



HAL
open science

Transport électronique sous champ magnétique intense dans des gaz d'électrons bidimensionnels

Fabrice Iacovella

► **To cite this version:**

Fabrice Iacovella. Transport électronique sous champ magnétique intense dans des gaz d'électrons bidimensionnels. Physique [physics]. Université Toulouse 3, 2015. Français. NNT: . tel-01232266

HAL Id: tel-01232266

<https://hal.science/tel-01232266>

Submitted on 23 Nov 2015

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.



THÈSE

En vue de l'obtention du

DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ DE TOULOUSE

Délivré par : *l'Université Toulouse 3 Paul Sabatier (UT3 Paul Sabatier)*

Présentée et soutenue le *26 mars 2015* par :

Fabrice IACOVELLA

**Transport électronique sous champ magnétique intense dans des gaz
d'électrons bidimensionnels**

JURY

BRIGITTE CAUSSAT
BENJAMIN SACÉPÉ
ROMAIN GIRAUD
ENRIQUE DIEZ
MANUEL BIBES
FRÉDÉRIC TEPPE
WOLFGANG BACSA

Professeur
Chargé de Recherche
Chargé de Recherche
Professeur
Directeur de Recherche
Chargé de Recherche
Professeur

Examinatrice
Examinateur
Examinateur
Examinateur
Rapporteur
Rapporteur
Président du jury

École doctorale et spécialité :

SDM : Nano-physique, nano-composants, nano-mesures - COP 00

Unité de Recherche :

Laboratoire National des Champs Magnétiques Intenses (UPR 3228)

Directeur(s) de Thèse :

Michel GOIRAN et Walter ESCOFFIER

Rapporteurs :

Frédéric TEPPE et Manuel BIBES

« Ce n'est pas impunément que vous aurez goûté aux émotions de la science et de l'art. Il vous en restera toujours, au milieu même des affaires et des inévitables vulgarités de la vie, la curiosité forcée des grandes choses [...] D'ailleurs, il est bien vrai que la beauté de la science et de l'art est consolatrice. De quoi souffrons nous bien souvent ? De ce que nos efforts se perdent dans une apparente stérilité. De ce que nous ne nous sentons pas toujours, quelle que soit notre aspiration et quel que soit notre élan, l'humanité dont nous sommes, progresser en fierté et en sagesse ... »

Jean JAURES

Discours prononcé à la distribution des prix du lycée Lapérouse à Albi
juillet 1888

Remerciements

Ce travail a été réalisé au Laboratoire National des Champs Magnétiques Intenses de Toulouse (UPR 3228). Je souhaite en premier lieu remercier son directeur, Geert Rikken pour m'avoir donné l'opportunité d'effectuer cette thèse au sein de son établissement.

Je tiens évidemment à remercier mes deux encadrants, Michel Goiran et Walter Escoffier, pour m'avoir formé, soutenu et permis de progresser au cours de ces trois années de thèse.

Je remercie l'ensemble du personnel administratif et technique du laboratoire qui ont participé au bon déroulement de cette thèse.

Je tiens à remercier également les membres de l'équipe "TEAM" du Laboratoire d'Analyse et d'Architecture des Systèmes (LAAS), ainsi que les membres du personnel de l'Atelier Interuniversitaire de Micro-nano Electronique (AIME) pour leur soutien technique et moral.

Enfin, je dois absolument remercier Rebeca Ribeiro-Palau pour ses conseils et son indéfectible soutien. Les moments passés dans le noir avec le e-beam auront sûrement été les meilleurs!

Le grand prix du mérite revient à Anatol Mitioğlu, que j'ai eu l'honneur d'avoir comme collègue de bureau, et qui a dû me supporter pendant tout ces mois passés ensemble.

Sommaire

1	Introduction	1
2	Techniques expérimentales	3
2.1	Exfoliation mécanique	4
2.2	Substrat Si/SiO ₂	4
2.3	Dépôt localisé	5
2.4	Procédés de salle blanche	7
2.4.1	Lithographie électronique	7
2.4.2	Métallisation et gravure	9
2.5	Production de champ magnétique intense	11
2.6	Cryogénie	12
2.6.1	Cryogénie ⁴ He	12
2.6.2	Cryogénie ³ He	13
2.6.3	Variable Temperature Inset (VTI)	14
2.7	Transport sous champ magnétique intense	15
2.7.1	Porte-substrat	15
2.7.2	Canne de transport	16
2.7.3	Mesures en champ magnétique intense	17
3	Hétérointerface conductrice LaAlO₃/SrTiO₃	21
3.1	Généralités	22
3.2	Origine du gaz électronique à l'interface LAO/STO	23
3.2.1	Origine électrostatique	23
3.2.2	Mécanismes complémentaires à l'origine du gaz électronique à l'interface	24
3.2.3	Interfaces (011) et (111)	24
3.3	Etats électroniques à l'interface LAO/STO	25
3.3.1	Effets du champ cristallin	25
3.3.2	Confinement quantique à l'interface	26
3.3.3	Couplage spin-orbite et distorsion structurelle	26
3.4	Magnétotransport	28
3.4.1	Systèmes étudiés	28
3.4.2	Evolution de la magnéto-résistance	29
3.5	Oscillations quantiques	34
3.5.1	Modèle de Lifshitz-Kosevitch	34
3.6	Densité de porteurs associée aux oscillations quantiques	36
3.6.1	Détermination de la masse effective	38
3.6.2	Etats électroniques à l'interface	38
3.6.3	Conclusion	39
3.7	Oscillations quantiques - série B (avec grille)	39
3.7.1	Modulation de la densité de porteur par effet de grille	39
3.7.2	Oscillations de SdH à tension de grille nulle	40
3.7.3	Modulation de la densité de porteurs	41

3.8	Conclusion et perspectives	43
4	Graphene	45
4.1	Généralités	47
4.1.1	Le matériau miracle	47
4.1.2	Méthodes de production	47
4.2	Structure de bande	48
4.2.1	Réseau cristallin	48
4.2.2	Relation de dispersion	49
4.2.3	Fermions de Dirac	51
4.2.4	Chiralité	51
4.2.5	Paramètres de second ordre	52
4.3	Graphène sous champ magnétique	53
4.4	Graphène bicouche	54
4.4.1	Structure de bande	54
4.4.2	Bicouche en champ magnétique	56
4.5	Graphène multicouche	57
4.6	Propriétés électroniques d'un film de graphène CVD en champ magnétique intense	57
4.6.1	Procédés de fabrication	57
4.6.2	Caractérisations préliminaires	58
4.6.3	Magnéto-transport dans un film de graphène multigrain désordonné	60
4.6.4	Localisation faible	62
4.7	Transport dans un film de graphène CVD ultra-désordonné : conduction par saut d'électron à distance variable	64
4.8	Caractéristiques I(V)-Modèle de Middleton et Wingreen	67
4.8.1	Magnéto-transport	69
4.9	Conclusion	70
5	Isolants topologiques	72
5.1	Invariant topologique	73
5.1.1	Théorie des bandes : état isolant	73
5.1.2	Topologie	73
5.2	Indice de Chern : le cas de l'effet Hall Quantique Entier	74
5.3	Modèle de Haldane	74
5.4	Invariant \mathbb{Z}_2	76
5.4.1	Théorème de Kramers	76
5.4.2	Isolant topologique fort et faible	76
5.5	Isolant topologique 3D	77
5.6	Bi_2Se_3 et Bi_2Te_3 : deux archétypes d'isolants topologiques	77
5.7	Mise en évidence des états de surface : état de l'art	79
5.8	Transport électronique : Bi_2Se_3	83
5.9	Transport électronique : Bi_2Te_3	85
5.10	Conclusion	87
6	Conclusion	90
	Bibliographie	94

Chapitre 1

Introduction

Au cours des dernières décades, l'essor des nanosciences et des nano-technologies a permis d'observer et d'étudier des systèmes de plus en plus petits, aux propriétés physiques et électroniques parfois étonnantes. La réalisation d'un *petit objet* implique, pour notre sens commun, de réduire au maximum les dimensions d'un objet macroscopique jusqu'à atteindre les limites ultimes, typiquement quelques nanomètres en longueur, largeur et hauteur. C'est ainsi que l'on décrit les "quantum dots", dans lesquels le confinement des fonctions d'onde décrivant les électrons constitue le siège de phénomènes quantiques sans équivalent dans notre monde macroscopique. Il n'est toutefois pas nécessaire de réduire les trois dimensions d'un objet pour observer ces phénomènes spectaculaires : les objets à deux dimensions (2D) possèdent des caractéristiques électroniques propres à la fois inattendues et extraordinaires. En ce sens, l'étude des systèmes électroniques 2D constitue un domaine d'étude à part entière, un terrain de jeu de prédilection pour le physicien. Une étape importante dans la physique des systèmes conducteurs bidimensionnels a été franchie, dans les années 1980, avec la réalisation de gaz d'électron 2D de haute mobilité et la découverte de l'effet Hall quantique. Afin de contraindre le déplacement des électrons selon une direction de l'espace, la fabrication maîtrisée à l'échelle atomique d'hétéro-jonctions semiconductrices fut nécessaire. Elle permit le confinement des électrons à l'interface entre deux semi-conducteurs, créant ainsi un espace exclusivement 2D dans lequel les charges sont susceptibles d'évoluer. Lorsque ces dernières sont, de plus, soumises à un champ magnétique perpendiculaire, leur description semi-classique fait apparaître la présence de canaux de conduction balistiques (absence de diffusion) par les bords de l'échantillon. Au laboratoire, ce régime (dit d'effet Hall quantique) est observé à travers la présence d'une résistance longitudinale nulle, et une résistance de Hall exactement quantifiée à des multiples de h/e^2 : il constitue la signature expérimentale indiscutable d'un système électronique bidimensionnel. Les propriétés électroniques remarquables des gaz d'électron 2D ont suscité de nombreuses recherches. Un regain d'intérêt considérable fut observé en 2004 avec la découverte du graphène. Les scientifiques réalisaient alors que les gaz d'électron 2D ne sont pas seulement présents à l'interface entre deux semi-conducteurs, mais peuvent aussi se manifester dans un plan atomique d'atomes de carbone. De plus, l'hybridation sp_2 des atomes de carbone et la présence d'un réseau cristallin en nid d'abeilles confère aux électrons une dynamique particulière (on parle de fermions de Dirac) à l'origine de propriétés électroniques inédites et différentes de celles observées dans les hétéro-jonctions semionductrices. Les gaz d'électron 2D peuvent aussi apparaître, de manière inattendue, à l'interface entre deux isolants de bande. C'est le cas des composés LaSrTiO_3 et LaAlO_3 où une accumulation de charges très mobiles est constatée à l'interface lorsque cette dernière est parfaitement maîtrisée (plane) à l'échelle atomique. Actuellement, l'effet Hall quantique n'a toujours pas été observé dans ces systèmes mais il y a fort à parier qu'il ne s'agit que d'une question de temps... Finalement, la physique des gaz d'électron 2D intervient aussi dans la recherche sur les isolants topologiques. Cette nouvelle classe de matériaux est caractérisé par un état isolant dans leurs coeurs, tandis que leurs surfaces sont susceptibles d'héberger des états conducteurs 2D aux propriétés exceptionnelles. Tel qu'indiqué précédemment, l'application d'un champ magnétique perpendiculaire à une surface de l'échantillon permet d'obtenir le régime d'effet Hall quantique

caractéristique des systèmes électroniques bidimensionnels. Cependant, d'autres conditions sont requises. En premier lieu, la mobilité des porteurs de charges doit être suffisamment élevée. Celle-ci dépend de la température (en général, plus la température diminue, plus la mobilité est élevée) ainsi que de la qualité (absence de désordre) des échantillons. Par ailleurs, il est toujours préférable de travailler avec de faibles densités de porteurs de charge, surtout lorsque le gaz d'électron n'est pas *parfaitement* 2D et fait intervenir plusieurs sous-bandes électriques. Lorsque les conditions évoquées ci-dessus ne sont pas satisfaites, d'autres études de magnéto-transport peuvent se substituer à l'effet Hall quantique. Par exemple, l'observation de l'évolution des oscillations de Shubnikov-de Haas (précurseur de l'effet Hall quantique) en fonction de la température ou de l'angle formé entre l'échantillon et le champ magnétique est susceptible d'apporter de précieuses informations. Dans la majorité des cas, l'utilisation d'un champ magnétique intense, associé à de très basses températures, permet d'augmenter considérablement la visibilité des effets recherchés. Il s'agit de la spécialité du Laboratoire National des Champs Magnétiques Intenses, permettant d'accéder à des champs d'intensité supérieure à 90T (soit 1 million de fois le champ magnétique terrestre). C'est dans ce contexte que s'inscrit cette thèse, dédiée à l'étude des propriétés électroniques des gaz d'électrons bidimensionnels par magnetotransport sous champ magnétique intense.

Après une première section dédiée aux techniques expérimentales, je m'intéresserai à l'interface conductrice du système LAO/STO. La structure électronique de ce composé est complexe et très sensible aux conditions expérimentales de croissance. Elle reste relativement peu explorée en transport électronique. Cette étude s'appuie sur une collaboration avec Prof. Ariando et son équipe, de l'Université Nationale de Singapour, qui ont conçu les échantillons. Les champs magnétiques intenses et des très basses températures ont permis de mettre en évidence et de caractériser le régime de transport multiporteur d'une première série d'échantillons. Dans une deuxième série, l'application d'un liquide ionique a permis de faire varier la densité de porteurs à l'interface. Le suivi des oscillations quantiques de Shubnikov-de Haas en fonction de la tension de grille appliquée a révélé la présence d'un phénomène d'écrantage, limitant la modulation de la densité de porteurs pour les bandes électroniques les plus éloignées de l'interface.

La deuxième section sera consacrée à l'étude d'un film de graphène obtenu par CVD. Les échantillons ont été réalisés au laboratoire de Génie Chimique de Toulouse. La méthode de dépôt en phase vapeur permet actuellement de produire de larges surfaces de graphène à moindre coût. Leurs propriétés structurales, et électroniques, sont très variables puisque les échantillons produits vont du graphène monocristallin au film multigrain et multicouche. Alors que les propriétés électroniques du graphène monocristallin ont largement été étudiées, relativement peu de travaux concernent les films désordonnés. La présente étude montre que le comportement ambipolaire et l'émergence de niveaux de Landau en champ magnétique intense sont deux propriétés robustes des films de graphène multigrains. Cependant, en présence d'un désordre fort, le transport par saut d'électron à distance variable a été identifié comme le mécanisme principal de conduction.

Finalement, la troisième section constitue un travail préliminaire sur les isolants topologiques. Ce domaine de recherche, très récent, a suscité un fort engouement de la part de la communauté scientifique. D'abord considérés comme une curiosité théorique, les isolants topologiques ont été expérimentalement observés grâce à l'utilisation de sondes locales (de surface) telles que l'ARPES ou la spectroscopie STM. Mais la clef d'un éventuel succès technologique dans lequel les isolants topologiques seraient intégrés dans des dispositifs fonctionnels repose dans leurs propriétés de transport électronique. A ce jour, mis à part la contribution de quelques réalisations expérimentales exceptionnelles et remarquables, les états de surface conducteurs dans les isolants topologiques n'ont pas encore dévoilé tous leurs secrets et leurs potentiels. Une difficulté majeure consiste à extraire la contribution des états de surface par rapport à ceux provenant du matériau massif désordonné. Bien que l'utilisation des champs magnétiques intenses soit propice à cette perspective, des difficultés expérimentales inattendues ont ralenti notre étude qui n'a pas permis de révéler les phénomènes recherchés. La recherche expérimentale est ainsi ... il faudra encore patienter ...

Chapitre 2

Techniques expérimentales

Ce chapitre est dédié à l'ensemble des techniques expérimentales auxquelles j'ai été confronté pendant la thèse. Il est possible de les classer en deux grandes catégories : la première regroupe les différents procédés de fabrication des échantillons tandis que la deuxième est davantage centrée sur la mesure sous conditions extrêmes de champ magnétique et de température. La maîtrise des procédés de fabrication des échantillons, faisant appel à des techniques très évoluées dites "de salle blanche", est une composante essentielle pour l'adressage électrique des systèmes de très petite taille. Elle permet de construire des structures complexes à l'échelle de l'échantillon (nanomètre) afin de mesurer ou de modifier ses propriétés électroniques. La mesure des échantillons, quant à elle, nécessite une évolution constante des techniques afin de s'adapter aux nombreuses spécificités imposées par ces derniers. Nous expliciterons dans ce chapitre les dernières améliorations techniques visant à augmenter les performances de mesure (génération de champ magnétique intense, cryogénie, électronique de mesure ...)

J'ai fait le choix de décrire les techniques expérimentales dès le début de ce manuscrit de thèse, car ce chapitre contient des éléments communs et utiles pour la compréhension des différents systèmes explorés par la suite. En particulier, les méthodes de fabrication du graphène et des flocons de $\text{Bi}_2\text{Se}_3/\text{Bi}_2\text{Te}_3$ (isolants topologiques) sont quasi-identiques alors ces deux composés ne partagent pas la même description physique. Les mesures de transport électronique sous champ magnétique intense et à basse température, quand à elles, sont communes à l'ensemble des échantillons étudiés. Les techniques et les méthodes sont donc décrites dès le départ afin d'aborder sans détours la physique et l'analyse des résultats, propres à chaque système, au cours des prochains chapitres. Dans un premier temps, les procédés de réalisation des échantillons par exfoliation mécanique et dépôt localisé seront décrits. Les différentes étapes de salle blanche permettant leur connexion électrique comme la lithographie électronique et le dépôt métallique seront détaillés. Enfin, l'unité de production de champ magnétique et les différents types de techniques cryogéniques utilisées au cours de cette thèse seront abordées.

2.1 Exfoliation mécanique

Certains matériaux, dits lamellaires, sont constitués d'un empilement successif de plans atomiques peu liés les uns aux autres. Tandis que la cohésion des atomes dans le plan est assurée par des liaisons covalentes fortes, les plans atomiques sont maintenus les uns contre les autres via des forces de Van der Waals relativement faibles. Ces matériaux sont donc très friables : à l'échelle atomique, les plans peuvent aisément se séparer les uns des autres sous l'action d'une contrainte mécanique même modeste. Cette propriété peut être exploitée afin d'isoler et d'étudier un seul plan atomique, de manière à confiner les électrons dans un espace à deux dimensions seulement. Parmi les matériaux *exfoliables* d'intérêts, nous pouvons citer le graphite [Novoselov et al., 2005], le nitrure de bore (BN) [Golberg et al., 2010], les tétradimytes $\text{Bi}_2\text{Te}_3, \text{Bi}_2\text{Se}_3$ [Teweldebrhan et al., 2010] ou bien encore les dichalcogénures de métaux de transition du groupe IV ($\text{MoS}_2, \text{MoSe}_2, \dots$) [Mak et al., 2010].

La technique d'exfoliation consiste à peler de très nombreuses fois le matériaux à l'aide d'un ruban adhésif spécial. Une fois cette opération terminée, le ruban adhésif est simplement pressé sur un substrat adapté. Une partie des éléments présents sur le ruban adhésif adhère au substrat qui est alors recouvert d'une myriade de flocons d'épaisseurs diverses. Au microscope optique, la couleur de ces flocons est très sensible à leur épaisseur et il est aisé de repérer les plus fins, c'est-à-dire ceux constitués d'un seul plan atomique (figure 2.1). L'exfoliation mécanique est ainsi une méthode rapide et très peu onéreuse pour obtenir, à partir d'un cristal massif ou *bulk*, des flocons micrométriques quasi-2D pouvant être adressés électriquement grâce aux procédés standards de lithographie détaillés plus tard.

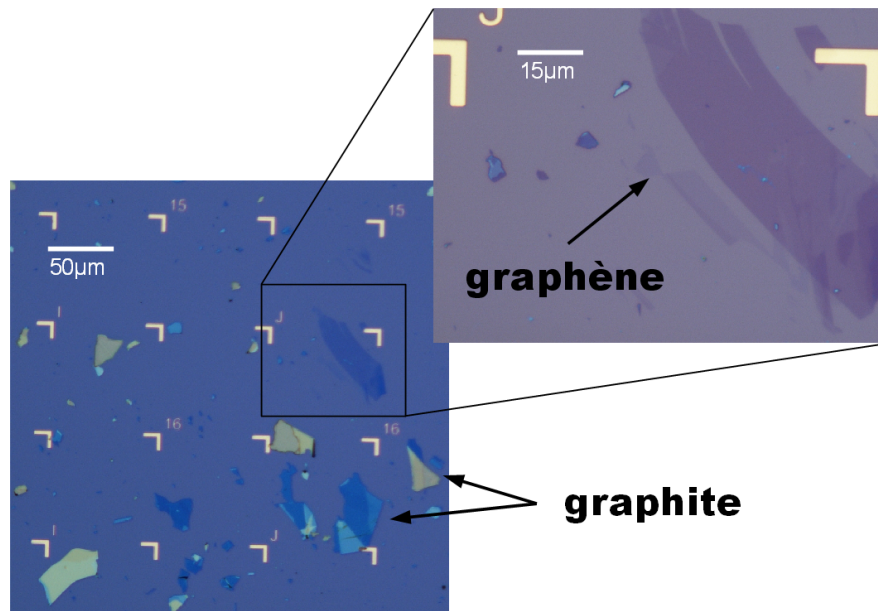


Figure 2.1 – Observation au microscope optique d'un dépôt de graphite exfolié. L'exfoliation permet d'obtenir des feuillets d'épaisseurs variées. L'épaisseur des flocons se distingue par contraste optique. Le maillage alpha numérique du substrat sert au repérage des flocons et aux réglages de la lithographie électronique.

2.2 Substrat Si/SiO₂

Les substrats utilisés proviennent d'une plaquette 6 pouces de silicium fortement dopé ($n \approx 10^{21} \text{cm}^{-3}$) recouvert d'une couche d'oxyde de silicium SiO_2 d'épaisseur nominale $d=300 \text{nm}$. La couche d'oxyde isolante permet de découpler l'échantillon à mesurer du silicium conducteur, mais également de moduler la densité de porteurs de charge par couplage capacitif en appliquant une tension (dite de grille) entre l'échantillon et la couche de silicium. Dans cette géométrie, l'échantillon ainsi que

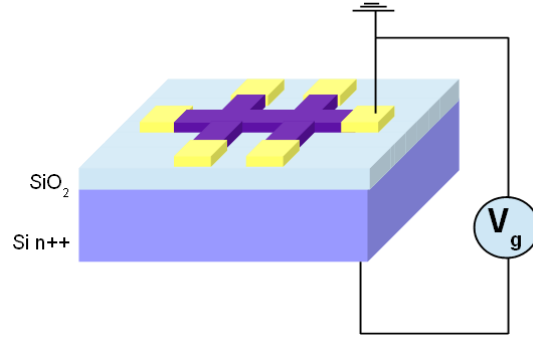


Figure 2.2 – La face Si n++ du substrat ainsi que l'échantillon, ici symbolisé par une barre de Hall, constituent les deux armatures d'une capacité, séparées par 300 nm de diélectrique SiO₂. L'application d'une tension de grille V_g permet de moduler la densité de porteurs de charge n au niveau de l'échantillon.

la couche de silicium dopé peuvent être considérés comme les armatures d'un condensateur plan de capacité $C = \varepsilon_{SiO_2} \varepsilon_0 S / ed$ dans lequel l'oxyde de silicium joue le rôle de diélectrique. ε_0 et ε_{SiO_2} représentent respectivement la permittivité diélectrique du vide et la permittivité relative de l'oxyde de silicium ($\varepsilon_{SiO_2} = 3.9$), e est la charge électrique élémentaire tandis que S représente la surface du flocon de graphène. En divisant l'expression précédente par S , il apparaît naturellement une relation de proportionnalité directe entre la densité de porteur de charge n dans l'échantillon et la tension de grille V_g :

$$n = \frac{Q}{S} = \frac{\varepsilon_0 \varepsilon_r}{ed} V_g \quad (2.1)$$

Les substrats Si/SiO₂ sont munis d'un système de repérage alpha numérique, réalisé au préalable par lithographie optique. Ce repère permet de connaître précisément la position des flocons du matériau exfolié à la surface du substrat, en réalisant simplement une photographie à l'aide d'un microscope optique. Comme expliqué dans le paragraphe 2.4.1, il permet aussi de réaliser automatiquement la procédure d'alignement lors des étapes de lithographie électronique.

2.3 Dépôt localisé

Contrairement à la technique d'exfoliation classique, où les flocons sont dispersés de manière aléatoire sur le substrat, la méthode dite de *dépôt localisé* permet de définir exactement la position du dépôt d'un flocon unique. A terme, son enjeu consiste à pouvoir créer des empilements de flocons aux propriétés électroniques particulières. Par exemple, en déposant un flocon de graphène sur un flocon de nitrure de bore (BN) il a été montré que la mobilité du graphène pouvait être améliorée d'un à deux ordres de grandeur [Yankowitz et al., 2014]. En effet, la présence d'impuretés chargées à la surface de l'oxyde de silicium (adatomes, vacances, absorption de particules chargées) ainsi que les divers défauts structuraux de la surface du flocon (plis, déformations) limitent fortement la mobilité électronique du graphène à $\mu \approx 10^4$ cm²/Vs [Chen et al., 2008]. Le nitrure de bore est un matériau exfoliable. Il est isolant aussi bien à l'état massif que sous la forme d'une mono-couche atomique (bande interdite ~ 6 eV). Chaque plan 2D de nitrure de bore est un réseau hexagonal d'atomes B et N dont le paramètre de maille est proche de celui du graphène (1.8% supérieur) [Yankowitz et al., 2014]. De plus, les flocons exfoliés à partir de monocristaux de BN présentent une surface atomiquement plane. Les éventuelles contraintes et déformations que peut subir un flocon de graphène sur un substrat de BN sont donc limitées par rapport à un dépôt sur SiO₂ amorphe. La constante diélectrique élevée de BN permet également un écrantage efficace des impuretés chargées présentes à la surface du SiO₂. Le dépôt localisé d'un flocon de graphène sur un autre flocon de BN permet ainsi d'atteindre des mobilités de l'ordre de $\mu \sim 10^6$ cm²/Vs et l'observation de phénomènes quantiques nouveaux [Yankowitz et al., 2014].

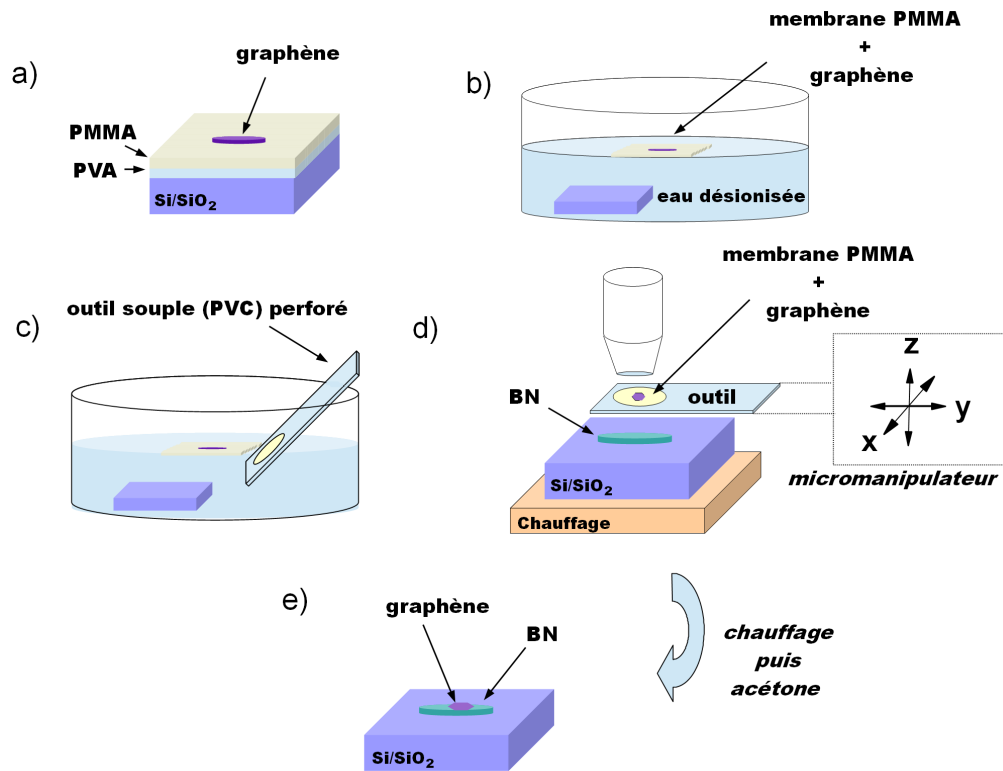


Figure 2.3 – Dépôt localisé de graphène sur un flocon de BN : a) Le graphène exfolié est déposé sur un substrat Si/SiO₂ recouvert d'une couche de PVA+PMMA. b) Le PVA est dissout dans l'eau désionisée, libérant la membrane de PMMA sur laquelle est déposée le graphène. c) La membrane est récupérée à l'aide d'un outil en PVC percé. d) L'alignement de la membrane est réalisé à l'aide d'un micro-manipulateur, sous microscope optique avec une interface aqueuse. La face portant le graphène est dirigée vers l'échantillon. Lorsque le flocon de graphène est aligné avec le flocon de BN, le substrat est chauffé à 100°C afin de détacher la membrane. e) L'échantillon est ensuite rincé dans l'acétone afin de dissoudre la membrane de PMMA.

Le développement de la technique de transfert s'appuie sur les travaux de la littérature [Schneider et al., 2010] et ceux développés par Bernard Plaçais et Andrea Betz du laboratoire Pierre Aigrain (Université Pierre et Marie Curie, Paris). Il bénéficie également du soutien technique de l'AIME (Atelier Inter-universitaire de Micro-nano Electronique) de Toulouse.

Dans un premier temps, les flocons de graphène sont produits par exfoliation mécanique du graphite naturel et déposés sur un substrat de Si/SiO₂ recouvert au préalable d'une bicouche d'environ 300 nm d'alcool polyvinylique (PVA, 40g/L) et 150 nm de polyméthyl-métacrylate (PMMA, 950k, 40g/L). Cette bi-couche est déposée successivement par enduction centrifuge. Un flocon de graphène d'intérêt est repéré au microscope optique grâce au repère alpha-numérique. L'ensemble est ensuite plongé dans un bain d'eau désionisée, dans lequel le PVA est progressivement dissout. La membrane de PMMA est ainsi libérée du substrat, entraînant avec elle le flocon de graphène, et flotte naturellement à la surface de l'eau. Elle est ensuite récupérée et séchée à l'aide d'un outil en PVC fin et souple, perforé d'un trou circulaire de quelques millimètres de diamètre. L'outil est alors positionné sur un micro-manipulateur placé entre un substrat de Si/SiO₂ (sur lequel des flocons de nitrure de bore auront été déposés au préalable) et l'objectif d'un microscope optique. La manipulation consiste alors à aligner le flocon de graphène à celui du nitrure de bore, observable à travers la membrane transparente du PMMA, grâce au micro-manipulateur. Il est important de noter que la membrane de PMMA conserve la trace du repère alpha-numérique du substrat initial même lorsque celle-ci est libérée, facilitant la localisation du flocon de graphène choisi lors des premières étapes de la procédure. La procédure d'alignement a lieu en milieu aqueux, afin de

contrôler des effets de capillarité de la membrane ayant tendance à *plaquer* cette dernière contre le substrat. Lorsque l’alignement est terminé, le substrat est chauffé à 100°C afin d’évaporer l’eau. La membrane de PMMA se détache alors de l’outil puis l’échantillon est rincé à l’acétone afin de dissoudre le PMMA. Ces étapes sont résumées dans la figure 2.3.

Les échantillons réalisés ont été connectés par lithographie électronique et mesurés (figure 2.4). Malgré l’ensemble des précautions apportées à ce procédé de fabrication, la mobilité électronique obtenue n’est guère supérieure à celle d’un dépôt direct sur SiO₂. Plusieurs hypothèses peuvent être mises en avant afin d’expliquer cette contre-performance. D’une part, l’étape d’alignement dans un milieu aqueux est susceptible de favoriser le dépôt et l’encapsulation d’impuretés contenues dans la solution entre le flocon de BN et celui de graphène. Lors d’une prochaine tentative, il conviendra de s’assurer de la pureté de l’eau et de la propreté des contenants utilisés. D’autre part, il est recommandé d’effectuer des recuits sous atmosphère réductrice après chaque étape afin d’éliminer au maximum les résidus de polymères. Par manque de temps et de moyen, cette précaution n’a pas été respectée et pourrait être à l’origine d’une mobilité électronique médiocre.

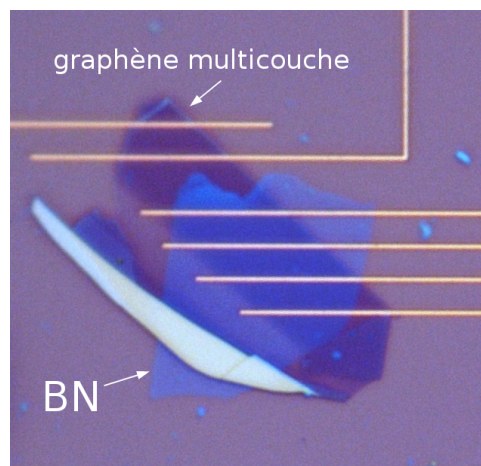


Figure 2.4 – Flocon de graphène multicouche (en violet) sur flocon du BN (en bleu). Le graphène multicouche est connecté par des électrodes horizontales en Ti/Au.

2.4 Procédés de salle blanche

2.4.1 Lithographie électronique

La lithographie électronique est basée sur l’utilisation d’un faisceau d’électron colimaté sur une résine électro-sensible (PMMA) afin de créer un masque dans cette dernière. Dans sa version la plus simple, un module de contrôle de la position de faisceau d’électron est ajouté à un microscope électronique à balayage. La résolution des motifs lithographiés dépend du champ d’insolation, généralement compris entre quelques dixième de millimètres carrés et quelques micromètres carrés. Les équipements haut de gamme (masqueurs) peuvent atteindre des résolutions de l’ordre de la dizaine de nanomètres tout en conservant une zone de lithographie relativement large, notamment en automatisant le déplacement du substrat entre chaque insolation, grâce à une platine de translation X-Y.

La lithographie électronique est une méthode bien adaptée pour la connexion des flocons exfoliés puisqu’elle permet de définir des électrodes de largeur et d’espacement inférieurs au micromètre (*micro-électrodes*), et ce quelle que soit la position ou l’orientation du flocon sur le substrat. En effet, contrairement à la lithographie optique, cette technique nécessite un masque *virtuel* pouvant être adapté à chaque échantillon. La lithographie électronique permet aussi de réaliser des électrodes beaucoup plus larges ($\sim 150 \times 150 \mu\text{m}$) dans un champ de l’ordre de $800 \times 800 \mu\text{m}$ (*working area*)

afin d'assurer une reprise de contact macroscopique par thermosoudure (figure 2.5). Bien que ces

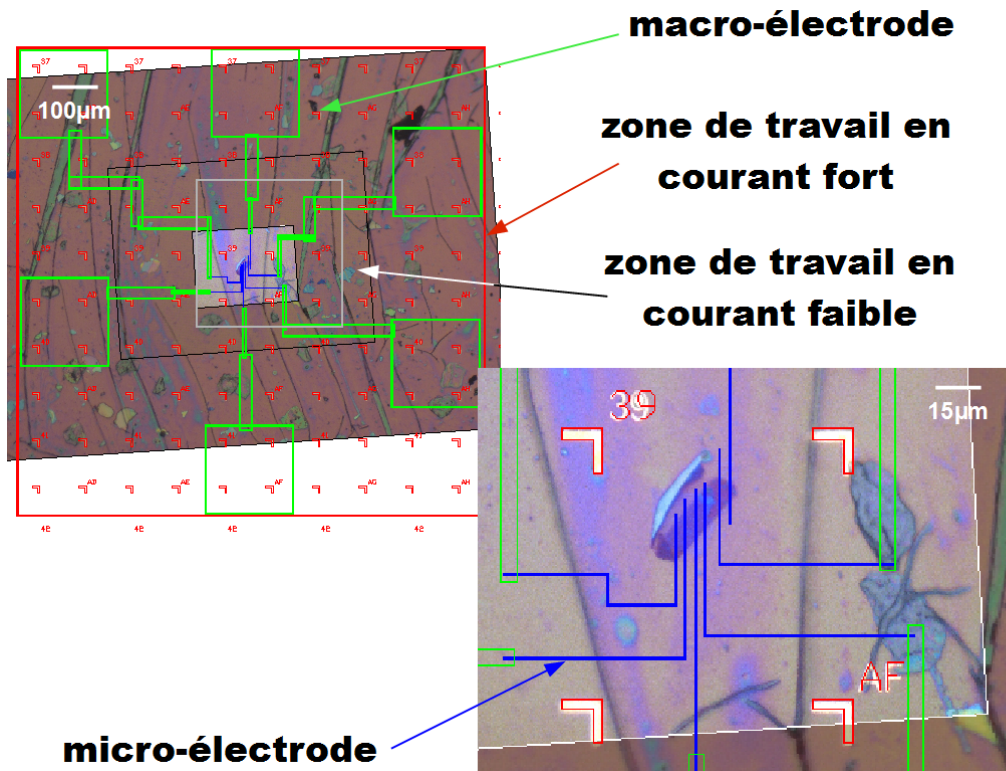


Figure 2.5 – Les électrodes et les zones à graver sont conçues à l’aide d’un logiciel de dessin assisté. Les microélectrodes (largeur $\sim 0.5 \mu\text{m}$) au contact de l’échantillon (en bleu, détails sur l’insert) définies par un courant faible sont prolongées par les macroélectrodes (largeur $\sim 5 \mu\text{m}$) définies en courant fort. Elles se terminent par des plots de $150 \times 150 \mu\text{m}$ pour la connexion par thermosoudure. Echantillon de la figure 2.4.

macro-électrodes auraient pu être réalisées par lithographie optique, nous avons fait le choix de conserver un procédé de lithographie *tout électronique* par soucis de simplicité et d’efficacité. Le temps d’insolation étant directement proportionnel aux surfaces isolées, nous avons dû adapter les conditions d’insolation des macro-électrodes afin de limiter au maximum le temps d’utilisation de la machine. Ainsi, les macro-électrodes sont réalisées à l’aide d’un courant de 3600 pA tandis que les micro-électrodes, plus précises et plus fines, sont réalisées à l’intérieur d’une zone de $100 \times 100 \mu\text{m}$ avec un courant électronique de l’ordre de 140 pA. La figure 1.6 et le tableau ci-dessous reprennent les différentes étapes et paramètres expérimentaux de la lithographie électronique.

Étapes	Commentaires
Création d'un <i>masque virtuel</i> pour la définition des micro-électrodes	Zone de travail max. $100 \times 100 \mu\text{m}$
Création d'un <i>masque virtuel</i> pour la définition des macro-électrodes	Zone de travail max. $800 \times 800 \mu\text{m}$
Enduction de l'échantillon par résine PMMA	épaisseur= $150 \mu\text{m}$, accélération= 5000 rpm , vitesse= 3000 rpm , temps= 30 s , recuit à 120°C pendant 30s
Chargement de l'échantillon et importation des fichiers de masque	
Calibration du module de lithographie électronique	Utilisation du repère alpha-numérique du substrat
Réglages du faisceau d'électrons	Courant, mise au point et astigmatisme
Calibration fine du module de lithographie électronique	Détection automatique des marques du repère alpha-numérique au plus près de l'échantillon
Insolation des micro-électrodes	champ $100 \times 100 \mu\text{m}$, courant= 140 pA , $V_{acc} = 20 \text{ kV}$
Réglages du faisceau d'électrons	Courant, mise au point et astigmatisme
Calibration fine du module de lithographie électronique	Détection automatique des marques du repère alpha-numérique
Insolation des macro-électrodes	Champ $800 \times 800 \mu\text{m}$, courant= 3600 pA , $V_{acc} = 20 \text{ kV}$
Sortie de l'échantillon	
Révélation des zones lithographiées	MIBK+isopropanol (1 : 3), pendant 45s

2.4.2 Métallisation et gravure

Une fois que le masque de résine PMMA (conçu par lithographie électronique) a été révélé, un dépôt métallique est réalisé sur l'ensemble de l'échantillon. Les zones ouvertes du masque constitueront les électrodes de mesure déposées sur le substrat tandis que les zones encore couvertes par la résine PMMA resteront protégées du dépôt. Au cours de la thèse, nous avons employé deux techniques de métallisation. Dans les deux cas, une source métallique est chauffée sous vide secondaire de manière à atteindre le point de fusion puis d'évaporation du métal (Au) ou bien directement le point de sublimation (Cr). L'échantillon est à proximité de la source métallique. Les particules métalliques se déposent au fil du temps et créent un film mince et uniforme.

Les techniques de dépôt diffèrent vis-à-vis de la source de chauffage utilisée. Dans le premier cas, dit d'évaporation par effet Joule, la cible métallique est chauffée dans un creuset conducteur parcouru par un courant électrique intense de plusieurs centaines d'ampères. Dans le second cas, les cibles métalliques sont sublimées sous l'action d'un faisceau d'électrons très concentré. Les deux méthodes permettent le dépôt contrôlé au nanomètre près à l'aide d'un capteur piezo-électrique étalonné. L'échauffement prolongé de la résine PMMA lors d'une évaporation par effet Joule peut l'endommager sévèrement et rendre très difficile l'étape suivante dite de *lift-off*. Au contraire, la deuxième technique ne présente pas cet inconvénient car le temps de chauffage est très réduit. Cependant la rétro-diffusion des électrons est susceptible d'insoler la résine électro-sensible de l'échantillon placé à proximité. Malgré les avantages et les inconvénients de chacune des deux techniques, nous avons couramment utilisé, dans notre cas, l'une ou l'autre sans noter de différences notables. Le plus souvent, une couche de 10 nm de titane et 40 nm d'or sont ainsi déposées. La présence d'une couche de titane renforce l'adhérence de l'or à la surface de SiO_2 .

Il est important de noter que certains matériaux (par exemple Bi_2Se_3 , Bi_2Te_3) développent rapidement une mince couche d'oxyde lorsqu'ils sont en contact avec l'air. Cette couche doit être retirée *in situ* avant le dépôt des électrodes afin d'assurer un bon contact électrique. A cet effet, un

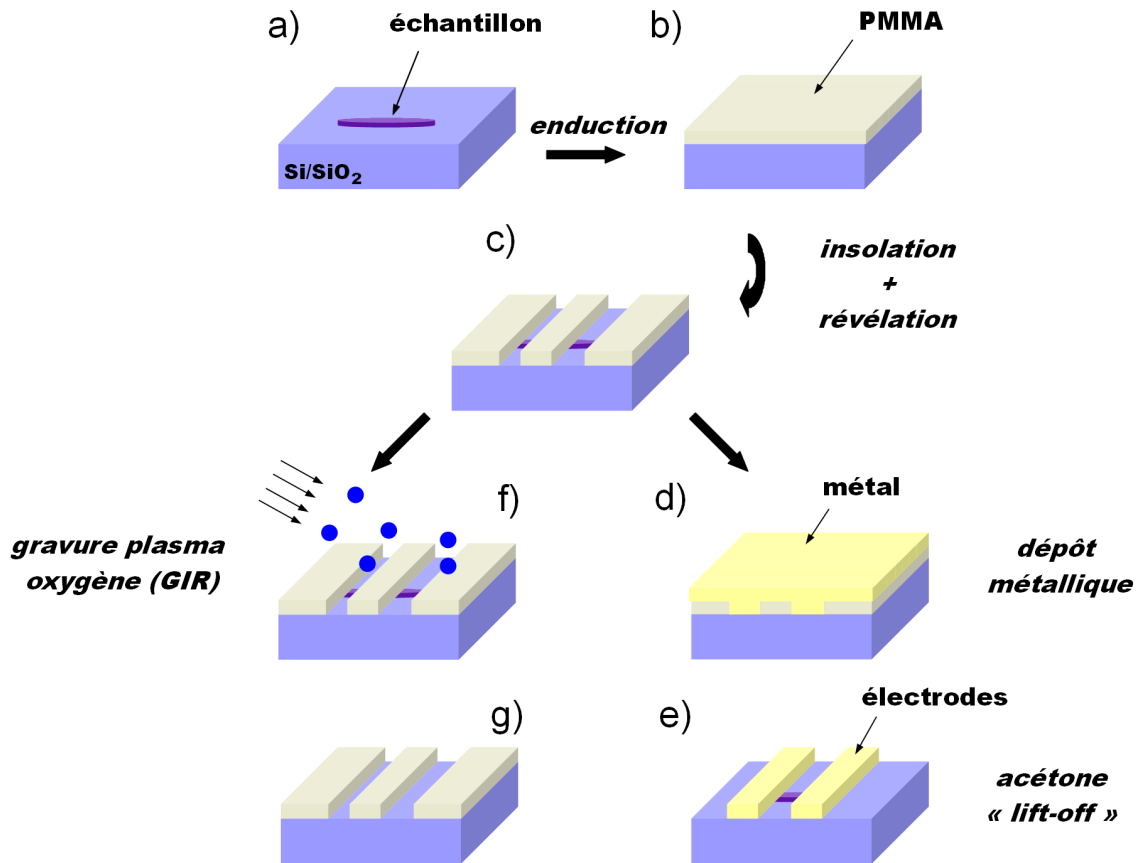


Figure 2.6 – Résumé des différentes étapes de connexion d'un échantillon exfolié : a) L'échantillon à connecter est repéré au microscope optique. b) L'échantillon est recouvert d'une couche de PMMA dans laquelle les électrodes sont définies par lithographie électronique. c) Les zones insolées et révélées correspondent aux électrodes. d) Le dépôt métallique recouvre l'ensemble de la surface du substrat. e) Après dépôt métallique l'échantillon est plongé dans un bain d'acétone afin d'enlever le métal superflu. f) Après lithographie, une étape de gravure ionique réactive au plasma oxygène permet donner une forme particulière (barre de Hall) à un échantillon de graphène. g) L'action mécanique des ions accélérés contre le graphène et/ou la réaction chimique du carbone avec l'oxygène provoque sa gravure.

plasma d'argon (100W, 70mT, 10s) est parfois nécessaire pour graver la couche d'oxyde par érosion mécanique, cette dernière étant bombardée par les ions argon.

Après métallisation, l'échantillon est plongé pendant plusieurs dizaines de minutes dans un bain d'acétone afin d'enlever le métal déposé sur les parties non-insolées de la résine (*lift-off*). L'utilisation d'un jet de solvant, réalisé manuellement à l'aide d'une seringue, est parfois nécessaire pour décoller les parties récalcitrantes.

Selon les cas, une étape de gravure peut suivre celle de lithographie électronique (figure 2.6), par exemple lorsque l'on souhaite donner une forme particulière (barre de Hall) à un échantillon de graphène. Les zones ouvertes dans le masque de résine PMMA seront gravées tandis que les zones couvertes restent protégées. La gravure du graphène est réalisée par Gravure Ionique Réactive (GIR) à l'aide d'un plasma oxygène. La réaction chimique du carbone avec l'oxygène et l'action mécanique des ions accélérés contre le graphène provoque sa gravure. Etant donné l'épaisseur extrêmement faible de la couche de graphène, les conditions de gravure les plus douces possibles ($P=300\text{W}$, 40sccm , 20s) sont utilisées de manière à ne pas dénaturer le masque de résine, lui aussi légèrement altéré en surface au cours de cette étape (sans conséquence pour la suite du procédé de fabrication). L'oxyde de silicium situé juste en-dessous du flocon de graphène n'est pas affecté par la GIR et sert de couche d'arrêt de gravure.

2.5 Production de champ magnétique intense

Le LNCMI à Toulouse est spécialisé dans la production de champs magnétiques intenses pulsés. On entend par champ *pulsé*, le champ magnétique créé par la décharge d'un banc de condensateurs (figure 2.7-a) dans une inductance (bobine à coefficient d'induction élevé, faiblement résistive, figure 2.7-b). Le champ magnétique, directement proportionnel au courant circulant dans la bobine, s'établit puis décroît sur une durée inférieure à la seconde (figure 2.7-c). Cette technique de champ pulsé est complémentaire à celle dite de champ *statique*, où la circulation contrôlée d'un courant continu dans une bobine permet l'établissement d'un champ magnétique d'intensité constante pendant plusieurs heures. Malgré la faible durée de l'impulsion, l'avantage des champs magnétiques pulsés réside dans l'amplitude du champ magnétique maximum, pouvant atteindre jusqu'à une centaine de tesla, alors que les champs magnétiques statiques sont bornés, à l'heure actuelle, à environ 35T (ou 45T en utilisant une technique de production hybride avec des bobines résistives et supraconductrices).

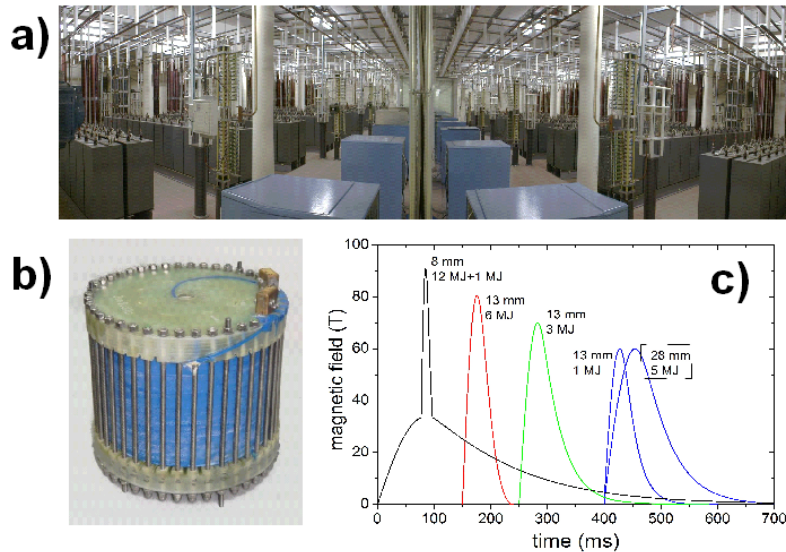


Figure 2.7 – a) Banc de condensateur 14 MJ du LNCMI à Toulouse. b) Modèle de bobine 60T utilisée de diamètre intérieur 28 mm c) Différents pulses de champs magnétiques en fonction du temps. Actuellement, l'intensité maximale du champ produit est de 90T à l'aide d'un système à deux inductions alimentée chacune par deux banc de condensateurs différents. L'encadré désigne la bobine 60T-28 mm couramment utilisée dans le cadre des expériences présentées dans les chapitres suivants.

Le schéma de principe de génération d'un champ magnétique pulsé est donné par la figure 2.8. L'ensemble banc de condensateur/chargeur/bobine est piloté depuis la salle d'expérience par un automate. Lorsqu'un utilisateur déclenche la charge, l'automate ouvre le relais (le thyristor est initialement bloquant) et le chargeur alimente un ou plusieurs modules du banc de condensateurs en fonction de la bobine sélectionnée. Lorsque la charge est complète, l'utilisateur peut décharger le banc de condensateurs dans la bobine : un signal optique est alors envoyé au thyristor qui devient passant de sorte que l'énergie contenue dans le banc de condensateurs soit transférée vers la bobine. La diode D_{cd} et la résistance R_{cd} assurent la dissipation de l'énergie dans le circuit et empêchent l'établissement d'un régime oscillant. En cas de problème expérimental, l'utilisateur peut également décharger le banc dans une résistance de sécurité : l'automate ferme alors le relais et l'énergie est dissipée dans la résistance *dump* R_d .

La contrainte mécanique liée à la pression exercée par le champ magnétique sur l'ensemble des éléments conducteurs de la bobine est la principale cause de limitation de l'amplitude du champ magnétique. L'utilisation d'un alliage de cuivre/argent ainsi qu'un renforcement externe en Zylon permet de supporter une pression de l'ordre de 1 GPa.

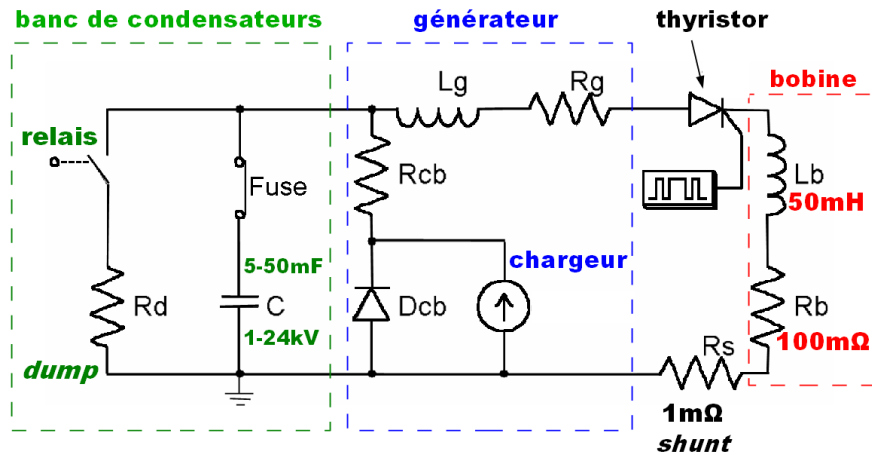


Figure 2.8 – Schéma de l'ensemble banc de condensateurs/chargeur/bobine piloté depuis la salle d'expérience par un automate.

Les bobines de champ magnétique sont refroidies à 77K par de l'azote liquide. Cette technique possède deux avantages. D'une part, la résistivité du cuivre est plus faible à basse température, ce qui autorise la circulation d'un courant électrique plus élevé pour une même tension de charge des condensateurs (le champ magnétique maximum obtenu sera donc lui aussi plus important). D'autre part, elle permet de contenir l'échauffement de la bobine, qui passe de 77K à 250K après l'impulsion de courant. Un système de pompage sur le bain d'azote liquide est enclenché immédiatement après chaque pulse de champ magnétique : en abaissant d'avantage la température de ce dernier, il est possible de refroidir plus rapidement la bobine, et de réaliser un gain de temps précieux entre chaque pulse (actuellement de l'ordre de 40 min avec des bobines 28mm-60T).

2.6 Cryogénie

2.6.1 Cryogénie ^4He

Des cryostat ^4He ont été spécialement développés au laboratoire pour s'adapter au faible diamètre intérieur des bobines et aux contraintes associées à l'utilisation des champs magnétiques pulsés (figure 2.9). Le diamètre intérieur du cryostat, c'est-à-dire le diamètre maximum des porte-échantillons est alors de 20 mm. La gamme de température accessible s'étale de 300 à 4.2K, grâce à l'utilisation d'hélium 4 liquide. La température peut atteindre 1.5K au minimum en pompant sur le bain d'hélium en contact avec l'échantillon. La régulation en température se fait par contrôle de l'injection d'hélium dans la chambre de l'échantillon à l'aide d'une vanne pointeau et par un chauffage (enroulement résistif) placé à hauteur du porte-échantillon dans le vide d'isolement du cryostat. La présence d'un chauffage supplémentaire au niveau de la canne de transport, au plus près de l'échantillon, peut compléter le dispositif. La sonde de température est une diode DT-670 calibrée, placée à proximité du porte échantillon et proche de l'enroulement résistif de la canne.

Lors d'un pulse en champ magnétique, l'énergie thermique apportée par les courants de Foucault (circulant dans les parties métalliques proches de l'échantillon) est immédiatement dissipée par le bain d'hélium présent dans la chambre de l'échantillon. La température de ce dernier peut donc être considérée comme quasi-constante. Dans tous les cas, une grande attention est requise afin de s'assurer que les phénomènes physiques étudiés ne soient pas extrêmement sensibles à une variation de température. C'est par exemple le cas des oscillations de Shubnikov-de Haas où une variation de quelques dizaines (voire quelque centaines) de mK n'influence pas l'amplitude des oscillations de manière significative.

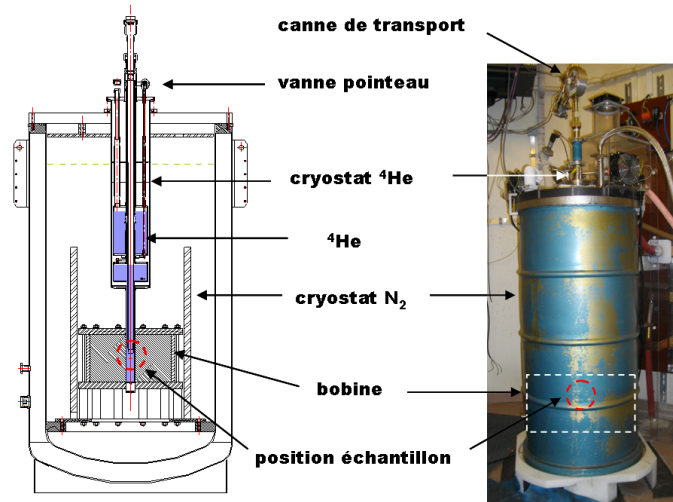


Figure 2.9 – Schéma et photographie d'un cryostat N_2 surmonté d'un cryostat 4He . La gamme de température accessible va de 300K à 1.5K. L'extrémité du cryostat est insérée dans la bobine de champ située dans le cryostat N_2 . Une vanne pointeau permet de contrôler le flux d'hélium entre le réservoir (partie haute) et la chambre de l'échantillon (partie basse). La présence du bain d'hélium au niveau de l'échantillon assure la stabilité de la température.

2.6.2 Cryogénie 3He

Nous disposons également d'un cryostat 3He , développé et fabriqué par le personnel du service cryogénie du laboratoire, adapté aux bobines de champ pulsé 60T-28mm permettant d'atteindre une température minimale de 350 mK (figure 2.10-b). Son principe de fonctionnement est basé sur l'utilisation d'un isotope de l'hélium (3He) plus léger que 4He . Le fonctionnement d'un cryostat 3He nécessite l'utilisation d'un calorimètre qui permet de découpler thermiquement le bain d' 3He (ainsi que l'échantillon) de son environnement direct. Après avoir refroidi l'ensemble du système cryogénique à la température de l' 4He liquide (4.2K), une partie du système (située dans le calorimètre) est refroidie à 1K en pompant une boîte contenant un petit volume d' 4He liquide. Cette *boîte* (dite aussi *pot à 1K*), est couplée à la colonne de gaz 3He et permet de le condenser. Ainsi, un bain d' 3He liquide à 1K se forme progressivement au niveau de l'échantillon. La diminution de la pression de gaz 3He dans la colonne, suivie à l'aide d'un manomètre, rend compte du processus de condensation. Lorsqu'une quantité suffisante d' 3He a été condensée, c'est à dire lorsque l'échantillon est totalement immergé dans un bain liquide d' 3He , un banc de pompage propre au circuit 3He permet d'abaisser la température du liquide vers 350mK par évaporation. Le maintien de la température à 350mK est assuré pendant quelques heures, jusqu'à évaporation complète du bain d' 3He (figure 2.10-a). Le re-démarrage du système est toutefois très rapide : il convient d'arrêter le pompage et de ré-injecter le gaz 3He au contact du pot à 1K. Un nouveau bain liquide d' 3He se forme à nouveau en quelques dizaines de minutes et le processus de pompage peut alors être redémarré. La température est régulée à l'aide d'un enroulement résistif présent au niveau de l'échantillon.

Les phénomènes d'échauffement par courant de Foucault conduisent à une élévation de la température de l'ordre de 0.2K lors d'un pulse de champ magnétique (figure 2.11-a). Cette élévation de température est enregistrée grâce à une sonde (résistance Cernox calibrée) placée au plus près de l'échantillon et s'étale sur quelques dizaines de secondes, bien après la fin du pulse de champ magnétique (300ms). Cette augmentation progressive de la température traduit l'arrivée de chaleur provenant des parties métalliques entourant l'échantillon dans lesquelles des courants de Foucault se sont développés. Bien que la température de l'échantillon ne puisse pas être mesurée pendant le pulse de champ magnétique (la magnétorésistance de la sonde et la présence d'une tension induite faussent la lecture de la température), il convient de penser que sa variation *pendant le pulse de champ magnétique* est très inférieure à celle enregistrée *après le pulse*. Cette assertion est vérifiée, lorsque cela est possible, en comparant les signaux enregistrés pendant la croissance et la décroissance du champ magnétique afin

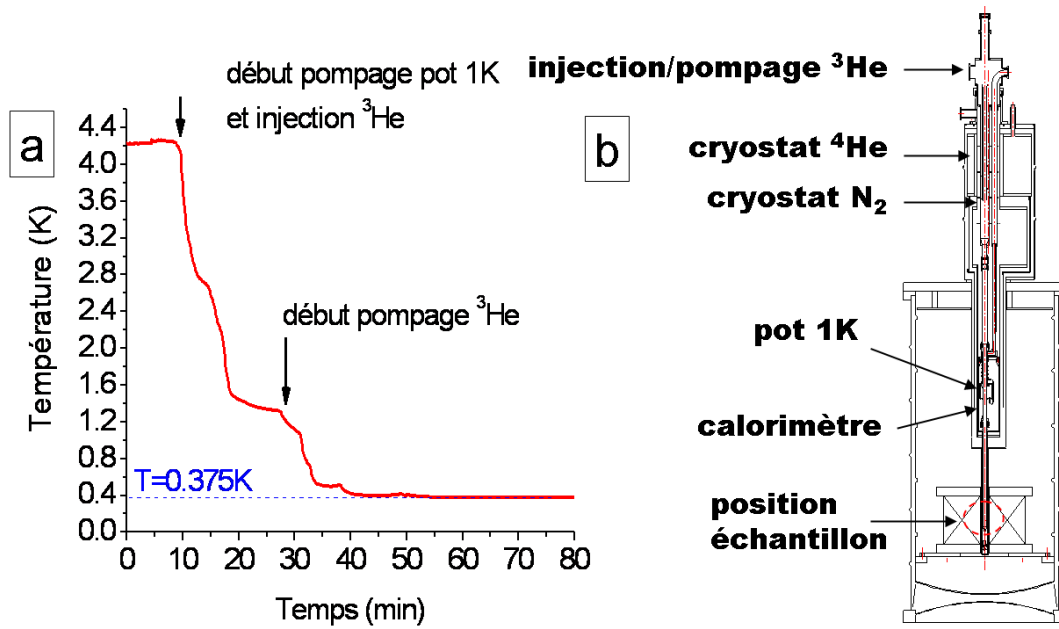


Figure 2.10 – a) Evolution de la température au niveau d'un échantillon lors des différentes étapes d'utilisation du cryostat ³He. Le point de départ est $T=4.2\text{K}$, lorsque la colonne de gaz au niveau de l'échantillon a été découplée thermiquement des bains d'azote et d'hélium 4 par pompage du calorimètre. Le pompage du bain d'hélium 4 du pot à 1K permet d'abaisser la température à environ $T=1.2\text{K}$. L'injection puis le pompage du bain d'hélium 3 permet d'atteindre $T=0.375\text{K}$. b) Schéma du cryostat ³He monté sur une bobine de champ pulsé.

d'apprécier les effets d'un échauffement éventuel.

Toutefois, il est important de remarquer que l'élévation de la température sous l'effet des courants induits est plus marquée lorsque le niveau du bain d'³He est faible, ou bien lorsque la température de travail supérieure à 1K ne nécessite pas la présence d'³He liquide. L'observation de phénomènes très sensibles aux variations de température est alors délicat. C'est le cas des oscillations de Shubnikov-de Haas pour des porteurs de masse effective $m^* > m_e$ comme ceux de l'interface conductrice LAO/STO. L'augmentation de la température au cours du pulse de champ magnétique modifie profondément l'allure de signal, puisque l'amplitude des oscillations quantiques ne sont pas comparables entre la montée et la descente du champ magnétique (figure 2.11-b). La connaissance théorique de l'évolution de l'amplitude des oscillations en fonction de la température, permet d'évaluer l'augmentation à plus de 0.5K. Le recours à un pulse d'intensité maximale intermédiaire ($\approx 30\text{T}$) permet de s'affranchir de cet effet, mais restreint évidemment la gamme de champ magnétique utile.

2.6.3 Variable Temperature Insert (VTI)

Certaines mesures de transport nécessitent un temps d'acquisition de plusieurs heures. C'est le cas des mesures comprenant un balayage de la tension de grille ou de la tension drain-source comme par exemple les cartographies de conductance présentées au chapitre 4 (figure 4.19). D'autres mesures, comme le suivi de la résistance lors d'une rampe de température, peuvent être menées en dehors d'une cellule de mesure en champ pulsé, limitant ainsi leur occupation à des fins autres que la mesure en champ intense. Pour ces raisons, nous disposons d'un cryostat ⁴He (VTI) équipé d'une bobine supraconductrice pouvant générer un champ statique de 5T (figure 2.12). La gamme de température accessible s'étale de $T=300\text{K}$ à $T=1.6\text{K}$ grâce au pompage sur le bain d'hélium présent dans la chambre de l'échantillon. Le système est compatible avec les cannes de mesures utilisées pour le champ pulsé et permet de réaliser des mesures préliminaires ou complémentaires à celles menées en champ magnétique pulsé.

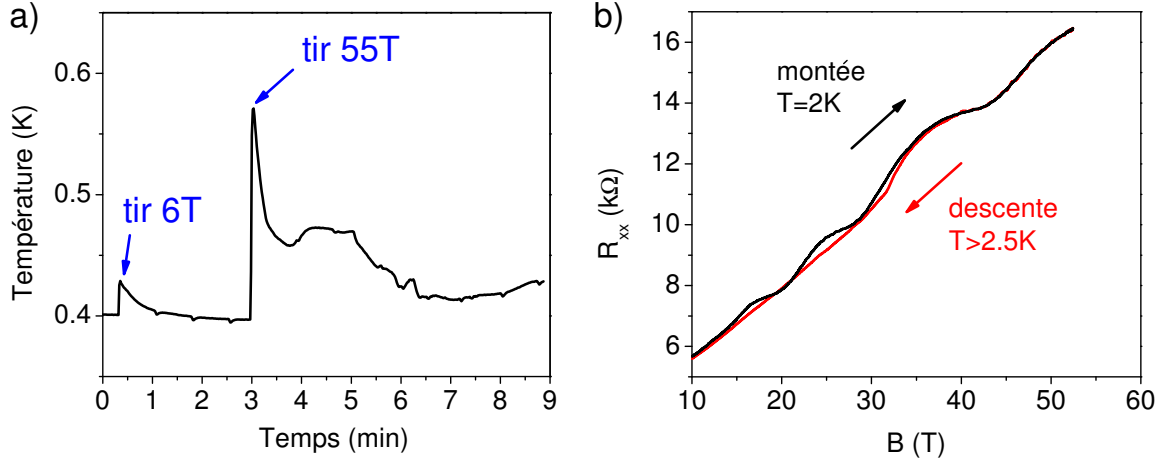


Figure 2.11 – a) Evolution de la température au niveau de l'échantillon lors d'un pulse de champ magnétique à 6T et à 55T. La présence de courants de Foucault conduit à une augmentation d'au plus 0.2K lors du tir à 55T. b) Lorsque la thermalisation n'est plus assurée par le contact de l'échantillon avec le bain d'hélium 3, l'augmentation de la température liée aux phénomènes d'induit est plus importante. Elle est peut être critique pour l'observation des phénomènes très sensibles aux variations de températures telles que les oscillations SdH provenant de l'interface conductrice LAO/STO. Les oscillations quantiques sont visibles lors de l'augmentation de champ magnétique (courbe noire) où $T=2K$ mais disparaissent lorsque le champ magnétique diminue (courbe rouge) où $T>2.5K$.

2.7 Transport sous champ magnétique intense

2.7.1 Porte-substrat

La grande majorité des échantillons que j'ai été amené à manipuler pendant cette thèse est très sensible à leur environnement électrostatique. Il convient donc de prendre des précautions particulières pendant leur manipulation. Par exemple, le port d'un bracelet anti-statique relié à la masse via une résistance de $1\text{ M}\Omega$ est indispensable lors des différentes étapes de connexion et de mesure. Pendant les phases de préparation des échantillons, la masse des instruments de mesure est elle-même indépendante de la masse du réseau EDF afin d'éviter toute perturbation susceptible d'être fatale à l'échantillon. J'ai aussi mis en place un protocole particulier de préparation des échantillons afin de contrôler au maximum leur potentiel électrostatique : il repose sur l'utilisation d'un connecteur commercial adapté à la technique des champs magnétiques pulsés et permettant une grande souplesse d'utilisation.

Nous utilisons un connecteur TOS (E-tec Interconnect) circulaire en polytéraphalate de butylène (PBT) de diamètre 8mm, parfaitement adapté à l'encombrement des cryostats et des cannes de mesures utilisées. Ce connecteur possède 10 contacts cuivre-béryllium, dont le diamètre réduit permet de limiter l'échauffement par la circulation des courants de Foucault lors d'un pulse de champ magnétique. Des essais ont aussi montré que ce connecteur introduit peu de vibrations mécaniques (sous l'action des diverses forces magnétiques) lors d'un pulse. Lorsque les échantillons sont trop petits (ou trop fragiles) pour être connectés manuellement, une plaquette circulaire en céramique sérigraphiée avec des plots d'or est collée sur la face supérieure du connecteur. Cette plaquette permet d'établir un relai avec les plots de connexion de l'échantillon en or (figure 2.13-a), permettant ainsi l'utilisation d'une micro-soudure par ultrasons.

Il est important de remarquer que le schéma de connexion des échantillons est sans cesse susceptible d'être modifié afin de s'adapter à la configuration des paires de fils torsadés de la canne de mesure (cf section suivante). Pour cela, il est possible d'interconnecter au préalable les

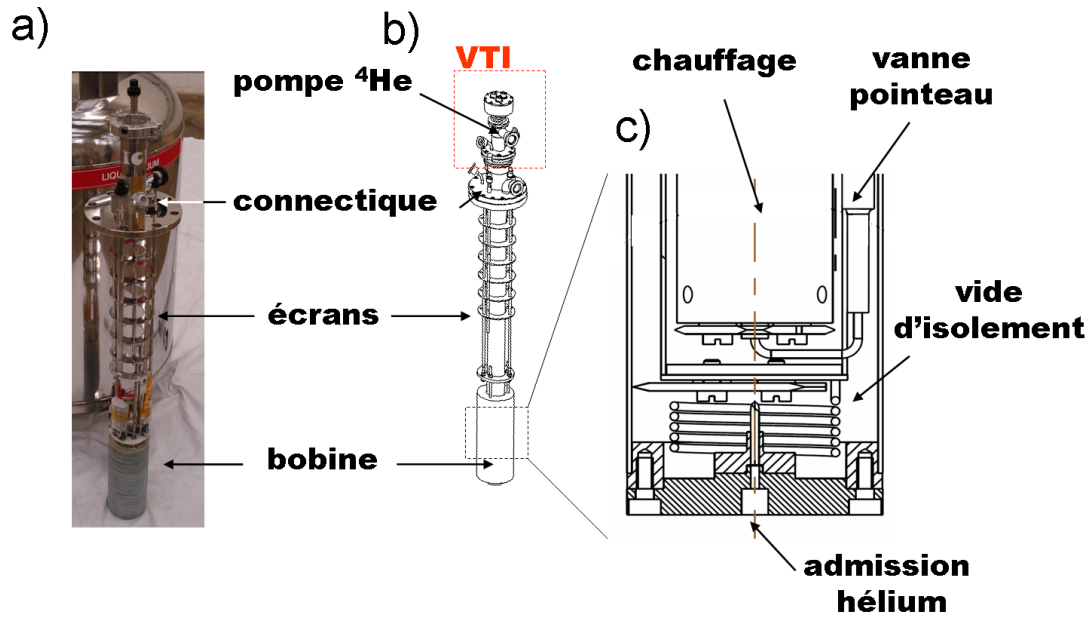


Figure 2.12 – a) Bobine supraconductrice 5T et support du VTI. b) Schéma du VTI sur son support. La gamme de température va de $T=300$ à $T=1.6\text{K}$ c) Détails

contacts du support TOS sur sa face arrière, sans gêner le collage de l'échantillon sur sa face avant. L'inter-connexion de contacts, réalisée avec des fils d'or et de la laque argent, limite néanmoins le nombre de contacts disponibles.

L'ensemble des opérations de connexion (wedge-bonding) et de manipulation des échantillons est effectuée alors que le connecteur TOS est relié à une *boîte-test* (figure 2.13). Cette dernière assure le contrôle du potentiel électrostatique des contacts (tous reliés à la masse via une résistance de $1\text{M}\Omega$) et permet de travailler sur l'échantillon en toute sécurité. Alternativement, la boîte-test peut servir à la mesure des propriétés de transport de l'échantillon lorsqu'une première estimation est requise. Ces précautions assurent une plus grande longévité aux échantillons et permettent d'alterner rapidement plusieurs configurations de mesure (mesure dans cryostat ^4He , dans cryostat ^3He , dans cryostat avec champ magnétique statique) sans avoir recours aux opérations délicates de dé-connexion et re-connexion des échantillons.

2.7.2 Canne de transport

Deux types de cannes de transport de diamètre différents pour s'adapter au cryostat ^4He et ^3He (figure 2.14-a) ont été développées. L'ensemble des cannes de mesure possède une sonde de température (diode DT-670 ou cernox), un chauffage (enroulement résistif au niveau du connecteur TOS), une bobine *pick-up* dont la tension à ses bornes permet de calculer l'évolution du champ magnétique lors du pulse (figure 2.14-b). Les fils de mesure sont torsadés par paires afin de limiter les tensions induites. Chaque paire est dédiée à la mesure de la résistance longitudinale, de Hall ou à l'injection du signal dans un échantillon. Sur les cannes ^4He , la rotation du porte échantillon permet de fixer l'angle entre l'échantillon et le champ magnétique entre 0 et 90° . L'angle peut être mesuré avec précision grâce à une bobine pick-up solidaire du porte-échantillon (figure 2.14-c et -d). Des enveloppes en quartz peuvent être adaptées à la canne afin de conserver sous vide ou sous atmosphère contrôlée les échantillons sensibles à leur environnement direct (figure 2.14-a). Elles permettent également de réaliser *in situ* les recuits thermiques d'échantillons sous vide ou atmosphère contrôlée.

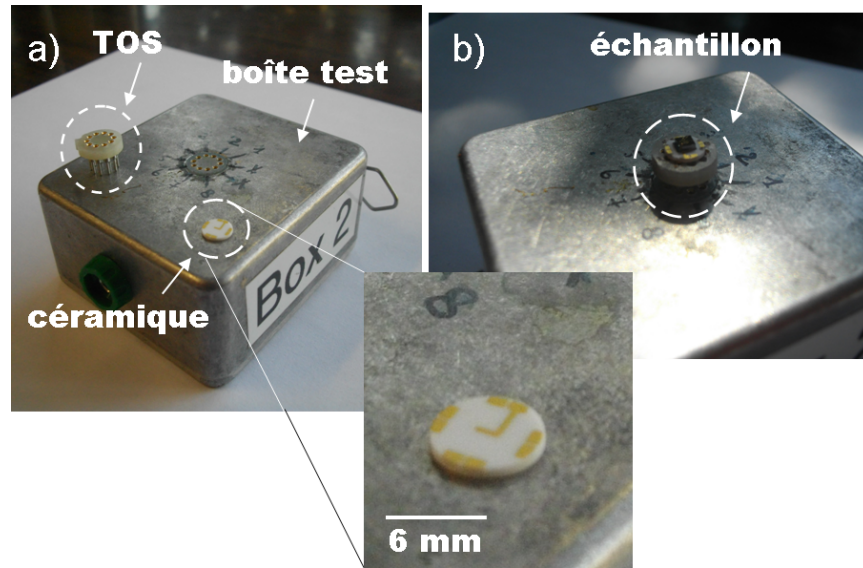


Figure 2.13 – a) Boîte de test sur laquelle est déposé un support TOS 10 broches commun à toutes nos cannes de mesure, ainsi qu'un support en céramique 8 contacts. Plus de détails sont visibles dans l'encart. b) L'ensemble $\text{Si}/\text{SiO}_2/\text{céramique}/\text{substrat}$, dénommé par la suite échantillon sur son support de test pouvant être raccordé au différents instruments de mesure.

2.7.3 Mesures en champ magnétique intense

Le magnétotransport consiste à mesurer la résistance électrique d'un échantillon en fonction du champ magnétique. La résistance étant définie par le rapport de la tension appliquée entre les bornes d'un échantillon par le courant qui le traverse, l'expérimentateur peut choisir soit de maintenir le courant constant et de mesurer la tension, ou au contraire de fixer une différence de potentiel alors que les variations de courant sont enregistrées. La première méthode est utilisée lorsque la résistance de l'échantillon est faible par rapport à l'impédance d'entrée de l'amplificateur de tension (de l'ordre d'une centaine de $\text{M}\Omega$). Dans le cas contraire, une mesure du courant sera privilégiée en profitant de la faible impédance des convertisseurs courant-tension (faible par rapport à la résistance de l'échantillon). Ces deux méthodes sont compatibles avec l'utilisation des champs magnétiques pulsés.

La durée de l'impulsion de champ magnétique étant relativement courte, un système d'acquisition haute-fréquence (max. 4MHz) est synchronisé avec le déclenchement du pulse. Le signal est enregistré dans un format numérique et peut être exploité par la suite. Il est important de noter que le signal *brut* contient à fois le signal utile (la variation du courant ou de la tension aux bornes de l'échantillon en fonction du champ magnétique) mais aussi un signal parasite dit de *tension induite*. Ce dernier est directement proportionnel à la dérivée temporelle du champ magnétique $\frac{dB}{dt}$ ainsi qu'à l'aire des boucles s'appuyant sur les fils de mesure. Afin de minimiser la tension induite, il convient de rechercher des pulses de champ magnétique long (minimisation de $\frac{dB}{dt}$) et de limiter au maximum les boucles formées par les fils. Alors que la première solution est limitée par des contraintes techniques propres à la génération des champs magnétiques pulsés, la deuxième est exploitée en utilisant un faisceau de paires de fils torsadés dans les cannes de mesure ainsi qu'une configuration électrique adaptée du connecteur TOS (cf section précédente 2.7.1). Cependant, même en prenant de très nombreuses précautions, un signal induit persiste toujours et il convient de l'éliminer totalement. A cette fin, nous exploitons les propriétés de symétrie /anti-symétrie de la tension induite en alternant le signe du champ magnétique et/ou du courant (tension) injecté (appliquée). En général, cette technique de suppression de l'induit est très efficace mais nécessite au moins deux ou trois pulses de champ magnétique afin d'extraire une courbe. Dans le cas où le nombre de pulses disponibles (ou le temps dédié à l'expérience) est limité, une compensation numérique du signal induit (moins précise) est

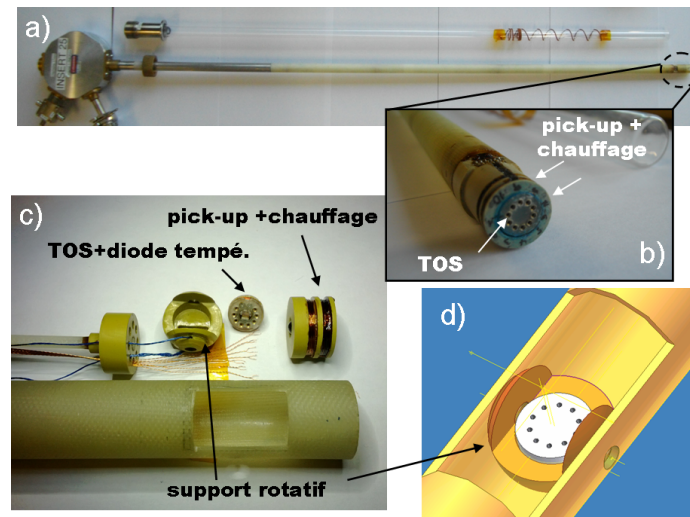


Figure 2.14 – a) Canne de transport ^4He et son enveloppe de protection en quartz. L'enveloppe permet de maintenir l'échantillon sous une atmosphère contrôlée. b) Toutes les cannes sont équipées d'un support TOS, d'une bobine pick-up pour la mesure du champ magnétique et d'un enroulement résistif chauffant. c) et d) Une autre version de la canne de mesure permet de fixer l'angle entre l'échantillon et le champ magnétique entre 0 et 90° .

privilegiée. Elle consiste à soustraire au signal brut $S(B)$ une fraction constante de la tension induite $I(B)$ aux bornes de la bobine pick-up : $V(B) = S(B) - \alpha I(B)$. Le coefficient α est déterminé graphiquement (ou à l'aide d'un algorithme) lorsqu'il existe une adéquation (presque) parfaite entre la magnétorésistance enregistrée pendant l'augmentation du champ magnétique et sa diminution (figure 2.15).

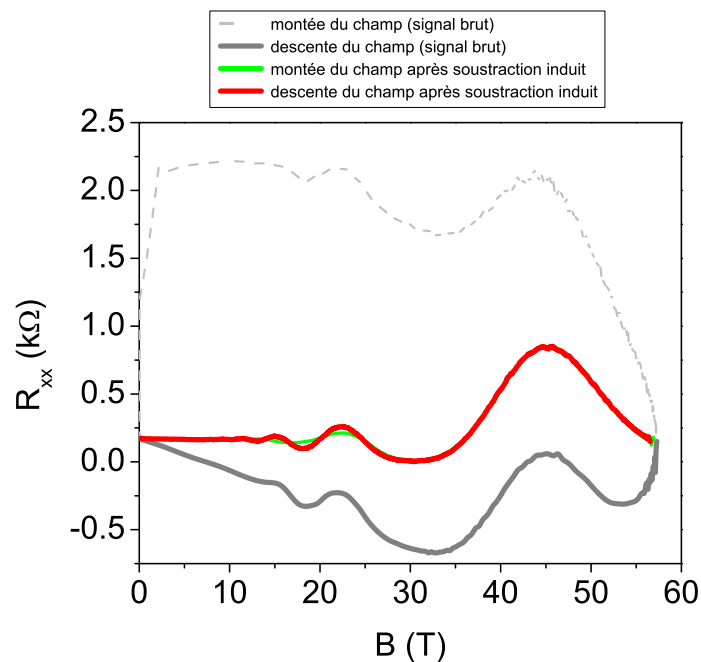


Figure 2.15 – Malgré de très nombreuses précautions, un signal induit est toujours superposé au signal brut. Ce signal induit peut être compensé numériquement par soustraction au signal brut $S(B)$ d'une fraction constante de la tension induite $I(B)$ aux bornes de la bobine pick-up : $V(B) = S(B) - \alpha I(B)$. Le coefficient α est déterminé graphiquement (ou à l'aide d'un algorithme) lorsqu'il existe une adéquation (presque) parfaite entre la magnétorésistance enregistrée pendant la montée du champ magnétique et sa descente.

Enfin, lorsque l'impédance de l'échantillon le permet, la technique de mesure par détection synchrone peut être mise en place. L'excitation de l'échantillon est modulée à une fréquence f_{ex} de l'ordre de quelques KHz : elle doit être évidemment supérieure aux fréquences caractéristiques du pulse de champ magnétique f_{pulse} ainsi qu'aux fréquences propres de vibration mécanique du système f_{vib} . Le signal enregistré est démodulé numériquement et ne contient pas de tension induite parasite puisque $f_{ex} \neq f_{pulse}$. Cette technique permet d'obtenir un très bon rapport signal/bruit et autorise la mesure de signaux très faibles amplitudes même superposés à un fond continue important. Ainsi, elle est particulièrement adaptée à la mesure des oscillations de la magnétorésistance.

Chapitre 3

Hétérointerface conductrice LaAlO₃/SrTiO₃

En 2004, Othomo et Hwang ont ouvert la voie à l'étude des propriétés de transport électronique à l'interface entre deux isolants de bandes LaTiO₃ (LAO) et SrTiO₃ (STO) [Othomo and Hwang, 2004]. Cette interface est remarquable par la diversité des phénomènes physiques dont elle est le siège : transition de phase isolant-métal avec un gaz électronique bidimensionnel de haute mobilité [Thiel et al., 2006]; présence de phases magnétiques antagonistes telles que le ferromagnétisme et l'anti-ferromagnétisme [Huijben et al., 2007]; transition de phase supraconductrice [Reyren et al., 2007]; coexistence des phases magnétiques et supraconductrices [Bert et al., 2011]. Bien que les principaux mécanismes à l'origine de l'interface conductrice aient été identifiés [Liu et al., 2013], un modèle quantitatif peine à voir le jour. Les états électroniques à l'interface étant plus complexes que dans le cas des semi-conducteurs III-V l'analyse des propriétés de transport requiert une approche particulière. D'autre part, cette structure électronique est sensible aux différents paramètres de croissance, il en résulte une grande dispersion dans les données expérimentales à ce jour et un besoin de clarification évident.

L'utilisation du champ magnétique intense a permis d'explorer la structure électronique de l'interface dans deux séries d'échantillons nommés A et B, élaborés par le Pr. Ariando et son équipe, de l'université Nationale de Singapour. La série A est composée de trois échantillons élaborés dans les mêmes conditions SA-E1, SA-E2 et SA-E3. L'observation de l'effet Hall en fonction de la température et dans une large gamme de champ magnétique met en évidence le caractère multibande du transport électronique. D'autre part, la présence à fort champ magnétique d'oscillations de Shubnikov de Haas permet d'estimer la masse effective et la densité des porteurs de haute mobilité. Dans la série B, la modulation de la densité de porteurs grâce à un dispositif à effet de champ permet d'explorer les différents états électroniques à l'hétéro-interface. Dans un premier temps, nous présenterons en détail l'hétérostructure LAO/STO ainsi que les différents mécanismes à l'origine du gaz électronique 2D à l'interface. Nous proposerons ensuite, en nous appuyant sur les différents travaux expérimentaux et théoriques réalisés, une structure de bande simplifiée, en adéquation avec nos mesures de transport.

3.1 Généralités

L'hétérostructure LAO/STO appartient à la catégorie des oxydes métalliques cristallisant sous la forme perovskite ABO_3 (figure 3.1-b). La maille élémentaire ABO_3 est une maille cubique dont les sommets sont occupés par des cations métalliques A . L'ensemble des atomes d'oxygène O au centre de chaque face de la maille forme un octaèdre centré sur l'atome B au centre du cube. Ainsi suivant la direction (001) la structure est composée d'une alternance de plans AO et BO_2 (figure 3.1-a). La diversité des tailles et des valences des cations A et B conduit à une multitude de propriétés physiques déjà exploitées dans des applications industrielles [Zubko et al., 2011] :

- $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$ pour l'effet piezo-électrique
- $\text{PbZr}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$ pour la nouvelle génération de mémoire RAM ferroélectrique
- LiNbO_3 en optoélectronique
- BaTiO_3 comme thermistor
- SrTiO_3 comme capacité grâce à sa grande permittivité diélectrique

Le désaccord des paramètres de maille (3%) permet la croissance epitaxiale de LAO sur un substrat de STO cristallin. Bien que les deux éléments pris séparément soient des isolants dont les énergies de bande interdite sont $\Delta=5.6$ et 3.2eV respectivement, un gaz électronique bidimensionnel émerge à l'interface [Ohtomo and Hwang, 2004].

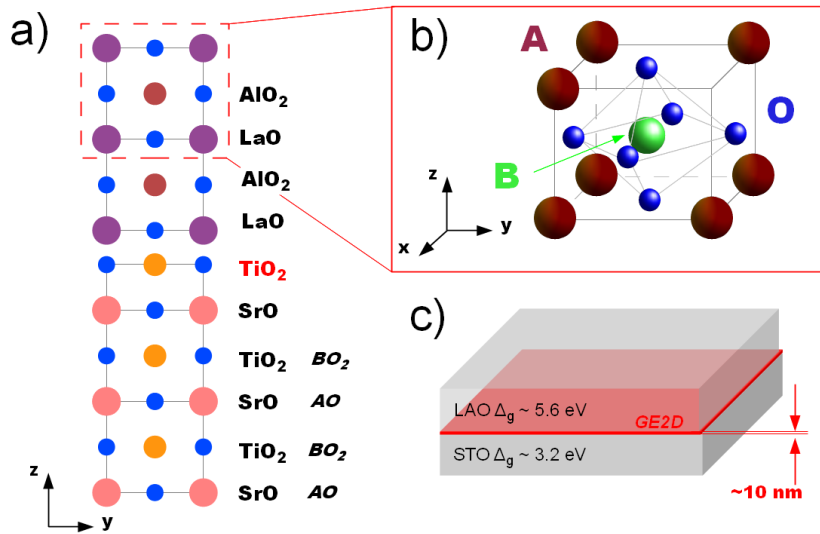


Figure 3.1 – a) Schéma de l'hétérostructure LAO/STO composée d'un empilement de plans SrO/TiO_2 et LaO/AlO_2 selon la direction z (001). A l'interface, STO est terminé par un plan TiO_2 . Le rectangle rouge désigne une maille élémentaire. b) Détails de la maille élémentaire : les cations métalliques occupent les sites A et B . Le cation B est au centre d'un octaèdre formé par les anions O^{2-} . c) LAO et STO sont deux isolants de bande de gap $\Delta=5.6$ et 3.2 eV respectivement. Un gaz bidimensionnel d'électrons (2DEG) se développe dont l'extension spatiale est de l'ordre de la dizaine de nm [van Heeringen et al., 2013].

Le dépôt par ablation laser pulsé (*Pulsed Laser Deposition, PLD*) est une méthode de choix pour la croissance de LAO/STO car à l'inverse de l'épitaxie par jet moléculaire, elle peut être réalisée sous une pression relativement élevée d'oxygène. La croissance est réalisée sur un substrat de STO, chimiquement traité pour présenter une surface terminée par un plan TiO_2 . Une cible monocristalline de LAO est sublimée grâce à des pulses laser d'énergie de l'ordre du joule, à une fréquence d'environ 1 Hz. La croissance peut être suivie précisément couche par couche par diffraction d'électrons de haute énergie (*RHEED*) [Mannhart et al., 2008]. Les différents recuits effectués sous atmosphère d'oxygène après dépôt permettent de moduler la densité électronique de l'interface en réduisant le nombre de lacunes donneuses d'électrons (cf. paragraphe suivant) [Liu et al., 2013].

Les électrons localisés à l'interface, dont l'origine est discutée au paragraphe suivant, occupent les états électroniques des orbitales $3d$ du Ti des premiers plans TiO_2 de STO, en conséquence, l'extension spatiale du gaz électronique est de l'ordre de la dizaine de nanomètres (figure 3.1-c)

[van Heeringen et al., 2013]. L'occupation des bandes d (bandes s dans le cas des semiconducteurs III-V) soumet les électrons aux phénomènes d'échange à l'origine des phases magnétiques et supraconductrices observées à l'interface [Stemmer and James Allen, 2014].

3.2 Origine du gaz électronique à l'interface LAO/STO

3.2.1 Origine électrostatique

Plusieurs mécanismes ont été évoqués pour expliquer l'origine de l'interface conductrice : le plus mentionné dans la littérature est d'origine électrostatique (connu sous le nom de catastrophe polaire). En effet chaque plan atomique de LAO est alternativement polarisé positivement (LaO^+) et négativement (AlO_2^-). Une charge $\pm e$ est donc accumulée par chaque plan atomique (par unité de surface de maille élémentaire). Il en résulte une fluctuation périodique positive du champ électrique dans la direction perpendiculaire à l'interface conduisant à une divergence du potentiel électrique, lorsque le nombre de couches atomiques croît (figure 3.2-a). La mise en évidence de la transition isolant-métal de l'interface pour une épaisseur critique de LAO [Thiel et al., 2006] de 4 couches au minimum est un argument fort en faveur ce scénario. La croissance d'une couche de Co sur l'hétérostructure LAO/STO modifie le profil électrostatique et supprime la nécessité d'une épaisseur critique [Lesne et al., 2014]. La reconstruction électronique par transfert d'une charge $+e/2$ par maille élémentaire vers les orbitales d du Ti à l'interface, au delà d'une certaine valeur du potentiel électrique, permet d'éviter cette divergence. Dans le cas de cette nouvelle répartition de charge, le champ électrique oscille alors autour de zéro et le potentiel reste fini (figure 3.2-b). Lorsque le substrat de STO n'est pas terminé par un

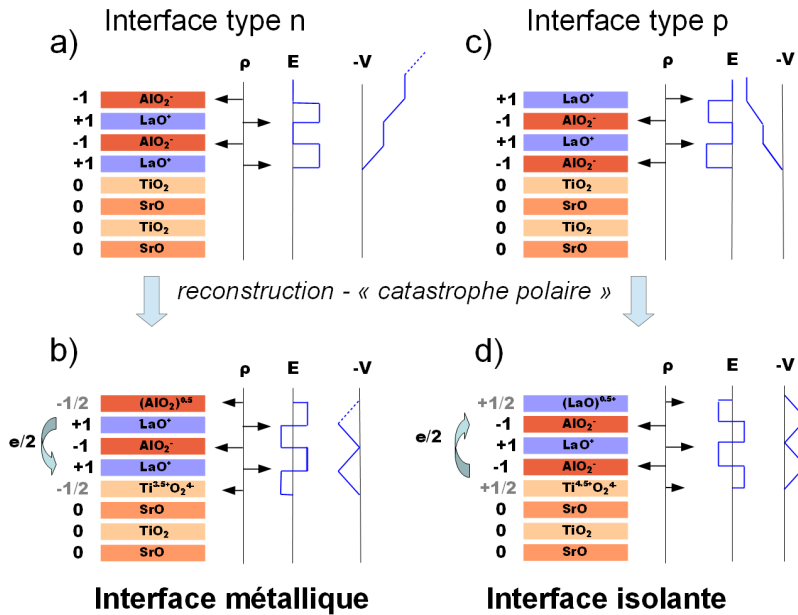


Figure 3.2 – a) L'interface LAO/STO est polaire : contrairement à STO chaque plan atomique (LaO^+) et (AlO_2^-) porte une charge $\pm e$ par maille élémentaire. Par conséquent, le potentiel électrostatique diverge avec le nombre de couches de LAO. b) Afin d'éviter la divergence du potentiel électrique, une charge $+e/2$ par maille élémentaire est transférée vers l'interface. Le champ électrique oscille alors autour de 0 et le potentiel électrostatique reste fini. c) Le potentiel électrostatique diverge également dans le cas d'une croissance de LAO sur un plan SrO. d) L'interface p est isolante dans le cas d'une reconstruction électronique puisque les états de valence mixte $\text{Ti}^{4.5+}$ sont inaccessibles. D'après [Mannhart et al., 2008].

plan TiO_2 mais par un plan SrO, la croissance de LAO polaire conduit également à une divergence du potentiel électrostatique (figure 3.2-c). Cette divergence est contrebalancée par le transfert d'une demi charge électronique par maille élémentaire depuis les lacunes d'oxygène vers l'interface (figure 3.2-d) [Mannhart et al., 2008]. Cependant l'interface reste isolante puisque les états de valence mixte $\text{Ti}^{4.5+}$ sont inaccessibles. Le modèle fondé sur la reconstruction électronique prévoit une densité de

porteurs à l'interface d'environ $n_0 \approx 3 \cdot 10^{14} \text{cm}^{-2}$. Or, cette densité est généralement plus élevée d'un ordre de grandeur que les données expérimentales [Chen et al., 2010a, Guduru et al., 2013]. Le modèle simplifié de la catastrophe polaire dans le cas de la croissance stoechiométrique et cristalline de l'interface polarisée LAO/STO n'est donc pas suffisant pour décrire quantitativement la densité de porteurs à l'interface. De plus, la croissance de LAO amorphe non polaire sur un substrat de STO terminé par un plan TiO_2 conduit aussi à une interface conductrice. Dans ce cas, d'autres mécanismes, comme le dopage par les lacunes d'oxygène, doivent être pris en compte pour décrire la nature des porteurs à l'interface.

3.2.2 Mécanismes complémentaires à l'origine du gaz électronique à l'interface

La présence de lacunes d'oxygène dans le substrat de STO ou dans la couche mince de LAO dépend des traitements thermiques du substrat avant et après épitaxie, ainsi que de la pression en oxygène dans le bâti de croissance. La présence de lacunes, agissant comme réservoir d'électrons peut modifier la densité de porteurs à l'interface sur un ordre de grandeur. Lorsque la pression en oxygène est relativement importante lors de la croissance (10^{-4} torr), la densité de lacunes est faible et l'interface est peu dopée. La résistivité est alors plus élevée et suit un comportement thermiquement activé en fonction de la température (figure 3.3-a). A l'inverse, lorsque la densité de lacunes et donc la densité de porteurs est importante, le comportement de la résistivité en fonction de la température est métallique.

Les lacunes d'oxygène peuvent dans certains cas devenir la principale source de porteurs de charge. C'est le cas à l'interface amorphe LAO/STO où la reconstruction électronique ne peut s'établir par la catastrophe polaire [Liu et al., 2013]. Un troisième scénario peut être évoqué : l'interdiffusion La/Sr intervenant sur une épaisseur de 0.6 nm (ce qui correspond à 3 mailles élémentaires). Toutefois, sa contribution à l'origine des porteurs de charge de l'interface n'est pas prépondérante en comparaison avec les deux phénomènes précédents [Chen et al., 2010a].

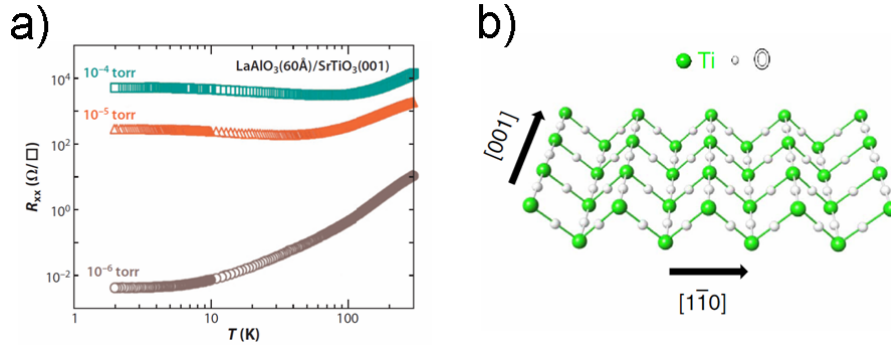


Figure 3.3 – a) Résistivité de l'interface LAO/STO en fonction de la température pour des échantillons élaborés ou recuits, sous différentes pressions de dioxygène. La résistivité des échantillons est fonction de la densité des lacunes d'oxygène. b) Plan TiO_2 de l'interface dans le cas d'une croissance de LAO sur la face (011) de STO. La différence d'arrangement des chaînes d'atomes Ti dans les directions $[001]$ et $[1\bar{1}0]$ modifie les propriétés de transport suivant ces deux directions. Extrait de [Mannhart et al., 2008, Annadi et al., 2013].

3.2.3 Interfaces (011) et (111)

Une interface conductrice de haute mobilité électronique est également mise en évidence pour des orientations (011) et (111) de STO [Herranz et al., 2012]. Les phénomènes à l'origine du 2DEG à l'interface sont les mêmes que ceux à l'origine de l'interface (001). Néanmoins, les propriétés de transport électronique sont sensibles à l'orientation des plans TiO_2 de STO (figure 3.3-b) [Annadi et al., 2013]. Dans le cadre de cette thèse, nous ne nous sommes intéressés qu'à l'interface (001) uniquement. L'autre orientation ne sera pas discutée par la suite.

3.3 Etats électroniques à l'interface LAO/STO

Les différentes mesures de spectroscopie de photoélectrons (*X-ray ARPES*) démontrent clairement, en accord avec les résultats des calculs *ab initio*, l'occupation des orbitales $3d$ du Ti par les électrons de l'interface. Le confinement du gaz électronique intervient sur une dizaine de nanomètres et englobe les premiers plans atomiques TiO_2 de STO [van Heeringen et al., 2013, Berner et al., 2013]. STO peut supporter une valence mixte, c'est-à-dire que les ions titane peuvent exister sous la forme Ti^{3+} ou Ti^{4+} . De plus, la différence d'énergie entre les bandes de conduction (t_{2g}) de STO issues des orbitales d du Ti et celles du La de LAO (de même symétrie) ainsi que leur position cristalline relative limitent leur hybridation (figure 3.4). Par conséquent, la conduction électronique dans LAO/STO se fait par des états électroniques issus de STO. [van Heeringen et al., 2013]. Les nombreuses études

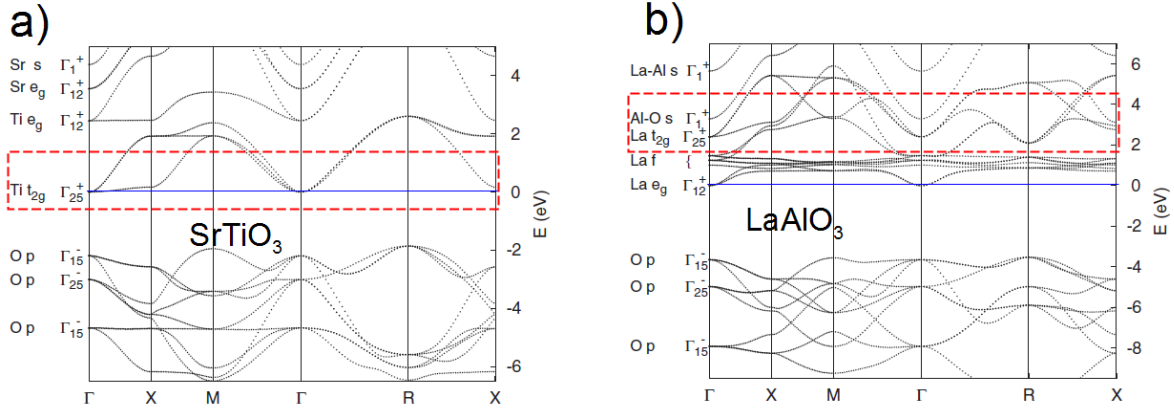


Figure 3.4 – Structure de bande de STO (a) et LAO (b) massifs, de maille perovskite cubique, calculée par DFT. Le couplage spin-orbite n'est pas pris en compte. Les électrons de l'interface occupent les orbitales t_{2g} de STO (encadré rouge), proches du niveau de Fermi (repéré par la ligne bleue). Les bandes électroniques de même symétrie (t_{2g}) issues de LAO massif sont situées à 2eV du niveau de Fermi. Le recouvrement des états t_{2g} de STO et LAO est donc très faible : l'étude des propriétés électroniques de l'interface se limite à l'étude de la structure de bande de STO. Extrait de [van Heeringen et al., 2013]

théoriques et expérimentales (spectroscopie et transport) qui ont été menées sur la surface clivée ou dopée de STO peuvent servir à définir la structure de bande de l'hétérointerface LAO/STO [Santander-Syro and Copie, 2011, Khalsa and MacDonald, 2012, Kajdos et al., 2013]. Ces études soulignent la nécessité de prendre en compte les déformations du réseau cristallin de STO, le couplage spin-orbite ainsi que l'effet du confinement électronique dans le calcul de la structure de bandes afin de pouvoir interpréter les résultats du transport électronique.

3.3.1 Effets du champ cristallin

Sous l'action du champ cristallin de symétrie octaédrique formé par les atomes d'oxygène, la dégénérescence des orbitales $3d$ du Ti au centre de la maille élémentaire cubique de STO est levée et donne lieu à deux sous-bandes : t_{2g} issue des orbitales d_{xy}, d_{xz}, d_{yz} et e_g issue des orbitales $d_{x^2-y^2}, d_{z^2}$ séparées par un gap d'environ 2 eV (figure 3.5-a). Au point Γ de la première zone de Brillouin, les bandes de conduction t_{2g} peuvent être schématisées par trois bandes ayant le caractère d_{xy}, d_{xz} ou d_{yz} selon k_y . Les bandes électroniques, issues d'une combinaison linéaire d'orbitales atomiques sont nommées d'après leur composante principale (figure 3.5-c). Parmi ces trois bandes, la bande d_{xz} est la moins dispersive, le recouvrement entre orbitales d_{xz} dans l'espace réel selon l'axe z étant le plus faible.

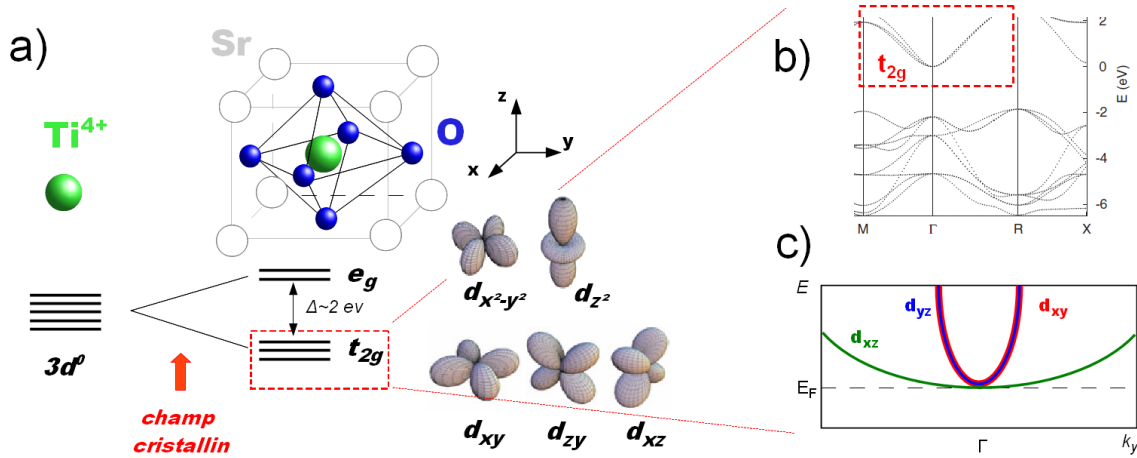


Figure 3.5 – a) La dégénérescence des orbitales d est levée sous l'action du champ cristallin octaédrique en orbitales t_{2g} et e_g séparées par un gap de 2eV . b) Dans le matériau massif, le minimum des bandes de conduction t_{2g} (rectangle rouge) est situé autour du point Γ . La structure de bande est un détail de la figure 3.4. c) Détail de la structure de bande au point Γ . Extrait de [van Heeringen et al., 2013, Santander-Syro and Copie, 2011]

3.3.2 Confinement quantique à l'interface

Le confinement du gaz électronique à l'interface par un potentiel V_0 selon la direction z (001) introduit une quantification supplémentaire des états électroniques à l'interface LAO/STO. L'écart énergétique entre les sous-bandes électroniques est inversement proportionnel à la masse effective selon z . Puisque le recouvrement entre sous-bandes d_{xy} est plus important dans la direction z , la masse effective selon cet axe est relativement grande ($m_z^*(d_{xy}) \approx 20m_e$), la séparation entre les différents niveaux de cette sous-bande, dénotée $E_{n=1,2,\dots}$ liée au potentiel V_0 peut être négligée dans une première approximation [Santander-Syro and Copie, 2011]. La séparation énergétique est plus importante pour les deux sous bandes d_{xz} et d_{yz} où $m_z^*(d_{xz}, d_{yz}) \approx 0.7m_e$ (figure 3.6) [Santander-Syro and Copie, 2011]. Ce modèle simple permet de comprendre l'origine des phénomènes multibandes observés par magnéto-

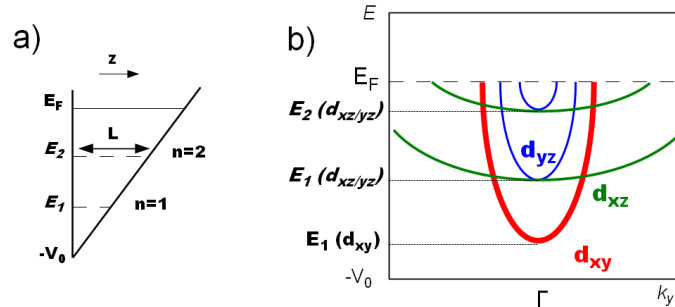


Figure 3.6 – a) Le confinement d'un gaz électronique par un potentiel V_0 le long d'une interface conduit à une levée de dégénérescence des états propres en niveaux d'énergie quantifiée $E_n \propto 1/m^*$. b) L'écart énergétique entre les différentes sous-bandes électroniques notées $E_{n=1,2,\dots}$ est plus importante pour les sous-bandes d_{xz}, d_{yz} de faible masse effective selon la direction z . L'écart énergétique entre les niveaux ($E_2 - E_1 \approx 40\text{meV}$) est négligé en première approximation pour la bande d_{xy} de masse effective forte selon la direction z . Extrait de [Santander-Syro and Copie, 2011].

transport dans LAO/STO et rend compte des mesures effectuées par spectroscopie de photoémission de rayon X résolue en angle [Berner et al., 2013].

3.3.3 Couplage spin-orbite et distorsion structurale

Il est également nécessaire de tenir compte du couplage spin-orbite pour une description plus fine de la structure de bande de l'hétérointerface. La levée de dégénérescence des sous-bandes de spin estimée à $\Delta_{SO} \approx 30\text{meV}$ est a priori accessible par transport électronique à basse température

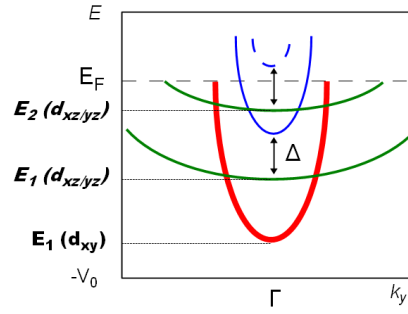


Figure 3.7 – La prise en compte du couplage spin orbite et de la transition de phase structurale engendre une nouvelle levée de dégénérescence estimée à $\Delta_{SO} \approx 30\text{meV}$. Extrait de [Santander-Syro and Copie, 2011].

et sous champ magnétique intense [Santander-Syro and Copie, 2011]. Vers 110K, STO subit une transition de phase structurale de la symétrie octaédrique vers une symétrie tétragonale. La brisure de symétrie suivant l'axe vertical z , lève la dégénérescence dans les deux sous groupes e_g et t_{2g} [Santander-Syro and Copie, 2011]. L'introduction de ces deux contributions conduit à une levée de dégénérescence supplémentaire des états électroniques d'un facteur Δ de plusieurs dizaines de meV (figure 3.7) [Santander-Syro and Copie, 2011]. L'ensemble des corrections engendre une structure électronique où l'écart énergétique entre deux bandes peut être relativement faible (quelques meV, figure 3.8) et la surface de Fermi associée relativement complexe [Cancellieri et al., 2014]. En effet, en-dessous d'une densité de porteurs à l'interface de $n \approx 4 \times 10^{13}\text{cm}^{-2}$, quelques bandes électroniques seulement sont peuplées et les surfaces de Fermi associées sont circulaires (figure 3.8-a). En revanche, pour $n > 4 \times 10^{13}\text{cm}^{-2}$ les surfaces de Fermi associées sont anisotropes (figure 3.8-b et -c).

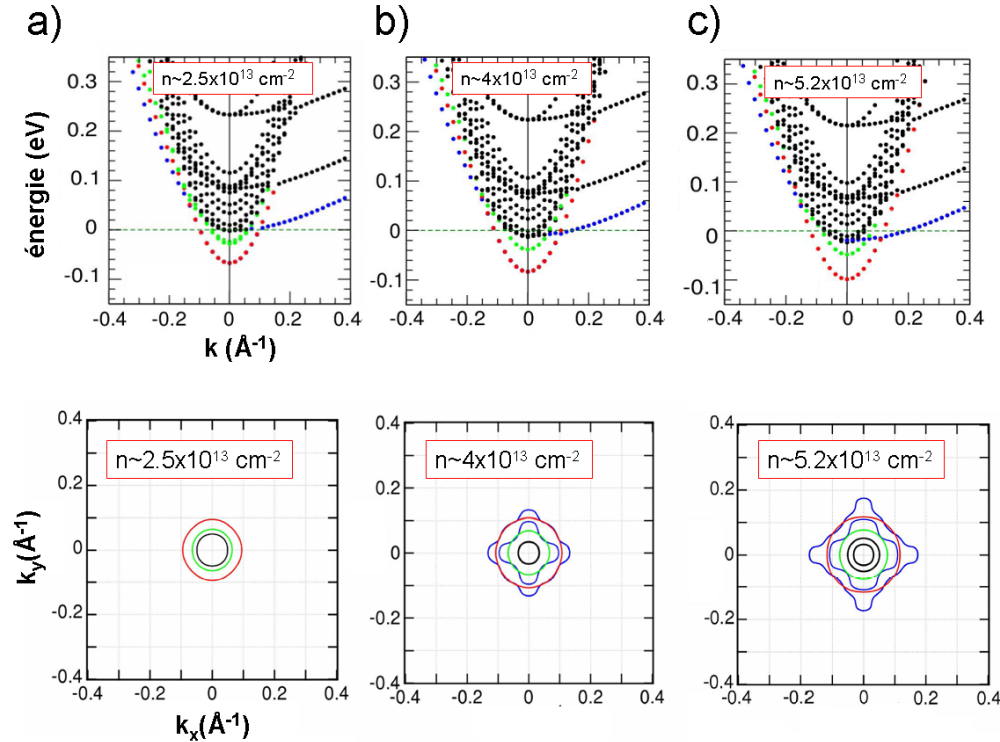


Figure 3.8 – Structure de bande de l'hétérointerface LAO/STO et surfaces de Fermi correspondantes. Le calcul prend en compte notamment le couplage spin-orbite et la distorsion tétragonale calculée pour une densité de porteurs a) $n \sim 2.5 \times 10^{13}\text{cm}^{-2}$, b) $n \sim 4 \times 10^{13}\text{cm}^{-2}$ et c) $n \sim 5.2 \times 10^{13}\text{cm}^{-2}$. Lorsque $n > 4 \times 10^{13}\text{cm}^{-2}$, les surfaces de Fermi associées sont anisotropes. Extrait de [Cancellieri et al., 2014].

3.4 Magnétotransport

La littérature concernant l'exploration par transport sous champ magnétique de la structure électronique de l'interface LAO/STO est relativement peu abondante. Il faut attendre l'année 2007 pour qu'un premier article rapporte l'observation d'un spectre monofréquentiel d'oscillations SdH associées à un gaz d'électrons 3D [Herranz et al., 2007]. En 2010, des oscillations SdH sont également observées, pour un gaz 2D au niveau d'une interface où la densité électronique est relativement faible $n_{Hall} \approx 10^{13} \text{cm}^{-2}$ [Caviglia et al., 2010]. Dans les deux cas, les échantillons sont produits par ablation laser pulsé. La mobilité des porteurs ($\mu \approx 10\,000 \text{cm}^2/\text{Vs}$), à basse température, reste inférieure de plusieurs ordre de grandeurs à la mobilité atteinte dans les hétérostructures à base de semiconducteurs III-V. Plus récemment, l'existence de plusieurs bandes de conduction au niveau de Fermi a été mise en évidence, soit par la mesure d'un effet Hall non linéaire en fonction du champ magnétique [Guduru et al., 2013] soit à travers l'observation d'un spectre multifréquentiel d'oscillations quantiques [McCollam et al., 2014]. Dans ce dernier cas, une ébauche de la structure électronique à l'interface met en évidence la présence de plusieurs bandes de conduction séparées de quelques meV en adéquation avec les calculs théoriques [van Heeringen et al., 2013]. Les densités et les mobilités des porteurs restent de l'ordre de grandeur de celles des études précédentes.

Les champs magnétiques intenses (60T) sont particulièrement adaptés à l'étude des oscillations quantiques dans de tels systèmes où la mobilité électronique n'excède pas $10\,000 \text{cm}^2/\text{Vs}$. En effet, le critère d'observation des oscillations SdH est $\omega\tau > 1$: la pulsation cyclotron $\omega = \frac{eB}{m^*}$ doit être suffisamment importante face au temps de diffusion élastique τ pour que le régime quantique puisse s'établir (ce qui correspond à la formation d'au moins une orbite cyclotron). Exprimée en fonction de la mobilité $\mu = \frac{e\tau}{m^*}$ des porteurs, la relation devient $\mu B > 1$. Un champ magnétique de l'ordre de 60T, permet d'explorer le régime d'oscillations quantiques de systèmes où la mobilité des porteurs est de l'ordre quelques centaines de cm^2/Vs seulement. L'observation du régime SdH dépend également du rapport entre l'élargissement thermique des niveaux de Landau et la pulsation cyclotron. Le critère $\hbar\omega_c = \hbar\frac{eB}{m^*} > k_B T$ nécessite également l'utilisation de très basses températures. Dans notre étude, le champ magnétique intense apparaît également déterminant pour l'interprétation de l'effet Hall non-linéaire.

3.4.1 Systèmes étudiés

Les trois échantillons de la série A, notés SA-E1, SA-E2 et SA-E3 sont trois hétérostructures de 10 cellules unités de LAO sur un substrat de STO, terminé par un plan TiO₂. LAO a été déposé par ablation laser pulsée avec une fréquence de 2 Hz et de densité énergétique $2J/\text{cm}^2$. La pression en dioxygène est maintenue à 5×10^{-4} Torr pendant la croissance. Une première série de mesures en champ magnétique sur une plage de température de T=2K à T=300K a été réalisée sur les 3 échantillons avec un courant DC de 10 à $100\mu\text{A}$ en veillant à limiter l'effet Joule. L'interprétation de l'effet Hall non linéaire permet d'extraire les paramètres fondamentaux du transport tels que la densité de porteurs et la mobilité, ainsi que de discuter de leur évolution en fonction de la température. Une seconde campagne de mesure a été menée avec les échantillons SA-E2 et SA-E3 dans un cryostat ³He permettant d'atteindre une température minimale de 400 mK. Un courant $i = 15\mu\text{A}$ de fréquence $f = 20\text{kHz}$ est injecté dans les échantillons. L'unique échantillon de la série B, noté SB-E1, est une hétérostructure de 10 cellules unités de LAO sur un substrat de STO, terminé par un plan TiO₂, ayant subi un traitement chimique (acide fluorhydrique) et un recuit avant croissance à 950°C sous 10^{-8} Torr de dioxygène pendant 2 heures. LAO a été déposé par ablation laser pulsée avec une fréquence de 2 Hz et de densité énergétique $2J/\text{cm}^2$. La pression en dioxygène est maintenue à 2×10^{-3} Torr pendant la croissance et la température à 740°C . L'échantillon est ensuite ramené à température ambiante à une vitesse de $-15^\circ\text{C}/\text{min}$ sous une pression de dioxygène de 2×10^{-3} Torr. Il est ensuite recuit à l'air ambiant à 550°C pendant 1 heure.

Afin d'explorer en profondeur la structure de bande électronique de l'hétérointerface, le dispositif est monté en configuration *transistor double couche* à effet de champ, à l'aide d'un liquide ionique, le

diethylmethyl(2-methoxyethyl)-ammoniumbis(trifluoromethylsulfonyl)imide (DEME-TFSI). L'application d'une tension de grille V_g permet ainsi de faire varier la densité de porteurs à l'interface. La tension V_g est appliquée pendant 10 minutes à une température $T=210\text{K}$ alors que tous les contacts de l'échantillon sont reliés à une masse commune (le point de solidification du liquide ionique est à $T=180\text{K}$). La tension est ensuite maintenue constante pendant la descente en température jusqu'à $T=4.2\text{K}$. La mesure sous champ magnétique est réalisée à l'aide d'un détection synchrone avec un courant $i = 10\mu\text{A}_{RMS}$ de fréquence $f = 2\text{kHz}$.

3.4.2 Evolution de la magnétorésistance

La magnétorésistance définie par $MR = R_{xx}(B)/R_{xx}(0)$ ainsi que la résistance de Hall R_{xy} pour les trois échantillons de la série A sont exposées dans la figure 3.9. Pour chaque échantillon, la résistance de Hall constitue la signature d'un système où plusieurs bandes sont impliquées dans le transport électronique. La conduction multibande a été reportée dans LAO/STO [Guduru et al., 2013], LTO/STO [Kim et al., 2010] et également à la surface d'un cristal clivé de STO [Santander-Syro and Copie, 2011]. Les données expérimentales sont comparées à un modèle à

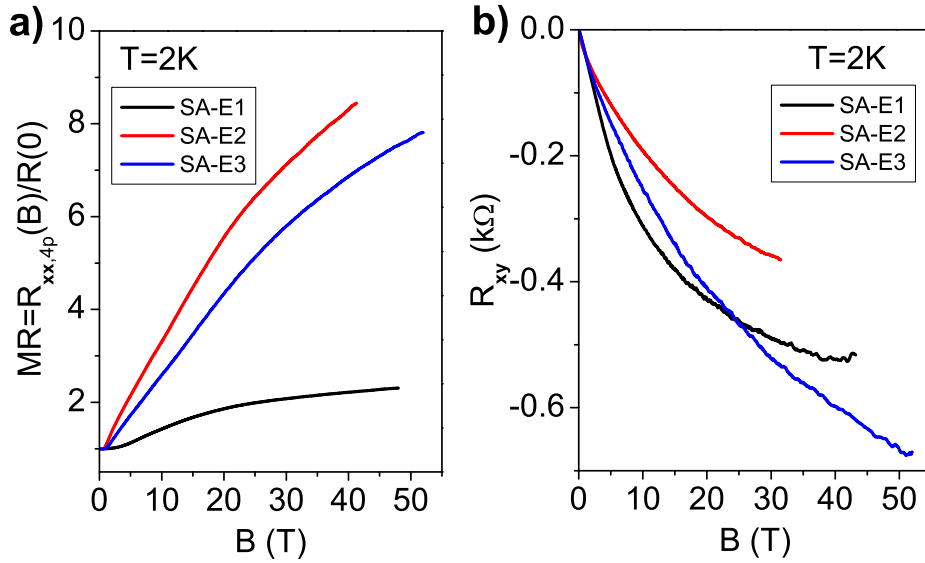


Figure 3.9 – a) Magnétorésistance relative pour les trois échantillons de la série A à une température $T=2\text{K}$. Malgré la similarité des échantillons, on observe des amplitudes de magnétorésistance différentes. b) Résistance de Hall pour les 3 mêmes échantillons. La non linéarité prononcée révèle le caractère multibande du transport électronique.

deux bandes de conduction (tous deux de charge négative) dont les paramètres ajustables sont les densités de porteurs n_1 et n_2 et leurs mobilités respectives μ_1 et μ_2 :

$$R_{xy}(B) = \frac{B (n_1\mu_1^2 + n_2\mu_2^2) + (\mu_1\mu_2 B)^2(n_1 + n_2)}{e (n_1\mu_1 + n_2\mu_2)^2 + (\mu_1\mu_2 B)^2(n_1 + n_2)^2} \quad (3.1)$$

En dessous de $T=50\text{K}$, les données issues du modèle à deux bandes (figure 3.10-b en bleu) ne s'accordent pas avec les données expérimentales (courbes noires), particulièrement à faible champ magnétique ($B < 5\text{T}$). Il en résulte une incertitude sur la valeur de la densité et la mobilité des porteurs les plus mobiles. Cette défaillance du modèle à deux bandes est également constatée dans [Guduru et al., 2013] et [Kim et al., 2010] (interface LaTiO₃ /SrTiO₃). L'existence d'une (ou de plusieurs) bande(s) de conduction supplémentaire(s) peut être à l'origine de cet ajustement très médiocre. Afin de vérifier cette hypothèse, un modèle à trois bandes est adopté pour reproduire la conductivité

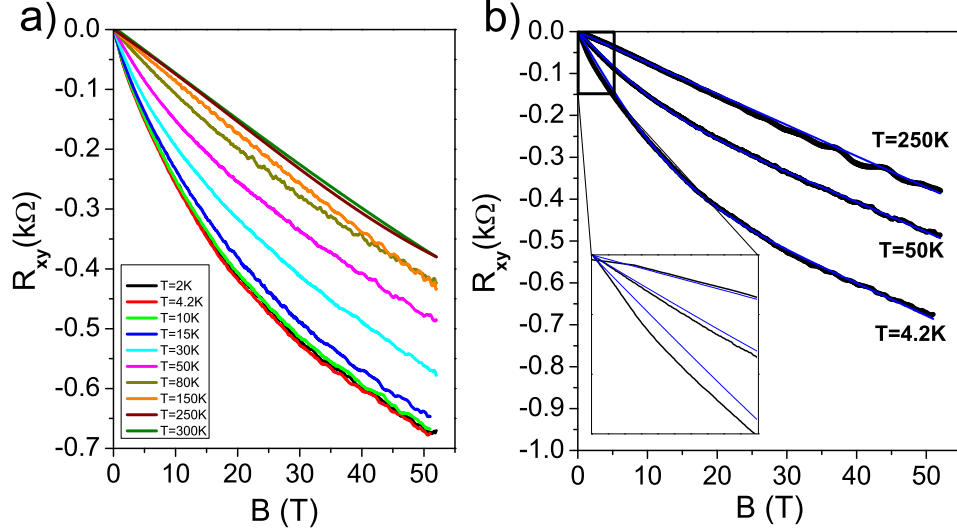


Figure 3.10 – a) Résistance de Hall en fonction de la température pour l'échantillon SA-E3. La non linéarité est visible jusqu'à 100K. b) L'ajustement entre les données expérimentales (courbes noires) et le modèle théorique à deux porteurs (courbes bleues) n'est pas satisfaisant à faible champ magnétique pour $T < 50K$.

longitudinale σ_{xx} (figure 3.11). A titre de comparaison, les résultats d'un modèle à deux bandes sont également reportés sur la même figure. Pour un système multibande, l'expression de la conductivité est plus simple que l'expression de la résistance de Hall (équation 3.1) puisque les contributions de chaque bandes s'ajoutent :

$$\sigma_{xx}(B) = \sum_i \frac{en_i\mu_i}{1 + (\mu_i B)^2} \quad (3.2)$$

A partir des données expérimentale, la conductivité $\sigma_{xx}(B)$ est donnée par :

$$\sigma_{xx}(B) = \frac{\rho_{xx}(B)}{\rho_{xx}^2(B) + \rho_{xy}^2(B)} \quad (3.3)$$

où

$$\rho_{xx}(B) = \frac{WR_{xx}(B)}{L} \quad \text{et} \quad \rho_{xy}(B) = R_{xy}(B) \quad (3.4)$$

avec L la longueur et de W largeur du canal de conduction.

Un bon ajustement des données expérimentales sur l'ensemble de la gamme de température n'est obtenu qu'avec le modèle à trois bandes. A titre d'exemple, pour l'échantillon SA-E3, il est possible d'extraire :

- deux bandes avec une densité de porteurs faible ($n_2, n_3 \approx 1.10^{13} \text{ cm}^{-2}$) et de mobilité importante ($\mu_2 \approx 6000 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ et $\mu_3 \approx 1500 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$)
- une bande avec une densité de porteurs plus importante ($n_1 \approx 5.10^{13} \text{ cm}^{-2}$) de faible mobilité ($\mu_1 \approx 100 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$).

Il convient de noter que le modèle ne permet pas de distinguer la présence de plusieurs bandes ayant des mobilités similaires. L'existence d'un nombre de bandes supérieur à 3 ne peut donc pas être exclue. Il faut aussi remarquer que la densité de porteurs et la mobilité sont sensiblement identiques à celles de la référence [Guduru et al., 2013] où les données expérimentales ont été ajustées avec un modèle à deux bandes. Une bande est peuplée avec une densité de porteurs $n_1 \approx 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ de mobilité $\mu_1 < 100 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ tandis que le seconde bande est peuplée avec une densité de porteurs deux ordres de grandeur inférieure, $n_2 < 10^{12} \text{ cm}^{-2}$ de mobilité $\mu_2 > 100 \text{ cm}^2/\text{Vs}$. L'ensemble des paramètres est évalué à $T=2K$ pour les trois échantillons de la série A et reporté dans le tableau ci-après avec :

$$n_{tot} = \sum_i n_i \quad (3.5)$$

$$\langle \mu \rangle = (1/n_{tot}) \sum_i n_i \mu_i \quad (3.6)$$

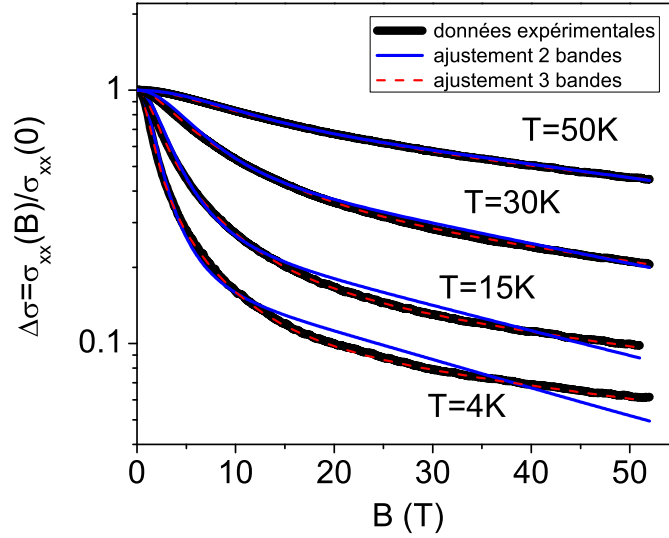


Figure 3.11 – Magnétoconductance à $T=4, 15, 30$ et 50K pour l'échantillon SA-E2 (échelle logarithmique). Les résultats du modèle théorique à deux bandes (courbes bleues) ne s'ajustent pas aux données expérimentales (courbes noires) en dessous de 50K . En revanche, l'ajustement avec le modèle trois bandes (courbes rouges) est satisfaisant.

	E1	E2	E3
$R_{xx}(4p)$	1.2	0.9	0.4
n_1	20	0.25	5
n_2	0.4	0.1	1
n_3	0.5	0.05	1
n_{tot}	21	0.4	7
μ_1	30	100	100
μ_2	600	1100	1500
μ_3	2000	5500	6000
$\langle \mu \rangle$	100	1000	1100

La densité de porteurs est exprimée en 10^{13}cm^{-2} , la mobilité en cm^2/Vs , la résistance longitudinale en $k\Omega$.

La densité de porteurs totale n_{tot} varie de deux ordres de grandeurs entre l'échantillon SA – E2 et SA – E3, alors que l'évolution de la magnétorésistance et de l'effet Hall sont similaires (figure 3.9). Néanmoins, pour ces deux échantillons, la bande de conduction ayant la plus forte densité de porteurs possède également la plus faible mobilité, tandis que dans les deux autres bandes, nous constatons une situation inverse. Ainsi, les mobilités moyennes $\langle \mu \rangle$ des échantillons SA-E2 et SA-E3 sont similaires et de l'ordre de $1000\text{cm}^2/\text{Vs}$ tandis que la mobilité moyenne de l'échantillon SA-E1 est plus faible, soit environ $100\text{cm}^2/\text{Vs}$.

Il est intéressant de remarquer que pour ces deux échantillons, le rapport entre les densités de porteurs de faible mobilité sur les densités de porteurs de plus forte mobilité ($n_1/(n_2+n_3)$) sont du même ordre de grandeur ($5/3$ pour SA-E2 et $5/2$ pour SA-E3), ce qui peut expliquer la similitude de la magnétorésistance observée.

Il existe une différence notable de presque une décade entre les résistances deux pointes des 3 échantillons. Ces différences peuvent être liées aux processus de croissance, de connexion et également à un effet de vieillissement inhomogène selon les échantillons.

L'évolution en fonction de la température de la densité des porteurs et de leurs mobilités pour l'échantillon SA-E2 est exposée dans la figure 3.12. La densité totale de porteurs est globalement

constante en température (autour de $7 \times 10^{13} \text{cm}^{-2}$), en revanche, les densités des porteurs minoritaires n_1 et n_2 diminue de plusieurs ordres de grandeurs au delà de 20K. Ce phénomène a été associé par *Kim et al.* [Kim et al., 2010] à une augmentation de l'extension spatiale du gaz électronique avec la température. Dans cette publication, le gaz électronique de l'interface est comparé au cas des semiconducteurs δ -dopés. Pour une forte concentration de dopant N_D , plusieurs sous-bandes sont peuplées et l'effet Hall est non-linéaire. L'extension spatiale z dans la direction perpendiculaire à l'interface d'un gaz d'électron est inversement proportionnelle à la masse effective m^* . Pour un potentiel de confinement en "V" et dans le cas d'un dopage δ de densité N_D , l'extension spatiale s'exprime par $z \approx (\hbar^2 \epsilon / e^2 N_D m^*)^{1/3}$. A basse température, la permittivité diélectrique ϵ de STO augmente de deux ordres de grandeurs. Le potentiel de confinement est donc d'avantage écranté : l'extension spatiale du gaz 2D augmente. Une fraction des porteurs de l'interface est alors susceptible d'occuper les bandes électroniques localisées sur les deuxième ou troisième plans de STO (à partir de l'interface) [Cancellieri et al., 2014]. La mobilité des porteurs dans chaque sous-bande électrique est sensible à son extension spatiale. Les porteurs occupants les sous-bandes de plus basse énergie sont localisés dans le voisinage très proche de l'interface, ils sont donc soumis aux diffusions provoquées par les défauts présents (dislocations, marches atomiques ...). Les porteurs occupant des sous-bandes électriques d'énergies supérieures sont répartis sur une zone plus importante autour de l'interface, ils subissent une plus faible diffusion et peuvent présenter une mobilité plus élevée. La grande majorité des porteurs (densité n_1) localisés à l'interface présentent donc une faible mobilité (μ_1) tandis qu'une fraction des porteurs de charge (densités n_2, n_3) qui occupent des états électroniques plus distants de l'interface possèdent une plus haute mobilité (μ_2, μ_3). Cette assertion est en adéquation avec l'hypothèse précédente. La température influence la mobilité de la totalité des porteurs dans les trois niveaux : elle diminue au delà de 20K par interaction avec les phonons [Verma et al., 2014].

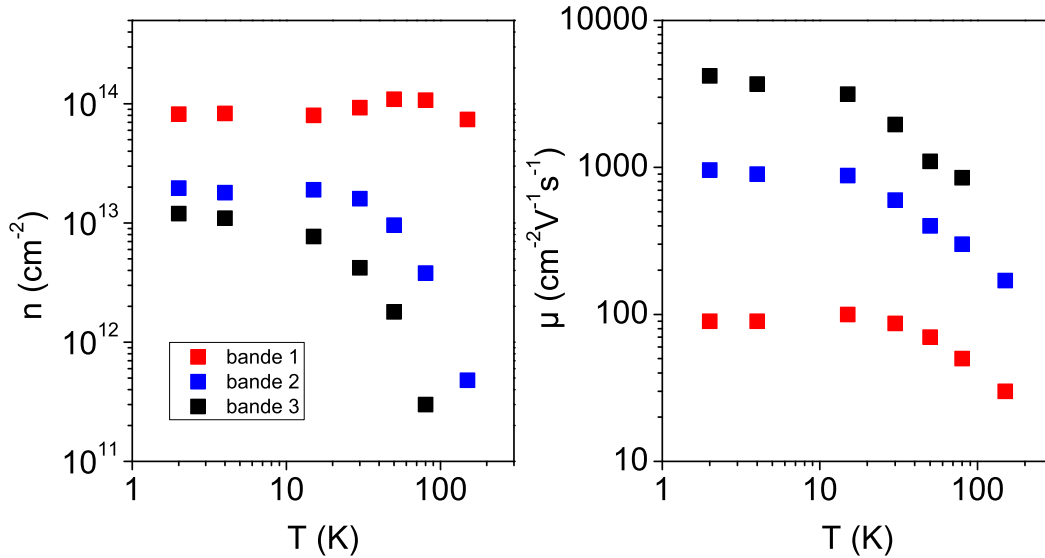


Figure 3.12 – Evolution en fonction de la température de la densité de porteurs et de la mobilité issues du modèle à 3 bandes pour l'échantillon SA-E3. La densité totale de porteurs n_{tot} est constante. Avec la température, les densités des porteurs de haute mobilité (bandes 2 et 3), associées à des états électroniques éloignés des défauts de l'interface, diminuent. La mobilité des porteurs dans chaque bande diminue lorsque la température augmente par interaction avec les phonons.

Guduru et al. [Guduru et al., 2013] utilisent un modèle à deux bandes de conduction pour interpréter leurs mesures de transport à l'interface LAO/STO. Ils constatent l'augmentation de la densité de porteurs peu mobiles avec la température (alors que leur mobilité semble rester constante). Ils concluent à l'existence d'un gap de 6 meV (d'activation thermique) entre une bande d'états électroniques de faible mobilité inférieure en énergie à une bande de plus grande mobilité.

Ils rappellent que les lacunes d'oxygène peuvent agir comme réservoirs d'électrons pouvant être thermiquement activés. Cette hypothèse pourrait expliquer la légère augmentation de la densité de porteurs peu mobiles n_1 au delà de 30K (figure 3.12). Dans notre cas, il peut aussi s'agir d'un artefact numérique d'ajustement du modèle théorique aux données expérimentales, lorsque la densité des porteurs mobiles n_2 et n_3 diminue drastiquement au-delà de T=30K.

Nous avons mis en évidence la présence de plusieurs bandes de conduction contribuant au transport électronique dans l'échantillon SA-E3. Une bande est peuplée avec une forte densité de porteurs ($n_1 \approx 5.10^{13} \text{ cm}^{-2}$) de faible mobilité ($\mu_1 \approx 100 \text{ cm}^2/\text{Vs}$) tandis qu'au moins deux autres bandes, de plus faible densité de porteurs ($n_{2,3} \approx 1.10^{13} \text{ cm}^{-2}$) et de haute mobilité ($\mu_{2,3} > 1000 \text{ cm}^2/\text{Vs}$) se dépeuplent avec la température. La densité de porteurs totale n_{tot} reste toutefois constante. Certains expérimentateurs peuvent être tentés d'ajuster leurs données expérimentales avec le modèle classique de l'effet Hall à une bande, lorsqu'ils ne disposent pas d'un champ magnétique suffisamment fort (typiquement $B < 10T$) pour observer la non linéarité de l'effet Hall. Cette approche est remise en cause dans les mesures de l'effet Hall non linéaire en champ magnétique plus intense. Le modèle le plus simple pour décrire un effet Hall non-linéaire est un modèle à 2 bandes où le coefficient de Hall $R_{H,2}$ s'exprime de la manière suivante :

$$R_{xy}(B) = R_{H,2}B \quad (3.7)$$

avec

$$R_{H,2} = \frac{1}{e} \frac{(n_1\mu_1^2 + n_2\mu_2^2) + (\mu_1\mu_2B)^2(n_1 + n_2)}{(n_1\mu_1 + n_2\mu_2)^2 + (\mu_1\mu_2B)^2(n_1 + n_2)^2}$$

Nous avons démontré la nécessité d'utiliser un modèle à au moins trois bandes pour décrire la physique du système. Le modèle à deux bandes est utilisé ici à titre d'exemple pour sa simplicité, sans modifier la conclusion de la discussion. Supposons que la bande 1 soit peuplée avec une forte densité de porteurs de faible mobilité alors que la bande 2 est peuplée avec une faible densité de porteurs de haute mobilité. Même s'il n'existe *a priori* aucun lien direct entre *forte* densité et *faible* mobilité des porteurs, cette hypothèse est en accord avec les études déjà citées [Guduru et al., 2013, Kim et al., 2010] ainsi que la conclusion du paragraphe précédent. A basse température, on a :

$$n_1 > n_2 \quad \mu_1 < \mu_2 \quad (3.8)$$

Dans ces conditions, à faible champ magnétique (lorsque le $B \rightarrow 0$), et en négligeant le terme $n_1\mu_1$ devant $n_2\mu_2$, le coefficient de Hall dans le cas du modèle à deux porteurs s'écrit :

$$R_{H,2}(B \rightarrow 0, T \rightarrow 0) = \frac{1}{e} \frac{(n_1\mu_1^2 + n_2\mu_2^2)}{(n_1\mu_1 + n_2\mu_2)^2} \approx \frac{1}{en_2} \quad (3.9)$$

Nous avons montré au paragraphe précédent que la densité des porteurs les plus mobiles décroît fortement avec l'augmentation de la température. Ainsi, lorsque $T > 100K$ alors $n_2 \rightarrow 0$ et $\mu_1 < \mu_2$. A faible champ magnétique, le coefficient de Hall devient simplement :

$$R_{H,2}(B \rightarrow 0, T > 100K) \approx \frac{1}{en_1} \quad (3.10)$$

On remarque ainsi qu'aux limites de la gamme de température accessible à l'expérimentateur, le coefficient de Hall dans le cas d'un modèle à 1 bande ne donne pas accès aux mêmes quantités. A basse température et à faible champ magnétique, la *pente* de Hall est proportionnelle à la densité de porteurs de haute mobilité tandis qu'à plus haute température, elle est proportionnelle à la densité de porteurs de faible mobilité (cf figure 3.13). Pour Barone et al, la densité de porteurs semble suivre une loi exponentielle faisant référence à un modèle de conduction thermiquement activé [Barone et al., 2013]. Les auteurs introduisent un gap $E_a \sim 6meV$ entre deux bandes de conduction et ajustent leurs données avec une loi d'Arrhenius du type $n(T) = n_0 + n_1 \exp(-E_a/k_B T)$. La bande

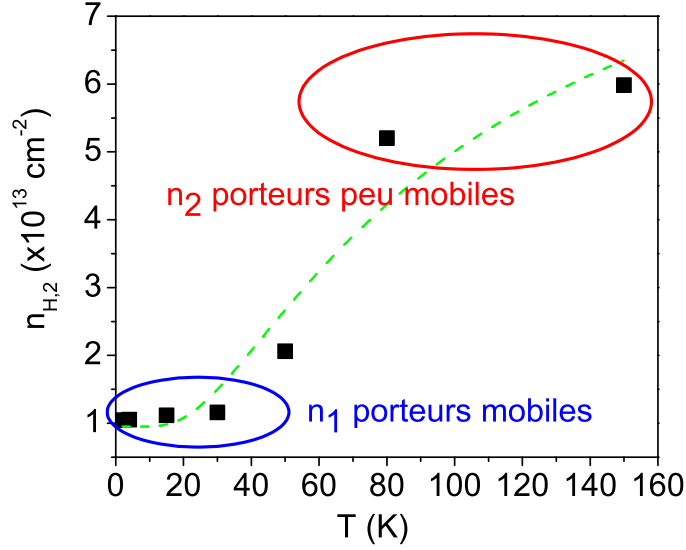


Figure 3.13 – Evolution de la densité de porteurs $n_{H,2}=1/eR_{H,2}$ en fonction de la température. L'évolution de la densité semble suivre une loi exponentielle du type $n(T) = n_0 + n_1 \exp(-E_a/k_B T)$

de plus haute énergie serait une bande de conduction peuplée avec une densité $n(T)$ de porteurs de sorte que $n(T \rightarrow 0) \approx n_0$. La seconde bande correspond à des états électroniques localisés, thermiquement activés vers la bande de plus haute énergie. Notons que cette construction théorique est en contradiction avec le modèle à plusieurs bandes.

3.5 Oscillations quantiques

3.5.1 Modèle de Lifshitz-Kosevitch

Les oscillations de Shubnikov-de Haas sont la manifestation de la quantification de l'énergie des états électroniques par le champ magnétique en niveaux de Landau (figure 3.14-a). Lorsque l'écart énergétique entre niveaux de Landau est suffisamment grand par rapport à leur élargissement Γ , le régime d'oscillations de Shubnikov-de Haas se développe. Dans la discussion qui suit, les mesures ont été réalisées à une température de l'ordre du Kelvin et l'élargissement d'origine thermique peut être négligé ($k_B T \sim 100 \mu eV$). La dégénérescence orbitale $g = \frac{eB}{h}$ de chaque niveau est proportionnelle au champ magnétique B . La dégénérescence totale inclut aussi la dégénérescence de spin et/ou de vallée. Lorsque la dégénérescence de spin n'est pas levée par le champ magnétique, la dégénérescence complète vaut $2eB/h$. A densité de porteurs constante, lorsque le champ magnétique augmente, le nombre de niveaux de Landau remplis (facteur de remplissage $\nu = 2eB/hn$ avec n la densité de porteurs) diminue (figure 3.14-b). Lorsque le niveau de Fermi est aligné avec un niveau de Landau, la densité d'états (DOS) au niveau de Fermi est maximum. La probabilité de diffusion est plus importante et la conduction est donc plus faible (la résistance longitudinale augmente). Lorsque le niveau de Fermi se trouve entre deux niveaux de Landau, les phénomènes de diffusion sont réduits et la conduction augmente (la résistance diminue). Puisque le niveau de Fermi croise successivement les niveaux de Landau en champ magnétique croissant, la résistance longitudinale passe successivement par une série de minima et de maxima : ce sont les oscillations de Shubnikov-de Haas.

Le modèle de Lifshitz-Kosevitch rend compte de la partie oscillatoire de la magnéto-résistance avec le champ magnétique en fonction de la température [Herranz et al., 2006, Schoenberg, 1984] :

$$\Delta R_{xx} \propto \sum_i \exp(-\alpha_i T_{Di}) \frac{\alpha_i T}{\sinh(\alpha_i T)} \sin(2\pi \frac{F_i}{B} + \phi_i) \quad (3.11)$$

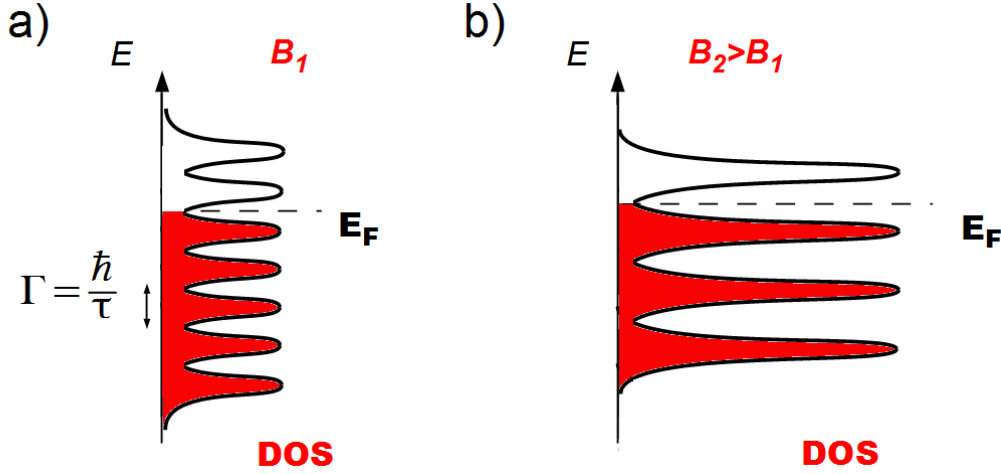


Figure 3.14 – a) Les oscillations de Shubnikov-de Haas sont la manifestation de la quantification de l'énergie des états électroniques par le champ magnétique en niveaux de Landau. Ce régime s'établit lorsque l'écart entre niveaux de Landau est suffisamment grand par rapport à leur élargissement Γ . b) Lorsque l'énergie de Fermi est constante, le nombre de niveaux de Landau remplis, déterminés par le facteur de remplissage, diminue à mesure que le champ magnétique augmente.

La somme \sum_i représente l'ensemble des bandes électroniques intervenant dans la formation des niveaux de Landau : F_i est la fréquence des oscillations : elle est proportionnelle aux aires extrémales (dans l'espace réciproque) formées par les orbites cyclotrons le long de la surface de Fermi et perpendiculaires au champ magnétique.

$$F_i = \frac{\hbar A_{F,i}}{2\pi e} \quad (3.12)$$

Dans le cas d'un gaz d'électrons libres et indépendants bidimensionnel de spin $\frac{1}{2}$ (2DEG), la surface de Fermi est un cercle. L'aire comprise à l'intérieur de ce cercle s'exprime, à champ magnétique nul, en fonction de la densité de porteurs n_{2D} :

$$A_F = 2\pi^2 n_{2D} \quad (3.13)$$

Lorsqu'un champ magnétique est appliqué perpendiculairement au gaz d'électrons, la fréquence des oscillations est donnée par :

$$F_{2D} = \frac{h}{2e} n_{2D} \quad (3.14)$$

L'équation de Lifshitz-Kosevitch s'exprime alors (à température constante) comme :

$$\Delta R_{xx} \propto \sin\left(\frac{h\pi}{eB} n_{2D} + \phi\right) \quad (3.15)$$

où ϕ un facteur de phase. Le terme α_i est associé à l'élargissement des niveaux de Landau sous l'effet de la température. Il est proportionnel à la masse effective m_i^* des porteurs de charge :

$$\alpha_i = \frac{2\pi^2 k_B m_i^*}{\hbar e B} \quad (3.16)$$

L'amplitude des oscillations SdH en fonction de la température et à champ magnétique fixe est donnée par le terme : $\frac{\alpha_i T}{\sinh(\alpha_i T)}$. Il permet de déterminer la masse effective m_i^* des porteurs associés aux oscillations. L'expression $\exp(-\alpha_i T_{D_i})$ correspond à l'enveloppe des oscillations SdH. Le terme T_{D_i} (température du Dingle) rend compte de l'élargissement Γ des niveaux de Landau :

$$T_{D_i} = \frac{\hbar}{2\pi k_B \tau_i} \quad (3.17)$$

où τ_i est le temps de diffusion et permet d'évaluer la mobilité quantique $\mu_{q,i} = \frac{\tau_i}{m_i^*}$ dans chaque série d'oscillations.

3.6 Densité de porteurs associée aux oscillations quantiques

Dans ce paragraphe nous nous intéressons à la composante oscillatoire de la magnétorésistance des échantillons SA-E2 et SA-E3. Les oscillations de SdH sont extraites de la magnétorésistance totale par soustraction d'une fonction monotone polynomiale pour quelques températures comprises entre $T=0.45\text{K}$ à $T=3\text{K}$. Les oscillations ne représentent qu'une petite fraction (pouvant être aussi faible que $\sim 1\%$) du signal total de magnétorésistance (insert de la figure 3.15-a) : la variation d'amplitude de la magnétorésistance est environ 8 fois plus grande que l'amplitude de la composante oscillatoire à $T=0.45\text{K}$ pour les deux échantillons.

Les oscillations de SdH de l'échantillon SA-E2 sont présentées par la figure 3.15-a. Elle apparaissent vers 5T. Dans cette étude le champ magnétique maximum est de 20T. L'amplitude des oscillations décroît avec la température, en accord avec l'équation de Lifshitz-Kosevitch. Les oscillations présentent une allure complexe en fonction de $1/B$: le spectre est donc multifréquentiel. Il indique la formation de niveaux de Landau à partir de plusieurs bandes d'états électroniques. Une transformée de Fourier

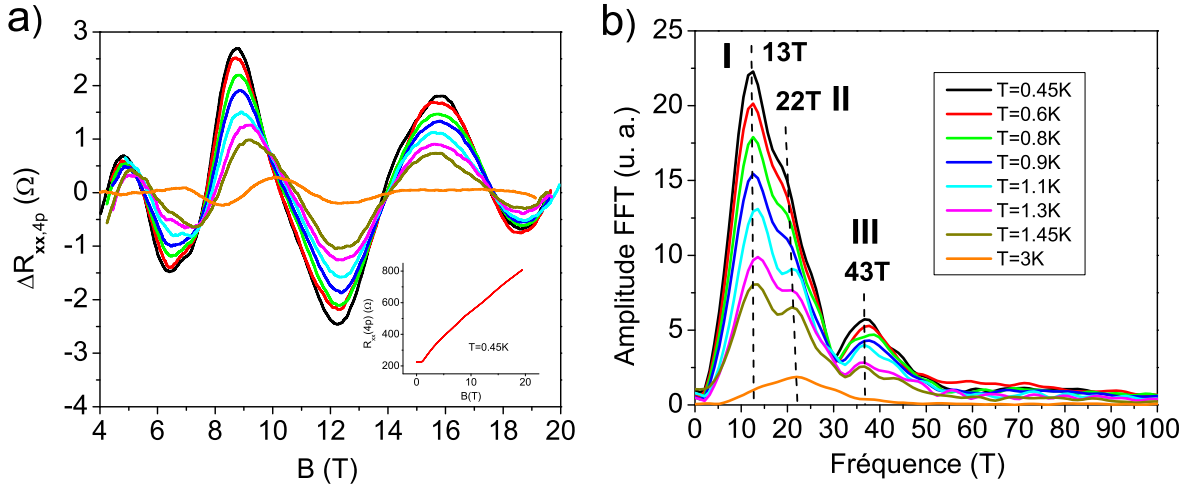


Figure 3.15 – a) Oscillations SdH pour différentes températures (échantillon SA-E2) extraites de la magnétorésistance par soustraction d'une fonction polynomiale. Les oscillations apparaissent vers 5T. Insert : magnétorésistance à une température $T=0.45\text{K}$. L'amplitude des oscillations SdH est faible en comparaison de l'amplitude de la magnétorésistance. b) TF des oscillations SdH pour différentes températures. Trois fréquences sont clairement identifiables : 13T, 22T et 43T.

(TF) permet d'extraire les fréquences des différentes composantes oscillatoires (figure 3.15-b). Trois composantes sont identifiables, notées I, II et III à des fréquences $F_I=13\text{T}$, $F_{II}=22\text{T}$ et $F_{III}=43\text{T}$. Elles correspondent d'après l'équation 3.12, aux aires $A_I=0.05\%$, $A_{II}=0.08\%$ et $A_{III}=0.16\%$ exprimées en pourcentage de la surface totale de la première zone de Brillouin $A_0=(2\pi/a)^2$, où $a=0.39\text{nm}$ est le paramètre de maille cubique de STO [Cancellieri et al., 2014].

En assimilant le système électronique à un 2DEG (surface de Fermi circulaire), la densité de porteurs n_i dans chaque sous bande électrique participant aux oscillations quantiques peut être estimée par la relation 3.14. On obtient $n_I=6.3 \times 10^{11}\text{cm}^{-2}$, $n_{II}=1.1 \times 10^{12}\text{cm}^{-2}$ et $n_{III}=2.1 \times 10^{12}\text{cm}^{-2}$. Ainsi la densité totale de porteurs donnant lieu à des oscillations de SdH est de l'ordre de $n_0 \approx 4 \times 10^{12}\text{cm}^{-2}$. La densité de porteurs totale à l'interface n est au moins égale ou supérieure à la densité de porteurs totale n_0 contribuant aux oscillations. Les calculs *ab initio* montrent que plus de trois bandes électroniques participent à la conduction lorsque $n > 10^{13}\text{cm}^{-2}$. Etant donné la faible amplitude des oscillations SdH par rapport à la magnétorésistance, il est probable que plus de trois bandes de conduction participent au transport électronique. Les surfaces identifiées par les aires A_i grâce aux oscillations SdH correspondent à des bandes de conduction représentées en noir sur la figure 3.8-c reprise dans la figure 3.16 ci-dessous. Elles sont issues des orbitales 3d du Ti (sur des sites éloignés

de l'interface) des deuxièmes ou troisièmes plans de STO à partir de l'interface et sont similaires aux bandes de conduction du matériau massif [Cancellieri et al., 2014].

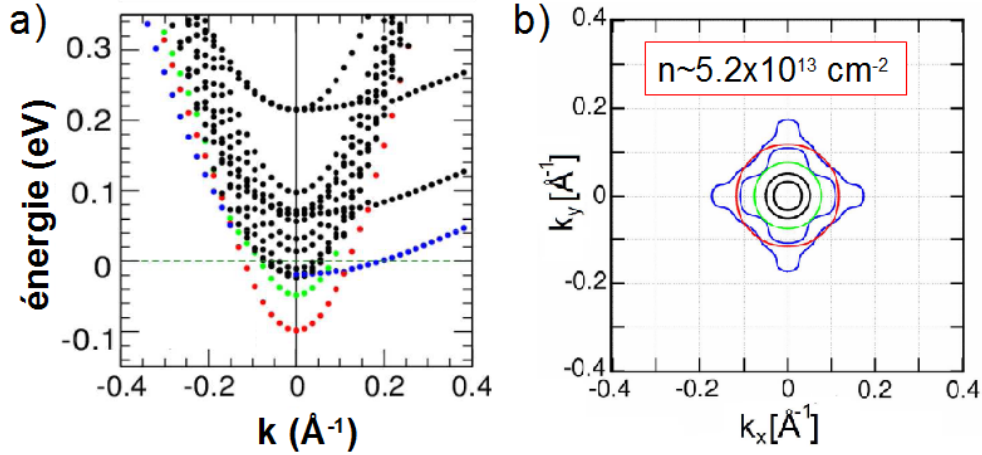


Figure 3.16 – Structure électronique de l'interface LAO/STO et surfaces de Fermi correspondantes calculées par méthodes *ab initio* pour une densité de porteurs $n \sim 5.2 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$. Les trois composantes d'oscillations de SdH identifiées proviennent des bandes de conduction issues des orbitales 3d du Ti des deuxièmes ou troisièmes plans de STO à partir de l'interface (courbes noires)

Un spectre d'oscillations comparable est extrait de la magnétorésistance mesurée sur l'échantillon SA-E3 (figure 3.17) jusqu'à 28T. La TF révèle trois composantes, également notées I, II et III à 13T, 21T et 37T, c'est-à-dire à des fréquences proches de celles obtenues avec l'échantillon SA-E2. L'épaule vers 63T est un artefact de mesure puisqu'il n'apparaît pas sur la TF d'une mesure effectuée jusqu'à 55T (non représentée). Les deux échantillons, issus du même dépôt, possèdent donc une structure électronique comparable (à l'interface) où trois sous-bandes électriques, de population équivalente, participent aux oscillations quantiques. La densité de porteurs totale contribuant aux oscillations $n_0 \approx 4 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$ peut être comparées aux données issues du modèle à trois bandes (cf.

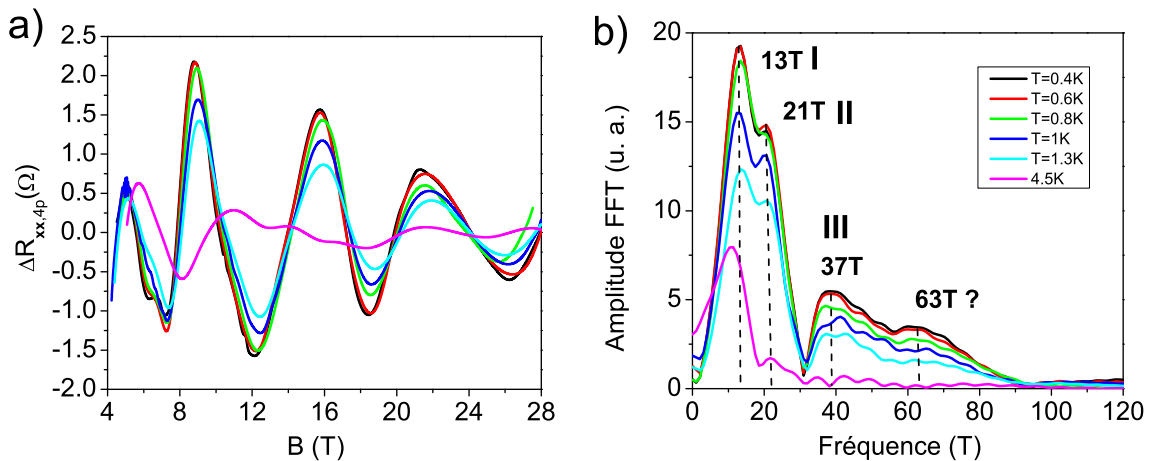


Figure 3.17 – a) Oscillations de SdH de pour différentes températures pour l'échantillon SA-E3. Les oscillations sont extraites de la magnétorésistance par soustraction d'une fonction polynomiale. b) TF des oscillations de SdH de l'échantillon SA-E3, pour différentes températures. Le spectre est comparable à celui obtenu pour l'échantillon E2 à l'exception d'un épaulement à 63T. Cet épaulement s'avère être un artefact de traitement par comparaison avec un spectre d'oscillations jusqu'à 55T (non représenté).

tableau au paragraphe 3.4.2). L'analyse de la conductance à l'aide du modèle de conduction multi-bande a permis de mettre en évidence (au moins) trois bandes de conduction. Pour deux d'entre elles la mobilité des porteurs est suffisamment importante pour donner naissance à des oscillations quantiques à fort champ magnétique. Le spectre des TFs révèle qu'au moins trois bandes de conduction participent aux phénomènes oscillatoires. La confrontation des deux analyses permet de supposer que le nombre total de bandes de conduction est compris en 4 et 6, ce qui semble en adéquation avec les calculs théoriques de la structure de bande [Cancellieri et al., 2014].

3.6.1 Détermination de la masse effective

L'évolution de l'amplitude des 3 pics de la TF en fonction de la température permet de calculer le facteur d'amortissement thermique α_i ($\alpha_I=2$, $\alpha_{II}=1.9$ et $\alpha_{III}=1.8$ pour les pics à 13T, 22T et 37T respectivement). Cependant, la détermination de la masse effective m_i^* n'est pas aussi directe que dans

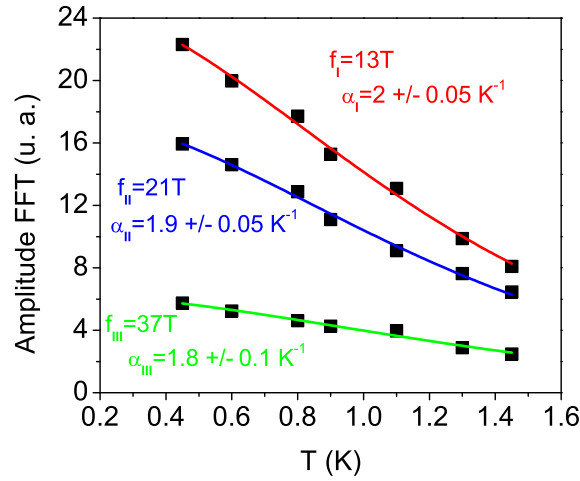


Figure 3.18 – Evolution de l'amplitude de la TF en fonction de la température pour chacun des pics identifiés I, II et III (carrés noirs). Un ajustement suivant l'équation de LK (courbes de couleur) permet de calculer le facteur d'amortissement thermique α_i et de déduire la masse effective m_i^* de chaque porteur.

le cas d'un spectre monofréquentiel où l'amplitude des oscillations est analysée en fonction de la température pour un champ magnétique donné. A titre indicatif, la valeur moyenne du champ magnétique de 10T (valeur moyenne de la plage de mesure) est utilisée pour déterminer m_i^* , alors estimée à environ 1.4 m_e pour l'ensemble des 3 bandes électroniques identifiées. Ce résultats est comparable à de précédentes études de magnétotransport dans LAO/STO [Caviglia et al., 2010, McCollam et al., 2014].

3.6.2 Etats électroniques à l'interface

Dans un système 2D avec une relation de dispersion quadratique, la densité d'états électronique $\rho_i(E) = \frac{n_i}{E_i} = \frac{m_i^*}{\pi\hbar^2}$ est constante et proportionnelle à la masse effective m_i^* de porteurs de charge. A partir des résultats du paragraphe précédent, la structure des sous-bandes électriques contribuant aux oscillations de l'interface peut être reconstruite (figure 3.19-a). Elle est constituée de 3 bandes séparées respectivement de -1.5, -2.5 et -5 meV du niveau de Fermi, en accord avec la structure de bande présentée sur la figure 3.8. La structure électronique est similaire à celle proposée par Mac Collam et al. où 4 bandes de conduction sont espacées de -1, -2.4, -4.5 et -4.8 meV du niveau de Fermi [McCollam et al., 2014]. Dans l'hypothèse d'une surface de Fermi circulaire et grâce à la relation $A_i = \pi k_F^2$, avec k_F vecteur de Fermi, les surfaces de Fermi associées à chaque de conduction peuvent être schématisées (figure 3.19-b). Les autres bandes de conduction (en fait au moins une), issues de l'ajustement des mesures de effet Hall, ne sont pas représentées car d'après les calculs de structure de bande, la surface de Fermi n'est pas isotrope [Cancellieri et al., 2014].

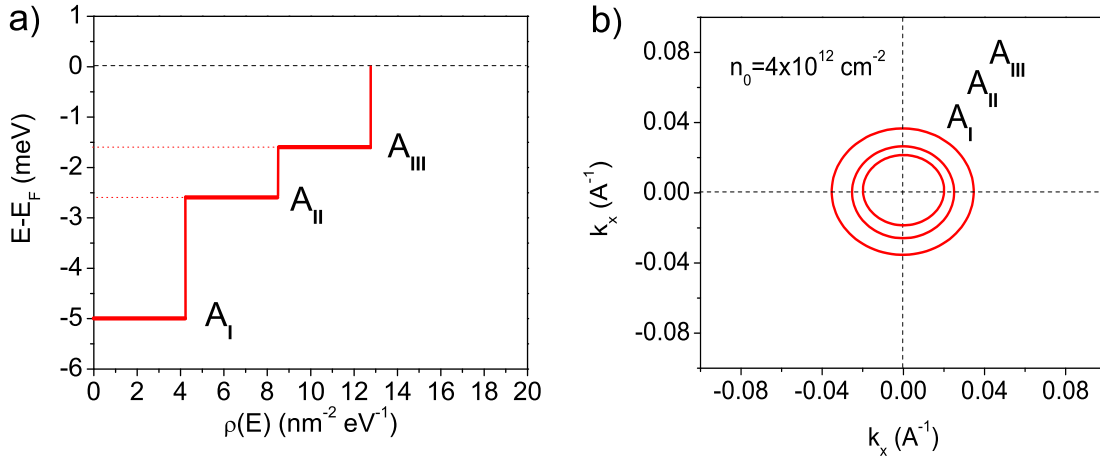


Figure 3.19 – a) La structure électronique des bandes de conduction contribuant aux oscillations de SdH est constituée de 3 bandes séparées respectivement de -1.5, -2.5 et -5 meV du niveau de Fermi. Ainsi, l'écart entre chaque bande est également de quelques meV seulement, en accord avec la structure de bande présentée figure 3.8. La densité d'états $\rho(E) \approx 4nm^{-2}eV^{-1}$ est identique pour chacune des 3 bandes. b) Surfaces de Fermi circulaires obtenues grâce à la relation $A_i = \pi k_F^2$, avec k_F vecteur de Fermi, les surfaces de Fermi associées à chaque de conduction peuvent être schématisées.

3.6.3 Conclusion

Nous avons établi dans trois échantillons différents issus du même substrat initial, le caractère multibande du transport électronique sous champ magnétique intense. Ce régime est caractérisé par la présence d'au moins une bande de conduction fortement peuplée avec des porteurs de faible mobilité, ainsi que la présence d'au moins deux bandes de conduction supplémentaires, peuplées avec des porteurs de haute mobilité ($\mu > 1000cm^{-2}V^{-1}s^{-1}$). D'autre part, des oscillations quantiques (dans deux échantillons) sont extraites de la magnétorésistance dès 5T. Trois composantes oscillatoires sont mises en évidence par TF. Le formalisme de Lifshitz-Kosevitch permet de calculer la densité totale de porteurs contribuant aux oscillations $n_0 \approx 4 \times 10^{12}cm^{-2}$ ainsi que leur masse effective ($m^* \approx 1.4m_e$). Leur mobilité est estimée à $\mu \approx 2500 cm^2/Vs$. Les porteurs de charge qui donnent lieu aux oscillations de SdH sont répartis dans 3 bandes de conduction séparées de quelques meV seulement du niveau de Fermi. Ces résultats sont comparables à la littérature récente.

3.7 Oscillations quantiques - série B (avec grille)

Nous étudions maintenant les propriétés de transport de l'unique échantillon de la série B, noté SB-E1. Le dispositif est monté en configuration *transistor double couche* à effet de champ. Un liquide ionique de haute constante diélectrique est utilisé pour réaliser l'électrode grille supérieure.

3.7.1 Modulation de la densité de porteur par effet de grille

La densité de porteurs et leur mobilité ont été mesurées au cours d'une expérience préliminaire (communication privée, Prof. Ariando), en fonction de la tension de grille V_g à une température $T=2K$ sous champ magnétique statique jusqu'à 8T (figure 3.20). Bien que le système possède plusieurs bandes de conduction, la densité de porteurs est évaluée à l'aide d'un modèle simple d'effet Hall classique à 1 bande (cf paragraphe 3.4.2). Cette démarche permet néanmoins de suivre l'évolution de la densité d'une partie des porteurs en fonction de la tension de grille.

L'application d'une tension de grille de $V_g=-0.5V$ à $V_g=+2V$ permet de moduler la densité de porteurs de $n=0.5 \times 10^{13} cm^{-2}$ à $n=3 \times 10^{13} cm^{-2}$. La densité de porteurs évolue quasi-linéairement avec

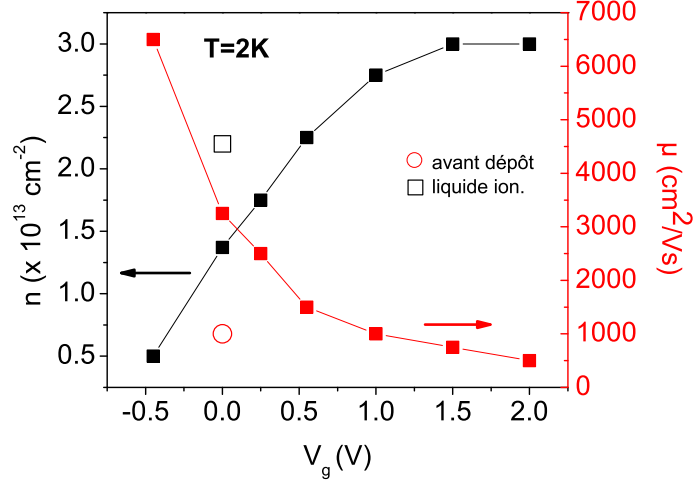


Figure 3.20 – Evolution de la densité de porteurs et leur mobilité en fonction de la tension de grille V_g à une température $T=2\text{K}$. La densité de porteurs est calculée à partir de l’effet Hall à une bande sous un champ magnétique de $8T$. L’application d’une tension de grille positive déplace le barycentre du gaz électronique loin de l’interface et de ses défauts alors que la densité du gaz électronique diminue. Les électrons occupent alors les états électroniques de STO massif moins perturbés par le désordre d’interface et la mobilité s’en trouve augmentée.

la tension de grille (jusqu’à $V_g=1\text{V}$) en accord avec le modèle du condensateur plan [Lin et al., 2014]. La capacité de grille par unité de surface C_g , définie par $C_g=e \cdot (dn/dV_g)$, vaut environ $2 \mu\text{F}/\text{cm}^2$. Cette valeur est comparable à [Lin et al., 2014] où $C_g=2.5 \mu\text{F}/\text{cm}^2$ avec le même liquide ionique. Il convient de noter que la densité de porteurs et la mobilité initiales sont modifiées par le dépôt du liquide ionique de grille alors même que la tension de grille est nulle ($n_0=2.3 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$ et $\mu_0=1000 \text{ cm}^2/\text{Vs}$, cf figure 3.20). Le simple fait de déposer le liquide ionique sur l’échantillon modifierait le profil du potentiel électrostatique de l’interface.

La mobilité des porteurs est faible ($\mu=500 \text{ cm}^2/\text{Vs}$) à forte densité de porteurs $n=3 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$ ($V_g=2\text{V}$) et augmente lorsque la densité diminue pour atteindre $\mu=6500 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ à $n=0.5 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$ ($V_g=-0.5\text{V}$). L’effet de la tension de grille sur la mobilité peut être interprété comme il suit : elle n’influence pas uniquement la densité de porteurs à l’interface mais déplace également le barycentre du gaz électronique loin de l’interface ($V_g > 0$) et de ses défauts (marches atomiques, joints de grains ...). Le gaz d’électron occupe alors les états électroniques de STO massif où le désordre est plus faible qu’à l’interface avec LAO. La mobilité des porteurs s’en trouve augmentée [Hosoda et al., 2013]. L’application d’une tension de grille déplace les charges de l’interface, la grille influence donc leur potentiel de confinement. En conséquence, la structure électronique de l’interface évolue en fonction du potentiel de grille appliqué (cf paragraphe 3.3.2) [Bell et al., 2009].

3.7.2 Oscillations de SdH à tension de grille nulle

Trois mesures de la magnétorésistance ont été réalisées à 3 températures différentes à $V_g = 0\text{V}$. L’effet Hall n’a pu être enregistré à cause d’un contact défectueux. L’amplitude totale de la magnétorésistance est environ deux fois plus faible que dans le cas des échantillons SA-E2 et SA-E3. Contrairement à la série A précédente, la magnétorésistance présente des oscillations de SdH identifiables même en l’absence de traitement numérique du signal (courbe rouge, figure 3.22-a). Pour plus de clarté, une fonction monotone a été soustraite afin de ne conserver que la partie oscillatoire du signal (figure 3.21-a). Les TFs associées aux signaux précédents sont présentées dans la figure 3.21-b. La présence d’au moins 5 pics, notés p_i constituent la signature d’au moins 4 bandes électroniques contribuant à la conduction. Les densités de porteurs de charge associées, dans le cadre de

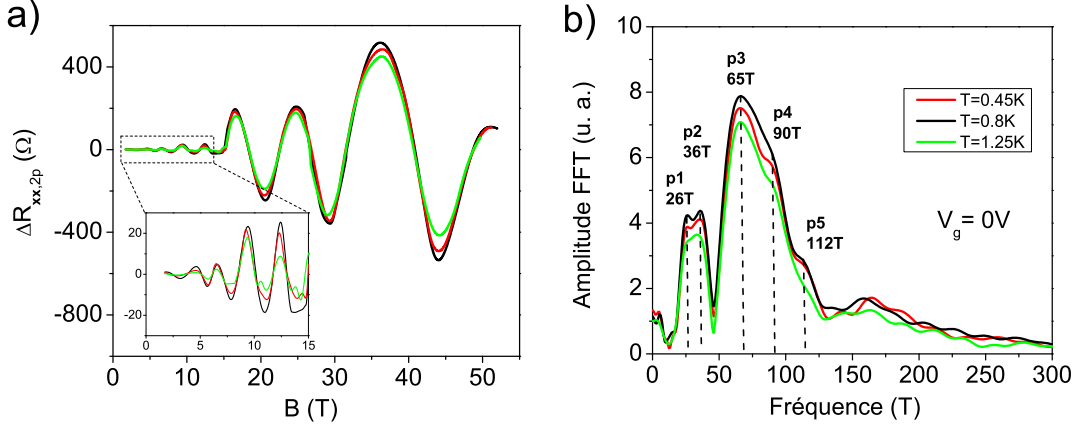


Figure 3.21 – a) Oscillations de SdH pour différentes températures à $V_g = 0V$. Leur amplitude diminue avec la température en accord avec l'équation de Lifshitz-Kosevitch. En dessous de 15T, l'amplitude des oscillations SdH est relativement faible. b) TF des oscillations de SdH pour différentes températures à $V_g = 0V$. Au moins 5 fréquences différentes sont identifiables, signature de la contribution d'au moins 5 bandes au transport électronique.

l'approximation d'une surface de Fermi circulaire, sont $n_I = 1.3 \times 10^{12} \text{cm}^{-2}$, $n_{II} = 1.7 \times 10^{12} \text{cm}^{-2}$, $n_{III} = 3.1 \times 10^{12} \text{cm}^{-2}$ et $n_{IV} = 4.3 \times 10^{12} \text{cm}^{-2}$. L'amplitude des pics de la TF est proportionnelle à l'amplitude des oscillations quantiques. Par conséquent, l'amplitude des pics p_i diminue lorsque la température augmente, en accord avec la relation de Lifshitz-Kosevitch. L'existence d'un pic p_5 est discutable étant donné le peu de résolution sur ce pic. L'amplitude de chaque pic est proportionnelle à $\alpha_i T / \sinh(\alpha_i T)$, où $\alpha_i \propto m_i^* / B$ est le facteur d'amortissement du pic p_i (cf équation 3.16). Néanmoins, il est difficile de déterminer une masse effective m_i^* puisque nous ne disposons que de 3 points sur une plage resserrée de température. Il en résulte une incertitude très importante sur α_i et donc sur m_i^* . De plus, la TF est réalisée sur une plage de champ magnétique allant de 3 à 55T. Dans ces conditions, la masse effective ne peut pas être déterminée.

3.7.3 Modulation de la densité de porteurs

La magnétorésistance de l'échantillon SB-E1 pour différentes densités de porteurs à une température $T=0.5K$ est présentée dans la figure 3.22-a. L'amplitude totale de la magnétorésistance est environ deux fois plus faible que dans le cas des échantillons SA-E2 et SA-E3. Elle est fonction de la densité de porteurs, avec un maximum pour $V_g = -0.175V$. Afin d'isoler la composante oscillatoire de la magnétorésistance, une fonction polynomiale est soustraite (figure 3.22-b). L'amplitude des oscillations de SdH est également fonction de la densité de porteurs et est maximum à $V_g = -0.175V$. Deux régimes d'oscillations (de faible amplitude en dessous de 15T et de forte amplitude jusqu'à 55T) sont observés à toutes les tensions de grille.

La figure 3.23-a présente les TFs des signaux de la figure 3.22-a à différentes tensions de grille V_g et à une température $T=0.5K$. Chaque spectre est composé de plusieurs pics : le caractère multibande du transport électronique est préservé lorsque la densité de porteurs est modulée. On constate que l'ensemble du spectre de la TF est progressivement déplacé vers des fréquences plus faibles, à mesure que la tension de la grille devient négative. En effet, la densité de porteurs dans chaque bande électronique de l'interface diminue ainsi que la fréquence F_i qui lui est proportionnelle. Cependant, un décalage moyen du spectre de la TF en fonction de la tension de grille est observable (3.22, pointillés noirs). Ainsi, le maximum d'intensité semble se déplacer de 75T à $V_g = 0.1V$ à environ 50T à $V_g = -0.5V$ ($\Delta F = 25T$). La modulation de la fréquence des oscillations peut être exploitée afin d'évaluer l'efficacité de grille C_g définie dans le paragraphe 3.7.1. En faisant l'hypothèse d'une surface de Fermi circulaire, il existe une relation directe entre la fréquence des oscillations de SdH et la densité de porteur ($n = \frac{2e}{\pi h} F$) de sorte que $C_g = \frac{2e^2}{\pi h} \frac{\Delta F}{\Delta V_g}$. On obtient $C_g \approx 0.1 \mu F / \text{cm}^2$. Cette nouvelle

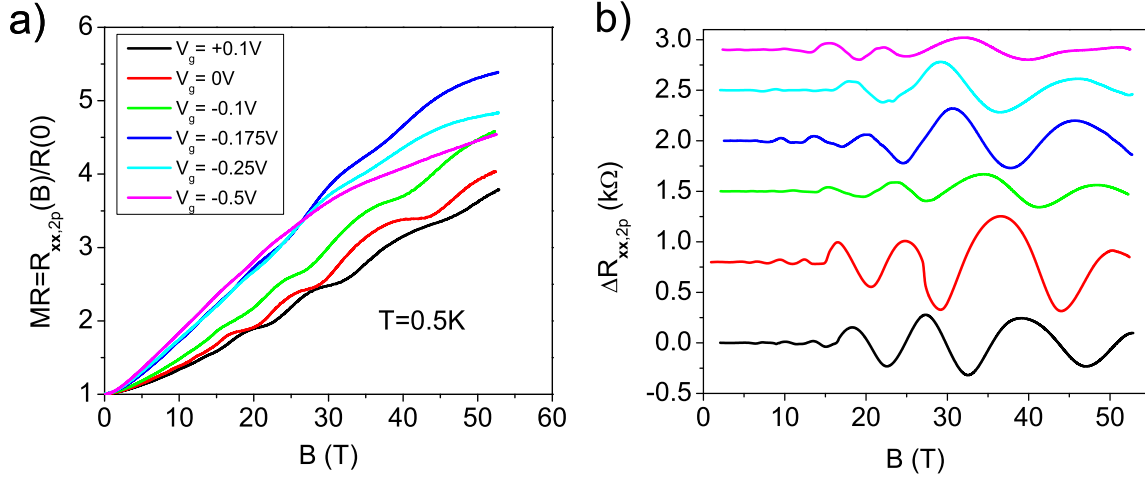


Figure 3.22 – a) Magnétorésistance en fonction de la tension de grille V_g (densité de porteurs à l'interface) pour une température $T=0.5K$. Contrairement aux échantillons de la série A, les oscillations SdH sont plus marquées. Leur amplitude est fonction de la densité de porteurs. b) Oscillations de SdH pour différentes densités de porteurs à l'interface. Une fonction polynomiale a été soustraite à la magnétorésistance.

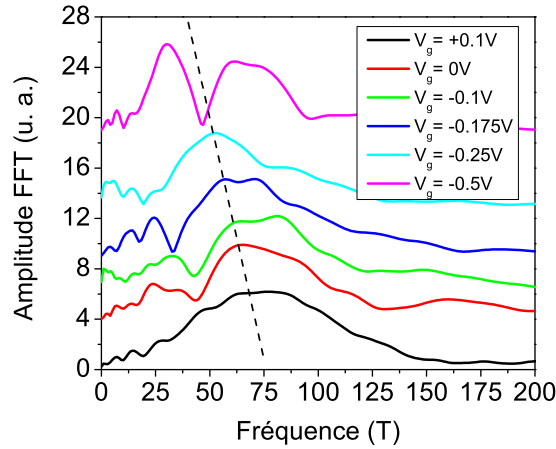


Figure 3.23 – a) Spectres des TFs des signaux de la figure 3.22-a) à différentes tensions de grille V_g et à une température $T=0.5K$. Chaque spectre est composé de plusieurs pics : le caractère multibande du transport électronique est toujours présent lorsque la densité de porteurs est modulée. Il convient de noter qu'à $V_g = -0.5V$ le pic principal se scinde en deux pics distincts, ce qui pourrait être interprété comme l'introduction d'une nouvelle bande de conduction participant au transport.

estimation de l'efficacité de grille, renommée C_g^* , est un ordre de grandeur inférieur à celle calculée à partir de la densité de porteurs de Hall. L'analyse de l'évolution de la densité de porteurs de charge dans l'échantillon SA-E2 en fonction de la température (section 3.4.2) a montré qu'une fraction des porteurs de haute mobilité (et donc susceptibles de participer aux phénomènes oscillatoires) occupaient des états électroniques localisés sur les deuxièmes ou troisièmes plans de STO. L'efficacité de grille C_g^* (déterminée à partir des TFs de la composante oscillatoire de la magnétorésistance) est très certainement liée à la variation de densité de cette fraction de porteurs de haute mobilité tandis que C_g renvoie à la variation de la densité de la majorité des porteurs du gaz électronique localisé à l'interface LAO/STO. L'influence de la grille semble être plus forte pour la majeure partie du gaz électronique peuplant des états proches de l'interface qui écranteraient partiellement les porteurs très mobiles localisés sur les deuxièmes et troisièmes plans de STO [Bell et al., 2009].

3.8 Conclusion et perspectives

Les propriétés de transport du gaz électronique à l'interface de LAO et STO ont été étudiées. Plusieurs phénomènes sont mis en avant afin d'expliquer l'origine de l'interface conductrice. Le phénomène le plus admis est d'origine électrostatique mais la présence de lacunes d'oxygène ainsi que l'interdiffusion de cations métalliques sont également susceptibles d'influencer la densité de porteurs à l'interface. Les électrons occupent des états issus des orbitales $3d$ des atomes Ti des premiers plans de STO à l'interface. En l'absence d'une modulation externe de la densité de porteurs, plusieurs bandes de conduction sont occupées comme les nombreuses études théoriques ou expérimentales de transport le montrent. Néanmoins, la densité de porteurs à l'interface étant très sensible aux conditions expérimentales de croissance, la structure électronique de l'interface est susceptible de varier d'une série d'échantillons à l'autre.

Dans les échantillons de haute mobilité électronique, les oscillations de SdH peuvent être étudiées avec le formalisme de Lifshitz-Kosevitch afin d'estimer la densité de porteurs, leur masse effective et la mobilité pour chaque bande électronique contribuant aux oscillations. La possibilité de couplage capacitif à l'aide d'un liquide ionique combiné à l'utilisation des champs magnétiques intenses (et des très basses températures) apparaît comme un moyen efficace d'y parvenir.

Au cours de ce chapitre nous mis en évidence le caractère multibande du transport électronique dans une première série d'échantillons, grâce au suivi de l'effet Hall non-linéaire en fonction de la température et en champ magnétique intense jusqu'à 55T. La présence d'oscillations de SdH superposées à la magnétorésistance, a permis d'extraire la densité et la masse effective des porteurs contribuant aux oscillations. Leurs valeurs sont similaires à celle reportées dans la littérature. Dans une seconde série d'échantillon (SB-E1), nous avons modulé la densité de porteurs à l'interface par l'utilisation d'un liquide ionique et l'application d'un potentiel de grille. Nous avons montré que le potentiel de grille déplace le barycentre des charges électroniques par rapport à l'interface et possède ainsi une influence sur la mobilité des porteurs. Nous avons aussi montré que les densités de porteurs contribuant aux oscillations quantiques sont moins sensibles au potentiel de grille que les porteurs moins mobiles. Cet effet pourrait être lié à l'écrantage du potentiel par le gaz électronique de faible mobilité proche de l'interface.

La modulation de la densité de porteurs grâce à une configuration de transistor double couche est un outil qui doit permettre une meilleure compréhension des états électroniques à l'interface LAO/STO. Les mesures doivent être plus systématiques, avec des pas plus resserrés, sur une gamme de tension plus large, afin de pouvoir suivre en détail l'évolution de chaque composante des oscillations SdH. Notons enfin que la possibilité de faire varier l'angle entre le champ magnétique et l'interface permettrait de vérifier le caractère bidimensionnel du gaz électronique à l'interface.

Chapitre 4

Graphene

Le graphène est l'élément de base de la famille des allotropes du carbone de différentes dimensionalités : le graphite tridimensionnel (un empilement de graphène), les nanotubes de carbone quasi-unidimensionnels (une feuille de graphène enroulée autour d'un axe), et les fullerènes sans dimension (une feuille de graphène enroulée autour d'un point). L'exfoliation mécanique du graphite a permis d'obtenir de petits flocons de graphène, pour un coût réduit, et sur lesquels l'essentiel de la recherche fondamentale a été menée en laboratoire. Toutefois, la fabrication à grande échelle du graphène est une nécessité pour une utilisation industrielle et de nouvelles méthodes de production ont été introduites. La plus prometteuse d'entre elles est certainement le dépôt chimique en phase vapeur (CVD). Elle permet de produire de grandes surfaces de graphène (polycristallin) et autorise son intégration dans les technologies existantes de la micro/nano électronique. Dans ce chapitre, nous avons cherché à évaluer les propriétés électroniques d'un film de graphène produit par CVD. En fonction de leur nature et de leur densité, les défauts du graphène (probablement introduits durant les étapes de transfert sur substrat et d'adressage électrique) modifient considérablement le transport électronique par rapport à un système parfait. Les régimes de transport associés ont été étudiés sous l'angle du magnéto-transport à fort champ magnétique.

Dans un premier temps, les principes théoriques de base nécessaires à la compréhension des propriétés électroniques du graphène sont rappelées en se focalisant sur la structure de bande et le spectre des niveaux de Landau sous champ magnétique. Une introduction à la physique du graphène bicouche et multicouche sera aussi présentée. Finalement, je discuterai les résultats expérimentaux obtenus sur deux échantillons de graphène CVD. Bien que désordonné, le premier montre une magnéto-résistance oscillante suggérant l'émergence des niveaux de Landau. Le deuxième échantillon, au contraire, apparaît comme très désordonné et un régime de transport par saut d'électron a été mis en évidence.

4.1 Généralités

4.1.1 Le matériau miracle

Le graphène est le premier matériau isolé purement bidimensionnel. L'existence d'un tel matériau était jusqu'en 2004, considérée comme impossible puisque sous l'effet de la température, les fluctuations du réseau cristallin seraient susceptibles d'entraîner des déplacements d'atomes comparables à la distance inter-atomique moyenne, et ce à n'importe quelle température. Ce sont les interactions du graphène avec son substrat, la présence de légères ondulations 3D à la surface du graphène et la force importante de la liaison covalente entre les atomes de carbone qui rendent possible l'existence d'un tel matériau [Peres, 2010]. Le graphène possède à la fois d'excellentes propriétés mécaniques, de conduction thermique et électrique, de transparence et d'imperméabilité aux gaz, bien au-delà de nombreux autres matériaux. Il a ainsi été surnommé le *matériau miracle*. Il est ainsi susceptible d'intervenir dans de nombreuses applications [Novoselov et al., 2012], en particulier l'électronique où il entre en compétition avec la technologie des composants III-V. Par exemple, il est possible de franchir le seuil du THz pour des composants à base de graphène d'une taille inférieure à 100 nm [Liao et al., 2010]. Il peut servir, au même titre que l'oxyde d'indium-étain, pour la réalisation d'électrodes et d'écrans transparents. Enfin, il peut s'employer comme composé actif ou comme simple électrode dopée en électrons ou en trous dans des cellules solaires.

Les propriétés électroniques remarquables du graphène dépassent le cadre purement industriel et ont bouleversé le monde de la recherche académique. En effet, les états électroniques du graphène sont décrits par une équation de Dirac relativiste (cf paragraphe 4.2). Contrairement aux gaz d'électrons bidimensionnels des semiconducteurs III-V décrits par deux équations non relativistes de Schrödinger (pour électrons et trous), les porteurs de charge du graphène sont des fermions de Dirac de masse nulle. Il en résulte des propriétés de transport uniques parmi lesquelles on peut citer l'effet Hall quantique anormal, l'absence de rétro-diffusion, l'anti-localisation ou encore l'effet tunnel de Klein. [Novoselov et al., 2012]

4.1.2 Méthodes de production

Il existe deux façons différentes de produire du graphène : la croissance à partir d'éléments carbonés et l'exfoliation d'un cristal de graphite. La taille et la qualité des différents échantillons produits par ces différentes méthodes sont très variables (figure 4.1) [Novoselov et al., 2012]. L'exfoliation mécanique (en phase liquide ou en phase solide, cf. paragraphe 2.1) est une méthode accessible grâce à laquelle les scientifiques ont exploré les propriétés électroniques du graphène. L'exfoliation en phase liquide consiste à séparer les différents feuillets du graphite sous l'effet combiné de la tension de surface d'une solution non aqueuse et des ultrasons. Une étape de centrifugation permet de séparer les feuillets d'épaisseurs différentes et d'isoler le graphène. La solution non aqueuse peut être remplacée par une solution oxydante. On parle alors de graphène oxydé. Le contact avec les différents solvants ainsi que l'oxydation réduit fortement la mobilité électronique du graphène produit ($\mu < 100 \text{ cm}^2/\text{Vs}$). L'exfoliation en phase solide permet, quant à elle, de produire des échantillons mono-cristallins micrométriques de haute mobilité sur Si/SiO₂. Elle peut être également sollicitée dans le cas d'un dépôt localisé, par exemple sur un flocon de nitrure de bore afin d'augmenter sa mobilité électronique [Dean and Young, 2010], lors de la conception d'hétérostructures [Dean et al., 2012] à base de graphène ou dans le cas du graphène suspendu [Meyer et al., 2007]. Les techniques d'exfoliation sont totalement inadaptées à l'industrie, où la production de masse nécessite de grandes surfaces de graphène ne pouvant être obtenues que par croissance uniquement [Novoselov et al., 2012].

La décomposition thermique d'un substrat SiC cristallin constitue une approche intéressante pour réaliser du graphène qui apparaît naturellement sur les faces orientées (0001) ou (000 $\bar{1}$). La feuille de graphène obtenue, qui repose sur un substrat de SiC est couplée à ce dernier par l'intermédiaire une couche graphitique. Ce couplage se traduisant par un dopage n important, peut cependant être réduit par un recuit sous hydrogène. On parle alors de graphène *presque suspendu* (*quasi free-standing*

graphene en anglais) [Riedl et al., 2010]. Les échantillons issus de ce procédé de fabrication sont d'excellente qualité pour la métrologie [Tzalenchuk et al., 2010] ou pour l'étude du transport ballistique [Baringhaus et al., 2014]. Néanmoins, des substrats de haute qualité cristalline sont nécessaires et la température de croissance (de l'ordre de 1000°C) est incompatible avec une technologie existantes à base de silicium [Novoselov et al., 2012].

Le dépôt chimique en phase vapeur permet de produire des surfaces de graphène polycristallin plus larges, de l'ordre du m² [Sukang et al., 2010], et de mobilité supérieure à 1000 cm²/Vs. Le dépôt en phase vapeur consiste à décomposer un gaz d'hydrocarbures en phase vapeur à haute température (T>750°C) sur un substrat métallique (Cu, Ni ...). La nature et la qualité des échantillons produits dépendent des paramètres de croissance (composition et pression du gaz, débit, température ...) ainsi que de la nature ou des propriétés de surface du catalyseur [Zhang et al., 2013]. La croissance CVD fournit ainsi des films de graphène de différentes natures (graphène *monocouche*, bicouche, îlots multicouches ...) avec un degré de cristallinité variable. Les propriétés de transport particulières liés aux défauts structurels et joints de grains ont été très récemment explorées [Lafont et al., 2014].

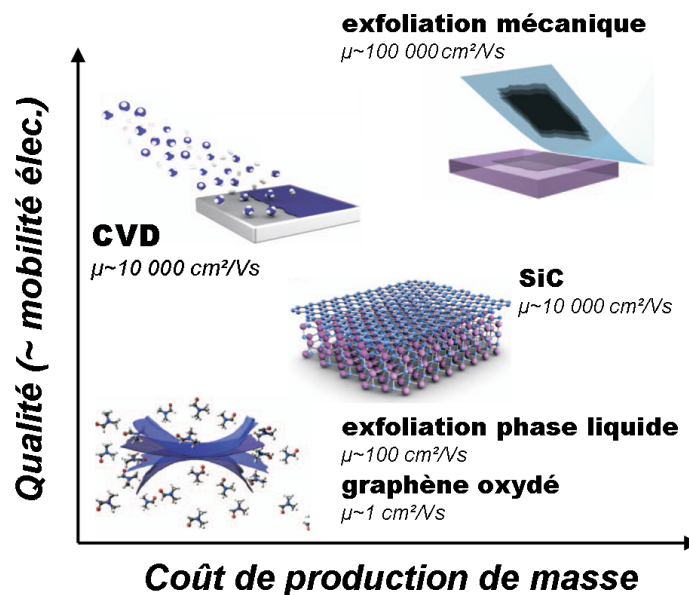


Figure 4.1 – Schéma des principales méthodes de production du graphène en fonction de leur coût pour la production de masse et de leur qualité de transport électronique. L'exfoliation mécanique a permis d'explorer les propriétés électroniques du graphène grâce des échantillons de mobilité $\mu > 10^4$ cm²/Vs. L'exfoliation peut également avoir lieu en phase liquide, mais le contact avec les différents solvants et l'utilisation d'ultrasons réduit drastiquement la cristallinité et la mobilité ($\mu < 100$ cm²/Vs) des échantillons. Les techniques de croissance (SiC, CVD) sont plus adaptées au monde de l'industrie puisqu'elles fournissent de grandes surfaces de graphène de mobilité électronique ($\mu \approx 10^4$ cm²/Vs). Extrait de [Novoselov et al., 2012]

4.2 Structure de bande

4.2.1 Réseau cristallin

Le graphène est un plan mono-atomique d'atomes de carbone répartis selon un réseau hexagonal. Chaque atome de carbone est hybridé sp^2 . Ces orbitales localisées dans le plan forment les liaisons covalentes σ qui assurent la stabilité du réseau cristallin et sont à l'origine des propriétés mécaniques du graphène. La combinaison des orbitales atomiques p_z délocalisées sur l'ensemble du plan 2D forme les bandes de valence et de conduction. Le réseau hexagonal, qui n'est pas un réseau de Bravais, peut être divisé en deux sous réseaux de Bravais triangulaires A et B (figure 4.2-a). La cellule primitive du graphène est donc composée de deux atomes : un provenant du sous-réseau de Bravais A et l'autre provenant du sous-réseau de Bravais B. La première zone de Brillouin est également hexagonale : deux

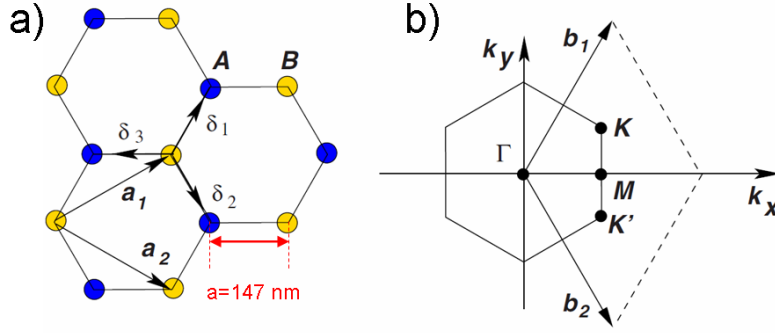


Figure 4.2 – a) Schéma du réseau cristallin du graphène. Le réseau hexagonal se décompose en deux sous-réseaux de Bravais repérés par les atomes A et B. La distance interatomique a est de 0.147 nm. \mathbf{a}_i désignent les vecteurs de la cellule primitive. Les vecteurs δ_i pointent les plus proches voisins d'un atome de carbone sur un sous-réseau triangulaire vers les atomes de l'autre sous-réseau. b) La première zone de Brillouin est également hexagonale : les propriétés de transport du graphène sont déterminées par la relation de dispersion aux points inéquivalents K et K' . \mathbf{b}_i désigne les vecteurs du réseau réciproque. Extrait de [Castro Neto et al., 2009]

points inéquivalents K et K' (vecteurs de l'espace réciproque \mathbf{K} et $-\mathbf{K}$), c'est-à-dire qui ne sont pas liés par un vecteur ou une combinaison linéaire de vecteurs du réseau réciproque \mathbf{b}_i , sont à distinguer parmi d'autres (figure 4.2-b). La présence de ces deux points inéquivalents de haute symétrie en bord de zone de Brillouin reflète l'existence des deux sous-réseaux A et B dans l'espace réel [Goerbig, 2011].

4.2.2 Relation de dispersion

Nous ne reprendrons pas ici en détail le calcul de la structure de bande, parfaitement documenté dans différentes revues [Castro Neto et al., 2009, Goerbig, 2011, Peres, 2009, Peres, 2010]. Nous nous attacherons seulement aux étapes clés qui permettent de comprendre les propriétés électroniques particulières du graphène en lien avec sa structure de bande.

La structure de bande du graphène a été calculée pour la première fois en 1947 par P. R Wallace [Wallace, 1947] à l'aide d'un modèle de liaison forte (*tight binding*). Dans ce modèle, l'interaction d'un électron avec le réseau atomique est modélisé par un saut d'un site d'un sous-réseau A ou B aux trois plus proches voisins. L'hamiltonien ci-dessous, dans le formalisme de la seconde quantification, reprend ce modèle :

$$H_{\langle i,j \rangle} = -\gamma_0 \sum_{\langle i,j \rangle} (a_i^\dagger b_j + b_j^\dagger a_i) \quad (4.1)$$

avec $\gamma_0 \approx 3.6 \text{ eV}$ l'intégrale de recouvrement, c'est-à-dire l'énergie nécessaire pour le saut d'un électron d'un site j d'un sous-réseau vers un site le plus proche i de l'autre sous-réseau, sous l'action combinée des opérateurs d'annihilation b_j et de création a_i^\dagger . Afin d'éviter l'accumulation des termes par la somme $\langle i,j \rangle$ sur l'ensemble des sites du système, l'hamiltonien est translaté de l'espace réel à l'espace réciproque par transformée de Fourier [McCann and Koshino, 2013] :

$$H = \sum_k \begin{pmatrix} a_k^\dagger & b_k^\dagger \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 & -\gamma_0 f(\mathbf{k}) \\ -\gamma_0 f^*(\mathbf{k}) & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a_k \\ b_k \end{pmatrix} \quad (4.2)$$

où

$$f(\mathbf{k}) = \exp(i\mathbf{k} \cdot \delta_1) + \exp(i\mathbf{k} \cdot \delta_2) + \exp(i\mathbf{k} \cdot \delta_3) \quad (4.3)$$

et a_k^\dagger , b_k^\dagger , a_k , b_k sont les opérateurs de création et d'annihilation dans l'espace réciproque, δ_i les vecteurs reliant un site d'un sous-réseau à un autre (figure 4.2). L'hamiltonien 4.2 est explicité en représentation matricielle. Les fonctions propres ψ de cet hamiltonien sont des combinaisons

linéaires des fonctions d'onde ψ_A et ψ_B associées aux sous-réseaux de Bravais A et B. On remarque que les termes diagonaux de l'hamiltonien sont nuls. Cela traduit le fait que l'énergie d'un état électronique sur le site A est la même que sur le site B, puisque les deux sous-réseaux A et B sont composés d'atomes de carbone.

Les valeurs propres du système sont :

$$\epsilon_{\pm}(k) = \pm |\gamma_0 f(\mathbf{k})| = \quad (4.4)$$

$$\pm |\gamma_0| \sqrt{3 + 2 \cos(\sqrt{3}k_x a) + 4 \cos\left(\frac{\sqrt{3}}{2}k_x a\right) + \cos\left(\frac{3}{2}k_y a\right)} \quad (4.5)$$

où les signes $-$ et $+$ désignent respectivement la bande de valence et la bande de conduction, tandis que $a=0.147\text{nm}$ est la distance interatomique (figure 4.3).

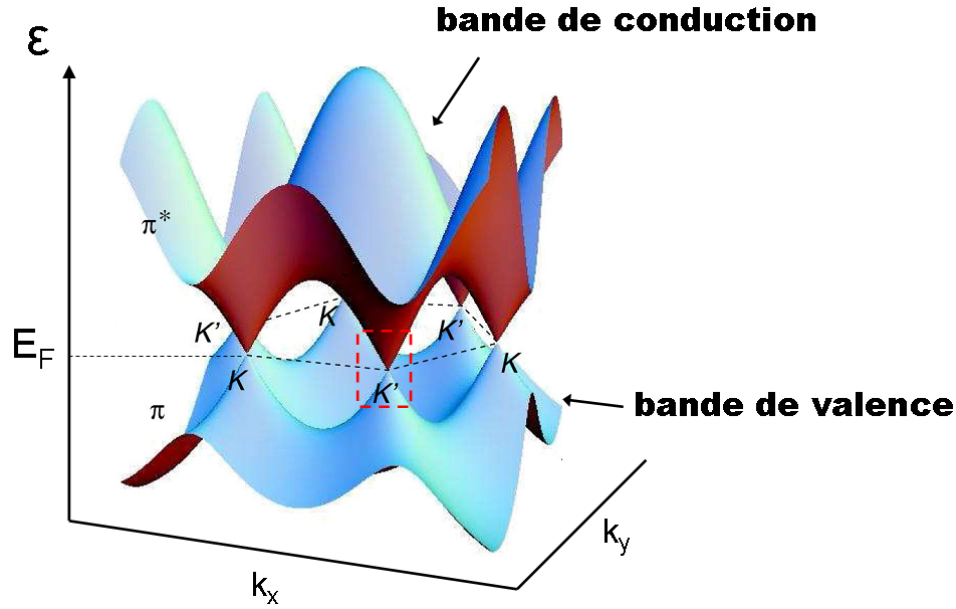


Figure 4.3 – Relation de dispersion du graphène en fonction des composantes du vecteur d'onde k_x et k_y . Pour le modèle de saut d'électron au plus proche voisin, le niveau de Fermi se réduit aux points de Dirac K et K' où la bande de valence et de conduction se touchent. Proche des points de Dirac, la relation de dispersion est linéaire (encadré rouge). Les états électroniques au voisinage de K et K' sont dégénérés : on parle de dégénérescence de vallée. Extrait de [Goerbig, 2011].

Les bandes de valence et de conduction contiennent chacune le même nombre d'états quantiques. Etant donné que chaque atome contribue pour un électron libre pouvant occuper un état de spin up ou down, la bande de valence est complètement remplie tandis que la bande de conduction reste vide. Le niveau de Fermi est par conséquent situé aux points où la bande de valence et la bande de conduction se touchent, aussi appelés *points de Dirac*. Le vecteur d'onde associé aux points de Dirac se note k_D et nous observons que :

$$\epsilon_{\pm}(\mathbf{k}_D) = 0 \iff \mathbf{k}_D = \pm \mathbf{K} \quad (4.6)$$

Il est important de remarquer que, en présence de contraintes structurales, les points cristallographiques K et K' ne sont pas superposés aux points de Dirac.

La fonction $f(\mathbf{k})$ respecte la symétrie de renversement du temps, $f(\mathbf{k}) = f(-\mathbf{k})^*$, ce qui implique $\epsilon_{\pm}(\mathbf{k}) = \epsilon_{\pm}(-\mathbf{k})$. Par conséquent, les points de Dirac, solution de $\epsilon_{\pm}(\mathbf{k}_D) = 0$ viennent nécessairement par paires. Les états de faible énergie, c'est-à-dire lorsque $|\mathbf{q}| = |\pm \mathbf{K} - \mathbf{k}| \ll |\mathbf{K}| \sim 1/a$, sont donc doublement dégénérés : on parle de dégénérescence de vallée (cf. encadré rouge figure 4.3).

4.2.3 Fermions de Dirac

Au voisinage des points de Dirac, la relation de dispersion peut être approximée par un développement limité au premier ordre en \mathbf{q} . Au point K on obtient :

$$\epsilon_{\pm}(\mathbf{K} - \mathbf{k}) = \epsilon_{\pm}(\mathbf{q}) = \pm \frac{3}{2} \gamma_0 a \sqrt{q_x^2 + q_y^2} + \mathcal{O}(q^2) = \pm \hbar v_F q \quad (4.7)$$

où

$$v_F = -3\gamma_0 a / 2\hbar \approx 1.10^6 \text{ m.s}^{-1} \quad (4.8)$$

est la vitesse de Fermi des électrons, indépendante du moment \mathbf{q} . La relation de dispersion est linéaire et identique à celle d'une particule relativiste de moment $\mathbf{p} = \hbar \mathbf{q}$ et de masse au repos $m_0 = 0$ [Novoselov et al., 2005] :

$$\epsilon^2(p) = p^2 c^2 + m_0^2 c^4 = p^2 c^2 \quad \text{soit aussi} \quad \epsilon(\hbar q) = \pm p c = \pm \hbar c q \quad (4.9)$$

où c est la célérité de la lumière. Les fermions du graphène peuvent donc être assimilés à des particules relativistes avec une vitesse effective $v_F = 3.10^6 \text{ m.s}^{-1}$. Au point K, l'hamiltonien réduit s'écrit :

$$\mathcal{H}(\mathbf{q}) = \frac{3}{2} \gamma_0 a \begin{pmatrix} 0 & q_x - i q_y \\ q_x + i q_y & 0 \end{pmatrix} + \mathcal{O}(q^2) \approx \frac{3}{2} \gamma_0 a (q_x \sigma_x - q_y \sigma_y) = \hbar v_F \mathbf{q} \boldsymbol{\sigma} \quad (4.10)$$

où $\mathbf{q} = \begin{pmatrix} q_x \\ q_y \end{pmatrix}$ est le vecteur d'onde réduit et $\boldsymbol{\sigma} = (\sigma_x, \sigma_y)$ les matrices de Pauli :

$$\sigma_x = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \quad \sigma_y = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix} \quad (4.11)$$

Les matrices de Pauli ne désignent pas le spin réel des particules mais de la présence des deux sous-réseaux A et B (*spin up et down*) identiques. On parle de pseudo-spin de réseau [Goerbig, 2011]. L'hamiltonien 4.13 est un hamiltonien de Dirac où les fonctions propres décrivent à la fois les électrons (particules) et les trous (antiparticules) [Novoselov et al., 2005]. Au point K' :

$$\epsilon_{\pm}(-\mathbf{K} + \mathbf{k}) = \epsilon_{\pm}(-(\mathbf{K} - \mathbf{k})) = -\epsilon_{\pm}(\mathbf{K} - \mathbf{k}) \quad (4.12)$$

L'hamiltonien réduit peut alors s'écrire :

$$\mathcal{H}^{\xi}(\mathbf{q}) = \xi \hbar v_F \mathbf{q} \boldsymbol{\sigma} \quad (4.13)$$

où $\xi = \pm 1$, appelé pseudo spin de vallée, rend compte de la dégénérescence de vallée K et K' .

4.2.4 Chiralité

En physique des hautes énergies, l'opérateur chiralité d'une particule est définie comme la projection de son spin sur la direction de propagation :

$$\hat{h} = \frac{\boldsymbol{\sigma} \mathbf{q}}{|\mathbf{q}|} \quad (4.14)$$

Au point K ($\xi = +1$), d'après l'hamiltonien 4.13 et ses valeurs propres associées (équation 4.7), on a :

$$\hat{h} |\psi\rangle = \frac{\boldsymbol{\sigma} \mathbf{q}}{|\mathbf{q}|} |\psi\rangle = \pm |\psi\rangle \quad (4.15)$$

où $|\psi\rangle$ est une fonction propre de l'hamiltonien 4.13. L'opérateur chiralité $\boldsymbol{\sigma}$ a deux valeurs propres possibles $\sigma = \pm 1$. Le pseudo-spin est donc parallèle ou anti-parallèle au moment. Dans la vallée K , la chiralité pour les électrons de la bande de conduction est positive tandis qu'elle est négative pour les trous. Dans la vallée K' , la chiralité est inversée [Goerbig, 2011, Peres, 2010] (figure 4.4).

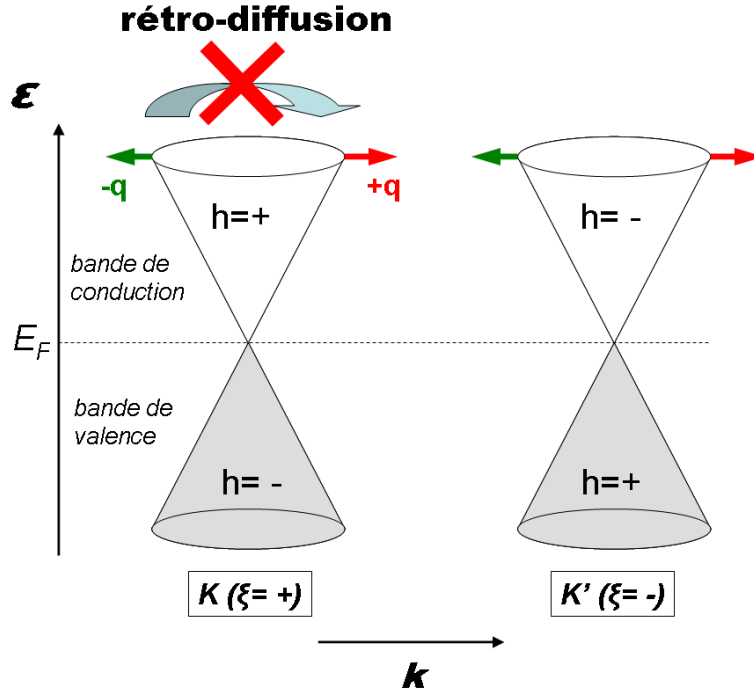


Figure 4.4 – La chiralité h est positive pour les électrons et négative pour les trous dans la vallée K . Dans la vallée K' , la chiralité est inversée. Puisque $\hat{h} = \frac{\sigma \mathbf{q}}{|\mathbf{q}|}$ alors le pseudo-spin de réseau σ est soit parallèle, soit anti-parallèle à la direction de propagation \mathbf{q} (illustration pour la bande de conduction de la vallée K). La chiralité étant une constante du mouvement, la rétro-diffusion où $(\mathbf{q} \rightarrow -\mathbf{q})$ est impossible.

D'après l'équation 4.15, l'opérateur chiralité \hat{h} commute avec l'hamiltonien 4.13 : il s'agit donc d'une constante du mouvement, conservée en cas de diffusion élastique par des impuretés. La rétro-diffusion intravallée, où $(\mathbf{q} \rightarrow -\mathbf{q})$ est théoriquement impossible puisqu'elle ne respecte pas la conservation de la chiralité. La diffusion par un potentiel de longue portée (impuretés chargées) est possible mais n'implique que de faibles variations du vecteur d'onde \mathbf{q} . Etant donné qu'une quasi-particule ne peut pas être rétro-diffusée par une barrière de potentiel, elle est donc nécessairement transmise à travers cette dernière, quelle que soit sa hauteur ou sa largeur. On montre que la probabilité de transmission est totale en cas d'incidence normale avec la barrière de potentiel et décroît à mesure que l'angle d'incidence décroît. Ce phénomène, appelé effet tunnel de Klein, est observé en physique des hautes énergies et devient désormais accessible dans la matière condensée grâce aux propriétés électroniques remarquables du graphène [Peres, 2010].

4.2.5 Paramètres de second ordre

La prise en compte des sauts d'électrons aux seconds plus proches voisins pour le calcul de la structure de bande conduit à une déformation anisotrope (triangulaire) de la relation de dispersion au point de Dirac. On parle de *déformation triangulaire* (ou *trigonal warping* en anglais) lorsque le niveau de Fermi $\epsilon_F > 1\text{eV} \approx |t|/3$. Néanmoins, la modulation de la densité de porteurs par effet de grille permet des variations de niveau du Fermi de l'ordre de 100meV : dans le cadre de nos expériences de magnéto-transport, le *trigonal warping* est donc un paramètre négligeable. Il est toutefois important de remarquer que le *trigonal warping* brise la notion de conservation de la chiralité : la diffusion intravallée devient alors autorisée.

4.3 Graphène sous champ magnétique

En présence de champ magnétique, l'énergie des quasi-particules devient quantifiée selon la relation :

$$E_N = v_F \sqrt{\hbar 2eBN} = \hbar \omega \sqrt{N} \text{ avec } N \in \mathbb{Z} \quad (4.16)$$

Il existe plusieurs différences fondamentales avec le spectre énergétique des niveaux de Landau pour un gaz électronique bidimensionnel standard (2DEG). L'évolution du spectre énergétique en fonction de l'indice N du niveau de Landau est linéaire dans le cas d'un 2DEG où $\epsilon_N = \hbar \omega' (N + \frac{1}{2})$ avec $N \geq 0$ alors qu'il est sublinéaire (\sqrt{N}) dans le cas du graphène. L'indice N peut être positif et négatif puisque la même équation de Dirac décrit à la fois les états énergétiques des électrons et de leurs antiparticules, les trous. Au contraire, dans le cas d'un 2DEG, deux équations de Schrödinger différentes décrivent la physique des deux quasi-particules [Novoselov et al., 2005]. La pulsation cyclotron $\omega = v_F \sqrt{\frac{2eB}{\hbar}}$ est indépendante de la masse effective m^* des porteurs de charge alors que $\omega' = \frac{eB}{m^*}$ dans le cas des 2DEG. En conséquence, le gap entre niveaux de Landau $\Delta_N = E_{N+1} - E_N$ est plus important dans le cas de graphène. A titre de comparaison : $\Delta_0(\text{graph}, B = 10T) \approx 340\text{meV}$ et $\Delta_0(2DEG, B = 10T) \approx 1\text{meV}$. Dans le cas du graphène, l'importance du gap $\Delta_0(\text{Graph}) \gg k_B T \approx 26\text{meV}$ pour $T=300\text{K}$ permet l'observation de l'effet Hall quantique à température ambiante [Novoselov et al., 2007]. Enfin, on remarque la présence d'un niveau de Landau ($N=0$) à énergie nulle donc indépendant du champ magnétique. Ce niveau est partagé par les électrons et les trous.

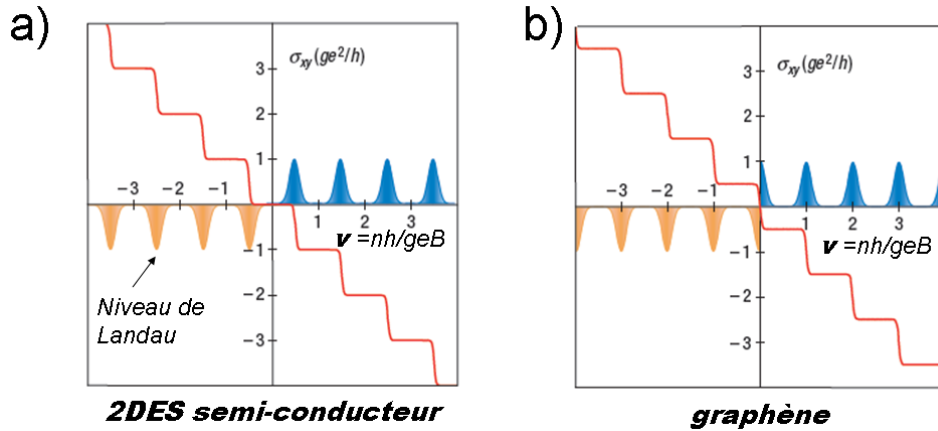


Figure 4.5 – L'évolution en plateaux quantifiés de la conductance de Hall σ_{xy} en fonction du champ magnétique ou du facteur de remplissage ν des niveaux de Landau est une caractéristique de l'Effet Hall Quantique Entier. Les valeurs de la conductivité de Hall sont des multiples du quantum de conductance e^2/h et de la dégénérescence g des niveaux de Landau. a) Dans le cas d'un 2DEG semiconducteur, la quantification de la conductivité σ_{xy} est directement proportionnelle au facteur de remplissage. b) Dans le cas du graphène, où il existe un niveau de Landau à énergie nulle partagé entre électrons et trous, la séquence de plateaux est décalée d'un facteur $1/2$ par rapport au cas 2DEG. Extrait de [Novoselov and McCann, 2006].

La quantification de la conductivité de Hall σ_{xy} en fonction du champ magnétique est une des manifestations de l'effet Hall quantique entier (EHQE). Les valeurs possibles de la conductivité σ_{xy} sont des multiples de $\sigma_0 = e^2/h$ correspondant au quantum de conductivité [Novoselov and McCann, 2006]. La conductivité de Hall σ_{xy} est une fonction du facteur de remplissage ν des niveaux de Landau définie par :

$$\nu = \frac{nh}{geB} \quad (4.17)$$

où h/eB est la dégénérescence orbitale des niveaux de Landau tandis que $g = 4$ correspond à la dégénérescence de spin et de vallée. Dans le cas d'un 2DEG semi-conducteur, la valeur de la

conductivité de Hall est directement proportionnelle au facteur de remplissage (figure 4.5-a) :

$$\sigma_{xy}(2DEG) = \nu \frac{ge^2}{h} \quad (4.18)$$

Dans le cas du graphène, la présence du niveau de Landau $N = 0$ à énergie nulle, partagé pour moitié par des états quantiques de type *électrons* et *trous*, modifie la séquence d'évolution des plateaux en fonction de ν (figure 4.5-b) de sorte que :

$$\sigma_{xy}(Graph) = \left(\nu + \frac{1}{2}\right) \frac{ge^2}{h} \quad (4.19)$$

On parle d'Effet Hall Quantique Entier Anormal, caractéristique des fermions de Dirac du graphène sous champ magnétique.

4.4 Graphène bicouche

4.4.1 Structure de bande

Le graphène bicouche est un empilement bernal de deux couches de graphène. Le réseau hexagonal de chaque couche se décompose en deux sous-réseaux de Bravais de sites (A1, B1) pour la couche 1 et (A2, B2) pour la couche 2 (figure 4.6). Dans un empilement Bernal, les sites B1 sont situés directement sous les sites A2. Ces deux sites sont qualifiés de *dimères* puisque le recouvrement vertical entre les orbitales p_z des deux sites est relativement important. Les sites B2 sont situés au centre de chaque hexagone du réseau de la couche 1. A l'instar de celle du graphène, la structure électronique peut

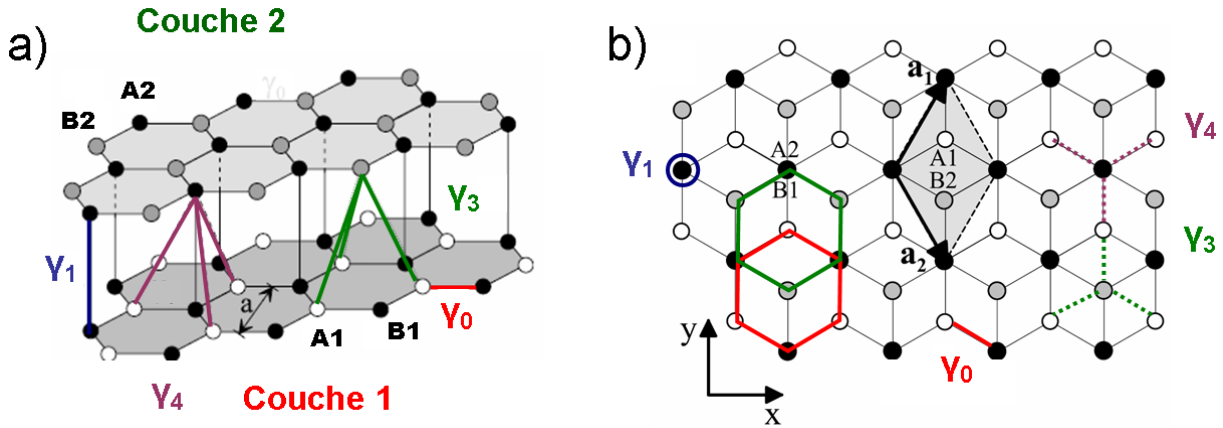


Figure 4.6 – Le graphène bicouche est un empilement Bernal de deux couches de graphène. Chaque couche est constituée de deux sous-réseaux A et B triangulaires. Dans le cas de l'empilement Bernal, les sites B1 sont situés directement au-dessus des sites A2 tandis que les sites B2 sont situés au-dessus de centre du réseau hexagonal de la couche 1 inférieure. Le calcul de la structure électronique à l'aide d'un modèle de liaisons fortes fait intervenir 4 intégrales de recouvrement : γ_0 le recouvrement entre deux sites A et B du même plan de graphène ; γ_1 le recouvrement vertical entre deux sites dimères B1 et A2 ; γ_3 le recouvrement entre l'orbitale non dimère d'un site d'une couche aux orbitales non-dimères des sites les plus proches de l'autre couche ; γ_4 le recouvrement entre l'orbitale dimère d'un site d'une couche aux orbitales non-dimères des sites les plus proches de l'autre couche. b) Projection dans le plan (x,y) de la partie a). Extrait de [McCann and Koshino, 2013]

être calculée à partir d'un modèle de liaisons fortes. Etant donné l'empilement Bernal, 4 intégrales de recouvrement sont introduites :

- $\gamma_0 \approx 3.6$ eV correspond au recouvrement entre deux sites A-B du même plan. Il s'agit de la même intégrale de recouvrement introduite dans le calcul de la structure électronique du graphène.
- $\gamma_1 \approx 0.4$ eV est le couplage verticale entre les deux dimères A2 et B1.
- $\gamma_3 \approx 0.4$ eV correspond au recouvrement entre deux orbitales non dimères entre deux couches différentes.

- $\gamma_4 \approx 0.2$ eV est le recouvrement entre un site dimère d'une couche et les orbitales non-dimères des sites les plus proches de l'autre couche.

La notation correspond au modèle Slonczewski Weiss McClure (SWMC) utilisé pour le calcul de la structure électronique du graphite [McCann and Koshino, 2013]. L'hamiltonien H_B du système (figure 4.7) est une matrice de dimension 4. Il peut être divisé en 4 sous-blocs où H_1 et H_2 sont les deux hamiltoniens pour les couches de graphène 1 et 2 prises séparément. Ces deux hamiltoniens sont comparables à l'hamiltonien H du graphène (paragraphe précédent) où $f(k)$ décrit le saut d'électrons aux plus proches voisins. Il convient de noter que la fonction $f(k)$ n'est pas associée à l'intégrale γ_1 qui décrit uniquement un couplage vertical. Contrairement au graphène, il existe une différence d'énergie $\Delta=0.02$ eV entre les sites dimères et non-dimères d'une même couche : les termes diagonaux ϵ_{A1} , ϵ_{B1} , ϵ_{A2} et ϵ_{B2} ne peuvent pas être tous nuls. Les deux blocs non-diagonaux H_γ et H_γ^* décrivent le couplage intercouche à l'aide des paramètres γ_1 , γ_3 et γ_4 .

$$\mathbf{H}_B = \begin{pmatrix}
 \epsilon_{A1} & -\gamma_0 f(\mathbf{k}) & \gamma_4 f(\mathbf{k}) & -\gamma_3 f^*(\mathbf{k}) \\
 -\gamma_0 f^*(\mathbf{k}) & \epsilon_{B1} & \gamma_1 & \gamma_4 f(\mathbf{k}) \\
 \gamma_4 f^*(\mathbf{k}) & \gamma_1 & \epsilon_{A2} & -\gamma_0 f(\mathbf{k}) \\
 -\gamma_3 f(\mathbf{k}) & \gamma_4 f^*(\mathbf{k}) & -\gamma_0 f^*(\mathbf{k}) & \epsilon_{B2}
 \end{pmatrix}$$

H₁ : hamiltonien graphène couche 1 H_γ : couplage couches A-B
H_γ^{*} : couplage couches A-B H₂ : hamiltonien graphène couche 2

Figure 4.7 – Hamiltonien du graphène bicouche issu du modèle de liaisons fortes. L'hamiltonien H_B est une matrice 4×4 pouvant être divisée en 4 sous-blocs 2×2 . Les hamiltoniens H_1 et H_2 issus du modèle de liaisons fortes pour chaque couche 1 et 2 prises séparément. Ils font intervenir l'intégrale de saut γ_0 entre deux sites A et B d'une même couche ainsi que la fonction $f(k)$ qui décrit le saut aux plus proches voisins. Le couplage entre les deux couches 1 et 2 est décrit par les blocs non-diagonaux H_γ et H_γ^* . Ils font intervenir les intégrales de recouvrement γ_1 , γ_3 et γ_4 ainsi que la fonction $f(k)$. Extrait de [McCann and Koshino, 2013]

La structure électronique formée par 4 bandes et calculée à partir de l'hamiltonien H_B est présentée dans la figure 4.8-a (projection selon k_x). Les 4 bandes sont dégénérées 4 fois en spin et en vallée. Elles sont issues d'une combinaison linéaire des orbitales p_z de chaque site A et B des deux couches de graphène. Aux points inéquivalents K et K' , deux bandes (valence π et conduction π^*) se touchent au niveau de Fermi ($E=0$) tandis que deux autres bandes sont séparées par un gap $\Delta \approx 2\gamma_1 \approx 0.8$ eV (figure 4.8). Les propriétés de transport électronique sont déterminées par les états électroniques des bandes les plus proches du niveau de Fermi. Pour les états électroniques de faible énergie ($|\epsilon| < 0.1$ eV), la relation de dispersion peut être approximée en fonction du moment $\mathbf{p} = \hbar\mathbf{k} \pm \hbar\mathbf{K}$ par une fonction parabolique :

$$\epsilon_{\pm} = \pm \frac{p^2}{2m^*} \quad (4.20)$$

La masse effective m^* est donnée par :

$$m^* = \frac{\gamma_1}{2v} \quad (4.21)$$

où $v = \sqrt{3}a\gamma_0/2\hbar$. A la différence du graphène, où la relation de dispersion est linéaire au moment p pour des quasi-particules de masse au repos nulle et de vitesse v , la relation de dispersion réduite du graphène bicouche est parabolique. Elle possède la même forme fonctionnelle qu'un 2DEG de masse effective m^* non nulle.

Les quasi-particules du graphène bicouche sont des fermions massifs et chiraux. La chiralité est également une quantité conservée. Il convient de noter que l'application d'un potentiel de grille ou

un dopage intrinsèque inhomogène engendrent un potentiel d'asymétrie U entre les couches de graphène. Ce potentiel peut être à l'origine de l'ouverture d'un gap entre la bande de valence et la bande de conduction au points K et K' .

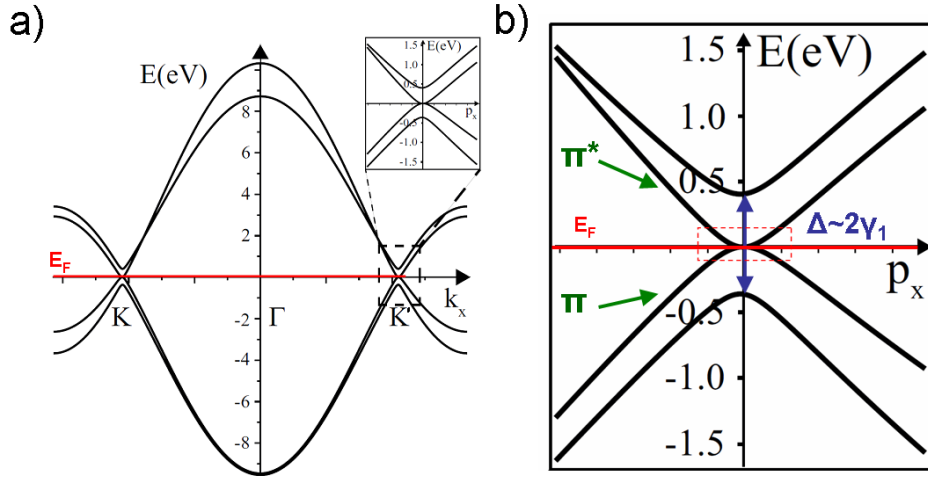


Figure 4.8 – a) Relation de dispersion du graphène bicouche d'après le modèle de liaisons fortes (projection selon k_x). Au niveau des points K et K' , les 4 bandes sont 4 fois dégénérées en spin et en vallée. b) Zoom autour du point K ou K' . Deux bandes, conduction (notée π^*) et valence (notée π), se touchent au niveau de Fermi. Pour les états de faible énergie, $\epsilon < 0.1$ eV (encadré rouge), la relation de dispersion est parabolique. Les fermions du graphène bicouche sont des fermions massifs, mais qui conservent un caractère chiral. Extrait de [McCann and Koshino, 2013]

4.4.2 Bicouche en champ magnétique

En champ magnétique, l'évolution du spectre énergétique des niveaux de Landau est donné par :

$$E_N = \hbar\omega_C \sqrt{N(N-1)} \text{ avec } N \in \mathbb{Z} \quad (4.22)$$

où $\omega_C = eB/m^*$ est la pulsation cyclotron. Les niveaux de Landau sont 4 fois dégénérés (spin et vallée). Il existe deux niveaux de Landau $N=0$ et $N=1$ à énergie nulle, partagés entre électrons et trous. Ainsi, l'évolution de la conductance de Hall σ_{xy} présentant des plateaux à des valeurs multiples de $4e^2/h$ en fonction du facteur de remplissage ν est modifiée par rapport au graphène (figure 4.9) [Novoselov and McCann, 2006] :

$$\sigma_{xy,bi} = (\nu + 1) \frac{ge^2}{h} \quad (4.23)$$

L'évolution de la conductivité de Hall en fonction du facteur de remplissage permet donc de distinguer le graphène bicouche du graphène monocouche.

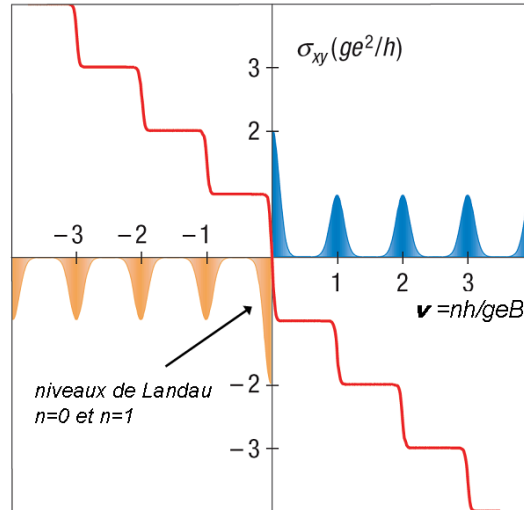


Figure 4.9 – Evolution de la conductivité de Hall σ_{xy} en fonction du facteur du remplissage ν des niveaux de Landau pour le graphène bicouche. L’existence de deux niveaux de Landau $N=0$ et $N=1$ à énergie nulle, partagés entre électrons et trous, modifie la séquence d’évolution de la conductivité de Hall par rapport au graphène. Extrait de [Novoselov and McCam, 2006]

4.5 Graphène multicouche

On parle de graphène multicouche pour un empilement de N_p plans de graphène où $10 > N_p > 1$. La structure électronique dépend non seulement du nombre de couches de graphène empilées les unes sur les autres, mais aussi de leur orientation relative (empilement de type Bernal, rhomboédral ou turbostratique) [Kumar et al., 2011]. Les propriétés de magnéto-transport deviennent elles aussi très complexes puisque les niveaux de Landau issus de chacune des sous-bandes peuvent se croiser [Taychatanapat et al., 2011]. De plus, la répartition des charges est susceptible d’être très inhomogène entre les couches de graphène lorsque celles-ci sont soumises à un champ électrique perpendiculaire. Cette configuration est expérimentalement rencontrée lorsque la densité de porteurs de charge moyenne est modulée par une tension de grille. Lorsque $N_p \sim 5$, des effets d’écrantage électrique commencent à se manifester (capacité de couplage réduite) tandis que l’écrantage est total (effet de grille inexistant) dès que $N_p \sim 10$, comme dans le cas du graphite [Koshino, 2010].

La transition 2D/3D dépend des propriétés étudiées : au-delà de $N_p=4$, la constante diffusion thermique du graphène multicouche est quasi-identique à celle du graphite [Ghosh et al., 2010]. Expérimentalement, le nombre de couche de graphène et leur orientation relative peuvent être déterminées par Microscopie à Force Atomique (AFM) ou bien par spectroscopie Raman. Cependant, au delà de quelques couches, ces techniques nécessitent un étalonnage très précis qui, à défaut, peuvent introduire une erreur d’appréciation significative, surtout en présence de désordre [Ferrari et al., 2006, Nguyen et al., 2014].

4.6 Propriétés électroniques d’un film de graphène CVD en champ magnétique intense

4.6.1 Procédés de fabrication

Le film de graphène est synthétisé par méthode de dépôt par voie chimique (CVD) sur une feuille de cuivre ($2 \times 2 \text{ cm}^2$, épaisseur $25 \mu\text{m}$, pureté 99.999%) à partir d’une dilution de méthane, argon et hydrogène [Trinsoutrot et al., 2013]. La feuille de cuivre est gravée dans une solution acide (1% HCl+1% H_2O_2) et le film est transféré sur un substrat Si/SiO₂ à l’aide d’une membrane de PMMA. Plusieurs barres de Hall de largeur $W = 50 \mu\text{m}$ et de longueur $L = 300 \mu\text{m}$ sont définies par gravure

ionique réactive (300W , $40\text{ cm}^{-3}/\text{min O}_2$, 20s). La connexion électrique est réalisée par lithographie électronique. La présence d'une couche de 300nm de diélectrique SiO_2 permet de moduler la densité de porteurs de charge par application d'une tension de grille. Les résistances longitudinale R_{xx} et de Hall R_{xy} sont mesurées grâce à l'injection d'un courant continu $i=60\mu\text{A}$. Les mesures en champ magnétique sont antisymétrisées (cf. section 2.7.3) afin d'éliminer la composante R_{xx} dans l'effet Hall.

4.6.2 Caractérisations préliminaires

Les procédés de fabrication introduisent des impuretés, déformations, déchirements et autres défauts structurels dans le film de graphène. L'intensité du rapport des pics Raman I_G/I_D (figure 4.10-c) confirme la présence d'un désordre fort après la dernière étape du processus de fabrication [Ferrari et al., 2006], alors que la bande D, caractéristique du désordre, était absente du spectre Raman avant le transfert de la couche de graphène sur SiO_2 traduisant une densité initiale de défauts faible [Trinsoutrot et al., 2013]. Les images au microscope optique (figures 4.10-a et 4.10-b) révèlent clairement une structure altérée composée d'îlots clairs et sombres. Bien que les détails

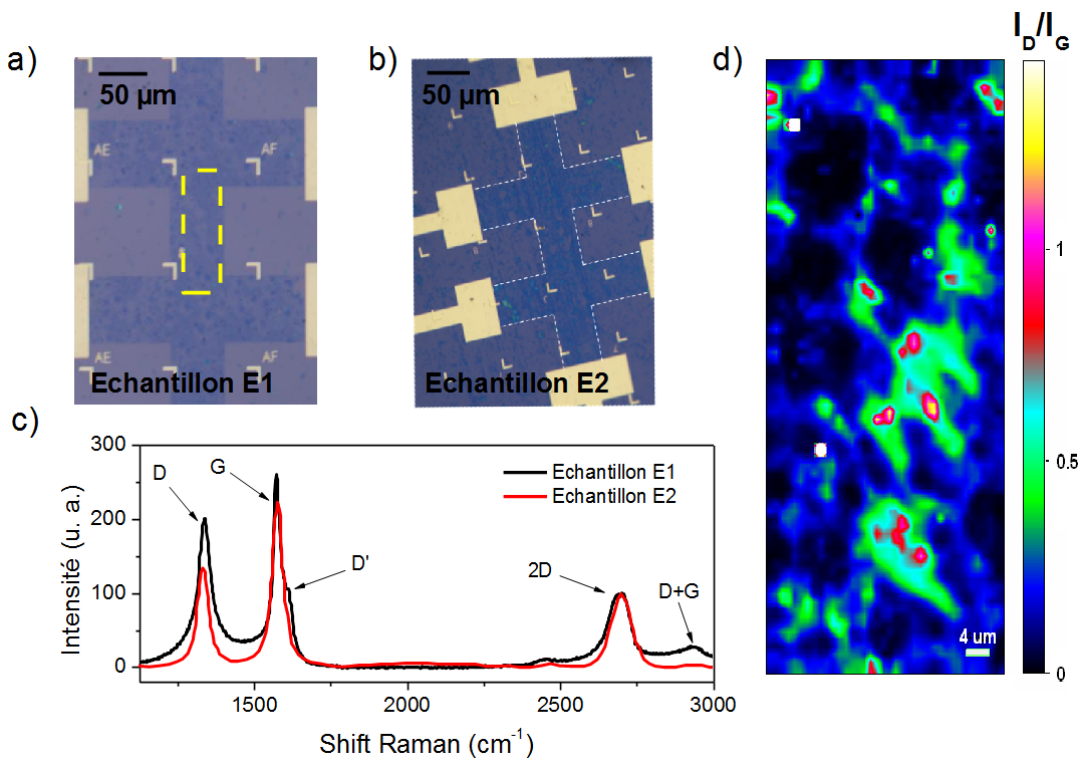


Figure 4.10 – a) et b) : Images au microscope optique des échantillons *E1* et *E2*. La présence alternée de zones claires et sombres est une indication du caractère multicouche du film de graphène. c) Spectre Raman pour l'échantillon *E1* (courbe noire) et *E2* (courbe rouge) après transfert sur le substrat de SiO_2 . Le rapport d'intensité des pics I_G/I_D indique une forte altération de la qualité du film de graphène. d) Cartographie Raman d'une partie de l'échantillon *E1* (indiquée par le rectangle en pointillés blancs en a)). L'inhomogénéité du film composé d'un ensemble d'îlots de graphène multicouche est mise en évidence.

macroscopiques ne soient pas représentatifs du désordre microscopique, il est évident que les films de graphène des échantillons *E1* et *E2* ne sont pas homogènes mais sont composés d'éléments de graphène multigrains et multicouches connectés les uns aux autres. Le rapport d'intensités $I_{2D}/I_G < 1$ confirme d'ailleurs la nature multicouche du film. L'analyse des spectres Raman et des images optiques ne permet donc pas de distinguer les échantillons *E1* et *E2* l'un de l'autre. Néanmoins, l'étude de leurs propriétés électroniques en fonction de la température et sous champ magnétique laisse apparaître deux régimes de transport différents.

Dans un premier temps, focalisons-nous sur l'échantillon *E1* dont les principales caractéristiques

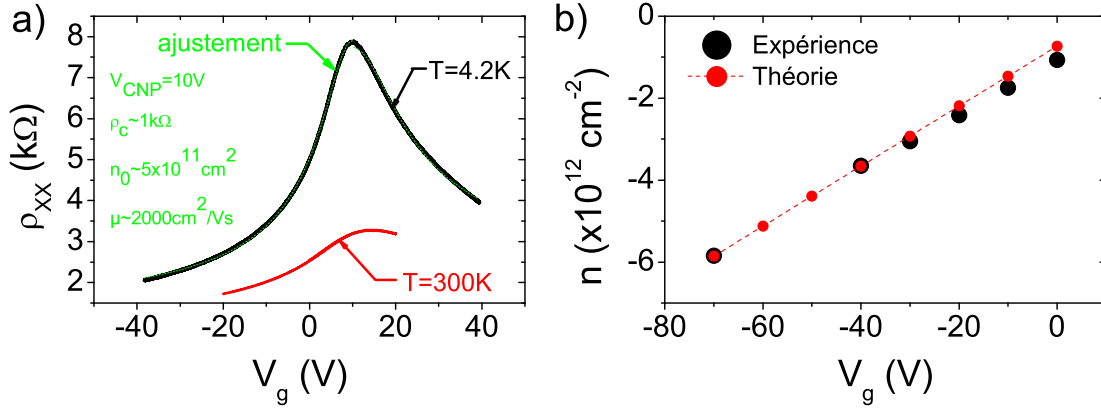


Figure 4.11 – a) Le caractère ambipolaire de l'échantillon E1 est signalé par la variation caractéristique de la résistivité longitudinale ρ_{xx} en fonction de la tension de grille V_g . Le point culminant représente le Point de Neutralité de Charge (PNC) à $T=300K$ et $T=4.2K$. Les flèches indiquent les tensions de grille sélectionnées pour l'étude en champ magnétique. b) Evolution de la densité de porteurs en fonction de la tension de grille : l'évolution linéaire est comparable à modèle du condensateur plan pour $V_g \neq V_{PNC}$.

de transport sont reproduites dans la figure 4.11. La variation de la résistivité longitudinale ρ_{xx} en fonction de la tension de grille V_g est plus prononcée à $T=4.2K$ qu'à $T=300K$ (figure 4.11-a). Le film de graphène multigrains présente un comportement ambipolaire, c'est à dire qu'il peut être dopé en électrons ou en trous. En effet, lorsque la densité de porteur est modulée par une tension de grille de $V_g = +40$ à $-40V$, le niveau de Fermi est progressivement déplacé de la bande de conduction (dopage en électron) vers la bande de valence (dopage en trous). Lorsque le niveau de Fermi croise le point de Dirac, la densité d'états électroniques au niveau de Fermi diminue fortement (devient nulle dans le cas du graphène parfait) ce qui se traduit par une augmentation et un maximum de la résistance longitudinale au Point de Neutralité de Charge (PNC) à $V_g \approx 10V$. L'élargissement de la fonction de distribution des états électroniques sous l'effet de la température fait qu'un nombre plus important d'états sont occupés autour du point de Dirac à $T=300K$ qu'à $T=4.2K$. La variation de la résistance en fonction de la tension de grille est donc plus prononcée à basse température.

Le comportement ambipolaire peut être approché par le modèle classique de la conductivité de Drude $\sigma_{xx} = ne\mu$ où e est la charge élémentaire et μ la mobilité des porteurs de charge. La densité des porteurs n est estimée grâce à la relation :

$$n = \sqrt{n_*^2 + n_0^2} \quad (4.24)$$

avec $n_* = \epsilon_0 \epsilon_r (V_g - V_{CNP}) / ed$ la charge directement induite par couplage électrostatique (cf. section 2.2) et n_0 la densité de charges résiduelles au PNC. La densité de porteurs résiduelle au point de neutralité de charge n_0 est une grandeur phénoménologique, traduisant une densité de porteur effective liée aux fluctuations de la densité de porteurs à l'échelle microscopique (*puddles* en anglais). Elle englobe aussi, de fait, les effets de la température [Kim et al., 2009]. La résistivité longitudinale ρ_{xx} est donnée par :

$$\rho_{xx} = \rho_c + \frac{1}{\sigma} = \rho_c + \frac{1}{\sqrt{n_*^2 + n_0^2} \mu e} \quad (4.25)$$

où ρ_c est la résistance des contacts. Dans le reste de l'étude, nous nous focaliserons sur un dopage en trou ($V_g < V_{PNC}$). Un ajustement des données expérimentales (figure 4.11-a) permet d'estimer la résistivité des contacts $\rho_c \approx 1k\Omega$, la densité de porteurs résiduels $n_0 \approx 5 \times 10^{11} \text{cm}^2$ ainsi que la mobilité des porteurs $\mu \approx 2000 \text{cm}^2/\text{Vs}$. On peut noter que la résistivité en fonction de la tension de grille évolue de façon asymétrique par rapport au PNC. Une différence d'injection des porteurs de type électrons et trous au niveau des contacts (barrière Schottky) peut en être la cause [Huard et al., 2008]. Loin du point de neutralité de charge ($|V_g| > |V_{CNP}|$), la densité de porteurs vaut $n \approx n_*$. Les données

expérimentales sont en adéquation avec le modèle du condensateur plan (figure 4.11-b) où la densité de porteurs mesurée par effet Hall n suit la même évolution que la densité de porteurs n_* pour $\epsilon_r=3.9$ et $d=300$ nm. Proche du PNC, la présence simultanée de porteurs type électrons et trous peut expliquer l'écart d'ajustement entre les données expérimentales et le modèle qui ne prend pas en compte ce phénomène.

Par ailleurs, l'efficacité de grille ($C_g = \frac{\epsilon_0 \epsilon_r}{ed} = 7.2 \times 10^{10} \text{ cm}^{-2} \text{V}^{-1}$ pour $d = 300$) ne semble pas perturbée par la présence d'îlots de graphène multicouche. En effet, le phénomène d'écrantage observé dans le graphite et les flocons épais de graphène multicouche [Reina et al., 2009, Zhang et al., 2005] est absent, ce qui renforce l'hypothèse du film composé d'îlots interconnectés de graphène multicouche dont l'épaisseur reste inférieure à 5 couches de graphène environ [Visscher and Falicov, 1971, Koshino, 2010, Kuroda et al., 2011].

4.6.3 Magnétotransport dans un film de graphène multigrain désordonné

Les mesures de magnétotransport sont présentées dans la figure 4.12. La mobilité de Hall du film de graphène est estimée à $\mu=1100 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ à $T=4.2\text{K}$ et à une densité de porteurs $n=3.7 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$ ($V_g = -40\text{V}$). A fort champ magnétique la magnétorésistance (figure 4.12-a) ainsi que la résistance de Hall (figure 4.12-b) abordent de larges oscillations reproductibles mais successivement décalées en champ magnétique à mesure que la tension de grille est augmentée. Cet effet de décalage de la phase des oscillations est lié à une modification progressive de leur pseudo-fréquence f qui dépend de la densité de porteurs n . La fréquence des oscillations apparaît nettement lorsque les conductances G_{xx} ou G_{xy} (figure 4.12-c et 4.12-d), calculées par inversion du tenseur de résistivité, sont exprimées en fonction du facteur de remplissage ν des niveaux de Landau $\nu = \frac{nh}{eB}$. L'évolution de la conductance de Hall $G_{xy}(B)$ (figure 4.12-d) ne présente aucune signature évidente de quantification contrairement au graphène mono, bi- ou tricouche de mobilité similaire. Dans cet échantillon, la

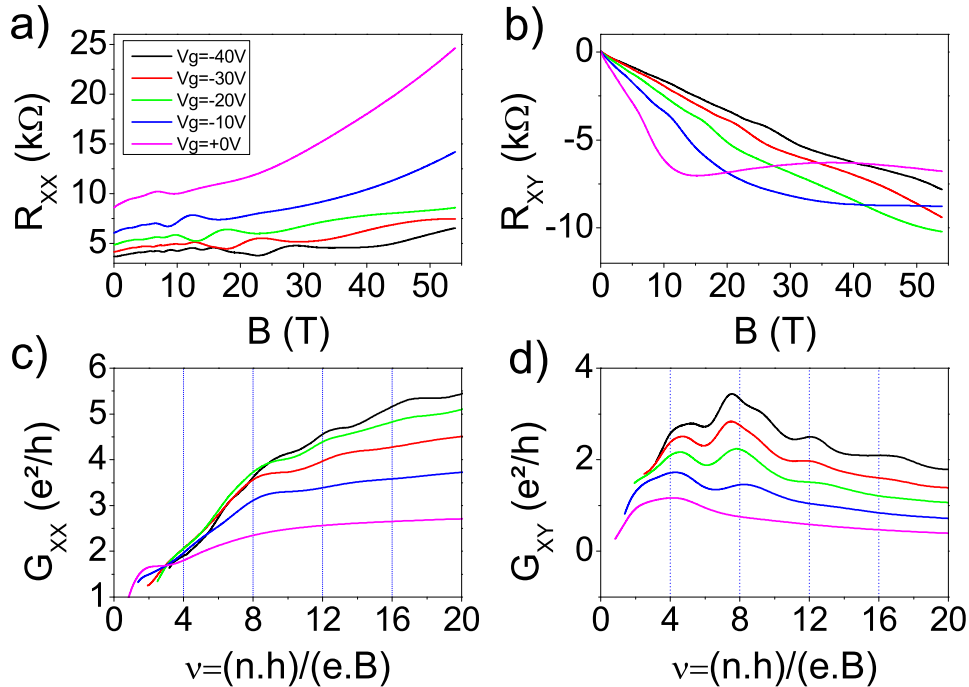


Figure 4.12 – a) et b) Magnétorésistance longitudinale 4 pointes R_{xx} et résistance de hall R_{xy} pour l'échantillon E1 à différentes tensions de grille et à $T=4.2\text{K}$. Les oscillations de la magnétorésistance suggèrent l'émergence du régime d'effet Hall quantique. c) et d) Conductance longitudinale (G_{xx}) et conductance de Hall (G_{xy}) obtenue par inversion du tenseur de conductivité.

présence de multiples zones de graphène multicouche empêche l'établissement du régime d'effet Hall quantique. En effet, le système est considéré comme une assemblée de grains de graphène mono- ou multicouche, connectés les uns aux autres. Chaque *grain* de graphène multicouche développe son propre spectre de niveaux de Landau à fort champ magnétique tel que la réponse globale du système est une manifestation incohérente des propriétés électroniques de chacun d'entre eux. Les oscillations sont pseudo-périodiques en fonction du facteur de remplissage, avec une période principale $\nu = 4$ bien distincte, reflétant la dégénérescence des niveaux de Landau d'indice $N > 0$. Cette propriété est partagée par le graphène mono, bi- et tricouche ainsi que les systèmes de graphène multicouche découplés [Ezawa, 2007, Yuan et al., 2011]. Cette pseudo-périodicité constitue une empreinte robuste du gaz 2D du graphène malgré la nature multicouche du film étudié. Il est pertinent de comparer

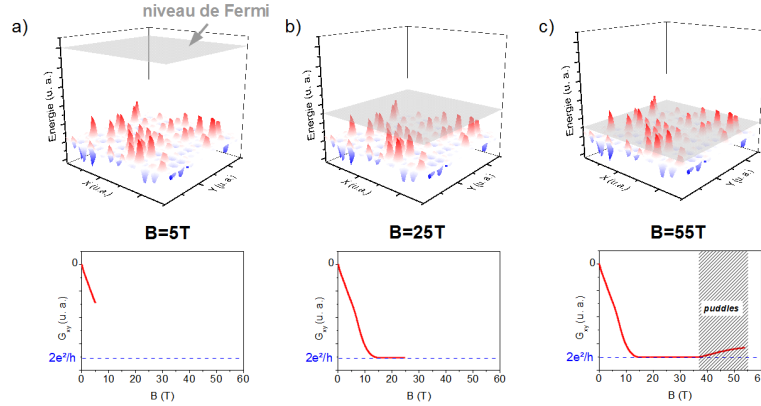


Figure 4.13 – a) La présence d'impuretés chargées dans l'environnement direct du système entraîne des variations locales de potentiel au point de neutralité de charge, supposant la présence de zones adjacentes dopées en électrons ou en trous. Initialement localisé un peu au-dessus (ou en-dessous) des fluctuations du PNC diminue (augmente) avec le champ magnétique appliqué. La conductance de Hall G_{XY} est une fonction décroissante (croissante) du champ magnétique. b) Lorsque le champ magnétique devient plus intense, G_{XY} devient quantifiée. Pour des raisons de clarté, seul le plateau de conductance associé au niveau de Landau $N=0$ est présenté sur la figure. c) En champ magnétique intense, le niveau de Fermi entre dans la zone de fluctuations du potentiel. La contribution simultanée de deux types de porteurs de charge entraîne la perte de la quantification de la conduction de Hall.

cette étude à celle de la référence [Nam et al., 2013] où l'émergence de l'effet Hall quantique est observée dans un film comportant des îlots de graphène multicouche, de faible mobilité électronique ($\mu < 500 \text{cm}^2 / \text{Vs}$). Les auteurs mettent en évidence la présence d'un plateau robuste et quantifié de la résistance de Hall au facteur de remplissage $\nu = 2$ associé à la présence d'un film de graphène entre deux électrodes. La présence éparsée du graphène multicouche ne modifie pas le spectre des niveaux de Landau de l'échantillon global. Cette différence de résultat, sur des échantillons *a priori* similaires, n'est pas surprenante. Dans l'échantillon de la référence [Nam et al., 2013], les images MEB montrent la présence d'îlots éparsés, dissociés les uns des autres et qui ne modifient pas les propriétés de transport de la couche de graphène continue sous-jacente. Dans l'échantillon que nous avons étudié, le film de graphène est non-continu, manquant, ou bien totalement court-circuité par les îlots multicouches contigus.

Une particularité peut être remarquée à faible densité de porteurs, où la résistance longitudinale augmente fortement avec le champ magnétique (figure 4.12-a, $V_g=0V$). Lorsque le niveau de Fermi est amené proche du PNC, les porteurs de charge occupent le niveau de Landau $N = 0$ dont l'énergie est indépendante du champ magnétique. L'augmentation de la densité d'états du niveau $N = 0$ avec le champ magnétique favorise la diffusion électronique et conduit à une augmentation de la magnétorésistance. Cette augmentation ne doit pas être confondue avec un effet de brisure de symétrie spontanée puisque le désordre rend inobservable les levées de dégénérescence de spin et de vallée. Par la présence inévitable d'électrons et de trous (puddles), la résistance de Hall n'est plus linéaire avec le champ magnétique (figure 4.12-b, $V_g=0V$). En présence de *puddles*(cf 4.13), la quantification de la

conductance de Hall ne correspond plus à des multiples de $\nu e^2/h$ [Martin J., 2008]. Le comportement non-linéaire de la résistance de Hall à fort champ magnétique est alors une indication directe de la proportion de chacun des deux porteurs à une tension de grille donnée [Poumirol et al., 2010]. Notons que la présence de nombreux îlots de graphène multicouches désordonnés à différentes densités de porteurs tend à réduire l'amplitude de cet effet et à élargir la fenêtre d'énergie dans laquelle il peut être observé.

4.6.4 Localisation faible

Un effet de localisation faible, caractérisé par $\Delta\sigma(B) = \sigma(B) - \sigma_0(B) > 0$, est constaté à faible champ magnétique (figure 4.14). Le mécanisme de la localisation faible associé au désordre prend sa source dans la notion de rétro-diffusion cohérente. Lorsque la cohérence de phase des fonctions d'onde électroniques est maintenue sur de longues distances, une distribution isotrope de centres diffuseurs (désordre) produit d'avantage de rétro-diffusion que dans les autres directions de l'espace. En termes

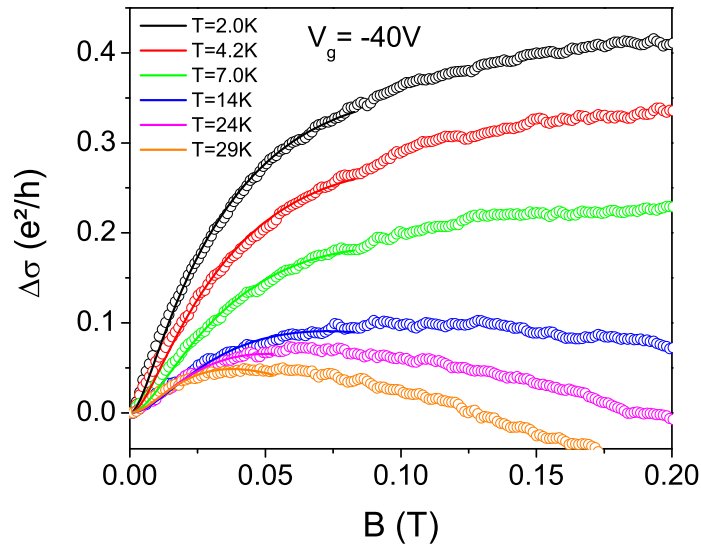


Figure 4.14 – d) Données expérimentales et ajustement théorique de la localisation faible pour $B < 0.2T$ et $V_g = 40V$ à différentes températures.

de transport électronique, cela se traduit par une diminution de la conductance par rapport à la valeur attendue dans le cas incohérent (c'est-à-dire dans le cas où la longueur de cohérence de phase tend vers zéro). Pour comprendre ce phénomène, nous représentons un électron comme une onde (fonction d'onde) propagative. Lorsque celle-ci *entre* dans le matériau désordonné, elle va diffuser de manière isotrope sur chacun des centres diffuseurs qu'elle rencontre, en formant des ondelettes secondaires, tertiaires, etc. L'onde finale dans le matériau sera la somme de toutes ces vaguelettes diffusées. En suivant des chemins quelconques de l'espace, ces multiples vaguelettes peuvent interférer de manière constructive ou destructive car il n'existe pas de relation de phase bien définie entre elles. En moyenne, la probabilité de diffusion se résume donc à la somme incohérente des vaguelettes individuelles. Si, au contraire, nous considérons à présent un chemin fermé, où le point de départ est identique au point d'arrivée, il est possible de parcourir ce même chemin dans les deux sens. Pour ces deux *sens de parcours* possibles, le chemin optique est le même (quelque soit le chemin effectivement emprunté) et on montre que l'interférence produite au point d'arrivée (de départ) est constructive car les ondes sont toujours en phase (différence de phase de 2π). Ainsi, cette augmentation de la probabilité de réflexion est nécessairement réalisée au détriment de la probabilité de transmission et implique un effet de localisation de la fonction d'onde dite *localisation faible*.

La présence d'un champ magnétique ajoute une phase aléatoire entre les deux ondes considérées et tend à détruire les interférences constructives. Il en résulte une magnéto-conductance positive. Le cas du graphène est cependant différent, dans le sens où la phase de Berry π spécifique aux fermions de Dirac introduit de l'antilocalisation faible plutôt que de la localisation faible. Les références [McCann et al., 2006] et [Gorbachev et al., 2007] précisent la correction de la conductance dans le cas du graphène et du graphène bicouche. Nous reproduisons ci-dessous la relation correspondant au graphène :

$$\Delta\sigma(B) = \frac{e^2}{\pi h} \left[F\left(\frac{\tau_B^{-1}}{\tau_\phi^{-1}}\right) - F\left(\frac{\tau_B^{-1}}{\tau_\phi^{-1} + 2\tau_i^{-1}}\right) - 2F\left(\frac{\tau_B^{-1}}{\tau_\phi^{-1} + \tau_i^{-1} + \tau_*^{-1}}\right) \right] \quad (4.26)$$

avec $F(z) = \ln(z) + \psi(0.5 + z^{-1})$, ψ est la fonction digamma, $\tau_B^{-1} = 4eDB/\hbar$ où D la constante de diffusion, détaillée ci-après. L'observation de la localisation faible ou de l'antilocalisation faible dépend de trois paramètres ajustables : τ_ϕ , τ_i et τ_* .

- τ_ϕ est le temps de diffusion inélastique pendant lequel la cohérence de phase et donc les interférences quantiques sont maintenues. C'est donc le paramètre essentiel dans la localisation. Il peut être relié à la longueur maximale L_ϕ d'une boucle où la cohérence de phase est maintenue (figure 4.15) :

$$L_\phi = \sqrt{\tau_\phi D} \quad (4.27)$$

où $D = \frac{1}{2}v_F^2\tau_{tr}$, v_F est la vitesse de Fermi et τ_{tr} est le temps de diffusion reliée à la mobilité électronique.

- τ_i est le temps de diffusion élastique intervallée lié aux défauts ponctuels, les bords de l'échantillon, les vacances atomiques, les défauts de maille. La longueur de diffusion élastique $L_i = \sqrt{\tau_i D}$ peut lui être associée.
- $\tau_*^{-1} = \tau_w^{-1} + \tau_z^{-1}$ avec τ_w le temps de diffusion intravallée lié au *trigonal warping* et τ_z^{-1} le temps de diffusion intravallée lié à une brisure de la chiralité par des dislocations ou replis du film de graphène.

L'ensemble des paramètres de l'équation 4.26 sont repris par la figure 4.15. L'ajustement théorique avec les données expérimentales ne permet pas de distinguer les contributions respectives de τ_* et τ_i . Nous faisons l'hypothèse que les effets de diffusion intra-vallée liés au *trigonal warping* sont négligeables soit $(\tau_*)^{-1} \rightarrow 0$. Les corrections quantiques de la conductivité dans nos résultats expérimentaux ont le même signe que la localisation faible, caractérisé par un temps inter-vallée plus court que le temps de cohérence. Ce comportement est attendu lorsque l'échantillon de graphène possède des impuretés à l'échelle atomique. Les variations en fonction de la température de la longueur de cohérence L_ϕ et de la longueur de diffusion élastique L_i sont reprises dans le tableau ci-dessous, grâce à un ajustement des données expérimentales avec la relation 4.26 :

T(K)	L_ϕ (nm)	L_i (nm)
2.2	224	75
4.2	194	77
7	107	80
14	144	90
24	153	107
29	161	121

En moyenne, nous obtenons une longueur de cohérence de phase de l'ordre de $L_\phi \approx 200$ nm. Néanmoins, cette étude reste très qualitative car plusieurs pré-requis à l'étude de la localisation n'ont pas été pris en compte. L'influence de la magnétoconductance propre de l'échantillon peut s'ajouter aux variations de la conductance liées à la localisation. Elle a été négligée sur la gamme de champ étudié aux différentes températures. Le courant d'injection ($i=60\mu A$) est également relativement important pour ce type d'étude et peut conduire à un effet d'échauffement électronique. Ce phénomène peut expliquer l'absence d'une variation monotone de L_ϕ et L_i en fonction de la température [Baker et al., 2012]. Enfin, la nature multigrain et multicouche du film de graphène est bien

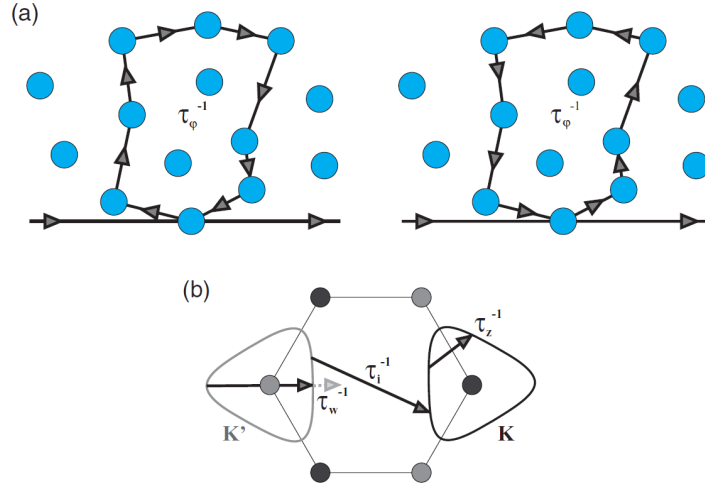


Figure 4.15 – a) Deux exemples de parcours de diffusion identiques mais de sens contraire conduisant à des interférences de la fonctions d’onde. Le temps de diffusion inélastique τ_ϕ contrôle la taille maximale du parcours L_ϕ . b) Illustration de la diffusion liée *trigonal warping* τ_w , intervallée τ_i et intravallée τ_z pour deux surfaces de Fermi centrées sur deux points inéquivalents K et K' . Extrait de [Baker et al., 2012].

évidemment en contradiction avec une application directe d’un modèle développé pour le graphène *monocouche*. Cette étude permet cependant de donner un ordre de grandeur pour L_ϕ qui pourrait être relié à la taille moyenne des grains, en admettant que la cohérence de phase soit conservée dans ces derniers.

4.7 Transport dans un film de graphène CVD ultra-désordonné : conduction par saut d’électron à distance variable

Les propriétés électroniques des échantillons $E2$, préparés selon le même protocole que $E1$ à l’exception du recuit thermique post-connexion, sont maintenant étudiées. Malgré la similitude des images optiques et des spectres Raman, les propriétés de transport électronique sont très différentes de l’échantillon précédent. La résistivité (deux contacts) est environ deux ordres de grandeurs plus importante ($\rho \approx 100 \text{ k}\Omega$) dans l’échantillon $E2$ que dans l’échantillon $E1$ ($\rho \approx 3 \text{ k}\Omega$) à $T=300\text{K}$. La résistivité de l’échantillon $E2$ est de même ordre de grandeur que l’impédance d’entrée des amplificateurs de tension. Nous choisissons donc d’appliquer une tension continue V_{biais} entre deux électrodes source/drain et d’amplifier le courant de drain. L’évolution de la résistance deux contacts de l’échantillon $E2$ est ainsi suivie en fonction de la température pour une tension $V_{\text{biais}}=5\text{V}$ et une tension de grille $V_g=0\text{V}$ (insert figure 4.16). Cette valeur de tension de biais permet de rester dans un régime où la caractéristique courant/tension reste linéaire (cf paragraphe I-V) sur l’ensemble de la plage de température $T=300\text{-}4.2\text{K}$.

La résistance longitudinale augmente et diverge lorsque la température diminue. Elle gagne plus d’un ordre de grandeur sur une gamme de température de $T=300\text{K}$ à $T=100\text{K}$ où $R_{xx}(2p) \approx 8\text{M}\Omega$. Deux modèles peuvent être évoqués pour expliquer cette divergence : un modèle de transport thermiquement activé lié à l’existence d’un gap dans la structure de bande et un modèle de transport par saut d’électrons aux plus proches voisins entre états électroniques localisés [Park et al., 2012, Park et al., 2013].

Le premier modèle fait appel à une structure de bande et il est volontairement écarté dans un premier temps. Il est en effet assez difficile de définir une structure de bande pour un système multigrain très désordonné. La théorie du saut d’électron au plus proche voisin, en anglais *Variable Range Hopping* (VRH) semble plus adaptée pour décrire le système. Le VRH a initialement été développé pour traiter le cas des défauts localisés dans les semi-conducteurs dopés. Cependant, on montre que la forme fonctionnelle de l’équation permettant de décrire un tel système s’applique au cas d’un système où

les charges sont confinées dans des *grains* [Stallinga, 2011]. Ces sites localisés sont séparés par des

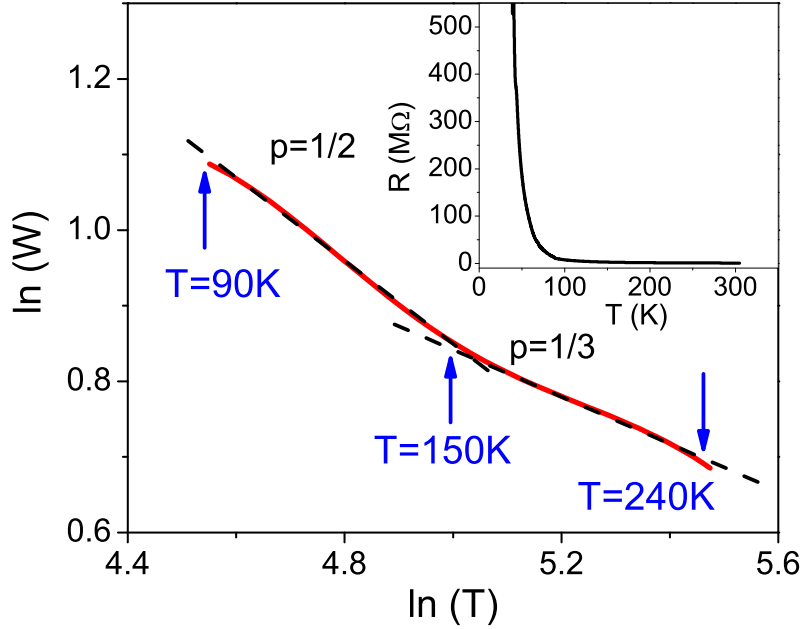


Figure 4.16 – L’étude de la fonction $W(T)$ en fonction de $\ln(T)$ permet d’extraire directement le coefficient p caractéristique du régime VRH. Ainsi 2 comportements peuvent être observés : 2D-Mott VRH pour $150\text{K} < T < 270\text{K}$ ($p=1/3$) et ES-VRH pour $T < 150\text{K}$ ($p=1/2$). Insert : Evolution de la résistance de l’échantillon E2 en fonction de la température à $V_{\text{biais}}=5\text{V}$ et $V_g=0\text{V}$.

barrières de potentiel. On parle souvent de *barrière tunnel*, bien que la théorie de VRH n’inclut pas le processus d’effet tunnel en lui-même. Dans le modèle VRH, une particule peut passer d’un site localisé à l’autre grâce à un *saut*. La probabilité de saut est modulée par le recouvrement des fonctions d’onde entre deux sites ainsi que par l’énergie nécessaire pour passer d’un site à un autre, elle-même modulée par le facteur de Boltzmann $\epsilon_0 \propto k_B T$. Le saut est parfois plus favorable énergétiquement lorsque deux sites A et B sont très éloignés spatialement, mais que leurs niveaux d’énergie sont similaires ($\epsilon_A \approx \epsilon_B < k_B T$, cf figure 4.17). La probabilité de transmission tunnel entre deux sites localisés décroît exponentiellement avec la distance entre les deux sites. Lorsque la température diminue, la probabilité de trouver un site proche en énergie diminue : la longueur de saut r_h est donc augmentée. Cela contraste avec le régime d’activation thermique, qui ne considère que des sauts aux plus proches voisins (c’est-à-dire que la probabilité de saut est essentiellement dominée par le facteur de Boltzmann). Le modèle VRH ne prend pas en compte les interactions de Coulomb, qui sont négligeables à suffisamment haute température. En revanche, à basse température, ces effets ne peuvent plus être négligés : c’est le modèle Efros-Shklovskii (ES-VRH) [Stallinga, 2011]. En 2D, lorsque la probabilité de saut est maximisée, la résistance dans le régime de conduction VRH prend la forme fonctionnelle [Dunford et al., 2005] :

$$R(T) = R_0 \exp(T_p/T)^p \quad (4.28)$$

où R_0 est un pré-facteur et $p = 1/3$ pour le régime Mott-VRH. A plus basse température ou à faible concentration de charge, la répulsion coulombienne localise davantage les fonctions d’onde électroniques. La conduction est diminuée : c’est le régime VRH d’Efros-Shklovskii (ES-VRH) caractérisé par l’exposant $p = 1/2$.

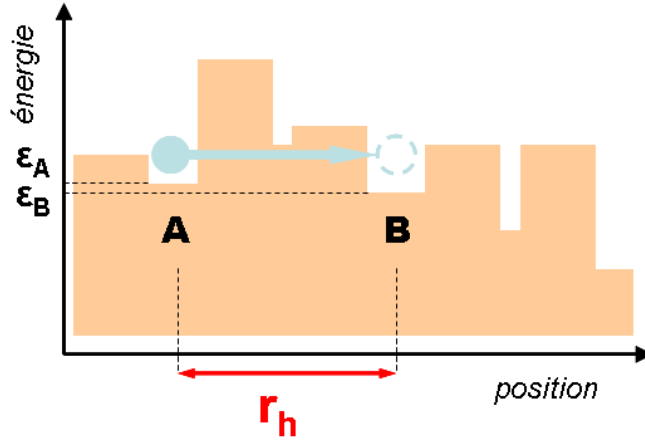


Figure 4.17 – Le modèle de saut d'électrons aux plus proches voisins (VRH) a initialement été développé pour traiter le cas des défauts localisés dans les semi-conducteurs dopés. Selon ce modèle, une particule peut absorber l'énergie thermique $\epsilon_0 \propto k_B T$ pour passer d'un site A à un autre site B d'énergie comparable, $\epsilon_A \approx \epsilon_B < k_B T$. La probabilité de transmission entre deux sites localisés décroît exponentiellement avec la distance r_h entre deux sites. Lorsque la température diminue, la probabilité de trouver un site proche en énergie diminue : la longueur de saut r_h est donc augmentée.

Plutôt que de tester plusieurs ajustements linéaires de $\ln[R(T)]$ en fonction de T^{-p} pour différents exposants p , nous utilisons la méthode d'énergie d'activation réduite [Park et al., 2013] qui consiste à définir :

$$W(T) = -\frac{d(\ln[R(T)])}{d \ln(T)} = p \left(\frac{T_p}{T} \right)^p \quad (4.29)$$

il vient alors :

$$\ln[W(T)] = \ln(p) + p \ln(T_p) - p \ln(T) \propto -p \ln(T) \quad (4.30)$$

L'ajustement linéaire de $\ln[W(T)]$ en fonction de $\ln(T)$ permet d'extraire directement le coefficient p (figure 4.16). Ainsi les 2 mécanismes de conduction VRH sont mis en évidence : le régime Mott-VRH ($p=1/3$) entre $T=270$ et $150K$ et le régime ES-VRH en dessous de $T=150K$ jusqu'à au moins $90K$. En dessous de $T=90K$, la divergence de la résistance a nécessité plusieurs changements de gain de l'amplificateur de courant afin de maintenir acceptable le niveau du signal. Chaque changement de gain introduit un léger décalage invisible dans la mesure directe, mais qui rend inexploitable l'analyse des résultats avec la méthode décrite ci-dessus. L'interprétation des résultats est difficile en dessous de $90K$ et aucune conclusion ne peut être faite quant à la persistance du régime ES-VRH à très basse température. La température caractéristique T_p permet de calculer la distance de saut r_h ainsi que la longueur de localisation de la fonction d'onde ξ [Lo et al., 2013]. Ainsi, dans le régime ES-VRH, à $T=100K$, on obtient :

$$\xi = \frac{\beta e^2}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r k_B T_{1/2}} \approx 6.5nm \quad (4.31)$$

$$r_s = \frac{\xi}{4} \left(\frac{T_{1/2}}{T} \right)^{1/2} \approx 9nm \quad (4.32)$$

où $\beta=2.8$ est un facteur numérique, ϵ_0 et $\epsilon_r=2.4$ la constante diélectrique du vide et du graphene respectivement. La présence d'îlots de graphene multicouche et les défauts (d'origine diverse) localise la fonction d'onde : le transport électronique est alors dominé par des sauts d'un site de localisation à un autre sur une distance moyenne de l'ordre de 10 nm. Il est important de remarquer que l'établissement d'un ou plusieurs chemin(s) de percolation d'un contact à un autre est souvent associé à ce régime de transport.

4.8 Caractéristiques I(V)-Modèle de Middleton et Wingreen

Les caractéristiques I-V présentées sur la figure 4.19-a développent un caractère non linéaire en dessous de 85K. Cet attribut est également mis en évidence par la conductance différentielle (dI/dV), enregistrée en même temps que les caractéristiques I-V, par l'addition d'une petite tension de modulation à la tension de biais et grâce à l'utilisation d'une détection synchrone (figure 4.18). La non-linéarité de la caractéristique I-V, c'est-à-dire l'écart au régime ohmique, se traduit par un affaissement de la conductivité (voire une conductivité nulle) dans la caractéristique $dI(V)/dV$ pour les faibles tensions (figure 4.19-b). Contrairement à l'échantillon E1, la présence forte d'impuretés

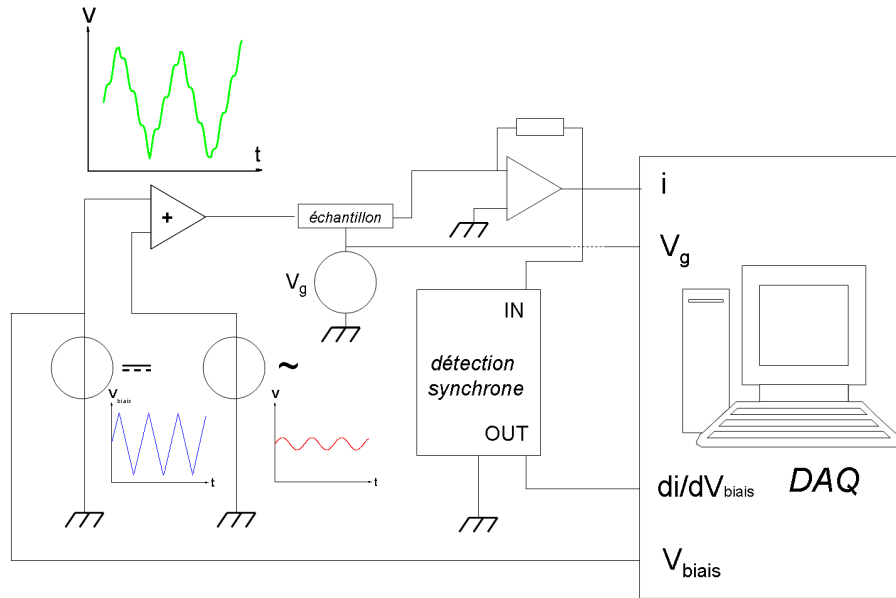


Figure 4.18 – Schéma de connexion de l'échantillon pour la mesure de la conductance différentielle dI/dV . Une petite composante de tension sinusoïdale est ajoutée à une tension DC variable dans le temps (rampe triangulaire) à l'aide d'un montage sommateur et injectée dans l'échantillon. Le courant en sortie de l'échantillon est amplifié par un convertisseur courant-tension. Le signal est alors directement enregistré pour évaluer la caractéristique $i(V)$, mais également injecté en entrée d'une détection synchrone pour évaluer la conductance différentielle $dI/dV_{\text{biais}}(V_g)$.

liées aux procédés de transfert et d'adressage électrique conduit à considérer le système comme un ensemble d'îlots de graphène faiblement couplés les uns aux autres, comparable à un système granulaire avec une large barrière de potentiel entre les grains. A basse température, dans le régime de blocage de Coulomb, la conduction a lieu par saut thermiquement activés des porteurs de charges entre îlot de graphène multicouche. A haute tension de biais, les électrons acquièrent suffisamment d'énergie pour percoler à travers le réseau de graphène multicouche via de multiples canaux de conduction. La gamme de tension de biais dans laquelle le courant est supprimé est fonction de la taille du système ainsi que de la tension de grille comme le montrent les cartographies de conductance sur les figures 4.19-c à -f. Pour l'échantillon E2*, similaire à l'échantillon E2 mais de dimensions inférieures ($L=1=5\mu\text{m}$), la conduction est supprimée sur une large gamme vers $V_g \approx 1V$. La gamme se rétrécit lorsque la tension de grille est augmentée ou diminuée (figure 4.19-c). En effet, lorsque le niveau de Fermi est amené proche du PNC, les îlots de graphène multicouche apparaissent plus largement découplés les uns des autres puisque la probabilité de saut est plus faible que dans le cas d'une forte densité de porteurs. Le même effet est observé dans l'échantillon E2, mais l'aspect caractéristique en *diamant* de la conductance différentielle est déformée : les caractéristiques I-V ne sont pas symétriques par rapport $V_g = 0V$. Cet effet peut s'expliquer par une variation du potentiel de grille (et donc du dopage) lorsque la tension de biais est du même ordre de grandeur que la tension de grille. Néanmoins, la sensibilité de l'échantillon E2 à la grille est préservée et le PNC est

toujours accessible. La cartographie de la conductance différentielle permet de déterminer le PNC sans ambiguïté.

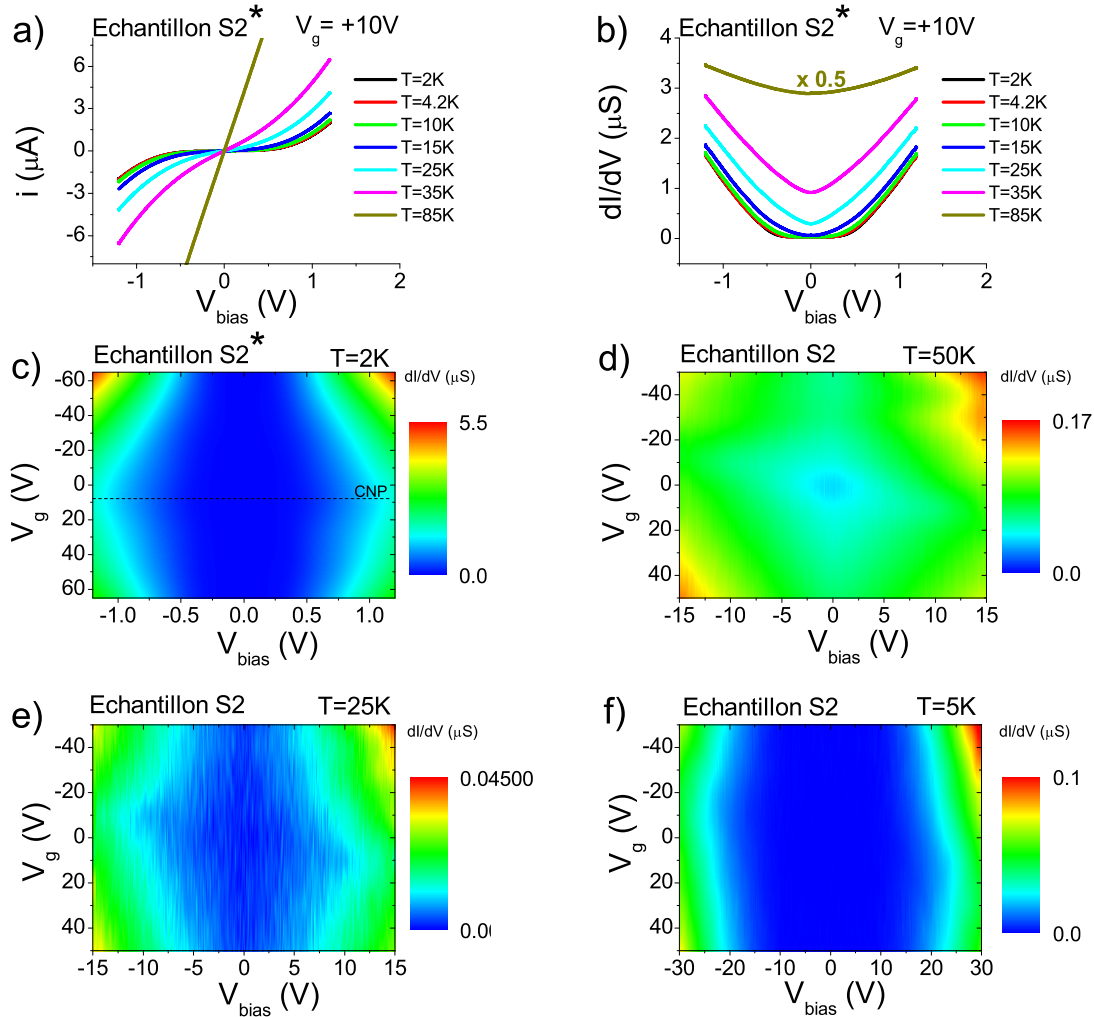


Figure 4.19 – a) Caractéristiques I-V de l'échantillon E2*, de dimension inférieure à E2 mais issu du même film de graphène, pour une température de $T=2K$ à $T=85K$. Le comportement non linéaire se développe à basse température. b) Conductance différentielle de l'échantillon E2*. A faible tension de biais, un régime de blocage de Coulomb se développe en dessous d'environ 10K. c) Cartographie de la conductance différentielle de l'échantillon E2* en fonction de la tension de biais V_{biais} et de la tension de grille V_g . La mesure est symétrique par rapport au PNC à $V_g = 10V$. d) à f) Cartographie de la conductance différentielle de l'échantillon E2 à $T=50K, 25K$ et $4.2K$. A noter que la gamme de V_{biais} est différente de celle de l'échantillon E2*.

Le modèle de Middleton et Wingreen [Middleton and Wingreen, 1993] est adapté pour décrire les caractéristiques I-V observées. Ce modèle considère une assemblée d'îlots conducteurs en couplage capacitif. Les charges peuvent circuler d'un îlot à un autre par effet tunnel, dès lors qu'un tel transfert minimise l'énergie électrostatique associée du système. Ce dernier est connecté par deux électrodes (de capacités propres infinies) portées à des potentiels différents (tension de biais) (figure 4.20-a). Les caractéristiques I-V suivent la relation $I(V) = \beta(V - V_t)^\alpha$ où β est un pré-facteur constant, V_t est le seuil de tension de biais en dessous duquel le courant circulant entre les électrodes est supprimé tandis que α est un facteur d'échelle qui dépend des caractéristiques du système.

La figure 4.20-b reprend les caractéristiques I-V à différentes tensions de grille V_g selon une échelle logarithmique avec une tension de seuil constante $V_t=8.5V$ extraite de la courbe à $V_g=0V$. A une tension de biais suffisamment élevée, un ensemble de droites est obtenu, de coefficient directeur $\alpha=2.9$ mais d'ordonnées à l'origine différentes selon V_g . Ces variations correspondent aux variations

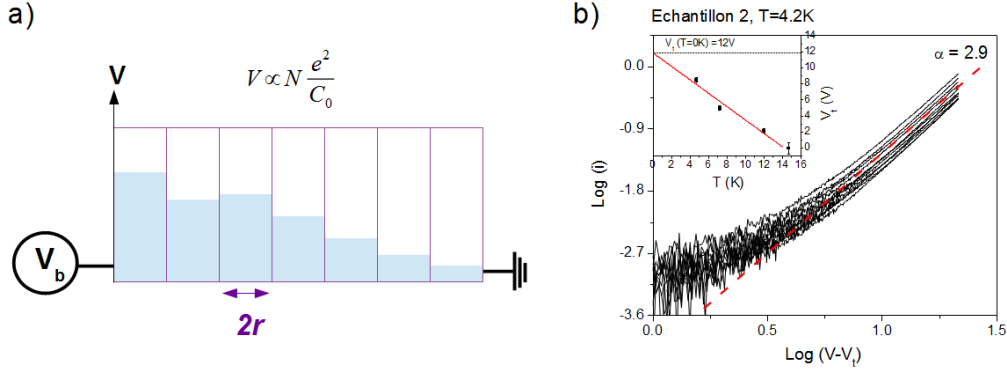


Figure 4.20 – a) Schéma du modèle de Wingreen Middleton. Chaque grain de graphène de taille moyenne $2r$ est couplé capacitivement les uns aux autres. L'énergie de charge V de chaque grain est proportionnelle à e^2/C_0 . b) Caractéristiques I-V de l'échantillon E2 selon une échelle logarithmique pour une tension de grille de $V_g = -50V$ à $+50V$. La pente commune à l'ensemble des courbes est indiquée par les pointillées rouges. Insert : l'extrapolation de la tension de seuil à $T=0K$ permet d'extraire la tension de seuil globale $V_t=12V$

de V_t par rapport à sa référence (arbitraire) à $V_g=0$ V. La valeur du coefficient α est en adéquation avec les études précédentes considérant un réseau aléatoire d'îlots de graphène [Joung et al., 2011]. A tension de grille nulle, V_t est estimée à 8.5 V, 5 V et 2.1 V à $T=4.2K$, $T=7.5K$ et $T=12K$ respectivement. Comme V_t doit être une fonction linéaire de la température, l'extrapolation de la courbe $V_t(T)$ jusqu'à $T=0K$ permet d'estimer la tension de seuil globale $V_t(T = 0K) \approx 12V$. Ce paramètre est directement lié au nombre total N d'îlots de graphène multicouche dans l'échantillon via la relation $V_t(T = 0K) \approx \kappa \times N \times \frac{e}{C_0}$ où $C_0 = 8r\epsilon_0\epsilon_r$ représente la capacité propre des îlots de graphène multicouche (modélisés par des disques de rayon r) et κ est un paramètre qui dépend de la dimension du système (en 2D, $\kappa=0.338$) (figure 4.20-a) [Middleton and Wingreen, 1993]. Le rayon moyen ($r \sim 500nm$) peut être estimé par la relation géométrique $N\pi r^2 = LW$ en supposant que l'ensemble de la surface de l'échantillon est recouverte par des disques de graphène multicouche. Le système peut alors être comparé à un métal granulaire, dont les grains de taille moyenne $r \sim 500nm$ sont faiblement couplés les uns aux autres et sont à l'origine d'un gap de transport coulombien à basse température. On notera cependant que le nombre important d'hypothèses formulées pour aboutir à ce résultat confère à la valeur donnée un caractère approximatif.

4.8.1 Magnétotransport

La magnétoconductance de l'échantillon E2 n'est pas monotone : elle est d'abord positive et atteint un maximum vers 6T avant de diminuer fortement à fort champ magnétique (figure 4.21-a). La théorie de la localisation faible (qui s'applique à des systèmes au désordre modéré) ne peut pas expliquer la magnétoconductance positive. En effet, la localisation faible est généralement observée dans une gamme de champ magnétique $B < 1T$ et disparaît avec l'augmentation de la température.

Dans un régime fortement localisé, les interférences quantiques entre deux chemins connectant deux sites peuvent considérablement modifier la probabilité de saut [Entin-Wohlman et al., 1989, Nguyen et al., 1985]. Cet effet est sensible au champ magnétique et se traduit par une magnétoconductance faiblement positive saturant pour un champ magnétique B^* tel que :

$$B^* = \Phi_0 r_s^{-3/2} \xi^{-1/2} \quad (4.33)$$

où ξ et r_s sont respectivement les longueurs de localisation et de saut. Alors que la longueur de localisation n'est pas une fonction de la température, la distance de saut diminue lorsque la température augmente. Par conséquent, B^* augmente lorsque la température augmente, comme le montre la figure 4.21-b. De plus, l'amplitude positive de la magnétoconductance augmente lorsque V_{bias} augmente, ce qui renforce l'hypothèse du transport par saut d'électrons comme étant le mécanisme principal de la conduction. Cette observation est aussi en adéquation avec [Lo et al., 2013] où sont

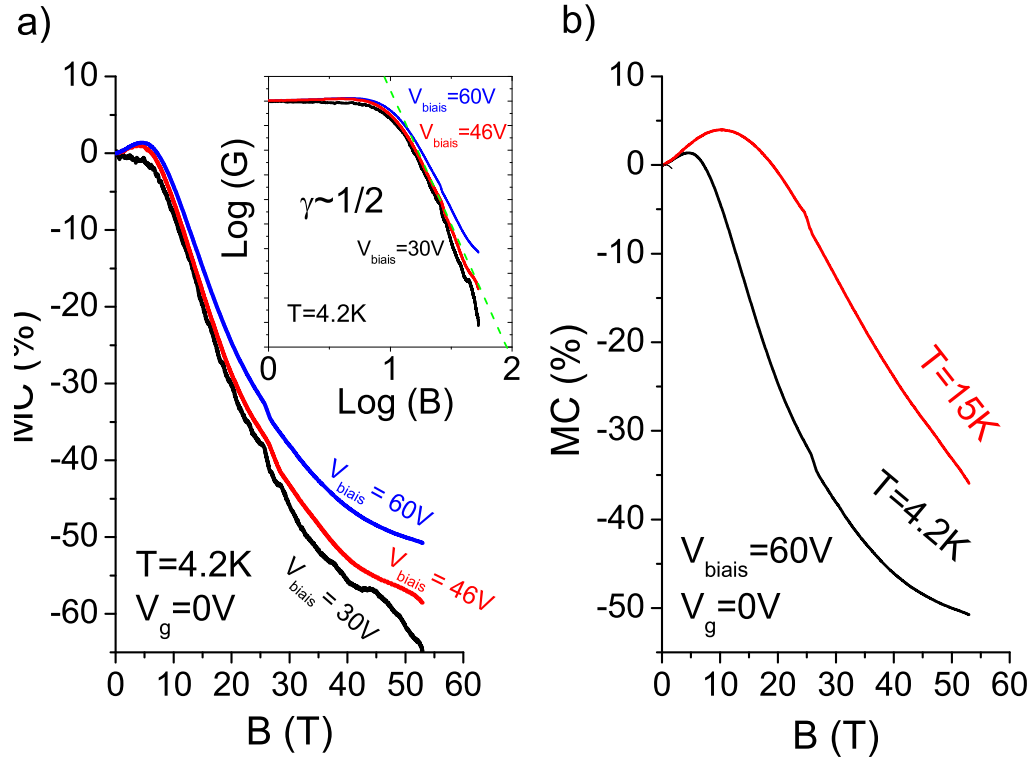


Figure 4.21 – a) Magnétoconductance de l'échantillon E2 à $T=4.2\text{K}$ et $V_g=0\text{V}$ pour différentes tensions de biais. La magnétoconductance est positive jusqu'à environ 6T . Insert : Magnétoconductance de l'échantillon E2 en échelle log-log. L'ajustement linéaire à fort champ magnétique permet d'extraire $\gamma \approx 0.57$ à $V_g=46\text{V}$ et $T=4.2\text{K}$. b) Dépendance en température de la magnétoconductance de l'échantillon E2 abordant un caractère non monotone.

reportés les effets de délocalisation dans du graphène désordonné en présence d'un champ électrique planaire et d'un champ magnétique perpendiculaire à la couche.

La magnétoconductance négative pour $B > B^*$ est une conséquence directe du confinement par le champ magnétique de la fonction d'onde sur les états localisés. Dans la conduction de type VRH, la magnétoconductance suit la relation $\log[\sigma(B)] \propto B^\gamma$ où $\gamma = 1/2$ pour le régime Mott-VRH et $\gamma = 1/3$ pour ES-VRH (en 2D). Lorsqu'elle est tracée en échelle log-log, la magnétoconductance aborde un comportement linéaire à fort champ magnétique avec $0.46 < \gamma < 0.62$ pour différentes valeurs de dopage, ce qui confirme l'hypothèse du scénario Mott-VRH (insert figure 4.21-a). En effet, à fort champ magnétique, le régime Mott-VRH doit dominer puisque les interactions de Coulomb sont réduites [Lien, 1995].

4.9 Conclusion

Les propriétés électroniques de deux films de graphène ont été étudiées. Le premier est composé d'îlots de graphène multicouche interconnectés alors que dans le second, les îlots sont très isolés les uns des autres par des barrières de potentiel. Puisque les films ont été synthétisés par dépôt par voie chimique dans les mêmes conditions, l'étape de transfert du substrat de cuivre vers celui de SiO_2 ainsi que les différents recuits thermiques sont mis en avant pour expliquer cette différence. Les deux échantillons restent cependant sensibles au dopage électrostatique. La magnétoconductance est dans les deux cas largement négative mais est associée dans le premier échantillon à la robustesse du niveau de Landau $N = 0$ dans un régime d'effet Hall émergent. En revanche, elle est associée dans le deuxième échantillon au confinement de la fonction d'onde électronique par le champ magnétique dans un régime de transport par saut électronique à distance variable.

Chapitre 5

Isolants topologiques

Ces 30 dernières années ont vu l'émergence d'une nouvelle manière d'appréhender la phase isolante de la matière, basée sur des concepts de topologie. Les isolants, dits "topologiques" (IT) sont accompagnés par des états métalliques aux propriétés singulières, à l'interface entre le matériau et le milieu extérieur. A la différence des états de surface (ES) créés, par exemple, par une accumulation de charges, l'existence des états de surfaces dans les IT est assurée par des propriétés d'invariance et de symétrie de l'hamiltonien décrivant le système. En 2005, Kane et Mele mettent en évidence une classe d'isolants topologiques 3D à laquelle font partie les matériaux thermo-électriques Bi_2Se_3 Bi_2Te_3 . La communauté scientifique réagit immédiatement afin d'identifier les ES ainsi que (et surtout) leur caractère topologique. A la différence des techniques de surface (spectroscopie de photo-émission, spectroscopie tunnel), l'étude en transport électronique des ES topologiques est rendue difficile par la présence d'une composante de conduction non négligeable par le matériau massif. Plusieurs approches sont alors envisagées dans le but de réduire cette contribution : par exemple en modulant de la densité de porteurs par l'adjonction d'éléments dopants et/ou l'application d'un potentiel de grille ; ou bien en modifiant le rapport surface/bulk en préférant l'étude de films minces (exfoliés notamment).

Dans ce chapitre, nous commencerons par aborder les différents concepts associés aux IT. Premièrement, la notion de topologie elle-même, puis nous évoquerons la cas d'un système dans le régime d'effet Hall quantique entier qui constitue le premier exemple d'isolant topologique. Nous discuterons du modèle de Haldane qui fait le lien entre l'effet Hall quantique et les isolants topologiques 3D. Dans un second temps, nous présenterons l'état de l'art expérimental concernant la mise en évidence des ES par les techniques de surface et par transport électronique. Dans ce dernier point, différentes approches (oscillations SdH, effet Aharonov-Bohm, anti-localisation faible) seront abordées. Enfin, deux études de magnéto-transport sous champ magnétique intense, dans un flocon exfolié de Bi_2Se_3 ainsi que dans un film mince de Bi_2Te_3 dopé et équipé d'une grille, concluront ce chapitre. De nombreuses difficultés expérimentales ont été rencontrées et ont considérablement ralenti le développement de cette étude sur les IT. Ainsi, Les résultats obtenus ne permettent pas de conclure sur la présence d'états de surface mais restent explicables dans le cadre des semi-conducteurs désordonnés. Ils seront mis en perspective avec la littérature.

5.1 Invariant topologique

5.1.1 Théorie des bandes : état isolant

Le modèle d'un isolant le plus simple est celui d'un cristal atomique constitué d'atomes aux orbitales électroniques complètes (solide d'argon par exemple). Dans ce cas, les électrons restent localisés au niveau atomique. Il existe également des isolants où les électrons du système participent uniquement aux liaisons covalentes assurant ainsi la stabilité du réseau cristallin. La structure électronique d'un tel système peut se résumer à une bande de valence aux états électroniques entièrement occupés, séparée d'une bande de conduction par une bande interdite supposée suffisamment grande pour qu'aucun électron n'occupe les états électroniques des bandes de conduction. En classant les matériaux en fonction de leur propriétés électroniques, on distingue un matériau isolant d'un semi-conducteur par la largeur de la bande interdite. Cependant, au sens "topologique" du terme, il n'existe pas de différence entre un semi-conducteur et un isolant. [Hasan and Kane, 2010].

En modifiant légèrement les paramètres intervenant dans l'Hamiltonien d'un système isolant, il est possible de modifier la largeur de la bande interdite et ainsi passer continûment (adiabatiquement) d'un système isolant à semi-conducteur. L'existence d'un tel procédé est à l'origine du concept d'équivalence topologique entre différents états isolants [Hasan and Kane, 2010]. Un isolant covalent et un semi-conducteur appartiennent ainsi à la même classe d'isolant. Le vide en fait également partie. En effet, d'après la théorie relativiste de Dirac, il existe une bande interdite, entre une bande de valence (positrons) et une bande de conduction (électrons).

Cependant, tous les isolants ne sont pas équivalents entre eux : de cette différence émergent les propriétés particulières des isolants topologiques [Hasan and Kane, 2010]. Le passage d'une classe d'isolant à un autre (d'une phase topologique à une autre) ne peut s'effectuer que par une fermeture de la bande interdite, c'est-à-dire par l'apparition d'états métalliques conducteurs aux interfaces. Chaque classe d'isolant topologique est caractérisée par un nombre entier appelé *invariant topologique* dont le calcul varie d'une classe à l'autre (cf. paragraphes suivants) [Hasan and Kane, 2010]. D'une manière générale, cet indice est lié à la topologie de l'espace de Hilbert associée au système isolant. Cette approche, qui consiste à classer *topologiquement* les hamiltoniens des systèmes électroniques, est récente dans l'histoire de la physique de la matière condensée. Elle s'inscrit dans le cadre de la théorie des bandes développée par Bloch en allant au-delà du calcul des états propres et de leurs valeurs propres associées [Ando, 2013].

5.1.2 Topologie

La topologie est une branche des mathématiques dédiée à l'étude des propriétés géométriques des objets. En topologie, deux objets (ou deux *variétés*) A et B ont la même topologie si on peut transformer A en B par des déformations *douces*, c'est-à-dire, si l'on peut passer de la variété A à la variété B, sans ouvrir ni fermer de *trous* dans l'objet. Par exemple, un tore peut être continûment déformé en tasse, les deux objets possédant un seul trou (figure 5.1). Cette transformation est qualifiée d'homéomorphisme en mathématique et correspond à une transformation adiabatique en physique. Une variété est caractérisée par un indice g entier et invariant, appelé *genre* qui représente le nombre de trous dans l'objet. Le théorème de Gauss-Bonnet permet de calculer l'invariant topologique d'une variété quelconque :

$$\chi = \frac{1}{2\pi} \int \int_M K dS \quad (5.1)$$

où $\chi = 2(1 - g)$ est appelé indice d'Euler et K le rayon de courbure Gaussien de la variété. Par exemple, dans le cas d'une sphère de rayon R , $K = 1/R^2$, alors $\chi = 2$ et $g = 0$ (en effet, une sphère ne contient aucun trou) [Hasan and Kane, 2010, Marcel Franz, 2013].

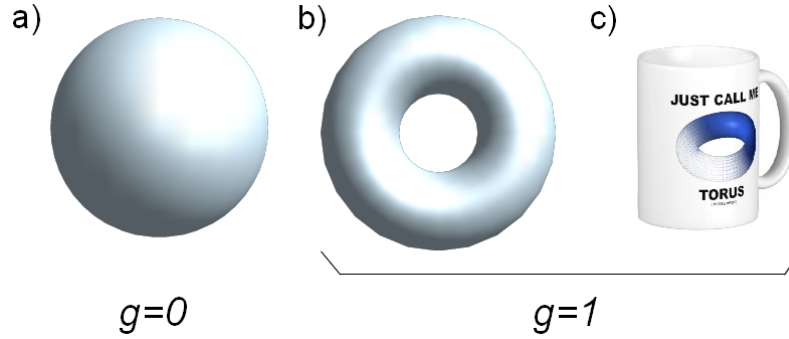


Figure 5.1 – Une variété est caractérisée par indice g entier et invariant appelé *genre*. Le genre correspond au nombre de trou que possède une variété. Le genre d'une sphère est nul alors que celui d'un tore ou d'une tasse vaut $g=1$. Lorsque deux objets possèdent le même genre, ils sont topologiquement identiques. Source :www.zazzle.fr

5.2 Indice de Chern : le cas de l'effet Hall Quantique Entier

Découvert en 1980 par *K. von Klitzing et al.*, l'effet Hall quantique entier apparaît lorsqu'un 2DEG est soumis à champ magnétique orienté perpendiculairement par rapport au système [Klitzing et al., 1980]. Sous un champ magnétique suffisamment fort, le spectre énergétique du gaz électronique se discrétise. Les particules évoluent alors dans des sous-bandes électroniques d'énergie quantifiée : les niveaux de Landau (nL). La structure électronique du système est alors similaire à celle d'un isolant où un gap ($\Delta E = \hbar \frac{eB}{m^*}$) sépare les nL entre eux. En 1982, Thouless, Kohmoto, Nightingale et den Nijs (TKNN) révèle que la topologie de l'espace de Hilbert associé à un système 2DEG dans le régime d'effet Hall Quantique est non-triviale et peut être caractérisée par un invariant ν_{TKNN} [Thouless et al., 1982]. Ils montrent que la conductivité de Hall σ_{xy} est proportionnelle à :

$$\sigma_{xy} = \nu_{TKNN} \frac{e^2}{h} \quad (5.2)$$

où ν_{TKNN} est appelé invariant TKNN ou de Chern. Il est proportionnel au flux de la courbure de Berry \mathcal{F} (la courbure de l'espace de Hilbert des états propres du système) à travers une surface s'appuyant sur le contour de la première zone de Brillouin dans l'espace réciproque.

$$\nu_{TKNN} = \frac{1}{2\pi} \iint_{ZB} \mathcal{F} dk \quad (5.3)$$

Il s'agit de l'équivalent du genre défini dans le paragraphe précédent, dans le cas où la courbure de Berry, intégrée dans l'espace réciproque, remplace la courbure Gaussienne [Hasan and Kane, 2010].

Un 2DEG dans le régime d'effet Hall quantique constitue donc un premier exemple d'isolant topologique où des états métalliques conducteurs séparent deux isolants d'indices topologiques différents : 2DEG dans le régime isolant ($\nu_{TKNN} > 0$) et le vide ($\nu_{TKNN} = 0$) [Hasan and Kane, 2010]. Halperin montre que ces états métalliques forment ν canaux de conduction chiraux, c'est-à-dire que le sens de déplacement des porteurs le long de bords opposés est inversé [Halperin, 1982]. L'existence de la phase d'effet Hall quantique est liée à l'indice topologique, elle est donc robuste (dans une certaine limite) au désordre présent au niveau du 2DEG (impuretés, défauts cristallins ...). L'argument topologique ne tient pas compte des détails de la structure électronique des matériaux, ce qui explique l'universalité de l'effet Hall quantique observé dans tous les 2DEG quelque soit leur origine (semi-conducteurs dopés, graphène ...) [Hasan and Kane, 2010].

5.3 Modèle de Haldane

Haldane développe en 1988 un modèle 2D d'électrons fortement couplés à un réseau où la quantification de la conductance de Hall est obtenue en l'absence de champ magnétique [Haldane, 1988].

Haldane fonde son modèle sur un réseau hexagonal mono-atomique en ne considérant, dans un premier temps, que les interactions aux plus proches voisins : le modèle s'appuie donc sur un hamiltonien à deux bandes, identique à celui développé dans la partie concernant la structure de bande du graphène. Ainsi, La structure électronique est également caractérisé par la présence de deux points de Dirac (K) et (K'). Au voisinage de ces points, l'hamiltonien du système adopte la forme fonctionnelle d'un hamiltonien de Dirac pour des fermions de masse au repos nulle. Puisque tous les sites du réseau hexagonal sont identiques, le système satisfait à la fois la symétrie d'inversion \mathcal{P} (les atomes de la maille élémentaire sont identiques) ainsi que la symétrie de renversement du temps \mathcal{T} (*Time Reversal Symmetry, TRS en anglais*). L'existence des points de Dirac, c'est-à-dire d'un état (semi-) métallique est donc liée à la présence des symétries \mathcal{P} et \mathcal{T} : on dit que les points de Dirac sont *protégés* par ces symétries. Lorsque l'une d'entre elle est brisée, par exemple la symétrie \mathcal{P} lorsque les atomes des sites A sont différents de ceux des sites B, un terme de masse m est introduit dans l'hamiltonien du système : un gap de valeur $|2m|$ est alors ouvert ouvert aux points de Dirac. Dans ce cas, le terme de masse est identique aux points (K) et (K') : la phase de Berry sur l'ensemble de la ZB est nulle, le système est donc un isolant ordinaire [Hasan and Kane, 2010, Marcel Franz, 2013].

Haldane introduit également dans son modèle les sauts électroniques d'un site A ou B aux seconds plus proches voisins. A chacun de ses sauts est associée un champ magnétique local dont le flux total sur la cellule unité est nulle (en moyenne $\mathbf{B}=0$). A chaque intégrale de saut aux seconds plus proches voisins est donc ajoutée une phase dépendante du potentiel vecteur magnétique en fonction de la trajectoire parcourue : c'est la phase Aharonov-Bohm. Le champ magnétique brise la symétrie \mathcal{T} . Un terme de masse m doit alors être introduit. Or, la conservation de la symétrie \mathcal{P} impose que les termes de masse aux points (K) et (K') soient de signes opposés. La phase de Berry d'un tel système et donc l'indice de Chern sont désormais non nuls : on montre que l'état du système est similaire à celui de l'effet Hall quantique [Hasan and Kane, 2010, Marcel Franz, 2013].

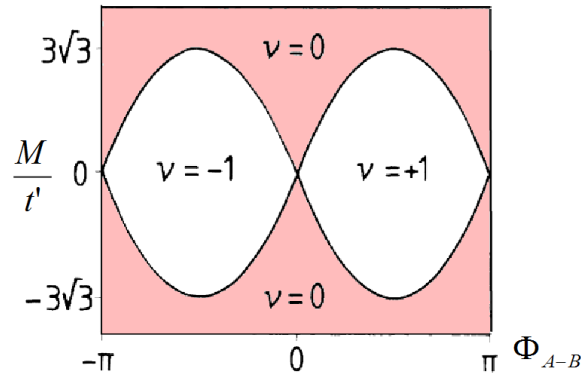


Figure 5.2 – Diagramme de phase topologique pour le modèle de Haldane en fonction des paramètres de M , t' et ϕ_{A-B} . Lorsque l'indice de Chern ν_{TKNN} est non nul, le système est dans une phase d'isolant topologique où des états de bords métalliques séparent le matériau isolant du vide. La chiralité des états de bord dépend du signe de ν .

Lorsqu'à la fois la symétrie \mathcal{P} est brisé, par l'introduction d'une différence de potentiel M entre les sites A et B du réseau hexagonal, ainsi que la symétrie \mathcal{T} , par l'introduction d'une phase Aharonov-Bohm ϕ_{A-B} associée à une intégrale des sauts aux seconds plus proches voisins t' , les termes de masses aux points \mathbf{K} et \mathbf{K}' s'expriment :

$$m(\mathbf{K}) = M - 3\sqrt{3}t' \sin(\phi_{A-B}) \quad m'(\mathbf{K}') = M + 3\sqrt{3}t' \sin(\phi_{A-B}) \quad (5.4)$$

On peut alors définir un diagramme de phase topologique où sont distinguées la phase isolante ordinaire (m et m' sont de même signe, $\frac{M}{t'} > 3\sqrt{3}$) et la phase d'isolant topologique (m et m' sont de signe opposés, $\frac{M}{t'} > 3\sqrt{3}$). L'existence de la phase topologique est conditionnée par les paramètres ajustables M et ϕ_{A-B} [Marcel Franz, 2013].

5.4 Invariant \mathbb{Z}_2

En 2005, Kane et Mele introduisent une nouvelle classe d'isolants topologiques 2D à partir du modèle de Haldane [Kane and Mele, 2005b]. Ils remplacent le flux magnétique par un terme de couplage spin-orbite qui respecte à la fois la symétrie d'inversion \mathcal{P} ainsi que la symétrie de renversement du temps \mathcal{T} . Ce nouveau modèle est similaire à un modèle de graphène en présence d'un fort couplage spin-orbite [Kane and Mele, 2005a]. Le système possède alors des états de bords métalliques topologiquement protégés où chaque composante du spin (*up* et *down*) se propagent dans des directions opposées. Il s'agit de l'effet Hall quantique de spin. Cet effet est prédit et mesuré dans les puits quantiques de HgCdTe, semi-conducteur à fort couplage spin-orbite [Bernevig et al., 2006, König et al., 2007]. Pour de tels systèmes, l'indice ν_{TKNN} est nul : un nouvel indice ν pouvant prendre les valeurs 0 ou 1 est alors défini. On a parlé d'isolants topologiques de classe \mathbb{Z}_2 .

5.4.1 Théorème de Kramers

Si un hamiltonien H respecte la symétrie d'inversion du temps \mathcal{T} , alors l'état du système est invariant au cours de la transformation $t \rightarrow -t$ (\mathcal{T} -invariant). Sous l'action de \hat{T} , le moment \mathbf{k} devient $-\mathbf{k}$. Les valeurs propres ϵ de l'hamiltonien H \mathcal{T} -invariant obéissent alors à la relation :

$$\epsilon(\mathbf{k}) = \epsilon(-\mathbf{k}) \quad (5.5)$$

Les valeurs propres sont donc au moins doublement dégénérées. Cette contrainte de la symétrie \mathcal{T} est connue sous le nom de théorème de Kramers. En l'absence de couplage spin-orbite, la dégénérescence de spin satisfait au théorème de Kramers [?]. En revanche, en présence d'un couplage spin-orbite, la dégénérescence de spin est levée en dehors des points dits \mathcal{T} -invariant où $\mathbf{k} = -\mathbf{k}$ (c'est-à-dire $\mathbf{k} = 0$ ou $\pm\pi/a$ avec a le paramètre de maille d'un réseau 2D). Chaque paire de points \mathcal{T} -invariant, appelée *paires de Kramers* sont donc reliées par au moins une bande d'état de spin *up* et une bande de spin *down* (figure 5.3).

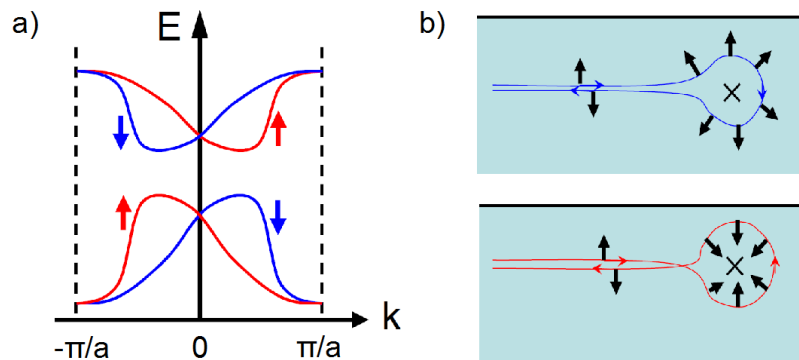


Figure 5.3 – a) La présence d'un couplage spin-orbite lève la dégénérescence de spin entre deux points \mathcal{T} -invariants (paire de Kramers) de la zone de Brillouin. Deux points \mathcal{T} -invariants sont donc reliés par une bande d'états de spin *up* \uparrow (en rouge) et une bande de spin *down* \downarrow (en bleu). La symétrie \mathcal{T} implique que le spectre énergétique soit symétrique par rapport à $k=0$. b) Lors d'un processus de rétro-diffusion, une particule subit un retournement de spin dans un sens ou dans un autre suivant le chemin suivi autour de l'impureté. La différence de phase de la fonction d'onde entre les deux chemins possible conduit à des interférences destructives, donc à une suppression de la rétro-diffusion. Extraits de [Ando, 2013, Qi and Zhang, 2011].

5.4.2 Isolant topologique fort et faible

Il existe deux façons possibles de connecter des paires de Kramers : les bandes de Kramers peuvent traverser un nombre pair ou impair de fois de le niveau de Fermi (que l'on suppose entre la bande de valence et la bande de conduction du matériau massif, figure 5.4). Lorsque le niveau de Fermi est traversé un nombre pair de fois (figure 5.4-a), l'hamiltonien du système peut être

progressivement perturbé de telle sorte que les états électroniques de surfaces soient ramenées hors du gap : le système est alors qualifié d'isolant topologique faible. Au contraire, lorsque le niveau de Fermi est traversé un nombre impair de fois (figure 5.4-b), même lorsque l'hamiltonien est perturbé, il existe toujours au moins une bande d'états électroniques qui coupe le niveau de Fermi. Dans ce cas, les états électroniques de surface sont alors robustes aux perturbations : on parle d'isolant topologique fort.

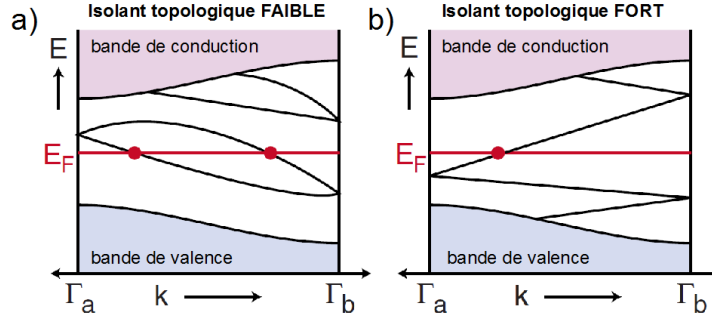


Figure 5.4 – a) Lorsqu'un nombre pair de bandes de Kramers croisent le niveau de Fermi, le système peut être ramené à un isolant standard par modification adiabatique de son Hamiltonien. Le système est qualifié d'isolant topologique faible. b) Lorsque le nombre de bandes de Kramers qui traversent le niveau de Fermi est impair : il existe toujours au moins une bande qui croise le niveau de Fermi : les états de surface sont robustes, on parle d'isolant topologique fort. Dans les deux cas, la bande de valence et la bande de conduction correspondent à des états électroniques du matériau massif. Les points \mathcal{T} -invariant sont notés Γ_a et Γ_b . Extrait de [Hasan and Kane, 2010].

L'indice topologique ν rend compte de cette classification en prenant la valeur $\nu = 0$ dans le cas d'un isolant topologique faible et $\nu = 1$ dans le cas d'un isolant topologique fort. Les états de bords sont alors robustes au désordre et la rétro-diffusion est supprimée. On dit que les états de bords sont protégés par la symétrie \mathcal{T} . En revanche, des impuretés magnétiques brisent la symétrie \mathcal{T} : les interférences sont supprimées et la rétro-diffusion est rétablie [Qi and Zhang, 2011].

5.5 Isolant topologique 3D

Dans le cas des isolants topologiques 3D, 4 invariants topologiques \mathbb{Z}_2 notés ν_i caractérisent les états de surface métalliques et topologiquement protégés. L'indice ν_0 est plus pertinent et nous axerons le reste de la discussion sur ce dernier. Etant donnée la symétrie de renversement du temps et la périodicité de la ZB, il existe 4 points \mathcal{T} -invariants, notés Γ_i , dans une ZB. Lorsque, dans la zone de Brillouin, la ligne caractérisant les états électroniques de surface au niveau de Fermi encercle un nombre pair de points \mathcal{T} -invariants, on parle d'isolant topologique faible. Le système 3D peut être vu comme une succession de plans 2D d'isolants topologiques indépendants les uns des autres (figure 5.5-a) dans lesquels l'indice ν_0 est nul [Hasan and Kane, 2010].

Lorsque la ligne de Fermi entoure un nombre impair de fois un point Γ_i , le système est un isolant topologique fort ($\nu_0 = 1$) (figure 5.5-a). Dans le cas le plus simple, la relation de dispersion des états de surface forme un cône de Dirac (figure 5.5-c). La symétrie \mathcal{T} impose que les états électroniques de moment \mathbf{k} et $-\mathbf{k}$ correspondent à des états de spin opposés. Le spin précesse donc autour du point de Dirac (point Γ_i) : on dit que le moment et spin sont *verrouillés*. Les états de surface sont topologiquement protégés par la symétrie \mathcal{T} . Lorsque la symétrie est brisée (par exemple par des impuretés magnétiques) les états de surfaces deviennent sensibles à la localisation [Hasan and Kane, 2010].

5.6 Bi_2Se_3 et Bi_2Te_3 : deux archétypes d'isolants topologiques

Bi_2Se_3 et Bi_2Te_3 cristallisent dans une structure romboédrique où la cellule unité est composée des 5 couches et contient 5 atomes. L'ensemble de 5 couches, dénotées ($\text{Se}1' - \text{Bi}1' - \text{Se}2 - \text{Bi}1 - \text{Se}1$)

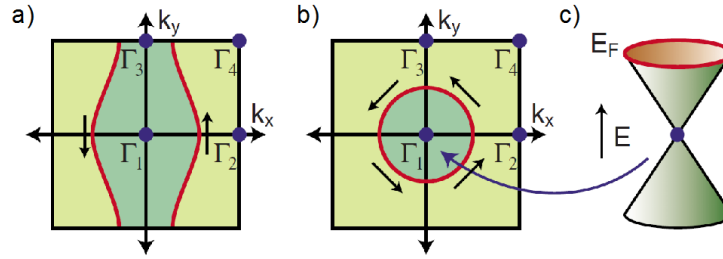


Figure 5.5 – La zone de Brillouin d’un isolant topologique 3D contient 4 points invariant Γ_i a) Dans le cas d’un isolant topologique faible, la ligne de Fermi encercle un nombre paire de points invariants tandis qu’elle encercle un nombre impaire de points dans le cas d’un isolant topologique fort (b). c) Dans ce dernier cas, la relation dispersion des états de surface est un cône de Dirac. [Hasan and Kane, 2010].

et ($Te1' - Bi1 - Te2 - Bi1 - Te1$) est appelé *quintuple couche* (figure 5.6). A l’intérieur d’une quintuple couche, chaque couche atomique est liée à une autre par des liaisons covalentes alors que les couches $Se1$ et $Te1$ lient les quintuples couches entre elles par des liaisons Van der Waals [Zhang et al., 2009]. Bi_2Se_3 et Bi_2Te_3 sont donc des matériaux exfoliables au même titre que le graphite. Une variété de flocons de diverses épaisseurs peuvent donc être produits par exfoliation mécanique (cf paragraphe 2.1). Étudiés depuis plusieurs dizaines d’années pour leurs propriétés thermo-électriques, ils sont identifiés comme isolants topologiques 3D en 2009 par Zhang et al. La présence d’états de surface topologiquement protégés est liée à la présence d’un fort couplage spin-orbite. Ils sont tous deux de classe Z_2 : les états de surface topologiquement protégés sont caractérisés, à l’instar du graphène, par un seul cône de Dirac. Ils présentent donc le cas le plus simple d’isolants topologiques 3D [Zhang et al., 2009]. Le point de Dirac de Bi_2Se_3 se trouve au milieu de la bande interdite ($\Delta_{Bi_2Se_3} = 0.3eV$) alors que celui de Bi_2Te_3 se trouve au niveau de la bande valence ($\Delta_{Bi_2Te_3} = 0.15eV$). Un schéma des deux structures électroniques est présenté par la figure 5.6-b et -c. L’importance du gap permet a priori, d’étudier aisément les contributions des états électroniques de surface à la conduction [Zhang et al., 2009].

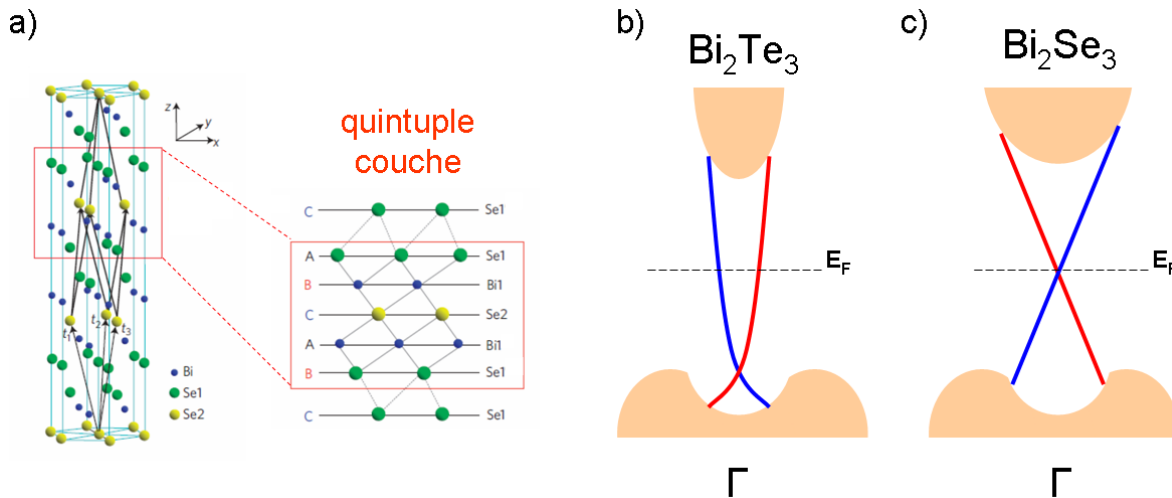


Figure 5.6 – a) Bi_2Se_3 et Bi_2Te_3 cristallisent dans une structure romboédrique où la cellule unit est composée de 5 couches et contient 5 atomes. Les quintuples couches sont liées entre elles par des liaisons Van der Waals. b) et c) Schéma de la structure électronique de Bi_2Te_3 et Bi_2Se_3 au point Γ de la zone de Brillouin. Les états électroniques du matériau massif, bande de valence et bande de conduction sont colorés en orange. Les états électroniques de surface protégés topologiquement (cône de Dirac) sont en rouge et bleu (pour chaque composante de spin up et down). Le point de Dirac de Bi_2Te_3 se trouve au niveau de la bande de valence tandis que le point de Dirac de Bi_2Se_3 se trouve au milieu de la bande interdite. Extrait de [Zhang et al., 2009, Chen et al., 2009]

5.7 Mise en évidence des états de surface : état de l'art

Les techniques de surface sont de fait les méthodes les plus adaptées pour la détection des états topologiques et de leurs propriétés particulières. Ainsi la spectroscopie de photo-émission résolue en angle et en spin (*spin-resolved ARPES*) a révélé sans ambiguïté pour la première fois en 2009, l'hélicité particulière des fermions de Dirac à la surface de Bi_2Te_3 et Bi_2Se_3 (figure 5.7-a et b) [Hsieh et al., 2009, Chen et al., 2009].

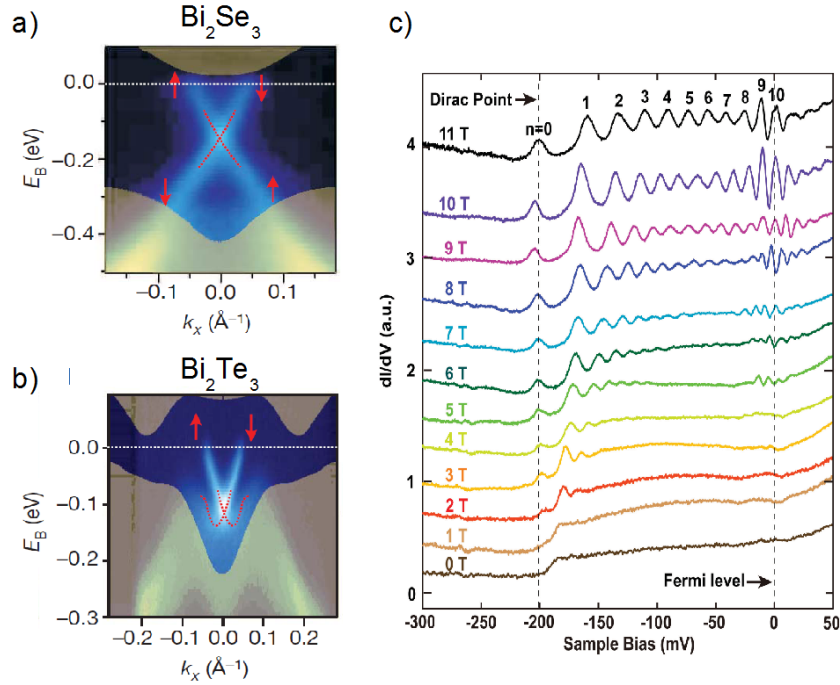


Figure 5.7 – a) et b) Spectres de dispersion de photo-émission électronique pour Bi_2Se_3 et Bi_2Te_3 respectivement. Les zones colorées correspondant aux états électroniques du matériau massif. Le niveau de Fermi est repéré en pointillés et les flèches rouges désignent la polarisation de spin. Extrait de [Hsieh et al., 2009] c) Conductance tunnel différentielle en fonction de V_{biais} à différentes valeurs du champ magnétique et à $T=4.2\text{K}$. Le matériau sondé est un cristal de Bi_2Te_3 (50 quintuples couches). L'évolution du spectre énergétique des nL d'indice N est proportionnelle à \sqrt{N} . Il s'agit d'un marqueur de l'effet Hall Quantique Anormal (ou demi-entier) associé à la présence de fermions de Dirac en surface du matériau. Extrait de [Cheng et al., 2010]

Par ailleurs, la spectroscopie à effet tunnel, menée en présence d'un champ magnétique, a révélé la présence de niveaux de Landau caractéristiques des fermions de Dirac dans le spectre énergétique des quasi-particules [Cheng et al., 2010] (figure 5.7-c). L'absence de rétro-diffusion, autre signature caractéristique des états électroniques protégés par symétrie de renversement du temps a également été observée [Zhang et al., 2009].

En transport électronique, la présence des états de surface topologiques est susceptible d'être mise en évidence à travers l'observation des oscillations de Shubnikov-de Haas. En réalisant un diagramme de Fan, c'est à dire en reportant sur un graphique l'inverse du champ magnétique correspondant au minima (maxima) des oscillations en fonction d'un indice N entier (demi-entier), il est possible de remonter, par extrapolation vers $B \rightarrow \infty$, à la phase de Berry des porteurs de charge. En effet, les deux quantités $1/B_N$ et N sont reliés par une relation de proportionnalité directe :

$$2\pi(N + \gamma) = \frac{\hbar}{eB_N} A_F(B) \quad (5.6)$$

où $A_F(B)$ correspond à l'aire de la section efficace de la surface de Fermi projetée dans la direction perpendiculaire au champ magnétique. γ représente ici la phase de Berry des porteurs de charge :

$\gamma = 1/2$ pour des fermions de Dirac de phase géométrique π tandis que $\gamma = 0$ dans le cas d'un 2DEG standard. La quantité $S_F(B)$ est directement reliée à la densité de porteur ainsi qu'à l'inclinaison entre le champ magnétique et le plan de l'échantillon (dans le cas 2D). Ainsi, l'étude de la dépendance angulaire des oscillations de la magnétorésistance permet de distinguer la présence d'un 2DEG associé aux surfaces d'un échantillon 3D. Cette approche n'est valable que si la surface de Fermi est isotrope, ce qui n'est pas toujours le cas de Bi_2Se_3 en cas de fort dopage (cf. section suivante).

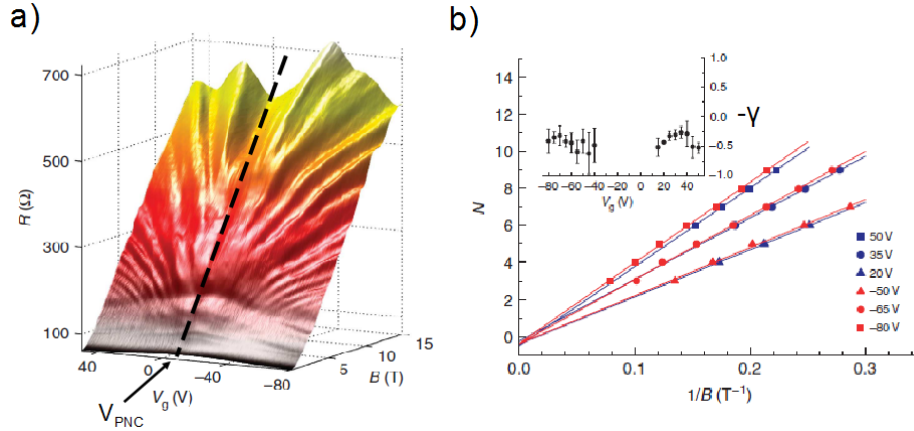


Figure 5.8 – a) Variation de la résistance longitudinale R_{xx} en fonction du champ magnétique B et de la tension de grille V_g pour le flocon exfolié de Bi_2Se_3 de Sacépé et al.. Lorsque le champ magnétique augmente, la magnétorésistance aborde clairement des oscillations de SdH. Le spectre des oscillations est quasi-symétrique de part et d'autre du point de neutralité de charge (PNC) à $V_{PNC} = -10$ repéré par les pointillés. b) L'indexation des niveaux de Landau d'indice N (repérés par les minima de la magnétorésistance) en fonction de l'inverse du champ magnétique permet de remonter à la phase géométrique des porteurs. Selon l'équation $N = \frac{1}{2\pi} \frac{\hbar}{eB_N} A_F(B) - \gamma$, on obtient $\gamma \approx 1/2$ (pour l'ensemble des tensions de grille appliquées) traduit la présence de fermions de Dirac à l'origine des oscillations de SdH. Extrait de [Sacépé et al., 2011]

Les composés Bi_2Se_3 et Bi_2Te_3 sont naturellement dopés en électrons (en trous) par des lacunes en Se (Bi ou Te) [Kasparova et al., 2005]. Les contributions à la conduction des états électroniques du matériau massif doivent être réduites afin de pouvoir observer sans ambiguïté la signature des états de surface. Une modulation de la densité de porteurs par application d'un potentiel de grille est inenvisageable dans le cas des cristaux massifs utilisés notamment en spectroscopie. Le contrôle de la densité de porteurs s'effectue alors lors de la croissance des matériaux, en variant les proportions stoechiométriques des principaux constituants ou par l'ajout de dopants. Ainsi, en 2010, Qu et al ont associé les oscillations quantiques mesurées dans 3 cristaux dopés de Bi_2Te_3 dans le régime isolant à la présence d'états de surface peuplés par des fermions de Dirac en s'appuyant sur la construction d'un diagramme de Landau et d'une étude en angle. Cependant, l'ajout de dopants peut conduire à la création d'une bande d'impuretés dont la contribution à la conduction peut être non négligeable par rapport à la contributions des états de surfaces. Lorsque la densité des impuretés est importante, le système peut entrer dans un régime de localisation (d'Anderson) susceptible de détruire la phase topologique [Culcer, 2012].

Afin de s'affranchir des contributions résiduels du matériau massif (malgré le dopage ou la présence éventuelle d'une bande d'impuretés, deux approches peuvent être envisagées. La première est celle d'Analytis et al qui utilisent des cristaux de Bi_2Se_3 dopés où la densité de porteurs est fortement réduite ($n \approx 10^{16} \text{cm}^{-2}$). La limite quantique, c'est-à-dire le peuplement du niveau de Landau $N=0$ uniquement par les porteurs du massif, est atteinte pour un champ magnétique $B=4\text{T}$. Les oscillations de SdH observées à plus fort champ magnétique proviennent alors uniquement des états de surface [Analytis et al., 2010]. La seconde approche consiste à préférer l'étude de films minces ou flocons exfoliés où le facteur de forme est plus favorable aux contributions des états de surfaces. Ainsi en 2011, Sacépé et al mettent en évidence la présence d'oscillations SdH de part et d'autre

du point de neutralité de charge (PNC), en modulant la densité de porteurs par couplage capacitif dans un flocon exfolié de Bi_2Se_3 (épaisseur 4 nm). Ils soulignent ainsi le caractère ambipolaire des fermions de Dirac associés aux surfaces supérieures ou inférieures (figure 5.8-a) [Sacépé et al., 2011]. Malgré la pertinence des résultats et de leur analyse, il est étonnant qu'une telle étude n'ait jamais été reproduite sur un flocon exfolié. La fragilité des échantillons et les difficultés d'adressage électrique peuvent expliquer ce constat. En effet, les tétradymites Bi_2Se_3 et Bi_2Te_3 sont beaucoup plus friables que le graphite. L'exfoliation produit une myriade de flocons de petites dimensions (1-10 μm) d'épaisseurs relativement importantes (>30 nm) insensibles à un éventuel effet de grille. Le contact avec l'air conduit à une oxydation superficielle altérant les propriétés électroniques des états de surface [Kong et al., 2011]. Lorsque la couche d'oxyde est trop importante, les films minces ou flocons exfoliés ne peuvent être adressés électriquement.

L'étude des phénomènes de localisation faible peut être envisagée pour sonder la présence des états de surface [Chen et al., 2010b, Yu et al., 2013] En effet, une magnétoconductance positive est caractéristique des fermions de Dirac, dont la différence de phase des fonctions d'onde associées à deux chemins symétriques par renversement du temps (et formant une trajectoire fermée) est de π . Toutefois, ces effets d'interférences destructives se manifestent aussi pour les électrons du matériau massif dans lesquels un fort couplage spin-orbite introduit un temps de retournement de spin très petit devant le temps de cohérence de phase ($\tau_{SO} \ll \tau\phi$). En effet, le couplage spin-orbite introduit une rotation aléatoire de la *direction* du spin qui, en moyenne, se traduit par la présence d'interférences destructives pour la rétro-diffusion. Dans les deux cas, la correction à la conductance est donnée par la relation :

$$\Delta\sigma_{WAL}(B) = -\alpha \frac{e^2}{2\pi^2\hbar} \left[\ln\left(\frac{B_0}{B}\right) - \psi\left(\frac{1}{2} - \frac{B_0}{B}\right) \right] \quad (5.7)$$

où $B_0 = \hbar(4el_\phi^2)$ et el_ϕ la longueur de cohérence de phase. Le signe du pré-facteur $\alpha = -1/2$ est caractéristique de l'anti-localisation faible. Si on considère que les canaux de conduction par les surfaces ou par le matériau massif sont indépendants les uns des autres, alors le coefficient α global sera simplement la somme des coefficients associés aux différents canaux de conduction. L'interprétation des mesures d'anti-localisation faible et par conséquent la recherche des états de surface topologiquement protégés sur les composés Bi_2Se_3 ou Bi_2Te_3 est ainsi sujette à de nombreuses critiques. Par exemple, dans le cas idéal d'un échantillon 3D où seules deux surfaces (inférieure et supérieure) sont impliquées dans la conduction, le coefficient vaut $\alpha = -1$. Cependant, si l'hypothèse qu'une des surfaces (inférieure) ne participe pas à la conduction (car en interaction avec le substrat), le pré-facteur vaut encore $\alpha = -1$ lorsque la conduction par le matériau massif est envisagée. Afin de s'affranchir de la contribution du *massif*, certains auteurs [He et al., 2011] soustraient à la magnétoconductance le signal mesuré en champ magnétique parallèle fin de ne conserver que la contribution provenant des états de surface. L'idée sous-jacente implique une magnéto-conductance du *massif* insensible à l'orientation du champ magnétique. Bien que cette hypothèse demeure invérifiable, le signal résiduel (généralement très faible) reste difficilement exploitable. La situation se complique d'avantage lorsque les canaux de conduction ne sont pas considérés comme indépendants. Dans ce cas, l'introduction des temps caractéristiques τ_{SM} ou τ_{SS} , faisant référence respectivement au temps de diffusion *Surface-Massif* ou *Surface-Surface*, est susceptible de moduler le coefficient α à des valeurs non-multiples de $-1/2$. Cette approche a été utilisée dans la référence [Steinberg et al., 2011] pour laquelle la modification de la densité de charge par couplage électrostatique entraîne une variation dans le couplage entre les électrons de surface et du massif. Au contraire, dans la référence [Yu et al., 2013], c'est le couplage entre la surface inférieure et supérieure des échantillons qui a été mis en avant en fonction de leur épaisseur. D'une façon générale, la mise en évidence des états de surface topologiquement protégés via l'étude de la localisation reste très délicat.

Au-delà de la modulation de la densité de porteurs du matériau par couplage capacitif, le rapport volume/surface des échantillons entraîne une modification de la contribution relative des états conducteurs du massif et de surface. Ainsi, la fabrication de nanofils d'isolant topologiques permet de faire prévaloir la contribution des surfaces [Xiu et al., 2011, Tian et al., 2012, ?]. De plus, le rapport

d'aspect des nanofils offre la possibilité d'étudier leur propriétés électroniques en fonction de l'angle avec lequel le champ magnétique est appliqué. Si le champ magnétique est appliqué selon l'axe du nanofil, les oscillations Aharonov-Bohm (AB) de la magnétoconductance marquent alors la présence des états de surface.

Lorsque la cohérence de phase des quasi-particules d'un nanofil est suffisamment grande par rapport à la largeur et à l'épaisseur du nanofil, ces dernières sont caractérisées par une amplitude de l'ordre de e^2/h et une période de :

$$\Delta B = \frac{\Phi_0}{S} \quad (5.8)$$

où $\Phi_0 = h/e$ est le quantum de flux magnétique et S l'aire de la section perpendiculaire à l'axe du nanofil. Ces interférences sont robustes aux interactions entre les états électroniques de surface et les états massifs. Les quasi-particules des états massifs sont également soumises aux phénomènes d'interférences mais sur des trajectoires déterminées par la configuration des impuretés. Elles donnent naissance à des fluctuations universelles de conductance (*Universal Fluctuations Conductance, UCF* en anglais) apériodiques. L'observation des oscillations AB périodiques avec le champ magnétique et leur adéquation avec la surface S permettent donc de remonter à la présence d'états électroniques sur le pourtour du nanofil, et cela indépendamment de la contribution des états massifs [Peng et al., 2010]. Dufouleur et al. ont montré, dans un régime de transport quasi-balistique ($l_\phi \approx 2\mu\text{m}$ à $T=50\text{mK}$ pour un nanofil de Bi_2Se_3 de hauteur $h=6\text{nm}$ et de largeur $l=50\text{nm}$), que l'évolution en fonction de la température de l'amplitude des oscillations AB et de ses harmoniques est caractéristique des quasi-particules de Dirac [Dufouleur et al., 2013].

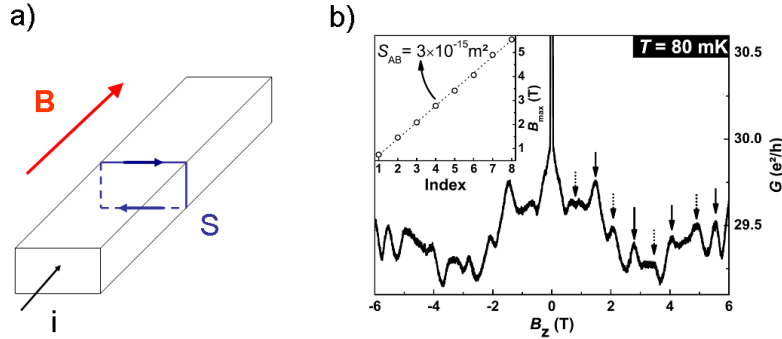


Figure 5.9 – a) Lorsque le champ magnétique est appliqué dans l'axe d'un nanofil pour lequel la longueur de cohérence de phase est grande par rapport à ses dimensions caractéristiques, l'effet Aharonov-Bohm se manifeste à travers la présence d'oscillations de la magnétoconductance périodique avec le champ magnétique. b) Oscillations Aharonov-Bohm (pointées par les flèches) dans le cas d'un nanofil de Bi_2Se_3 de section $S_{AB} = 3 \times 10^{-15} \text{ m}^2$. Extrait de [Dufouleur et al., 2013]

De nombreux travaux expérimentaux s'appuient sur l'exploitation des oscillations de Shubnikov-de Haas et sur la détermination de leur phase lorsque le champ magnétique tend vers l'infini (par extrapolation). Cette méthode, qui repose sur la construction d'un diagramme de Fan, peut s'avérer très imprécise surtout lorsque l'indice des niveaux de Landau associés demeurent grands. L'utilisation d'un champ magnétique intense est susceptible d'améliorer la qualité de l'extrapolation en exploitant des indices de Landau plus petits. Toutefois, il convient de rester très prudent car dans ce cas des variations appréciables de l'énergie de Fermi avec le champ magnétique est susceptible de modifier la linéarité de la courbe de tendance.

Afin de prouver l'existence des états de surface topologiques par magnéto-transport, une méthode fiable consiste à examiner la relation de dispersion des quasi-particules, caractérisée par $E = v_F k$ pour les fermions de Dirac. En observant que la fréquence des oscillations SdH évolue linéairement avec la densité de porteur $F = \frac{h}{ge} n$ et que cette dernière est aussi proportionnelle à la section efficace de la surface de Fermi perpendiculaire au champ magnétique $F = \frac{h}{2\pi e} A(E)$, il vient $A(E) = g\pi^2 n$.

En examinant que dans le cas 2D, $A(E) = \pi k^2$, on obtient une relation entre le vecteur d'onde des quasi-particules et la densité de porteur $k = \sqrt{g\pi n}$. A ce stade, le vecteur d'onde peut être remplacé au profit de l'énergie en utilisant la relation de dispersion : dans le cas des fermions de Dirac, on obtient $E = v_F \sqrt{g\pi n}$. Expérimentalement, cette relation peut être vérifiée à partir de la détermination de la masse cyclotron des porteurs de charge : $m_c = \frac{\hbar^2}{2\pi} \frac{\partial A(E)}{\partial E} = \frac{\hbar^2}{v_F^2} E$ soit, en remplaçant l'énergie par l'expression précédente, $m_c = \frac{\hbar^2}{v_F} \sqrt{g\pi n} \sim \sqrt{n}$. La masse cyclotron est une donnée expérimentale accessible en mesurant l'évolution de l'amplitude des oscillations de SdH en fonction de la température. Si cette mesure est répétée pour plusieurs densités de porteur (modulées par couplage électrostatique par exemple), la vérification de la relation $m_c \sim \sqrt{n}$ constitue une preuve directe de la présence de fermion de Dirac. *Gooth et al* ont adopté cette méthode mais ne disposent à ce jour que d'une quantité limitée de données expérimentales [[Gooth et al., 2014](#)]. Le travail expérimental de ce chapitre s'inscrit en partie dans la même démarche. Nous avons tenté de connecter des flocons exfoliés de Bi_2Se_3 suffisamment minces afin de pouvoir moduler la densité de porteurs par couplage capacitif. Le champ magnétique intense permet d'atteindre le régime de SdH même lorsque la mobilité électronique des échantillons est relativement faible. Il permet également d'atteindre la limite quantique pour les porteurs du massif et d'éliminer ainsi leur contribution à la conduction [[Analytis et al., 2010](#)]. Enfin, l'utilisation d'un champ magnétique intense est susceptible de favoriser l'établissement du régime d'Effet Hall Quantique anormal encore inobservé dans le cas des fermions de Dirac des IT 3D.

5.8 Transport électronique : Bi_2Se_3

Dans cette section, une étude de magnéto-transport électronique est menée dans un cristal exfolié de Bi_2Se_3 produit par Jacques Marcus de l'institut Néel. L'échantillon est adressé électriquement et mesuré selon le protocole décrit à la section 2.6. L'observation des oscillations SdH permet d'extraire la masse effective des porteurs en accord avec la littérature et de mettre en évidence le caractère 3D du transport électronique.

La magnéto-résistance de l'échantillon à une température $T=0.46\text{K}$ est présentée sur la figure 5.10-a : des oscillations SdH sont visibles dès 10T. Ces oscillations sont présentes jusqu'à une température supérieure à 50K (figure 5.10-b). Pour plus de clarté, une fonction monotone est retirée afin de ne garder que la partie oscillatoire. Une TF permet de mettre en évidence le caractère monofréquentiel du spectre oscillatoire. La fréquence extraite permet de calculer la densité de porteurs contribuant aux oscillations (dans l'hypothèse d'un 2DEG avec une surface de Fermi circulaire, équation 3.13) : $n_{\text{SdH}}=5.8 \times 10^{12} \text{cm}^{-2}$. Elle est nettement inférieure à la densité de porteurs 2D extraite de l'effet Hall (non représenté, linéaire sur l'ensemble de la gamme de champ magnétique) où $n_{2D}=1.7 \times 10^{14} \text{cm}^{-2}$. Cependant, l'échantillon n'est pas tout à fait bidimensionnel puisque son épaisseur, mesurée par microscopie à force atomique (AFM), vaut $d=100 \text{nm}$. En extrapolant au cas 3D, la densité de porteurs est donnée par la relation $n_{3D} = \frac{n_{2D}}{d}$ et vaut $n_{3D}=1.7 \times 10^{19} \text{cm}^{-3}$. Son ordre de grandeur est caractéristique des cristaux de Bi_2Se_3 non dopés [[Kasparova et al., 2005](#), [Hsieh et al., 2009](#)].

En suivant l'amplitude des oscillations quantiques en fonction de la température sous un champ magnétique constant, nous pouvons extraire le facteur d'amortissement et déduire la masse effective des porteurs : $m^*=1.5m_e$ (figure 5.11-a) où m_e est la masse électronique. Ce résultat est en accord avec une étude de magnéto-transport menée dans des cristaux exfoliés de Bi_2Se_3 massifs (épaisseur 10 à 100 μm) et où la densité de porteurs (de Hall) est du même ordre de grandeur ($\sim 10^{19} \text{cm}^{-3}$) [[Petrushevsky et al., 2012](#)]. Dans cette publication, *Petrushevsky et al* remarquent que lorsque le champ magnétique est incliné d'un angle θ par rapport à l'axe c du cristal, la période des oscillations quantiques est renormalisée par une loi en $\cos(\theta)$. De plus la mobilité quantique estimée d'après la loi de LK est comparable à la mobilité de Hall ($\mu \sim 400 \text{cm}^{-2}/\text{Vs}$). Les auteurs concluent alors à l'origine surfacique des oscillations de SdH. Les mêmes auteurs reviennent leur conclusion dans une seconde publication dédiée à une étude de spectroscopie et de transport dans des cristaux clivés où la densité de porteurs varie de 10^{17} à 10^{20}cm^{-2} [[Lahoud et al., 2013](#)]. A haute densité de porteurs

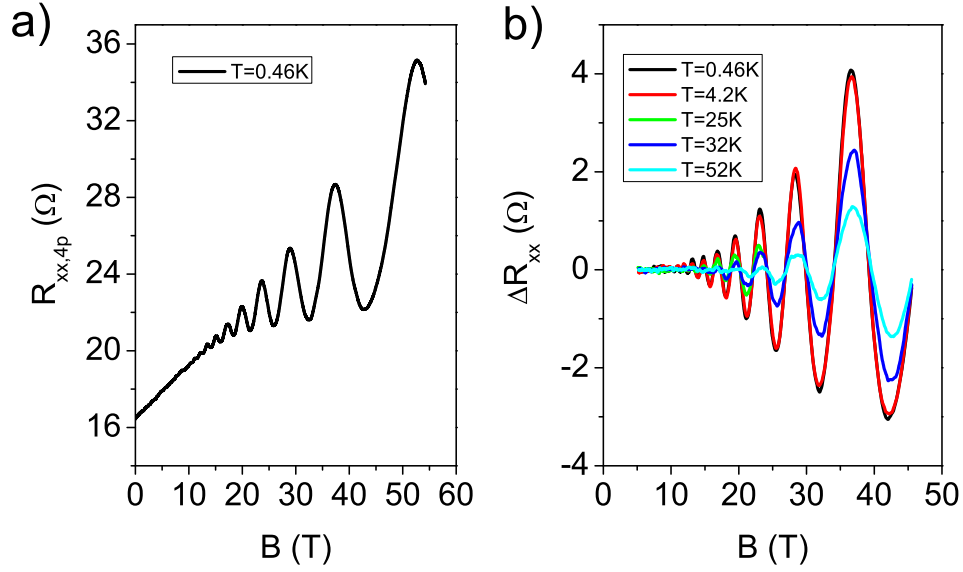


Figure 5.10 – a) Magnéto-résistance d'un échantillon de Bi_2Se_3 exfolié, d'épaisseur $d=100$ nm, à une température $T=0.46K$. Des oscillations SdH sont visibles dès 10T. b) Composante oscillatoire de la magnéto-résistance à différentes températures obtenue par soustraction d'un fond monotone. Les oscillations quantiques sont visibles au-delà de $T=50K$.

(10^{20} cm^{-2}), la surface de Fermi devient anisotrope de telle sorte que la loi d'évolution en $\cos\theta$ des oscillations de SdH avec l'orientation du champ magnétique traduit l'anisotropie de la surface de Fermi plutôt qu'une conduction via la surface de l'échantillon. Il convient de noter que l'anisotropie de la surface de Fermi de Bi_2Se_3 fut également observée par Kohler en 1973 [Köhler, 1973]. Pour Cao *et al* la similarité avec un comportement 2D provient des porteurs du matériau massif qui se comportent comme plusieurs systèmes 2D parallèles [Cao *et al.*, 2012].

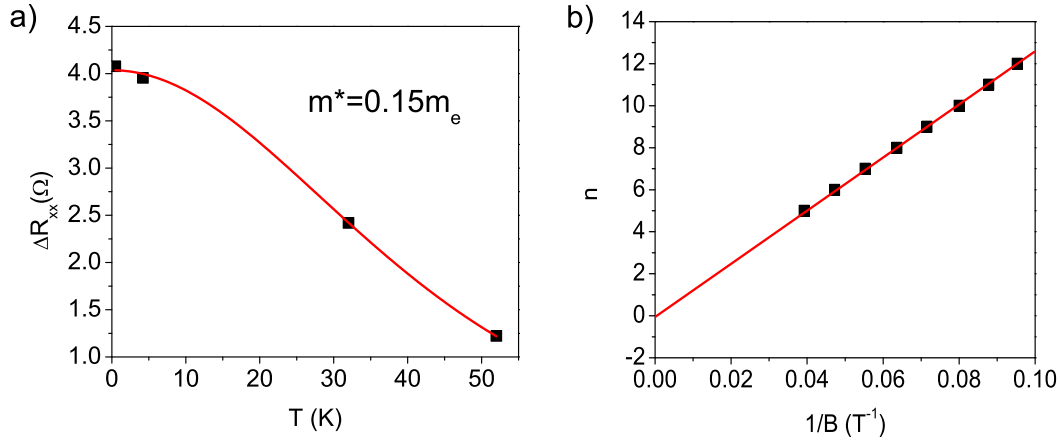


Figure 5.11 – a) Evolution de l'amplitude des oscillations de SdH en fonction de la température à champ magnétique $B=37.5T$. Le formalisme de LK permet d'extraire la masse effective des porteurs : $m^* \approx 1.5m_e$. b) La diagramme de Fan du spectre oscillatoire permet d'établir le caractère *standard* des porteurs de charge.

En indexant les niveaux de Landau repérés par les minima des oscillations SdH le diagramme de Fan est établi (figure 5.11-b). D'après l'équation 5.6, le coefficient γ est nul : les électrons à l'origine des oscillations quantiques ne présentent donc pas, a priori, les caractéristiques des Fermion de Dirac.

Cette étude préliminaire pourra être complétée par la détermination de m^* à différentes densités de porteurs. Pour ce faire, les échantillons devront être davantage exfoliés (réduction de leur épaisseur) afin de pouvoir réguler la densité de porteur par couplage électrostatique.

5.9 Transport électronique : Bi_2Te_3

Dans cette section, nous présentons les résultats expérimentaux de magnéto-transport obtenus à partir de deux échantillons de Bi_2Te_3 obtenus par epitaxie par jet moléculaire par l'équipe du professeur K. Wang de l'Université de Californie à Los Angeles [Yu et al., 2013]. Cette technique de croissance est susceptible de produire des échantillons de bonne qualité avec un excellent contrôle de l'épaisseur et de l'état de surface. Un substrat de GaAs a été utilisé pour la croissance. Différentes étapes de lithographie optique ont été nécessaires pour donner aux échantillons la forme d'une barre de Hall de rapport d'aspect 3 :1, muni d'une grille supérieure afin d'ajuster la densité de porteur par couplage électrostatique. L'un des échantillons A est non intentionnellement dopé et possède une épaisseur de 6 quintuples couches. L'autre échantillon B est dopé avec des atomes d'antimoine (Sb) et possède une épaisseur de 10 quintuples couches. La figure 5.12-a présente l'évolution de la résistance de l'échantillon B en fonction de la température pour différentes valeurs de la tension de grille. Globalement, la résistance décroît lorsque la température diminue. Cette tendance est toutefois atténuée lorsque la tension de grille est négative. Le comportement de l'échantillon peut être qualifié de métallique : il est très certainement dopé en électrons de sorte que le niveau de Fermi se situe dans la bande de conduction. L'application d'un potentiel de grille négatif rapproche le niveau de Fermi du gap, sans toutefois atteindre un régime isolant (il est important de noter que la tension de grille ne peut pas dépasser $\sim \pm 20$ V sous peine de détruire le matériau diélectrique). A très basse température ($T < 10\text{K}$), on remarque un gain de résistance dont l'origine reste indéterminée. Le phénomène de localisation faible est écarté car le couplage spin-orbite important est susceptible de produire un effet antagoniste d'anti-localisation (qui sera d'ailleurs effectivement observé dans le magnéto-transport, cf paragraphe ci-après). Une hypothèse de travail consiste à considérer le rôle des interactions électron-électron susceptibles de masquer l'anti-localisation faible et produisant, au final, une augmentation de la résistance lorsque la température est suffisamment basse. En adéquation avec les résultats expérimentaux, cet effet devrait être plus marqué à faible densité de porteurs (c'est-à-dire pour des tensions de grille négatives), car les interactions électron-électron sont renforcées.

L'évolution du niveau de Fermi dans la structure de bande du matériau peut aussi être appréciée à travers la figure 5.12-b qui montre directement la résistance en fonction de la tension de grille. On note toutefois un comportement hystérétique complexe, qui a tendance à s'amplifier lorsque la vitesse de balayage de la tension de grille est augmentée. Conformément aux résultats présentés sur la figure 5.12-a, l'échantillon ne présente pas de comportement ambipolaire caractérisé par un maximum de résistance pour une tension de grille donnée. Nous anticipons la présence de ce « maximum » pour des grilles en deçà de -20V , malheureusement inaccessible expérimentalement. Le dopage initial important de l'échantillon, estimé à $1 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$ pour $V_g = 0\text{V}$ par des mesures d'effet Hall, ne permet pas d'accéder au point de Dirac. Enfin, les figures 5.12-a et 5.12-b montrent respectivement l'évolution de la magnétorésistance longitudinale et de Hall à $T=1.7\text{K}$ jusqu'à 55T . A faible champ magnétique, on observe une magnétorésistance positive correspondant au phénomène d'anti-localisation faible. L'ajustement théorique avec la relation (5.7) permet d'extraire une longueur de cohérence de phase comprise entre 50nm et 150nm (pour V_g compris entre -20 et $+20\text{V}$) tandis que le pré-facteur $\alpha = -0.4$ demeure relativement stable. La valeur numérique de α , proche de $-1/2$, est très certainement associée à un canal de conduction par le *bulk* de l'échantillon plutôt que par une de ses surfaces contenant des fermions de Dirac. En effet, le dopage important de l'échantillon constitue un élément en faveur d'une conduction par le matériau massif, en dépit de la faible épaisseur des échantillons. Considérons à présent la magnétorésistance de cet échantillon jusqu'à 55T . Nous observons un comportement sous-linéaire ou sur-linéaire de la magnétorésistance longitudinale en fonction de la tension de grille. Bien que présent, ces tendances sont relativement faibles et peuvent être confondues avec un comportement purement linéaire si le champ magnétique n'est pas suffisam-

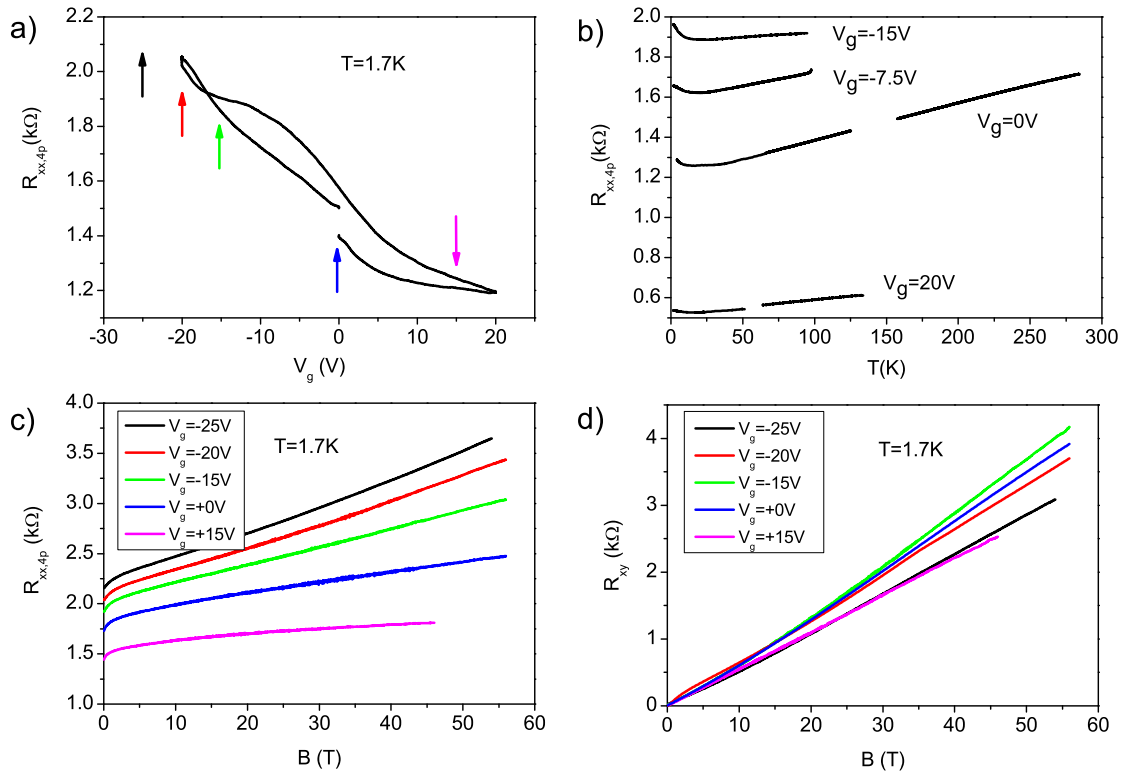


Figure 5.12 – *Echantillon A* : a) Evolution de la résistance longitudinale en fonction de la température pour plusieurs tensions de grille différentes. b) Evolution de la résistance longitudinale en fonction de la tension de grille à $T=1.7\text{K}$. Les flèches de couleur correspondent aux tensions de grille lors de l'étude en champ magnétique. c) Evolution de la résistance longitudinale et de la résistance de Hall (d) en fonction du champ magnétique à une température $T=1.7\text{K}$ pour différentes tensions de grille.

ment intense. En effet, dans des études précédentes similaires [He et al., 2012], réalisées jusqu'à un champ magnétique de 15T, les auteurs avaient observé une magnétorésistance linéaire et l'avaient interprété comme l'indication d'une topologie sous-jacente non-triviale, en se basant sur le modèle d'Abrikosov [Abrikosov, 1998]. Cette interprétation est très critiquable : d'une part car notre étude montre une déviation à la linéarité dans le cas des champs magnétiques intenses, d'autre part car le domaine d'application de cette théorie n'est valable que dans le régime d'extrême limite quantique, c'est-à-dire lorsque le dernier niveau de Landau est peuplé uniquement, avec E_F et $k_B T$ très petits devant le *gap* énergétique séparant les niveaux de Landau. Notons que la limite quantique est en général difficile à atteindre, sinon dans les semi-conducteurs petits gaps. Alternativement, une magnétorésistance linéaire (jusqu'à champ magnétique infini) est prédite dans le modèle développé par Littlewood et Parish [Parish and Littlewood, 2003]. Dans ce cas, la présence de fluctuations locales de mobilité dans un échantillon désordonné peut créer des déviations dans la direction du courant appliqué et mélanger les composantes de la résistance longitudinale et de Hall. Dans le cas de nos mesures, cette interprétation semble réaliste, bien que le caractère inhomogène de l'échantillon n'ait pas été prouvé. Il convient de remarquer, cependant, que la situation devient d'avantage complexe lorsque l'évolution de la résistance de Hall est prise en compte (figure 5.12-d). Bien que cette dernière apparaisse (quasi-) linéaire avec le champ magnétique, la variation du coefficient de Hall n'est pas une fonction monotone de la tension de grille. En faisant l'hypothèse que le point de Dirac est presque accessible aux tensions de grille considérées, la présence de zones dopées en électron et en trou, similaire au cas du graphène inhomogène, est susceptible d'expliquer cette évolution contre-intuitive. La prise en compte d'une conduction multiporteur, associée à des inhomogénéités de densité et/ou de mobilité, peut éventuellement conduire à une évolution sous- ou sur-linéaire de la magnétorésistance

en fonction de la densité de porteur globale (tension de grille).

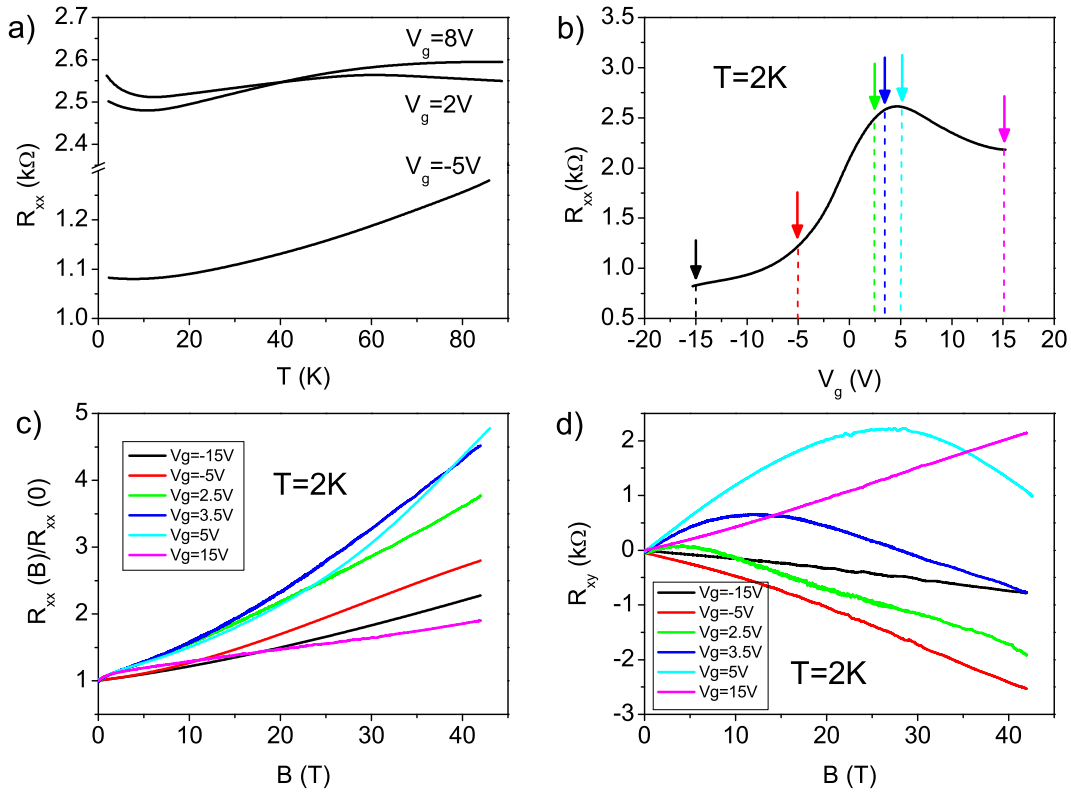


Figure 5.13 – Echantillon B : a) Evolution de la résistance longitudinale en fonction de la température pour plusieurs tensions de grille différentes. b) Evolution de la résistance longitudinale en fonction de la tension de grille à $T=2K$. Les flèches de couleur correspondent aux tensions de grille lors de l'étude en champ magnétique. c) Evolution de la résistance longitudinale et de la résistance de Hall (d) en fonction du champ magnétique à une température $T=2K$ pour différentes tensions de grille.

Les mesures effectuées sur l'échantillon B, dopé avec des atomes d'antimoine semblent être en faveur de cette interprétation. Malgré l'épaisseur plus importante (10 quintuple couches), un effet ambipolaire caractérisé par un maximum de résistance est observé en fonction de la tension de grille (voir figure 5.13-b). Le comportement de l'échantillon en fonction de la température est similaire à celle de l'échantillon A, sauf que cette fois-ci des porteurs de type trous sont impliqués. En particulier, on remarque que la résistance décroît à mesure que la température diminue lorsque le système est *loin* du point de neutralité de charge (par exemple pour $V_g = -5V$), tandis que cette tendance est moins visible proche du point de Dirac. A l'instar de l'échantillon A, la magnéto-résistance sous champ magnétique intense est positive et en moyenne sur-linéaire. L'effet Hall, quand à lui, est fortement non-linéaire proche du PNC traduisant un système multipporteur avec des charges de signes opposés. Malgré de nombreuses tentatives, les données expérimentales n'ont pas pu être ajustées avec un modèle classique à double ou triple porteurs, aussi bien à deux qu'à trois dimensions. Une modification de la structure de bande à l'interface, en fonction du potentiel de grille, peut être envisagée comme dans la référence [Qu et al., 2010].

5.10 Conclusion

La recherche sur les isolants topologiques constitue un sujet d'actualité. Alors que des sondes de surface (ARPES/STM) ont déjà révélé sans ambiguïté la présence d'états métalliques topologiques dans Bi_2Se_3 et Bi_2Te_3 , les études de transport (et de magnéto-transport) ne sont pas encore

consensuelles parmi la communauté scientifique. L'objectif initial de ce travail était de profiter des champs magnétiques intenses pour apporter plus de visibilité et de précision dans l'étude des oscillations de Shubnikov-de Haas dans Bi_2Se_3 et Bi_2Te_3 afin de déterminer la nature intrinsèque des porteurs de charges. Cependant, des difficultés d'ordre technologique ont fortement ralenti la progression de ce projet. Au-delà de ce contretemps, la qualité des échantillons demeure une donnée essentielle pour l'observation des oscillations quantiques provenant des états de surface. A l'heure actuelle, les données expérimentales présentées dans cette section ne permettent pas de conclure sur l'origine du transport électronique dans les échantillons mesurés, en particulier sur la présence d'états de surface topologiquement protégés. Bien que l'échantillon exfolié de Bi_2Se_3 soit propice une étude plus poussée, son épaisseur et son dopage important semblent favoriser un régime de transport à travers le matériau « massif ». Au contraire, dans les échantillons minces de Bi_2Te_3 obtenus par épitaxie par jet moléculaire, la mobilité estimée à environ $100 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ demeure trop faible pour espérer voir des oscillations de Shubnikov-de Haas. Les idées formulées pour interpréter les courbes obtenues ne constituent que des hypothèses qui devront être confirmées ou infirmées par des mesures plus avancées de magnéto-transport, associées à des mesures de caractérisations structurales. Notons enfin, pour finir, que l'interprétation des résultats expérimentaux devra aussi tenir compte des nouvelles constructions théoriques. A titre d'exemple, la magnétorésistance peut être interprétée comme résultant de la compétition entre le verrouillage du spin sur le vecteur d'onde (dans les états bénéficiant d'une protection topologique) et l'alignement du spin dans la direction du champ magnétique [Leusink et al., 2014]. A travers cet effet, le rétablissement progressif de la rétro-diffusion fait apparaître une magnéto-résistance quasi-linéaire en fonction du champ magnétique, pouvant être généralisée à de nombreux systèmes 2D ou 3D, avec un couplage spin-orbite fort ou faible.

Chapitre 6

Conclusion

Le travail effectué au cours de cette thèse s'intéressait aux propriétés électroniques de gaz d'électrons bidimensionnels, sondés par magnéto-transport sous champ magnétique intense. Trois systèmes ont été explorés : l'interface entre LaAlO_3 et SrTiO_3 susceptible de confiner les porteurs de charge dans un espace quasi-2D ; du graphène obtenu par croissance CVD et dégradé par la suite par des étapes de transfert et d'adressage électrique ; et enfin les composés Bi_2Te_3 et Bi_2Se_3 hébergeant des états électroniques particuliers sur leurs surfaces. Bien que ces trois systèmes aient peu de points communs, mis à part le caractère 2D, leur étude a été motivée par des questions d'actualité propres à chacun. En effet, les mécanismes à l'origine de la conduction électrique dans les gaz d'électrons à l'interface $\text{LaAlO}_3/\text{SrTiO}_3$ sont encore très peu connus et sujets à controverse. Il s'agissait, dans le cadre de cette thèse, d'apporter des éléments de réponse expérimentaux qui semblent corroborer les premières prédictions théoriques. Les propriétés électroniques du graphène sont, quant à elles, bien connues et comprises dans le cas des études de laboratoire impliquant des échantillons de dimensions micrométriques. Nous avons souhaité étendre ces recherches au cas du graphène CVD de grande taille et fortement *abimé* par divers procédés technologiques de fabrication des dispositifs. L'utilisation des champs magnétiques intenses s'est ici révélée essentielle afin de compenser la perte de mobilité électronique due au désordre. Finalement, nous avons souhaité apporter une contribution à la recherche sur les isolants topologiques, à travers l'étude des matériaux Bi_2Te_3 et Bi_2Se_3 . Ce sujet, très actuel, offre un nouveau paradigme pour comprendre les états isolants de la matière condensée et en particulier la présence d'états électroniques à la surface de ces matériaux, susceptibles de se comporter comme un gaz d'électrons bidimensionnel. Nos résultats expérimentaux n'ont pas révélé les effets recherchés, probablement à cause d'un dopage intrinsèque trop important des échantillons.

Avant toute étude, le pré-requis indispensable était de maîtriser les techniques de mesure des échantillons. L'utilisation de champs magnétiques intenses, couplée à de très basses températures nécessite un développement expérimental permanent. Ce dernier est d'autant plus contraignant que les échantillons étudiés sont sensibles à leur environnement électrostatique (de par leurs très petites dimensions). Afin d'améliorer le *taux de survie* des échantillons et dans un effort d'harmonisation des systèmes de mesure, un protocole complet de manipulation et de connexion des échantillons a été mis en place. Il repose sur l'utilisation de connecteurs adaptés aux techniques de cryogénie, compatibles avec les contraintes liées à l'utilisation des champs magnétiques pulsés, ajustés à l'encombrement des systèmes de mesures déjà existants et appropriés aux techniques de connexions par micro-soudure par ultrason. L'ensemble de ces conditions a nécessité de nombreux essais en situation réelle. De plus, j'ai réalisé les premiers essais et la mise au point d'un nouveau cryostat 3He, réalisé par l'équipe technique du laboratoire, permettant de placer les échantillons dans un environnement associant une température de base de 380mK et un champ magnétique maximum de 60T. Par la suite, ce système a été utilisé avec succès dans les premières mesures de magnéto-transport dans les systèmes $\text{LaAlO}_3/\text{SrTiO}_3$. En parallèle de ces travaux, une activité importante, consacrée à la fabrication et à la nano-connexion des échantillons en salle blanche, est décrite dans ce manuscrit.

L'application d'un champ magnétique sur un gaz d'électrons provoque la discrétisation du spectre énergétique des porteurs de charge en niveaux d'énergie discrets appelés niveaux de Landau. Ces

derniers sont à l'origine des oscillations de la magnétorésistance observées à très basse température. L'étude de ces oscillations permet d'obtenir des informations sur la structure de bande du matériau. Ainsi, dans l'étude de l'hétéro-structure $\text{LaAlO}_3/\text{SrTiO}_3$, il a été établi que la conduction électrique fait intervenir au moins trois sous-bandes électriques peuplées par des électrons confinés proches de l'interface. La mobilité des porteurs de charge dans chaque sous-bande électrique est sensible à l'extension spatiale du gaz d'électrons : tandis que les électrons les moins mobiles sont au plus près de l'interface (et donc sensibles à la présence de défauts), d'autres localisés plus en profondeur dans le matériau SrTiO_3 sont plus mobiles et contribuent directement aux oscillations quantiques sous champ magnétique. Ces travaux ont permis de dégager une hypothèse relative à la répartition des porteurs de charge : les moins mobiles ont une grande densité (de l'ordre de $n \sim 10^{14} \text{ cm}^{-2}$) tandis qu'une fraction d'entre eux, beaucoup plus mobiles et répartis dans plusieurs sous-bandes électriques ont une densité inférieure de deux ordres de grandeur environ ($n \sim 10^{12} \text{ cm}^{-2}$). Lorsque les densités de porteur peuvent être modulées grâce à un dispositif à effet de champ (liquide ionique), nous avons constaté que les densités de porteurs les plus mobiles n'évoluent pas de manière proportionnelle à la tension de grille appliquée. Ce résultat est expliqué grâce à un effet d'écrantage électrique par les électrons proches de l'interface, qui restreint le couplage capacitif pour ceux situés plus en profondeur dans le matériau.

Dans un second temps, nous nous sommes intéressés aux propriétés électroniques d'un film de graphène obtenu par croissance CVD. Deux échantillons ont été étudiés et présentent des caractéristiques très différentes, en fonction des étapes technologiques d'adressage électrique et de recuit qu'ils ont subi. La caractéristique désordonnée et multigrain des films est avérée, mais la nature et la *force* du désordre sont très différentes dans les deux cas. L'émergence de l'effet Hall quantique dans le premier échantillon, sous champ magnétique intense, laisse entrevoir les caractéristiques essentielles du graphène malgré une mobilité électronique très faible ($\mu \sim 1000 \text{ cm}^2/\text{Vs}$). Bien que le caractère ambipolaire du transport électronique ait été observé en modulant la densité de porteurs grâce à une tension de grille (configuration transistor), les signatures expérimentales du magnéto-transport propres au graphène demeurent très brouillées proche du point de neutralité de charge. Cet effet est expliqué par la présence simultanée de poches microscopiques dopées en électrons et en trous dans l'échantillon, sous l'effet du désordre. Dans le deuxième échantillon, le transport par saut d'électron à distance variable a été identifié comme le mécanisme principal de conduction. Le désordre est très important et un effet de localisation est observé. Bien que les caractéristiques I-V de l'échantillon demeurent sensibles à l'application d'un potentiel de grille et laissent entrevoir un comportement ambipolaire, les caractéristiques du magnéto-transport propre au graphène n'apparaissent désormais plus mais sont compatibles, au contraire, avec un effet de localisation de la fonction d'onde.

Finalement, les travaux ayant pour objectifs la mise en évidence des états topologiques à travers des mesures de transport sous champ magnétique intense font l'objet de la dernière partie de ce manuscrit. Une introduction aux isolants topologiques est présentée. La classification des matériaux en isolants *classiques* ou *topologiques* est subtile : elle repose sur la valeur d'indices spécifiques calculés à partir de leurs structures de bande. Par exemple, à deux dimensions, l'état isolant d'un gaz d'électrons dans le régime d'effet Hall quantique est caractérisé par l'indice de Chern, qui indique aussi le nombre de canaux de conduction de bord. Cet exemple peut être généralisé dans le cas des matériaux 3D, en l'absence de champ magnétique mais en présence d'un couplage spin-orbite fort. Dans ces systèmes, les états de bord sont remplacés par des états de surface aux propriétés électroniques particulières (relation de dispersion linéaire, spin *vérouillé* sur le moment ...). Les composés Bi_2Te_3 et Bi_2Se_3 ont été identifiés comme des candidats potentiels pour l'observation de ces effets. Bien que leur nature d'isolants topologiques ait été clairement établie par des sondes locales (ARPES et STS), beaucoup d'études réalisées par le biais du magnéto-transport restent discutables. Au cours de cette thèse, nous avons tenté de profiter des champs magnétiques intenses pour apporter des résultats expérimentaux mieux résolus et plus fiables. Toutefois les échantillons mesurés de Bi_2Te_3 et Bi_2Se_3 n'ont pas permis d'observer les signatures des isolants topologiques. La qualité des échantillons et surtout leur dopage intrinsèque trop important ont été mis en avant pour expliquer l'absence d'oscillations quantiques propres aux états de surface de ces composés.

Bibliographie

- [Abrikosov, 1998] Abrikosov, A. A. (1998). Quantum magnetoresistance. *Phys. Rev. B*, 58 :2788–2794. (Cité page 86.)
- [Analytis et al., 2010] Analytis, J. G., McDonald, R. D., Riggs, S. C., Chu, J.-H., Boebinger, G. S., and Fisher, I. R. (2010). Two dimensional surface state in the quantum limit of a topological insulator. *Nat Phys*, 6 :960–964. (Cité pages 80 et 83.)
- [Ando, 2013] Ando, Y. (2013). Topological insulator materials. *Journal of the Physical Society of Japan*, 82(10) :102001. (Cité pages 73 et 76.)
- [Annadi et al., 2013] Annadi, A., Zhang, Q., Renshaw Wang, X., and al (2013). Anisotropic two dimensional electron gas at the LaAlO₃/SrTiO₃ (110) interface. *Nat Commun*, 4. (Cité page 24.)
- [Baker et al., 2012] Baker, A. M. R., Alexander-Webber, J. A., Altebaeumer, T., Janssen, T. J. B. M., Tzalenchuk, A., Lara-Avila, S., Kubatkin, S., Yakimova, R., Lin, C.-T., Li, L.-J., and Nicholas, R. J. (2012). Weak localization scattering lengths in epitaxial, and CVD graphene. *Phys. Rev. B*, 86 :235441. (Cité pages 63 et 64.)
- [Baringhaus et al., 2014] Baringhaus, J., Ruan, M., Edler, F., Tejada, A., Sicot, M., Taleb-IbrahimiAmina, Li, A.-P., Jiang, Z., Conrad, E. H., Berger, C., Tegenkamp, C., and de Heer, W. A. (2014). Exceptional ballistic transport in epitaxial graphene nanoribbons. *Nature*, 506 :349–354. (Cité page 48.)
- [Barone et al., 2013] Barone, C., Romeo, F., Pagano, S., Di Gennaro, E., Miletto Granozio, F., Pallecchi, I., Marrè, D., and Scotti di Uccio, U. (2013). Carrier-number fluctuations in the 2-dimensional electron gas at the LaAlO₃/SrTiO₃ interface. *Applied Physics Letters*, 103(23) :–. (Cité page 33.)
- [Bell et al., 2009] Bell, C., Harashima, S., Kozuka, Y., Kim, M., Kim, B. G., Hikita, Y., and Hwang, H. Y. (2009). Dominant mobility modulation by the electric field effect at the LaAlO₃/SrTiO₃ interface. *Phys. Rev. Lett.*, 103 :226802. (Cité pages 40 et 42.)
- [Berner et al., 2013] Berner, G., Sing, M., Fujiwara, H., Yasui, A., Saitoh, Y., Yamasaki, A., Nishitani, Y., Sekiyama, A., Pavlenko, N., Kopp, T., Richter, C., Mannhart, J., Suga, S., and Claessen, R. (2013). Direct *k*-space mapping of the electronic structure in an oxide-oxide interface. *Phys. Rev. Lett.*, 110 :247601. (Cité pages 25 et 26.)
- [Bernevig et al., 2006] Bernevig, B. A., Hughes, T. L., and Zhang, S.-C. (2006). Quantum spin Hall effect and topological phase transition in hgte quantum wells. *Science*, 314(5806) :1757–1761. (Cité page 76.)
- [Bert et al., 2011] Bert, J. A., Kalisky, B., Bell, C., Kim, M., Hikita, Y., Hwang, H. Y., and Moler, K. A. (2011). Direct imaging of the coexistence of ferromagnetism and superconductivity at the LaAlO₃/SrTiO₃ interface. *Nat Phys*, 7 :767–771. (Cité page 21.)
- [Cancellieri et al., 2014] Cancellieri, C., Reinle-Schmitt, M. L., Kobayashi, M., Strocov, V. N., Willmott, P. R., Fontaine, D., Ghosez, P., Filippetti, A., Delugas, P., and Fiorentini, V. (2014). Doping-dependent band structure of LaAlO₃/SrTiO₃ interfaces by soft x-ray polarization-controlled resonant angle-resolved photoemission. *Phys. Rev. B*, 89 :121412. (Cité pages 27, 32, 36, 37 et 38.)
- [Cao et al., 2012] Cao, H., Tian, J., Miotkowski, I., Shen, T., Hu, J., Qiao, S., and Chen, Y. P. (2012). Quantized Hall effect and shubnikov–de haas oscillations in highly doped Bi₂Se₃ : Evidence for layered transport of bulk carriers. *Phys. Rev. Lett.*, 108 :216803. (Cité page 84.)

- [Castro Neto et al., 2009] Castro Neto, A. H., Guinea, F., Peres, N. M. R., Novoselov, K. S., and Geim, A. K. (2009). The electronic properties of graphene. *Rev. Mod. Phys.*, 81 :109–162. (Cité page 49.)
- [Caviglia et al., 2010] Caviglia, A. D., Gariglio, S., Cancellieri, C., Sacépé, B., Fête, A., Reyren, N., Gabay, M., Morpurgo, A. F., and Triscone, J.-M. (2010). Two-dimensional quantum oscillations of the conductance at $\text{LaAlO}_3/\text{SrTiO}_3$ interfaces. *Phys. Rev. Lett.*, 105 :236802. (Cité pages 28 et 38.)
- [Chen et al., 2010a] Chen, H., Kolpak, A. M., and Ismail-Beigi, S. (2010a). Electronic and magnetic properties of $\text{SrTiO}_3/\text{LaAlO}_3$ interfaces from first principles. *Advanced Materials*, 22(26-27) :2881–2899. (Cité page 24.)
- [Chen et al., 2010b] Chen, J., Qin, H. J., Yang, F., Liu, J., Guan, T., Qu, F. M., Zhang, G. H., Shi, J. R., Xie, X. C., Yang, C. L., Wu, K. H., Li, Y. Q., and Lu, L. (2010b). Gate voltage control of chemical potential and weak antilocalization in Bi_2Se_3 . *Phys. Rev. Lett.*, 105 :176602. (Cité page 81.)
- [Chen et al., 2008] Chen, J.-H., Jang, C., Xiao, S., Ishigami, M., and Michael, F. (2008). Intrinsic and extrinsic performance limits of graphene devices on SiO_2 . *Nat Nano*, 3 :206–209. (Cité page 5.)
- [Chen et al., 2009] Chen, Y. L., Analytis, J. G., Chu, J.-H., Liu, Z. K., Mo, S.-K., Qi, X. L., Zhang, H. J., Lu, D. H., Dai, X., Fang, Z., Zhang, S. C., Fisher, I. R., Hussain, Z., and Shen, Z.-X. (2009). Experimental realization of a three-dimensional topological insulator, Bi_2Te_3 . *Science*, 325(5937) :178–181. (Cité pages 78 et 79.)
- [Cheng et al., 2010] Cheng, P., Song, C., Zhang, T., Zhang, Y., Wang, Y., Jia, J.-F., Wang, J., Wang, Y., Zhu, B.-F., Chen, X., Ma, X., He, K., Wang, L., Dai, X., Fang, Z., Xie, X., Qi, X.-L., Liu, C.-X., Zhang, S.-C., and Xue, Q.-K. (2010). Landau quantization of topological surface states in Bi_2Se_3 . *Phys. Rev. Lett.*, 105 :076801. (Cité page 79.)
- [Culcer, 2012] Culcer, D. (2012). Transport in three-dimensional topological insulators : Theory and experiment. *Physica E : Low-dimensional Systems and Nanostructures*, 44(5) :860 – 884. SI :Topological Insulators. (Cité page 80.)
- [Dean et al., 2012] Dean, C., Young, A., Wang, L., Meric, I., Lee, G.-H., Watanabe, K., Taniguchi, T., Shepard, K., Kim, P., and Hone, J. (2012). Graphene based heterostructures. *Solid State Communications*, 152(15) :1275 – 1282. Exploring Graphene, Recent Research Advances. (Cité page 47.)
- [Dean and Young, 2010] Dean, C. R. and Young, A. F. (2010). Boron nitride substrates for high-quality graphene electronics. *Nat Nano*, 5 :722–726. (Cité page 47.)
- [Dufouleur et al., 2013] Dufouleur, J., Veyrat, L., Teichgräber, A., Neuhaus, S., Nowka, C., Hampel, S., Cayssol, J., Schumann, J., Eichler, B., Schmidt, O. G., Büchner, B., and Giraud, R. (2013). Quasiballistic transport of Dirac fermions in a Bi_2Se_3 nanowire. *Phys. Rev. Lett.*, 110 :186806. (Cité page 82.)
- [Dunford et al., 2005] Dunford, J. L., Suganuma, Y., Dhirani, A.-A., and Statt, B. (2005). Quasilo-calized hopping in molecularly linked Au nanoparticle arrays near the metal-insulator transition. *Phys. Rev. B*, 72 :075441. (Cité page 65.)
- [Entin-Wohlman et al., 1989] Entin-Wohlman, O., Imry, Y., and Sivan, U. (1989). Orbital magneto-conductance in the variable-range-hopping regime. *Phys. Rev. B*, 40 :8342–8348. (Cité page 69.)
- [Ezawa, 2007] Ezawa, M. (2007). Intrinsic Zeeman effect in graphene. *Journal of the Physical Society of Japan*, 76(9) :094701. (Cité page 61.)
- [Ferrari et al., 2006] Ferrari, A. C., Meyer, J. C., Scardaci, V., Casiraghi, C., Lazzeri, M., Mauri, F., Piscanec, S., Jiang, D., Novoselov, K. S., Roth, S., and Geim, A. K. (2006). Raman spectrum of graphene and graphene layers. *Phys. Rev. Lett.*, 97 :187401. (Cité pages 57 et 58.)
- [Ghosh et al., 2010] Ghosh, S., Bao, W., Nika, D. L., Subrina, S., Pokatilov, E. P., and Lau, Chun Ning and Balandin, A. A. (2010). Dimensional crossover of thermal transport in few-layer graphene. *Nat Mater*, 9 :555–558. (Cité page 57.)

- [Goerbig, 2011] Goerbig, M. O. (2011). Electronic properties of graphene in a strong magnetic field. *Rev. Mod. Phys.*, 83 :1193–1243. (Cité pages 49, 50 et 51.)
- [Golberg et al., 2010] Golberg, D., Bando, Y., Huang, Y., Terao, T., Mitome, M., Tang, C., and Zhi, C. (2010). Boron nitride nanotubes and nanosheets. *ACS Nano*, 4(6) :2979–2993. (Cité page 4.)
- [Gooth et al., 2014] Gooth, J., Hamdou, B., Dorn, A., Zierold, R., and Nielsch, K. (2014). Resolving the Dirac cone on the surface of Bi₂Se₃ topological insulator nanowires by field-effect measurements. *Applied Physics Letters*, 104(24) :- (Cité page 83.)
- [Gorbachev et al., 2007] Gorbachev, R. V., Tikhonenko, F. V., Mayorov, A. S., Horsell, D. W., and Savchenko, A. K. (2007). Weak localization in bilayer graphene. *Phys. Rev. Lett.*, 98 :176805. (Cité page 63.)
- [Guduru et al., 2013] Guduru, V. K., McCollam, A., Jost, A., Wenderich, S., Hilgenkamp, H., Maan, J. C., Brinkman, A., and Zeitler, U. (2013). Thermally excited multiband conduction in LaAlO₃/SrTiO₃ heterostructures exhibiting magnetic scattering. *Phys. Rev. B*, 88 :241301. (Cité pages 24, 28, 29, 30, 32 et 33.)
- [Haldane, 1988] Haldane, F. D. M. (1988). Model for a quantum Hall effect without Landau levels : Condensed-matter realization of the "parity anomaly". *Phys. Rev. Lett.*, 61 :2015–2018. (Cité page 74.)
- [Halperin, 1982] Halperin, B. I. (1982). Quantized Hall conductance, current-carrying edge states, and the existence of extended states in a two-dimensional disordered potential. *Phys. Rev. B*, 25 :2185–2190. (Cité page 74.)
- [Hasan and Kane, 2010] Hasan, M. Z. and Kane, C. L. (2010). Colloquium : Topological insulators. *Rev. Mod. Phys.*, 82 :3045–3067. (Cité pages 73, 74, 75, 77 et 78.)
- [He et al., 2012] He, H., Li, B., Liu, H., Guo, X., Wang, Z., Xie, M., and Wang, J. (2012). High-field linear magneto-resistance in topological insulator Bi₂Se₃ thin films. *Applied Physics Letters*, 100(3) :- (Cité page 86.)
- [He et al., 2011] He, H.-T., Wang, G., Zhang, T., Sou, I.-K., Wong, G. K. L., Wang, J.-N., Lu, H.-Z., Shen, S.-Q., and Zhang, F.-C. (2011). Impurity effect on weak antilocalization in the topological insulator Bi₂Te₃. *Phys. Rev. Lett.*, 106 :166805. (Cité page 81.)
- [Herranz et al., 2007] Herranz, G., Basletic, M., Bibes, M., Carretero, C., Tafra, E., Jacquet, E., Bouzehouane, K., Deranlot, C., Hamzic, A., Broto, J.-M., Barthelemy, A., and Fert, A. (2007). High mobility in LaAlO₃/SrTiO₃ heterostructures : Origin, dimensionality, and perspectives. *Phys. Rev. Lett.*, 98 :216803. (Cité page 28.)
- [Herranz et al., 2006] Herranz, G., Basletic, M., Bibes, M., Ranchal, R., Hamzic, A., Tafra, E., Bouzehouane, K., Jacquet, E., Contour, J. P., Barthélémy, A., and Fert, A. (2006). Full oxide heterostructure combining a high- T_c diluted ferromagnet with a high-mobility conductor. *Phys. Rev. B*, 73 :064403. (Cité page 34.)
- [Herranz et al., 2012] Herranz, G., Sánchez, F., Dix, N., Scigaj, M., and Fontcuberta, J. (2012). High mobility conduction at (110) and (111) LaAlO₃/SrTiO₃ interfaces. *Sci. Rep.*, 2. (Cité page 24.)
- [Hosoda et al., 2013] Hosoda, M., Hikita, Y., Hwang, H. Y., and Bell, C. (2013). Transistor operation and mobility enhancement in top-gated LaAlO₃/SrTiO₃ heterostructures. *Applied Physics Letters*, 103(10) :- (Cité page 40.)
- [Hsieh et al., 2009] Hsieh, D., Xia, Y., Qian, D., Wray, L., Dil, J. H., Meier, F., Osterwalder, J., Patthey, L., Checkelsky, J. G., Ong, N. P., Fedorov, A. V., Lin, H., Bansil, A., Grauer, D., Hor, Y. S., Cava, R. J., and Hasan, M. Z. (2009). A tunable topological insulator in the spin helical Dirac transport regime. *Nature*, 460 :1101–1105. (Cité pages 79 et 83.)
- [Huard et al., 2008] Huard, B., Stander, N., Sulpizio, J. A., and Goldhaber-Gordon, D. (2008). Evidence of the role of contacts on the observed electron-hole asymmetry in graphene. *Phys. Rev. B*, 78 :121402. (Cité page 59.)

- [Huijben et al., 2007] Huijben, M., van Zalk, M., Huijben, J., Zeitler, U., Maan, J. C., van der Wiel, W. G., Rijnders, G., Blank, D. H. A., and Hilgenkamp, H. (2007). Magnetic effects at the interface between non-magnetic oxides. *Nat Mater*, 6 :493–496. (Cité page 21.)
- [Joung et al., 2011] Joung, D., Zhai, L., and Khondaker, S. I. (2011). Coulomb blockade and hopping conduction in graphene quantum dots array. *Phys. Rev. B*, 83 :115323. (Cité page 69.)
- [Kajdos et al., 2013] Kajdos, A. P., Ouellette, D. G., Cain, T. A., and Stemmer, S. (2013). Two-dimensional electron gas in a modulation-doped SrTiO₃/Sr(Ti,Zr)O₃ heterostructure. *Applied Physics Letters*, 103(8) :- . (Cité page 25.)
- [Kane and Mele, 2005a] Kane, C. L. and Mele, E. J. (2005a). Quantum spin Hall effect in graphene. *Phys. Rev. Lett.*, 95 :226801. (Cité page 76.)
- [Kane and Mele, 2005b] Kane, C. L. and Mele, E. J. (2005b). Z₂ topological order and the quantum spin Hall effect. *Phys. Rev. Lett.*, 95 :146802. (Cité page 76.)
- [Kasparova et al., 2005] Kasparova, J., Drasar, C., Krejcová, A., Benes, L., Lostak, P., Chen, W., Zhou, Z., and Uher, C. (2005). n-type to p-type crossover in quaternary Bi_xSb_yPb_zSe₃ single crystals. *Journal of Applied Physics*, 97(10) :- . (Cité pages 80 et 83.)
- [Khalsa and MacDonald, 2012] Khalsa, G. and MacDonald, A. H. (2012). Theory of the SrTiO₃ surface state two-dimensional electron gas. *Phys. Rev. B*, 86 :125121. (Cité page 25.)
- [Köhler, 1973] Köhler, H. (1973). Conduction band parameters of Bi₂Se₃ from shubnikov-de haas investigations. *physica status solidi (b)*, 58(1) :91–100. (Cité page 84.)
- [Kim et al., 2010] Kim, J. S., Seo, S. S. A., Chisholm, M. F., Kremer, R. K., Habermeier, H.-U., Keimer, B., and Lee, H. N. (2010). Nonlinear Hall effect and multichannel conduction in LaAlO₃/SrTiO₃ superlattices. *Phys. Rev. B*, 82 :201407. (Cité pages 29, 32 et 33.)
- [Kim et al., 2009] Kim, S., Nah, J., Jo, I., Shahrjerdi, D., Colombo, L., Yao, Z., Tutuc, E., and Banerjee, S. K. (2009). Realization of a high mobility dual-gated graphene field-effect transistor with Al₂O₃ dielectric. *Applied Physics Letters*, 94(6) :- . (Cité page 59.)
- [Klitzing et al., 1980] Klitzing, K. v., Dorda, G., and Pepper, M. (1980). New method for high-accuracy determination of the fine-structure constant based on quantized hall resistance. *Phys. Rev. Lett.*, 45 :494–497. (Cité page 74.)
- [König et al., 2007] König, M., Wiedmann, S., Brüne, C., Roth, A., Buhmann, H., Molenkamp, L. W., Qi, X.-L., and Zhang, S.-C. (2007). Quantum spin Hall insulator state in HgTe quantum wells. *Science*, 318(5851) :766–770. (Cité page 76.)
- [Kong et al., 2011] Kong, D., Cha, J. J., Lai, K., Peng, H., Analytis, J. G., Meister, S., Chen, Y., Zhang, H.-J., Fisher, I. R., Shen, Z.-X., and Cui, Y. (2011). Rapid surface oxidation as a source of surface degradation factor for Bi₂Se₃. *ACS Nano*, 5(6) :4698–4703. PMID : 21568290. (Cité page 81.)
- [Koshino, 2010] Koshino, M. (2010). Interlayer screening effect in graphene multilayers with ABA and ABC stacking. *Phys. Rev. B*, 81 :125304. (Cité pages 57 et 60.)
- [Kumar et al., 2011] Kumar, A., Escoffier, W., Poumirol, J. M., Faugeras, C., Arovas, D. P., Fogler, M. M., Guinea, F., Roche, S., Goiran, M., and Raquet, B. (2011). Integer quantum Hall effect in trilayer graphene. *Phys. Rev. Lett.*, 107 :126806. (Cité page 57.)
- [Kuroda et al., 2011] Kuroda, M. A., Tersoff, J., and Martyna, G. J. (2011). Nonlinear screening in multilayer graphene systems. *Phys. Rev. Lett.*, 106 :116804. (Cité page 60.)
- [Lafont et al., 2014] Lafont, F., Ribeiro-Palau, R., Han, Z., Cresti, A., Delvallée, A., Cummings, A. W., Roche, S., Bouchiat, V., Ducourtieux, S., Schopfer, F., and Poirier, W. (2014). Anomalous dissipation mechanism and Hall quantization limit in polycrystalline graphene grown by chemical vapor deposition. *Phys. Rev. B*, 90 :115422. (Cité page 48.)
- [Lahoud et al., 2013] Lahoud, E., Maniv, E., Petrushevsky, M. S., Naamneh, M., Ribak, A., Wiedmann, S., Petaccia, L., Salman, Z., Chashka, K. B., Dagan, Y., and Kanigel, A. (2013). Evolution of the fermi surface of a doped topological insulator with carrier concentration. *Phys. Rev. B*, 88 :195107. (Cité page 83.)

- [Lesne et al., 2014] Lesne, E., Reyren, N., and Doennig, D. (2014). Suppression of the critical thickness threshold for conductivity at the $\text{LaAlO}_3/\text{SrTiO}_3$ interface. *Nat Commun*, 5 :767–771. (Cité page 23.)
- [Leusink et al., 2014] Leusink, D. P., Smits, R. G. J., Ngabonziza, P., Wang, X. L., Wiedmann, S., Zeitler, U., and Brinkman, A. (2014). Magnetoresistance from broken spin helicity. *ArXiv e-prints*. (Cité page 88.)
- [Liao et al., 2010] Liao, L., Bai, J., Cheng, R., Lin, Y.-C., Jiang, S., Qu, Y., Huang, Y., and Duan, X. (2010). Sub-100 nm channel length graphene transistors. *Nano Letters*, 10(10) :3952–3956. (Cité page 47.)
- [Lien, 1995] Lien, N. V. (1995). Crossovers in two-dimensional variable range hopping. *Physics Letters A*, 207(6) :379 – 384. (Cité page 70.)
- [Lin et al., 2014] Lin, W.-N., Ding, J.-F., Wu, S.-X., Li, Y.-F., Lourembam, J., Shannigrahi, S., Wang, S.-J., and Wu, T. (2014). Electrostatic modulation of $\text{LaAlO}_3/\text{SrTiO}_3$ interface transport in an electric double-layer transistor. *Advanced Materials Interfaces*, 1(1). (Cité page 40.)
- [Liu et al., 2013] Liu, Z. Q., Li, C. J., Lü, W. M., Huang, X. H., Huang, Z., Zeng, S. W., Qiu, X. P., Huang, L. S., Annadi, A., Chen, J. S., Coey, J. M. D., Venkatesan, T., and Ariando (2013). Origin of the two-dimensional electron gas at $\text{LaAlO}_3/\text{SrTiO}_3$ interfaces : The role of oxygen vacancies and electronic reconstruction. *Phys. Rev. X*, 3 :021010. (Cité pages 21, 22 et 24.)
- [Lo et al., 2013] Lo, S.-T., Chuang, C., Puddy, R. K., Chen, T.-M., Smith, C. G., and Liang, C.-T. (2013). Non-ohmic behavior of carrier transport in highly disordered graphene. *Nanotechnology*, 24(16) :165201. (Cité pages 66 et 69.)
- [Mak et al., 2010] Mak, K. F., Lee, C., Hone, J., Shan, J., and Heinz, T. F. (2010). Atomically thin MoS_2 : A new direct-gap semiconductor. *Phys. Rev. Lett.*, 105 :136805. (Cité page 4.)
- [Mannhart et al., 2008] Mannhart, J., Blank, D., Hwang, H., Millis, A., and Triscone, J.-M. (2008). Two-dimensional electron gases at oxide interfaces. *MRS Bulletin*, 33 :1027–1034. (Cité pages 22, 23 et 24.)
- [Marcel Franz, 2013] Marcel Franz, L. M., editor (2013). *Contemporary Concepts of Condensed Matter Science : Topological Insulators*. Elsevier. (Cité pages 73 et 75.)
- [Martin J., 2008] Martin J., A. N. e. a. (2008). Observation of electron/hole puddles in graphene using a scanning single-electron transistor. *Nat Phys*, 4 :144–148. (Cité page 62.)
- [McCann et al., 2006] McCann, E., Kechedzhi, K., Fal ko, V. I., Suzuura, H., Ando, T., and Altshuler, B. L. (2006). Weak-localization magnetoresistance and valley symmetry in graphene. *Phys. Rev. Lett.*, 97 :146805. (Cité page 63.)
- [McCann and Koshino, 2013] McCann, E. and Koshino, M. (2013). The electronic properties of bilayer graphene. *Reports on Progress in Physics*, 76(5) :056503. (Cité pages 49, 54, 55 et 56.)
- [McCollam et al., 2014] McCollam, A., Wenderich, S., Kruize, M. K., Guduru, V. K., Molegraaf, H. J. A., Huijben, M., Koster, G., Blank, D. H. A., Rijnders, G., Brinkman, A., Hilgenkamp, H., Zeitler, U., and Maan, J. C. (2014). Quantum oscillations and subband properties of the two-dimensional electron gas at the $\text{LaAlO}_3/\text{SrTiO}_3$ interface. *APL Materials*, 2(2) :- . (Cité pages 28 et 38.)
- [Meyer et al., 2007] Meyer, J. C., Geim, A. K., Katsnelson, M. I., Novoselov, K. S., Booth, T. J., and Roth, S. (2007). The structure of suspended graphene sheets. *Nature*, 446 :60–63. (Cité page 47.)
- [Middleton and Wingreen, 1993] Middleton, A. A. and Wingreen, N. S. (1993). Collective transport in arrays of small metallic dots. *Phys. Rev. Lett.*, 71 :3198–3201. (Cité pages 68 et 69.)
- [Nam et al., 2013] Nam, Y., Sun, J., Lindvall, N., Jae Yang, S., Kireev, D., Rae Park, C., Woo Park, Y., and Yurgens, A. (2013). Quantum Hall effect in graphene decorated with disordered multilayer patches. *Applied Physics Letters*, 103(23) :- . (Cité page 61.)

- [Nguyen et al., 2014] Nguyen, T. A., Lee, J.-U., Yoon, D., and Cheong, H. (2014). Excitation energy dependent raman signatures of ABA- and ABC-stacked few-layer graphene. *Sci. Rep.*, 4. (Cité page 57.)
- [Nguyen et al., 1985] Nguyen, V. L., Spivak, B. Z., and Shklovskii, B. I. (1985). Aharonov-Bohm oscillations with normal and superconductive flux-quanta in hopping conduction. *Soviet Physics JETP*, 62 :1021. (Cité page 69.)
- [Novoselov et al., 2012] Novoselov, K. S., Falko, V. I., Colombo, L., Gellert, P. R., Schwab, M. G., and Kim, K. (2012). A roadmap for graphene. *Nature*, 490. (Cité pages 47 et 48.)
- [Novoselov et al., 2005] Novoselov, K. S., Geim, A. K., Morozov, S. V., Jiang, D., Katsnelson, M. I., Grigorieva, I. V., Dubonos, S. V., and Firsov, A. A. (2005). Two dimensional gas of massless Dirac fermions in graphene. *Nature*, 438. (Cité pages 4, 51 et 53.)
- [Novoselov et al., 2007] Novoselov, K. S., Jiang, Z., Zhang, Y., Morozov, S. V., Stormer, H. L., Zeitler, U., Maan, J. C., Boebinger, G. S., Kim, P., and Geim, A. K. (2007). Room-temperature quantum Hall effect in graphene. *Science*, 315(5817) :1379. (Cité page 53.)
- [Novoselov and McCann, 2006] Novoselov, K. S. and McCann, E. (2006). Unconventional quantum Hall effect and berry phase of 2π in bilayer graphene. *Nat Phys*, 7 :177–180. (Cité pages 53, 56 et 57.)
- [Ohtomo and Hwang, 2004] Ohtomo, A. and Hwang, H. Y. (2004). A high-mobility electron gas at the LaAlO₃/SrTiO₃ heterointerface. *Nature*, 427 :423–426. (Cité pages 21 et 22.)
- [Parish and Littlewood, 2003] Parish, M. M. and Littlewood, P. B. (2003). Non-saturating magnetoresistance in heavily disordered semiconductors. *Nat Phys*, 426 :162–165. (Cité page 86.)
- [Park et al., 2012] Park, J., Mitchel, W. C., Elhamri, S., and Back, T. C. (2012). Effect of in-situ oxygen on the electronic properties of graphene grown by carbon molecular beam epitaxy. *Applied Physics Letters*, 100(13) :- . (Cité page 64.)
- [Park et al., 2013] Park, J., Mitchel, W. C., Elhamri, S., Grazulis, L., and Altfeder, I. (2013). Abnormal hopping conduction in semiconducting polycrystalline graphene. *Phys. Rev. B*, 88 :035419. (Cité pages 64 et 66.)
- [Peng et al., 2010] Peng, H., Lai, K., Kong, D., Meister, S., Chen, Y., Qi, X.-L., Zhang, S.-C., Shen, Z.-X., and Cui, Y. (2010). Aharonov-Bohm interference in topological insulator nanoribbons. *Nat Mat*, 9 :225–229. (Cité page 82.)
- [Peres, 2009] Peres, N. M. R. (2009). The transport properties of graphene. *Journal of Physics : Condensed Matter*, 21(32) :323201. (Cité page 49.)
- [Peres, 2010] Peres, N. M. R. (2010). Colloquium :the transport properties of graphene : An introduction. *Rev. Mod. Phys.*, 82 :2673–2700. (Cité pages 47, 49, 51 et 52.)
- [Petrushevsky et al., 2012] Petrushevsky, M., Lahoud, E., Ron, A., Maniv, E., Diamant, I., Neder, I., Wiedmann, S., Guduru, V., Chiappini, F., Zeitler, U., Maan, J., Chashka, K., Kanigel, A., and Dagan, Y. (2012). Probing the surface states in Bi₂Se₃ using the shubnikov–de haas effect. *Phys. Rev. B*, 86 :045131. (Cité page 83.)
- [Poumirol et al., 2010] Poumirol, J.-M., Escoffier, W., Kumar, A., Raquet, B., and Goiran, M. (2010). Impact of disorder on the $\nu = 2$ quantum Hall plateau in graphene. *Phys. Rev. B*, 82 :121401. (Cité page 62.)
- [Qi and Zhang, 2011] Qi, X.-L. and Zhang, S.-C. (2011). Topological insulators and superconductors. *Rev. Mod. Phys.*, 83 :1057–1110. (Cité pages 76 et 77.)
- [Qu et al., 2010] Qu, D.-X., Hor, Y. S., Xiong, J., Cava, R. J., and Ong, N. P. (2010). Quantum oscillations and Hall anomaly of surface states in the topological insulator Bi₂Te₃. *Science*, 329(5993) :821–824. (Cité page 87.)
- [Reina et al., 2009] Reina, A., Jia, X., Ho, J., Nezich, D., Son, H., Bulovic, V., Dresselhaus, M. S., and Kong, J. (2009). Large area, few-layer graphene films on arbitrary substrates by chemical vapor deposition. *Nano Letters*, 9(1) :30–35. (Cité page 60.)

- [Reyren et al., 2007] Reyren, N., Thiel, S., Caviglia, A. D., Kourkoutis, L. F., Hammerl, G., Richter, C., Schneider, C. W., Kopp, T., Rüetschi, A.-S., Jaccard, D., Gabay, M., Muller, D. A., Triscone, J.-M., and Mannhart, J. (2007). Superconducting interfaces between insulating oxides. *Science*, 317(5842) :1196–1199. (Cité page 21.)
- [Riedl et al., 2010] Riedl, C., Coletti, C., and Starke, U. (2010). Structural and electronic properties of epitaxial graphene on SiC(0001) : a review of growth, characterization, transfer doping and hydrogen intercalation. *Journal of Physics D : Applied Physics*, 43(37) :374009. (Cité page 48.)
- [Sacépé et al., 2011] Sacépé, B., Oostinga, J. B., Li, J., Ubal dini, A., Couto, N. J., Giannini, E., and Morpurgo, A. F. (2011). Gate tuned normal and superconducting transport at the surface of a topological insulator. *Nat Commun*, 2. (Cité pages 80 et 81.)
- [Santander-Syro and Copie, 2011] Santander-Syro, A. F. and Copie, O. (2011). Two-dimensional electron gas with universal subbands at the surface of SrTiO₃. *Nature*, 469 :189–193. (Cité pages 25, 26, 27 et 29.)
- [Schneider et al., 2010] Schneider, G. F., Calado, V. E., Zandbergen, H., Vandersypen, L. M. K., and Dekker, C. (2010). Wedging transfer of nanostructures. *Nano Letters*, 10(5) :1912–1916. (Cité page 6.)
- [Schoenberg, 1984] Schoenberg, D. (1984). *Magnetic Oscillations in Metals*. Cambridge University Press. (Cité page 34.)
- [Stallinga, 2011] Stallinga, P. (2011). Electronic transport in organic materials : Comparison of band theory with percolation/(variable range) hopping theory. *Advanced Materials*, 23(30) :3356–3362. (Cité page 65.)
- [Steinberg et al., 2011] Steinberg, H., Laloë, J.-B., Fatemi, V., Moodera, J. S., and Jarillo-Herrero, P. (2011). Electrically tunable surface-to-bulk coherent coupling in topological insulator thin films. *Phys. Rev. B*, 84 :233101. (Cité page 81.)
- [Stemmer and James Allen, 2014] Stemmer, S. and James Allen, S. (2014). Two-dimensional electron gases at complex oxide interfaces. *Annual Review of Materials Research*, 44(1) :151–171. (Cité page 23.)
- [Sukang et al., 2010] Sukang, B., Hyeongkeun, K., Youngbin, L., Xiangfan, X., Jae, S. P., Yi, Z., and Jayakumar, B. (2010). Roll to roll production of 30 inch graphene films for transparent electrodes. *Nat Nano*, 5 :574–578. (Cité page 48.)
- [Taychatanapat et al., 2011] Taychatanapat, T., Watanabe, K., Taniguchi, T., and Jarillo-Herrero, P. (2011). Quantum Hall effect and Landau-level crossing of Dirac fermions in trilayer graphene. *Nat Phys*, 7 :621–625. (Cité page 57.)
- [Teweldebrhan et al., 2010] Teweldebrhan, D., Goyal, V., and Balandin, A. A. (2010). Exfoliation and characterization of bismuth telluride atomic quintuples and quasi-two-dimensional crystals. *Nano Letters*, 10(4) :1209–1218. PMID : 20205455. (Cité page 4.)
- [Thiel et al., 2006] Thiel, S., Hammerl, G., Schmehl, A., Schneider, C. W., and Mannhart, J. (2006). Tunable quasi-two-dimensional electron gases in oxide heterostructures. *Science*, 313(5795) :1942–1945. (Cité pages 21 et 23.)
- [Thouless et al., 1982] Thouless, D. J., Kohmoto, M., Nightingale, M. P., and den Nijs, M. (1982). Quantized Hall conductance in a two-dimensional periodic potential. *Phys. Rev. Lett.*, 49 :405–408. (Cité page 74.)
- [Tian et al., 2012] Tian, M., Ning, W., Qu, Z., Du, H., Wang, J., and Zhang, Y. (2012). Dual evidence of surface Dirac states in thin cylindrical topological insulator Bi₂Te₃ nanowires. *Sci. Rep.*, 3. (Cité page 81.)
- [Trinsoutrot et al., 2013] Trinsoutrot, P., Rabot, C., Vergnes, H., Delamoreanu, A., Zenasni, A., and Caussat, B. (2013). High quality graphene synthesized by atmospheric pressure CVD on copper foil. *Surface and Coatings Technology*, 230(0) :87 – 92. 19th European Conference on Chemical Vapor Deposition (EuroCVD19), Varna, Bulgaria, 1st - 6th September 2013. (Cité pages 57 et 58.)

- [Tzalenchuk et al., 2010] Tzalenchuk, A., Lara-Avila, S., Kalaboukhov, A., Paolillo, S., Syvajarvi, M., Yakimova, R., Kazakova, O., M., J. J. B., Fal'ko, V., and Kubatkin, S. (2010). Towards a quantum resistance standard based on epitaxial graphene. *Nat Nano*, 5 :186–189. (Cité page 48.)
- [van Heeringen et al., 2013] van Heeringen, L. W., de Wijs, G. A., McCollam, A., Maan, J. C., and Fasolino, A. (2013). k-p subband structure of the LaAlO₃/SrTiO₃ interface. *Phys. Rev. B*, 88 :205140. (Cité pages 22, 23, 25, 26 et 28.)
- [Verma et al., 2014] Verma, A., Kajdos, A. P., Cain, T. A., Stemmer, S., and Jena, D. (2014). Intrinsic mobility limiting mechanisms in lanthanum-doped strontium titanate. *Phys. Rev. Lett.*, 112 :216601. (Cité page 32.)
- [Visscher and Falicov, 1971] Visscher, P. B. and Falicov, L. M. (1971). Dielectric screening in a layered electron gas. *Phys. Rev. B*, 3 :2541–2547. (Cité page 60.)
- [Wallace, 1947] Wallace, P. R. (1947). The band theory of graphite. *Phys. Rev.*, 71 :622–634. (Cité page 49.)
- [Xiu et al., 2011] Xiu, F., He, L., Wang, Y., Cheng, L., Chang, L.-T., Lang, M., Huang, G., Kou, X., Zhou, Y., Jiang, X., Chen, Z., Zou, J., Shailos, A., and Wang, K. L. (2011). Manipulating surface states in topological insulator nanoribbons. *Nat Nano*, 6 :216–221. (Cité page 81.)
- [Yankowitz et al., 2014] Yankowitz, M., Xue, J., and LeRoy, B. J. (2014). Graphene on hexagonal boron nitride. *Journal of Physics : Condensed Matter*, 26(30) :303201. (Cité page 5.)
- [Yu et al., 2013] Yu, X., He, L., Lang, M., Jiang, W., Xiu, F., Liao, Z., Wang, Y., Kou, X., Zhang, P., Tang, J., Huang, G., Zou, J., and Wang, K. L. (2013). Separation of top and bottom surface conduction in Bi₂Te₃ thin films. *Nanotechnology*, 24(1) :015705. (Cité pages 81 et 85.)
- [Yuan et al., 2011] Yuan, S., Roldán, R., and Katsnelson, M. I. (2011). Landau level spectrum of aba- and abc-stacked trilayer graphene. *Phys. Rev. B*, 84 :125455. (Cité page 61.)
- [Zhang et al., 2009] Zhang, T., Cheng, P., Chen, X., Jia, J.-F., Ma, X., He, K., Wang, L., Zhang, H., Dai, X., Fang, Z., Xie, X., and Xue, Q.-K. (2009). Experimental demonstration of topological surface states protected by time-reversal symmetry. *Phys. Rev. Lett.*, 103 :266803. (Cité pages 78 et 79.)
- [Zhang et al., 2005] Zhang, Y., Small, J. P., Pontius, W. V., and Kim, P. (2005). Fabrication and electric-field-dependent transport measurements of mesoscopic graphite devices. *Applied Physics Letters*, 86(7) :- . (Cité page 60.)
- [Zhang et al., 2013] Zhang, Y., Zhang, L., and Zhou, C. (2013). Review of chemical vapor deposition of graphene and related applications. *Accounts of Chemical Research*, 46(10) :2329–2339. PMID : 23480816. (Cité page 48.)
- [Zubko et al., 2011] Zubko, P., Gariglio, S., Gabay, M., Ghosez, P., and Triscone, J.-M. (2011). Interface physics in complex oxide heterostructures. *Annual Review of Condensed Matter Physics*, 2(1) :141–165. (Cité page 22.)

Author : Fabrice IACOVELLA

Title : Electronic transport properties of two-dimensional electron gases (2DES) under high magnetic field

Supervisors : Michel GOIRAN and Walter ESCOFFIER

Place and date of the PhD defense : Laboratoire National des Champs Magnétiques Intenses (LNCMI-T), CNRS-UPR 3228, 143 avenue de Rangueil, 31400 Toulouse, France, on March 26th 2015

Abstract :

This PhD thesis focuses on electronic transport properties of two-dimensional electron gases (2DEG) under high magnetic field (60T). The first part is dedicated to the 2DEG formed at the interface between two band insulators, namely LaAlO₃/SrTiO₃. In the range of available magnetic field, the nonlinearity of the Hall resistance reveals a multi-band conduction system. We have found that a majority of charge carriers with low mobility ($\mu \approx 100 \text{ cm}^2/\text{Vs}$) occupies one conduction band and a minority of high mobility carriers ($\mu > 1000 \text{ cm}^2/\text{Vs}$) occupies at least two conduction bands. The presence of Shubnikov-de Haas oscillations at very low temperature (450mK) is mostly associated with the high mobility carriers. The frequency and amplitude of the oscillations are substantially modified when the carrier density is modulated by electrostatic coupling, suggesting a complex electronic system whose transport properties are strongly influenced by many external parameters (growth conditions, carrier density, temperature, quality of the interface, etc). The second part is devoted to the study of inhomogeneous graphene films deposited by chemical vapor deposition. Two samples with radically different electronic properties were studied. One of them consists of a random array of few-layer-graphene grains strongly coupled to each other. Large oscillations in the magneto-resistance are observed in high magnetic field. These oscillations are pseudo-periodic as a function of the filling factor suggesting the onset of Landau level quantization particular to each grain which, subsequently, prevents the establishment of the quantum Hall regime. In another sample, the presence of strong disorder localizes the electronic wave function close to impurities or grains of multi-layer graphene. The transport regime can be described by a model of thermally activated electron hopping. At low temperatures, the conductivity is zero (insulating behaviour) provided the bias voltage does not exceed a certain threshold. Once this threshold is reached, the charge transport is well described by a model which considers an array of weakly (capacitive) coupled conducting islands. The experimental positive magneto-resistance in high magnetic field satisfies the predictions of the VRH model (Variable Range Hopping) involving magnetic-induced shrinkage of the electronic wave functions, in consistency with the low temperature charge localization regime. The third part is devoted to the search for the surface states in topological insulators, especially in the Bi₂Se₃ and Bi₂Te₃ compounds. The existence of such surface states with special electronic properties was predicted by many theoretical studies and experimentally confirmed by Angle Resolved Photo Emission Spectroscopy. However, signatures of surface conducting states probed by electronic transport remain controversial. In this perspective, we took advantage of very high magnetic field to investigate on surface state induced Shubnikov-de Haas oscillations at very low temperature. Although the results did not provide convincing evidence of the expected phenomena, they are discussed in the context of the existing literature and pave the way for further researches.

Keywords : magnetotransport, high magnetic field, two-dimensional electron gas, disordered graphene, topological insulators, LaAlO₃/SrTiO₃ interface

Speciality : Nanophysics

Laboratory : Laboratoire National des Champs Magnétiques Intenses (LNCMI-T), CNRS-UPR 3228, 143 avenue de Rangueil, 31400 Toulouse, France

Auteur : Fabrice IACOVELLA

Titre : Transport électronique sous champ magnétique intense dans des gaz d'électrons bidimensionnels

Directeurs de thèse : Michel GOIRAN and Walter ESCOFFIER

Lieu et date de la soutenance : Laboratoire National des Champs Magnétiques Intenses (LNCMI-T), CNRS-UPR 3228, 143 avenue de Rangueil, 31400 Toulouse, France, le 26 mars 2015

Résumé :

Cette thèse présente une étude de transport électronique dans des gaz d'électrons bidimensionnels sous champ magnétique intense (60T). La première partie est dédiée au gaz d'électrons formé à l'interface entre deux isolants de bandes $\text{LaAlO}_3/\text{SrTiO}_3$. Sur la plage de champ magnétique exploré, la non-linéarité de la résistance de Hall permet d'établir un régime de conduction multi-bande. Une majorité des porteurs de charge de faible mobilité ($\mu \approx 100 \text{ cm}^2/\text{Vs}$) occupe une bande tandis qu'une minorité de porteurs de haute mobilité ($\mu > 1000 \text{ cm}^2/\text{Vs}$) occupent au moins deux autres bandes de conduction. La présence d'oscillations de Shubnikov-de Haas à très basse température (450mK) est associée aux porteurs de haute mobilité. La fréquence et l'amplitude des oscillations sont profondément modifiées lorsque la densité de porteurs est modulée par couplage électrostatique. Cette étude laisse entrevoir un système électronique complexe, encore peu exploré et dans lequel un nombre important de paramètres (conditions de croissance, densité de porteurs ...) sont susceptibles d'affecter les propriétés de transport électronique.

La deuxième partie est consacrée à l'étude de films inhomogènes de graphène issus d'un dépôt chimique en phase vapeur. Deux échantillons aux propriétés électroniques radicalement différentes ont été étudiés. L'un d'entre eux est constitué d'un ensemble de grains de graphène multi-feuillets fortement couplés les uns aux autres. De larges oscillations de la magnéto-résistance sont observées sous champ magnétique intense, présentant un caractère pseudo-périodique en fonction du facteur de remplissage. Cette observation suggère un régime de transport dans lequel la formation des niveaux de Landau est propre à chaque "grains" de graphène multi-couche, prévenant ainsi l'établissement du régime d'effet Hall quantique sans pour autant détruire la quantification du spectre énergétique en niveaux discrets dans la réponse globale de l'échantillon. Dans un autre échantillon, la présence d'un désordre fort localise la fonction d'onde au niveau des impuretés ou des grains de graphène multi-couche. A basse température, la conductivité est nulle (caractère isolant) tant que la tension de polarisation ne dépasse pas un certain seuil. Dans ce régime de transport, la magnéto-résistance positive observée expérimentalement possède la forme fonctionnelle du modèle VRH (Variable Range Hopping), impliquant le confinement magnétique des fonctions d'onde électroniques.

La troisième partie est consacrée à la recherche des états conducteurs de surface dans les isolants topologiques, en particulier les composés Bi_2Se_3 et Bi_2Te_3 . L'existence de ces états électroniques aux propriétés particulières a été prédite par de nombreuses études théoriques et confirmée expérimentalement par ARPES. Leur mise en évidence par transport électronique reste cependant controversée. Nous avons souhaité utiliser un champ magnétique intense pour tenter de révéler ces états de surface à travers l'observation d'oscillations de Shubnikov-de Haas à très basse température. Bien que les résultats obtenus n'aient pas permis d'apporter une preuve irréfutable du phénomène recherché, ces derniers seront commentés au regard de la littérature existante.

Mots-clés : magnéto-transport, champ magnétique intense, gaz d'électron bidimensionnel, graphène désordonné, isolants topologiques, interface $\text{LaAlO}_3/\text{SrTiO}_3$

Spécialité : Nano-physique, Nano-composants, Nano-mesures

Laboratoire : Laboratoire National des Champs Magnétiques Intenses (LNCMI-T), CNRS-UPR 3228, 143 avenue de Rangueil, 31400 Toulouse, France