP Sciences/CNRS Éditions, Paris (2004)

[4] P. Alemany, J.-P. Pouget et E. Canadell
« Essential role of anions in the charge ordering transition of α-(BEDT-TTF)$_2$I$_3$ »
Physical Review B **85**, 195118 (2012)

[5] T. Ando
« Theory of Quantum Transport in a Two-Dimensional Electron System under Magnetic Fields. III. Many-Site Approximation »
Journal of the Physical Society of Japan **37**, 622 (1974)

[6] T. Ando, A. B. Fowler et F. Stern
« Electronic properties of two-dimensional systems »
Reviews of Modern Physics **54**, 437 (1982)

[7] K. Bender, K. Dietz, H. Endres, H. W. Helberg, I. Henning, H. J. Keller, H. W. Schäfer et D. Schweitzer
« (BEDT-TTF)$_2^+$I$_3^-$: a two-dimensional organic metal »
Molecular Crystals and Liquid Crystals **107**, 45 (1984)

[8] K. Bender, I. Henning, D. Schweitzer, K. Dietz, H. Endres et H. J. Keller
« Synthesis, Structure and Physical Properties of a Two-Dimensional Organic metal, di[bis(ethylene-dithiolo)tetrathiofulvalene]triiode, (BEDT-TTF)$_2^+$I$_3^-$ »
Molecular Crystals and Liquid Crystals **108**, 359 (1984)

[9] M. V. Berry
« Quantal phase factors accompanying adiabatic changes »
Proceedings of the Royal Society of London A **392**, 45 (1984)

[10] C. Bigi, P. K. Das, D. Benedetti, F. Salvador, D. Krizmancic, R. Sergo, A. Martin, G. Panaccione, G. Rossi, J. Fujii et I. Vobornikb
« Very efficient spin polarization analysis (VESPA): new exchange scattering-based setup for spin-resolved ARPES at APE-NFFA beamline at Elettra »
Journal of Shynchroton Radiation **24**, 750 (2017)

[11] J. Bobroff
« Mesurer les propriétés électroniques des solides »
Notes de cours (2012)

[12] M. Bockrath, D. H. Cobden, J. Lu, A. G. Rinzler, R. Z. Smalley, L. Balents et P. L. McEuen
« Luttinger Liquid Behavior in Carbon Nanotubes »
Nature **397**, 598 (1999)

[13] Yu. A. Bychkov et E. I. Rashba
« Properties of a 2D electron gas with lifted spectral degeneracy »
Journal of Experimental and Theoretical Physics Letters **39**, 78 (1984)

[14] A. H. Castro Neto, F. Guinea, N. M. R. Peres, K. S. Novoselov et A. K. Geim
« The electronic properties of graphene »
Reviews of Modern Physics **81**, 109 (2009)

[15] A. D. Caviglia, S. Gariglio, C. Cancellieri, B. Sacépé, A. Fête, N. Reyren, M. Gabay, A. F. Morpurgo et J.-M. Triscone
« Two-Dimensional Quantum Oscillations of the Conductance at $LaAlO_3/SrTiO_3$ Interfaces »
Physical Review Letters **105**, 236802 (2010)

[16] P. T. Coleridge, R. Stoner et R. Flechter
« Low-field transport coefficients in $GaAs/Ga_{1\text{-}x}Al_xAs$ heterostructures »
Physical Review B **39**, 1120 (1989)

[17] M. T. Czyzyk et M. Podgorny
« Energy Bands and Optical Properties of HgTe and CdTe Calculated on the Basis of the Tight-Binding model with spin-orbit interaction »
Physica Status Solidi B **98**, 507 (1980)

[18] A. Damascelli
« Probing the Electronic Structure of Complex Systems by ARPES »
Physica Scripta **2004**, 61 (2004)

[19] B. Dardel, D. Malterre, M. Grioni, P. Weibel Y. Baer et F. Lévy
« Unusual Photoemission Spectral Function of Quasi-One-Dimensional Metals »
Physical Review Letters **67**, 3144 (1991)

[20] B. Dardel, D. Malterre, M. Grioni, P. Weibel, Y. Baer, J. Voit et D. Jérôme
« Possible Observation of a Luttinger-Liquid Behaviour from Photoemission Spectroscopy of One-Dimensional Organic Conductors »
Europhysics Letters **24**, 687 (1993)

[21] S. Das Sarma, S. Adam, E. H. Hwang et E.Rossi
« Electronic transport in two-dimensional graphene »
Reviews of Modern Physics **83**, 407 (2011)

[22] T. J. Emge, P. C. W. Leung, M. A. Beno, H. H. Wang, J. M. Williams, M.-H. Whangbo et M. Evain
« Structural Characterization and Band Electronic Structure of α(BEDT-TTF)$_2$I$_3$ below its 135 K Phase Transition »
Molecular Crystals and Liquid Crystals **138**, 393 (1986)

[23] F. F. Fang, A. B. Fowler et A. Hartstein
« Effective mass and collision time of (100) Si surface electrons »
Physical Review B **16**, 4446 (1977)

[24] F. F. Fang, A. B. Fowler et A. Hartstein
« On the effective mass and collision time of (100) Si surface electrons »
Surface Science **73**, 269 (1978)

[25] J. Fang, W. G. Vandenberghe et M. V. Fischetti
« Microscopic dielectric permittivities of graphene nanoribbons and graphene »
Physical Review B **94**, 0453 (2016)

[26] J.-N. Fuchs et P. Lederer
« Spontaneous Parity Breaking of Graphene in the Quantum Hall Regime »
Physical Review Letters **98**, 016803 (2007)

[27] J.-N. Fuchs, F. Piéchon et G. Montambaux
« Landau levels, response functions and magnetic oscillations from a generalized Onsager relation »
SciPost Physics **4**, 024 (2018)

[28] A. K. Geim
« Graphene: status and properties »
Science **324**, 1530 (2009)

[29] A. K. Geim et K. S. Novoselov
« The rise of graphene »
Nature Materials **6**, 183 (2007)

[30] M.-O. Goerbig, J.-N. Fuchs, G. Montambaux et F. Piéchon
« Tilted anisotropic Dirac cones in quinoid-type graphene and α-(BEDT-TTF)$_2$I$_3$ »
Physical Review B **78**, 045415 (2008)

[31] M.-O. Goerbig, J.-N. Fuchs, G. Montambaux et F. Piéchon
« Electric-field–induced lifting of the valley degeneracy in α-(BEDT-TTF)$_2$I$_3$ Dirac-like

Landau levels »
Europhysics Letters **85**, 57005 (2009)

[32] M.-O. Goerbig et P. Lederer
« Électrons bidimensionnels sous champ magnétique : la physique des effets Hall quantiques »
Notes de cours (2006)

[33] M.-O. Goerbig, G. Montambaux et F. Piéchon
« Measure of Diracness in two-dimensional semiconductors »
Europhysics Letters **105**, 57005 (2014)

[34] W. D. Grobman, R. A. Pollak, D. E. Eastman, E. T. Maas, Jr. et B. A. Scott
« Valence Electronic Structure and Charge Transfer in Tetrathiofulvalinium Tetracyanoquinodimethane (TTF-TCNQ) from Photoemission Spectroscopy »
Physical Review Letters **32**, 534 (1974)

[35] F. D. M. Haldane
« 'Luttinger liquid theory' of one-dimensional quantum fluids. I. Properties of the Luttinger model and their extension to the general 1D interacting spinless Fermi gas »
Journal de Physique C **14**, 2585 (1981)

[36] M. Hirata, K. Ishikawa, K. Miyagawa, M. Tamura, C. Berthier, D. Basko, A. Kobayashi, G. Matsuno et K. Kanoda
« Observation of an anisotropic Dirac cone reshaping and ferrimagnetic spin polarization in an organic conductor »
Nature Communications **7**, 12666 (2016)

[37] C. Hotta
« Classification of Quasi-Two Dimensional Organic Conductors Based on a New Minimal Model »
Journal of Physical Society of Japan **72**, 840 (2003)

[38] S. Ishibashi, T. Tamura, M. Kohyama et K. Terakura
« *Ab Initio* Electronic-Structure Calculations for α-(BEDT-TTF)$_2$I$_3$ »
Journal of Physical Society of Japan **75**, 015005 (2006)

[39] D. Jérôme, A. Mazaud, M. Ribaut et K. Bechgaard
« Superconductivity in a synthetic organic conductor (TMTSF)$_2$PF$_6$ »
Journal de Physique Lettres **41**, 95 (1980)

[40] K. Kajita, Y. Nishio, T. Takahashi, W. Sasaki, H. Kobayashi, A. Kobayashi, R. Kato et Y. Iye
« Anomalous magnetoresistance in organic conductors and the dimensionality of the electron system »
Synthetic Metals **41-43**, 2075 (1991)

[41] K. Kajita, T. Ojiro, H. Fujii, Y. Nishio, H. Kobayashi, A. Kobayashi et R. Kato
« Magnetotransport Phenomena of α-Type (BEDT-TTF)$_2$I$_3$ under High Pressures »
Journal of the Physical Society of Japan **61**, 23 (1992)

[42] H. Kamerlingh Onnes
« Further experiments with liquid helium. C. On the change of electric resistance of pure metals at very low temperatures, *etc.* IV. The resistance of pure mercury at helium temperatures »
Communications from the Physical Laboratory of the University of Leiden n° **120-b**, réimprimé dans *Proceedings of the Koninklijke Nederlandse Akademie van Wetenschappen* **13**, 1274 (1911)

[43] H. Kamerlingh Onnes
« Further experiments with liquid helium. D. On the change of electrical Resistance of Pure Metals at very low temperatures, *etc.* V. The Disappearance of the resistance of mercury »
Communications from the Physical Laboratory of the University of Leiden n° **122-b**, réimprimé dans *Proceedings of the Koninklijke Nederlandse Akademie van Wetenschappen* **14**, 133 (1911)

[44] H. Kamerlingh Onnes
« Further experiments with liquid helium. G. On the Electrical Resistance of Pure Metals, *etc.* VI. On the sudden change in the rate at which the Resistance of Mercury Disappears »
Communications from the Physical Laboratory of the University of Leiden n° **124-c**

[45] V. F. Kaminskii, T. G. Prokhorova, R. P. Shibaeva et E. B. Yagubskii
« Crystal structure of the organic superconductor (BEDT-TTF)$_2$I$_3$ »
Journal of Experimental and Theoretical Physics Letters **39**, 17 (1984)

[46] M. J. Kane, N. Apsley, D. A. Anderson, L. L. Taylor et T. Kerr
« Parallel conduction in GaAs /Al$_x$Ga$_{1-x}$As modulation doped heterojunctions »
Journal of Physics C: Solid State Physics **18**, 5629 (1985)

[47] M. V. Kartsovnik, P. A. Kononovich, V. N. Laukhin, A. G. Khomenko et I. F. Shchegolev
« Investigation of the $T-P$ phase diagram for α-(BEDT-TTF)$_2$I$_3$ »
Journal of Experimental and Theoretical Physics Letters **61**, 866 (1985)

[48] S. Katayama, A. Kobayashi et Y. Suzumura
« Pressure-Induced Zero-gap Semiconducting State in Organic Conductor α-(BEDT-TTF)$_2$I$_3$ Salt »
Journal of Physical Society of Japan **75**, 054705 (2006)

[49] S. Katayama, A. Kobayashi et Y. Suzumura
« Electronic properties close to Dirac cone in two-dimensional organic conductor α-(BEDT-TTF)$_2$I$_3$ »
European Physical Journal B **67**, 139 (2009)

[50] H. Kino et T. Miyazaki
« First-Principles Study of Electronic Structure in α-(BEDT-TTF)$_2$I$_3$ at Ambient Pressure and with Uniaxial Strain »
Journal of the Physical Society of Japan **75**, 034704 (2006)

[51] N. Kinoshita, M. Tokumoto, H. Anzai et G. Saito
« Anisotropy in ESR g Factors and Linewidths for α- and β-(BEDT-TTF)$_2$I$_3$ »
Journal of the Physical Society of Japan **54**, 4498 (1985)

[52] A. Kobayashi, S. Katayama, K. Noguchi et Y. Suzumura
« Superconductivity in Charge Ordered Organic Conductor —α-(ET)$_2$I$_3$ Salt— »
Journal of the Physical Society of Japan **73**, 3135 (2004)

[53] A. Kobayashi, S. Katayama et Y. Suzumura
« Superconductivity in Charge Ordered Metal for Quasi-Two-Dimensional Organic Conductor »
Journal of Physical Society of Japan **74**, 2897 (2005)

[54] A. Kobayashi, S. Katayama et Y. Suzumura
« Theoretical study of the zero-gap organic conductor α-(BEDT-TTF)$_2$I$_3$ »
Science and Technology of Advanced Materials **10**, 024309 (2009)

[55] A. Kobayashi, S. Katayama, Y. Suzumura et H. Fukuyama
« Massless Fermions in Organic Conductor »
Journal of the Physical Society of Japan **76**, 034711 (2007)

[56] H. Kobayashi, R. Kato, A. Kobayashi, Y. Nishio, K. Kajita et W. Sasaki
« Crystal and electronic structures of layered molecular superconductor, θ-(BEDT-TTF)$_2$(I$_3$)$_{1\text{-}x}$(AuI$_2$)$_x$ »
Chemistry Letters **15**, 833 (1986)

[57] R. Kondo et S. Kagoshima
« Crystal and electronic structures of α-(BEDT-TTF)$_2$I$_3$ under uniaxial strains »
Journal de Physique IV **114**, 523 (2004)

[58] R. Kondo, S. Kagoshima, N. Tajima et R. Kato
« Crystal and Electronic Structures of the Quasi-Two-Dimensional Organic Conductor α-(BEDT-TTF)$_2$I$_3$ and Its Selenium Analogue α-(BEDT-TSeF)$_2$I$_3$ under Hydrostatic Pressure at Room Temperature »
Journal of the Physical Society of Japan **78**, 114714 (2009)

[59] L. D. Landau
« On the theory of phase transitions II »
Journal of Experimental and Theoretical Physics **7**, 627 (1937)

[60] L. Landau et E. Lifchitz
« Mécanique quantique (théorie non relativiste) »
Cours de Physique Théorique, Tome III
Mir, Moscou (1966)

[61] T. Liang, Q. Gibson, M. N. Ali, M. Liu, R. J. Cava et N. P. Ong
« Ultrahigh mobility and giant magnetoresistance in the Dirac semimetal Cd$_3$As$_2$ »
Nature Materials **14**, 280 (2015)

[62] I. M. Lifshitz et A. M. Kosevich
« Susceptibility in Metals at Low Temperatures »
Journal of Experimental and Theoretical Physics **2**, 636 (1956)

[63] I. M. Lifshitz et L. M. Kosevich
« On the theory of the Shubnikov–de Haas effect »
Journal of Experimental and Theoretical Physics **6**, 67 (1958)

[64] R. Liu, H. Ding, J. C. Campuzano, H. H. Wang, J. M. Williams et K. D. Carlson
« Unusual electronic structure near E_F in the organic superconductor κ-[bis(ethylenedithio)tetrathiafulvalene]$_2$Cu[N(CN)$_2$]Br »
Physical Review B (Rapid Communications) **51**, 6155 (1995)

[65] R. Liu, H. Ding, J. C. Campuzano, H. H. Wang, J. M. Williams et K. D. Carlson
« Electronic structure of organic superconductors κ-(ET)$_2$Cu[N(CN)$_2$]Br, κ-(ET)$_2$Cu(NCS)$_2$, and β-(ET)$_2$I$_3$ studied by photoelectron spectroscopy »
Physical Review B **51**, 13000 (1995)

[66] H. London, G. R. Clarke et E. Mendoza
« Osmotic Pressure of He^3 in Liquid He^4, with Proposals for a Refrigerator to Work below 1°K »
Physical Review **128**, 1992 (1962)

[67] V. Lukose, R. Shankar et G. Baskaran
« Novel Electric Field Effects on Landau Levels in Graphene »
Physical Review Letters **98**, 116802 (2007)

[68] P. Lunkenheimer et A. Loidl
« Dielectric spectroscopy on organic charge-transfer salts »
Journal of Physics: Condensed Matter **27**, 373001 (2015)

[69] M. Maesato, Y. Kaga, R. Kondo et S. Kagoshima
« Uniaxial strain method for soft crystals: Application to the control of the electronic properties of organic conductors »
Review of Scientific Instruments **71**, 176 (2000)

[70] J. Martin, N. Akerman, G. Ulbricht, T. Lohmann, J. H. Smet, K. von Klitzing et A. Yacoby
« Observation of electron–hole puddles in graphene using a scanning single-electron transistor »
Nature Physics **4**, 144 (2008)

[71] N. D. Mermin
« Crystalline order in two dimensions »
Physical Review **176**, 250 (1968)

[72] G. P. Mikitik et Y. V. Sharlai
« Manifestation of Berry's phase in metal physics »
Physical Review Letters **82**, 2147 (1999)

[73] T. Mishima, T. Ojiro, K. Kajita, Y. Nishio et Y. Iye
« Temperature independent conductivity of α-(BEDT-TTF)$_2$I$_3$-compensation of the change in the carrier density and the mobility- »
Synthetic Metals **70**, 771 (1995)

[74] K. Miura
« Effects of annealing on the transport in an organic zero-gap conductor α-(BEDT-TTF)$_2$I$_3$ »
Thèse de Master, Université de Toho, Chiba, Japan (2011)

[75] Y. F. Miura, A. Kasai, T. Nakamura, H. Komizu, M. Matsumoto et Y. Kawabata
« Scanning Tunneling Microscopy Study of κ-(BEDT-TTF)$_2$Cu$_2$(NCS)$_2$, and α-(BEDT-TTF)$_2$I$_3$ »
Molecular Crystals and Liquid Crystals **196**, 161 (1991)

[76] M. Mizuno, A. F. Garito et M. P. Cava
« 'Organic metals': Alkylthio Substitution Effects in Tetrathiafulvalene-Tetracyanoquinodimethane Charge-transfer Complexes »
Journal of the Chemical Society, Chemical Communications **0**, 18 (1978)

[77] G. Montambaux, F. Piéchon, J.-N. Fuchs et M.-O. Goerbig
« Merging of Dirac points in a two-dimensional crystal »
Physical Review B **80**, 153412 (2009)

[78] M. Monteverde, M.-O. Goerbig, P. Auban-Senzier, F. Navarin, H. Henck, C. R. Pasquier, C. Mézière et P. Batail
« Coexistence of Dirac and massive carriers in α-(BEDT-TTF)$_2$I$_3$ under hydrostatic pressure »
Physical Review B **87**, 245110 (2013)

[79] M. Monteverde, C. Ojeda-Aristizabal, R. Weil, K. Bennaceur, M. Ferrier, S. Guéron, C. Glattli, H. Bouchiat, J.-N. Fuchs et D. L. Maslov
« Transport and Elastic Scattering Times as Probes of the Nature of Impurity Scattering in Single-Layer and Bilayer Graphene »
Physical Review Letters **104**, 126801 (2010)

[80] B. M. Morchanov, R. B. Shibaeva, B. N. Kachinskii, E. B. Yagubskii, B. I. Siminov et B. K. Bainstein
Doklady Akademii Nauk SSSR **286**, 637 (1986)

[81] T. Mori, A. Kobayashi, Y. Sasaki, H. Kobayashi, G. Saito et H. Inokuchi
« Band Structures Of Two Types Of (BEDT-TTF)$_2$I$_3$ »
Chemistry Letters **13**, 1957 (1984)

[82] T. Mori, H. Mori et S. Tanaka
« Structural Genealogy of BEDT-TTF-Based Organic Conductors II. Inclined Molecules: θ, α, and κ Phases »
Bulletin of the Chemical Society of Japan **72**, 179 (1999)

[83] T. Morinari, T. Himura et T. Tohyama
« Possible Verification of Tilted Anisotropic Dirac Cone in α-(BEDT-TTF)$_2$I$_3$ Using Interlayer Magnetoresistance »
Journal of the Physical Society of Japan **78**, 023704 (2009)

[84] T. Morinari et T. Tohyama
« Crossover from Positive to Negative Interlayer Magnetoresistance in Multilayer Massless Dirac Fermion System with Non-Vertical Interlayer Tunneling »
Journal of the Physical Society of Japan **79**, 044708 (2010)

[85] N. F. Mott
« Conduction in Non-crystalline Materials »
Philosophical Magazine **19**, 835 (1969)

[86] F. Navarin, E. Tisserond, P. Auban-Senzier, C. Mézière, P. Batail, C. Pasquier et M. Monteverde
« Coexistence of Dirac and massive carriers in α-(BEDT-TTF)$_2$I$_3$ under hydrostatic pressure »
Physica B **460**, 257 (2014)

[87] P. Nielsen, A. J. Epstein et D. J. Sandman
« Photoemission Studies of TCNQ Compounds »
Solid State Communications **15**, 53 (1974)

[88] P. Nielsen, D. J. Sandman et A. J. Epstein
« Inelastic Electron Scattering Lengths And Charge Transfer In Tetrathiofulvalene-Tetracyanoquinodimethane (TTF-TCNQ) Films »
Solid State Communications **17**, 1067 (1975)

[89] K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morosov, D. Jiang, M. I. Katsnelson, I. V. Grigorieva, S. V. Dubonos et A. A. Firsov
« Two-dimensional gas of massless Dirac fermions in graphene »
Nature (London) **438**, 197 (2005)

[90] T. Ojiro, K. Kajita, Y. Nishio, H. Kobayashi, A. Kobayashi, R. Kato et Y. Iye
« A new magneto-pressure phase in α-(BEDT-TTF)$_2$I$_3$ »
Synthetic Metals **55-57**, 2268 (1993)

[91] L. Onsager
« Interpretation of the de Haas–van Alphen effect »
The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science **43**, 1006 (1952)

[92] A. W. Overhauser
« Effective-mass variation in silicon inversion layers »
Physical Review B **18**, 2884 (1978)

[93] G. Panaccione, I. Vobornik, J. Fujii, D. Krizmancic, E. Annese, L. Giovanelli, F. Maccherozzi, F. Salvador, A. De Luisa, D. Benedetti, A. Gruden, P. Bertoch, F. Polack, D. Cocco, G. Sostero, B. Diviacco, M. Hochstrasser, U. Maier, D. Pescia, C. H. Back, T.

Greber, J. Osterwalder, M. Galaktionov, M. Sancrotti et G. Rossi
« Advanced photoelectric effect experiment beamline at Elettra: A surface science laboratory coupled with Synchrotron Radiationenglish »
Review of Scientific Instruments **80**, 043105 (2009)

[94] S. S. P. Parkin, E. M. Engler, R.R.Schumaker, R. Lagier , V. Y. Lee, J. C. Scott et R. L. Greene
« Superconductivity in a New Family of Organic Conductors »
Physical Review Letters **50**, 270 (1983)

[95] S. S. P. Parkin, E. M. Engler, R. R. Schumaker, R. Lagier, V. Y. Lee, J. Voiron, K. Carneiro, J. C. Scott et R. L. Greene
« A sulphur based organic molecular superconductor: $(BEDT\text{-}TTF)_4(Re0_4)_2$ »
Journal de Physique Colloques **44**, 791 (1983)

[96] R. E. Peierls
« Quelques propriétés typiques des corps solides »
Annales de l'Institut Henri Poincaré **5**, 177 (1935)

[97] K. I. Pokhodnia, A. Graja, M. Weger et D. Schweitzer
« Resonant Raman scattering from superconducting single crystals of $(BEDT\text{-}TTF)_2I_3$ »
Zeitschrift für Physik B **90**, 127 (1993)

[98] J.-P. Pouget, P. Alemany et E. Canadell
« Donor–anion interactions in quarter-filled low-dimensional organic conductors »
Materials Horizons **5**, 590 (2018)

[99] I. Proskurin, M. Ogata et Y. Suzumura
« Longitudinal conductivity of massless fermions with tilted Dirac cone in magnetic field »
Physical Review B **91**, 195413 (2015)

[100] D. X. Qu, Y. S. Hor, J. Xiong, R. J. Cava et N. P. Ong
« Quantum Oscillations and Hall Anomaly of Surface States in the Topological Insulator Bi_2Te_3 »
Science **329**, 821 (2010)

[101] Z. Ren, A. A. Taskin, S. Sasaki, K. Segawa et Y. Ando
« Large bulk resistivity and surface quantum oscillations in the topological insulator Bi_2Te_2Se »
Physical Review B **82**, 241306 (2010)

[102] R. Rousseau, M. L. Doublet, E. Canadell, R. P. Shibaeva, S. S. Khasanov, L. P. Rozenberg, N. D. Kushch et E. B. Yagubskii
« Electronic Structure of the α-$(BEDT\text{-}TTF)_2I_3MHg(XCN)_4$ (M=Tl, K, NH_4 ; X=S, Se) and Related Phases. Synthesis and Crystal Structure of the New Stable Organic Metal α-$(BEDT\text{-}TTF)_2I_3TlHg(Se_xS_{1-x}CN)_4$ (x = 0.125) »
Journal de Physique I **6**, 1527 (1996)

[103] G. Saito, T. Enoki, K. Toriumi et H. Inokuchi
« Two-dimensionality and suppression of metal-semiconductor transition in a new organic metal with alkylthio substituted TTF and perchlorate »
Solid State Communications **42**, 557 (1982)

[104] E. J. G. Santos et E. Kaxiras
« Electric-Field Dependence of the Effective Dielectric Constant in Graphene »
Nano Letters **13**, 898 (2013)

[105] J. Sári, M.-O. Goerbig et C. Tóke
« Magneto-optics of quasirelativitic electrons in graphene with an inplane electric field and in tilted Dirac cones in α-(BEDT-TTF)$_2$I$_3$ »
Physical Review B **92**, 035306 (2015)

[106] N. Sato, H. Inokuchi et I. Shirotani
« Polarization energies of tetrathiafulvalene derivatives »
Chemical Physics **60**, 327 (1981)

[107] H. J. Schulz
« Correlation Exponents and the Metal-Insulator Transition in the One-Dimensional Hubbard Model »
Physical Review Letters **64**, 2831 (1990)

[108] H. J. Schulz
« Correlated fermions in one dimension »
International Journal of Modern Physics B **5**, 57 (1991)

[109] H. Schwenk, F. Gross, C.-P. Heidmann, K. Andres, D. Schweitzer et H. Keller
« α- and β-(BEDT-TTF)$_2$I$_3$ - Two modifications with contrasting groundstate properties: insulator and volume superconductor »
Molecular Crystals and Liquid Crystals **119**, 329 (1985)

[110] S. Sengupta, E. Tisserond, F. Linez, M. Monteverde, A. Murani, T. Rodel, P. Lecoeur, T. Maroutian, C. Marrache-Kikuchi, A. Santander-Syro et F. Fortuna
« A gate-tunable superconductor created by metal layer evaporation »
Soumis à la revue à comité de lecture *Journal of Applied Physics*

[111] H. Seo, C. Hotta et H. Fukuyama
« Toward Systematic Understandig of Diversity of Electronic Properties in Low-Dimensional Molecular Solids »
Chemical Reviews **104**, 5005 (2004)

[112] R. P. Shibaeva, V. P. Kaminskii et E. B. Yagubskii
« Crystal Structures of Organic Metals and Superconductors of (BEDT-TTP)-I System »
Molecular Crystals and Liquid Crystals **119**, 361 (1985)

[113] D. Shoenberg
« Magnetic oscillations in metals »
Cambridge Monographs on Physics, Cambridge University Press, New York (1984)

[114] L. Shubnikov et W. J. de Haas
« Communication n° 207a »
Proceedings of the Royal Netherlands Academy of Arts and Science **33**, 130 (1930)

[115] F. M. Smits
« Measurements of Sheet Resistivities with Four-Point Probe »
The Bell System Technical Journal **37**, 711 (1958)

[116] S. Söderholm, R. T. Girard et D. Schweitzer
« Electronic structure of the organic conductor α-(BEDT-TTF)$_2$I$_3$ studied by angle-resolved and core-level photoelectron spectroscopy »
Physical Review B **55**, 4267 (1997)

[117] S. Söderholm, B. Loppinet et D. Schweitzer
« A photoemission study of c-axis-oriented thin films of α-(BEDT-TTF)$_2$I$_3$ »
Synthetic Metals **62**, 187 (1994)

[118] S. Söderholm, P. R. Varekamp et D. Schweitzer
« Electronic structure of α_t-(BEDT-TTF)$_2$I$_3$: A photoemission study »
Physical Review B **52**, 9629 (1995)

[119] D. Sun, C. Divin, C. Berger, W. A. de Heer, P. N. First et T. B. Norris
« Spectroscopic Measurement of Interlayer Screening in Multilayer Epitaxial Graphene »
Physical Review Letters **104**, 136802 (2010)

[120] Y. F. Suprunenko, E. V. Gorbar, V. M. Loktev et S. G. Sharapov
« Effect of next-nearest-neighbor hopping on the electronic properties of graphene »
Low Temperature Physics **34**, 812 (2008)

[121] Y. Suzumura, I. Proskurin et M. Ogata
« Effect of Tilting on the In-Plane Conductivity of Dirac Electrons in Organic Conductor »
Journal of the Physical Society of Japan **83**, 023701 (2014)

[122] N. Tajima
« Effects of Carrier Doping on the Transport in the Dirac Electron System α-(BEDT-TTF)$_2$I$_3$ under High Pressure »
Crystals **8**, 126 (2018)

[123] N. Tajima, A. Ebina-Tajima, M. Tamura, Y. Nishio et K. Kajita
« Effects of Uniaxial Strain on Transport Properties of Organic Conductor α-(BEDT-TTF)$_2$I$_3$ and Discovery of Superconductivity »
Journal of the Physical Society of Japan **71**, 1832 (2002)

[124] N. Tajima, J. Fujisawa, N. Kada, T. Ishihara, R. Kato, Y. Nishio et K. Kajita
« Photo-induced Insulator-Metal Transition in an Organic Conductor α-(BEDT-TTF)$_2$I$_3$ »
Journal of Physical Society of Japan **74**, 551 (2005)

[125] N. Tajima, R. Kato, S. Sugawara, Y. Nishio et K. Kajita
« Interband effects of magnetic field on Hall conductivity in the multilayered massless Dirac fermion system α-(BEDT-TTF)$_2$I$_3$ »
Physical Review B **85**, 033401 (2012)

[126] N. Tajima, Y. Nishio et K. Kajita
« Transport Phenomena in Multilayered Massless Dirac Fermion System α-(BEDT-TTF)$_2$I$_3$ »
Crystals **2**, 643 (2012)

[127] N. Tajima, M. Sato, S. Sugawara, R. Kato, Y. Nishio et K. Kajita
« Spin and valley splittings in multilayered massless Dirac fermion system »
Physical Review B **82**, 121420 (2010)

[128] N. Tajima, S. Sugawara , R. Kato, Y. Nishio et K. Kajita
« Effect of the Zero-Mode Landau Level on Interlayer Magnetoresistance in Multilayer Massless Dirac Fermion Systems »
Physical Review Letters **102**, 176403 (2009)

[129] N. Tajima, S. Sugawara, Y. Nishio et K. Kajita
« Electronic Phases in an Organic Conductor α-(BEDT-TTF)$_2$I$_3$: Ultra Narrow Gap Semiconductor, Superconductor, Metal, and Charge-Ordered Insulator »
Journal of the Physical Society of Japan, **75**, 051010 (2006)

[130] N. Tajima, S. Sugawara, M. Tamura, R. Kato, Y. Nishio et K. Kajita
« Transport properties of massless Dirac fermions in an organic conductor α-(BEDT-TTF)$_2$I$_3$ under pressure »
Europhysics Letters **80**, 47002 (2007)

[131] N. Tajima, M. Tamura, Y. Nishio, K. Kajita et Y. Iye
« Transport Property of an Organic Conductor α-(BEDT-TTF)$_2$I$_3$ under High Pressure - Discovery of a Novel Type of Conductor - »
Journal of the Physical Society of Japan **69**, 543 (2000)

[132] N. Tajima, T. Yamauchi, T.Yamaguchi, M. Suda, Y. Kawasugi, H. M. Yamamoto, R. Kato, Y. Nishio et K. Kajita
« Quantum Hall effect in multilayered massless Dirac fermion systems with tilted cones »
Physical Review B **88**, 075315 (2013)

[133] E. Tisserond, J.-N. Fuchs, M.-O. Goerbig, P. Auban-Senzier, C. Mézière, P. Batail, Y. Kawasugi, M. Suda, H.-M. Yamamoto, R. Kato, N. Tajima et M. Monteverde
« Aperiodic quantum oscillations of particle-hole asymmetric Dirac cones »
Europhysics Letters **119**, 67001 (2017)

[134] E. Tisserond, N. Nilforoushan, M. Caputo, P. Alemany, E. Canadell, L. Khalil, I. Vobornik, J. Fujii, P. Das Kumar, C. Mézière, P. Batail, C. Pasquier, M. Marsi et M. Monteverde
« Electronic structure of the α-(BEDT-TTF)$_2$I$_3$ surface by photoelectron spectroscopy »
En voie de soumission à la revue à comité de lecture *European Physical Journal B*

[135] L. B. Valdes
« Resistivity Measurements on Germanium for Transistors »
Proceedings of the Institute of Radio Engineers **42**, 420 (1954)

[136] G. Ventura et L. Risegari
« The Art of Cryogenics – Low-Temperature Experimental Techniques »
Elsevier, Oxford (2008)

[137] L. Veyrat, F. Iacovella, J. Dufouleur, C. Nowka, H. Funke, M. Yang, W. Escoffier, M. Goiran, B. Eichler, O. G. Schmidt, B. Büchner, S. Hampel et R. Giraud
« Band Bending Inversion in Bi_2Se_3 Nanostructures »
Nano Letters **15**, 7503 (2015)

[138] I. R. Walker
« Nonmagnetic piston–cylinder pressure cell for use at 35 kbar and above »
Review of Scientific Instruments **70**, 3402 (1999)

[139] Z. Wang, Z.-G. Fu, S.-X. Wang et P. Zhang
« Magnetic quantum oscillations of the topological insulator surface states »
Physical Review B **82**, 085429 (2010)

[140] A. R. Wright et R. H. McKenzie
« Quantum oscillations and Berry's phase in topological insulator surface states with broken particle-hole symmetry »
Physical Review B **87**, 085411 (2013)

[141] E. B. Yagubskii, I. F. Shchegolev, V. N. Laukhin, P. A. Kononovich, M. V. Karatsovnik, A. V. Zvarykina et L. I. Buravov
« Normal-pressure superconductivity in an organic metal (BEDT-TTF)$_2$I$_3$ [bis(ethylene dithiolo) tetrathiofulvalene triiode] »
Journal of Experimental and Theoretical Physics Letters **39**, 12 (1984)

[142] E. B. Yagubskii, I. F. Shchegolev, V. N. Laukhin, R. P. Shibaeva, E. E. Kostyuchenko, A. G. Khomenko, Yu. V. Sushko et A. V. Zvarykina
« Superconductivity transition in the dielectric α phase of iodine-doped (BEDT-TTF)$_2$I$_3$ compound »
Journal of Experimental and Theoretical Physics Letters **40**, 387 (1984)

[143] K. Yokogawa, K. Murata, H. Yoshino et S. Aoyama
« Solidification of High-Pressure Medium Daphne 7373 »
Japanese Journal of Applied Physics **46**, 3636 (2007)

[144] M. Yoshimura, H. Shigekawa, K. Kawabata, Y. Saito et A. Kawazu
« STM study of organic thin films of BEDT-TTF iodide »
Applied Surface Science **60-61**, 317 (1992)

[145] Y. Zhang, Y. W. Tan, H. Stormer et P. Kim
« Experimental observation of the quantum Hall effect and Berry's phase in graphene »
Nature (London) **438**, 201 (2005)

[146] Y. Zhao, H. Liu, C. Zhang, H. Wang, J. Wang, Z. Lin, Y. Xing, H. Lu, J. Liu, Y. Wang, S. Jia, X. C. Xie et J. Wang
« Anisotropic Fermi Surface and Quantum Limit Transport in High Mobility 3D Dirac Semimetal Cd_3As_2 »
Physical Review X **5**, 031037 (2015)

[147] F. Zwick, D. Jérome, G. Margaritondo, M. Onellion, J. Voit et G. Grioni
« Band Mapping and Quasiparticle Suppression in the One-Dimensional Organic Conductor TTF-TCNQ »
Physical Review Letters **81**, 2974 (1998)

ÉCOLE DOCTORALE

Physique en Île-de-France (EDPIF)

Titre : Physique de Dirac dans un système quasi-bidimensionnel

Mots clés : porteurs de Dirac, transport électronique, oscillations quantiques, quasi-2D, conducteur organique, pression hydrostatique

Résumé : La plupart des matériaux étudiés en physique de la matière condensée sont à base de fermions massifs vérifiant les relations de dispersion paraboliques usuelles. Récemment, sont apparus un certain nombre de matériaux dotés de relations de dispersion linéaires : le graphène, système purement bidimensionnel et les isolants topologiques, composés tridimensionnels à base de Bismuth où les fermions de Dirac surfaciques coexistent avec les fermions massifs volumiques. À côté de ces deux grandes familles de matériaux de Dirac, on trouve le composé organique α-(BEDT-TTF)$_2$I$_3$, un système quasi-bidimensionnel du point de vue du transport électronique en raison de sa structure cristalline lamellaire et qui présente une phase de Dirac sous forte pression hydrostatique ($P > 1,5\,\mathrm{GPa}$). Cette phase de Dirac est singulière puisque ses cônes de Dirac sont inclinés, et donc fortement anisotropes, et qu'ils émergent aux côtés d'une bande de porteurs de charge massifs. Ce travail de thèse porte ainsi sur l'étude, à la fois expérimentale et théorique, des effets des spécificités de la phase de Dirac du α-(BEDT-TTF)$_2$I$_3$ sur son transport électronique en régime quantique. Il examine notamment plusieurs modèles théoriques pour tenter d'interpréter les oscillations quantiques apériodiques mesurées dans le composé organique, ainsi que l'impact de l'inclinaison des cônes de Dirac. Les effets de dopage, surfacique et volumique, sur le α-(BEDT-TTF)$_2$I$_3$ sont également discutés.

Title : Dirac physics in a quasi-bidimensional system

Keywords : Dirac carriers, electronic transport, quantum oscillations, quasi-2D, organic metal, hydrostatic pressure

Abstract : The physics of most of the materials studied within condensed matter are based on massive fermions which verify the usual parabolic dispersion relations. Recently, a certain number of materials with linear dispersion relation have appeared: graphene, purely bidimensional and topological insulators, tridimensional compounds based on Bismuth where the surfacic Dirac fermions coexist with bulk massive fermions. Alongside these two families of Dirac materials, there is the organic α-(BEDT-TTF)$_2$I$_3$ compound, a quasi-bidimensional system from an electronic transport point of view because of its lamellar crystalline structure and which exhibits a Dirac phase under high hydrostatic pressure ($P > 1.5\,\mathrm{GPa}$). This Dirac phase is singular: the Dirac cones are tilted, and highly anisotropic, and they emerge with a massive band. This work is then focus on the study, experimentally and theoretically, of the effects of the α-(BEDT-TTF)$_2$I$_3$ Dirac phase specificities on its electronical transport in quantum regime. It examines particularly several theoretical models to understand the aperiodic quantum oscillations measured in the organic compound, and the impact of Dirac cones tilting. Doping effects, surfacic and in the bulk, on the α-(BEDT-TTF)$_2$I$_3$ are also discussed.

Université Paris-Saclay
Espace Technologique / Immeuble Discovery
Route de l'Orme aux Merisiers RD 128 / 91190 Saint-Aubin, France